

В. Я. Вивюрский

**Вопросы,
упражнения
и задачи по
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

С ОТВЕТАМИ И РЕШЕНИЯМИ

Москва



1999

Рецензенты:

доктор педагогических наук, профессор *М.С. Пак* (Санкт-Петербург); доктор химических наук *А.Ф. Елеев* (Москва); кандидат педагогических наук *А.С. Корощенко* (Москва); учитель химии школы № 1078 *В.И. Сушко* (Москва)

Вивюрский В.Я.

В41 Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями. — М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 1999. — 688 с.: ил.

ISBN 5-691-00381-X.

Цель настоящей книги — помочь учащимся прочно усвоить основные понятия курса органической химии путем организации систематической самостоятельной работы как на занятиях, так и дома. Для пособия характерно не только большое число вариантов заданий, но и включение заданий разной степени сложности, что особенно ценно для индивидуально-дифференцированного обучения. В то же время развернутые ответы на все виды заданий могут служить справочным материалом при изучении различных тем курса.

Пособие предназначено учащимся средних общеобразовательных школ, школ (классов) с углубленным обучением химии и биологии, средних специальных и профессионально-технических учебных заведений, лицеев, гимназий, колледжей, слушателям подготовительных курсов, абитуриентам, а также учащимся вечерних (сменных) общеобразовательных школ, очно-заочной и экстерной форм обучения, учителям.

ББК 24.2

© Вивюрский В. Я., 1999

© Гуманитарно издательский центр
ВЛАДОС, 1999

ISBN 5-691-00381-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

В органической химии приходится иметь дело с довольно сложной, но стройной системой изложения материала. Поэтому очень важно не допускать пробелов в знаниях учащихся, добиваться их систематической самостоятельной работы как на уроках, так и дома. Обучать их этому необходимо в самом начале курса, когда происходит знакомство с терминами и понятиями, знание которых крайне важно для усвоения дальнейших теоретических вопросов.

Предлагаемое пособие охватывает все темы курса органической химии. В каждом классе соединений рассматриваются строение, гомология, изомерия, номенклатура и свойства соединений.

Особое внимание следует уделить изучению строения органических соединений, так как знание этого материала поможет учащимся лучше понять взаимозависимость между строением вещества и его свойствами.

В пособии содержатся вопросы, способствующие развитию умения логично и последовательно излагать мысли; задания по моделированию молекул, помогающие понять связь между строением и свойствами органических соединений; упражнения, расчетные и экспериментальные задачи, вырабатывающие умение самостоятельно применять знания на практике.

Задания с выбором ответа (тесты) введены в пособие для закрепления материала и приобретения навыков самоконтроля. Они состоят из вопроса и нескольких ответов, из которых следует выбрать правильный и логически его обосновать.

Система заданий способствует формированию и развитию следующих умений и навыков:

- работать с учебником и дополнительной литературой;
- анализировать, сравнивать, устанавливать причинно-следственные связи, систематизировать, интегрировать, абстрагировать, обобщать и делать выводы;

- применять полученные знания практике;
- осуществлять самоконтроль и самооценку.

Настоящее издание отличается от аналогичных тем, что в него включены ответы на все виды заданий. Ответы базируются на применении основных положений теории строения органических соединений, учения об электронном строении атомов и пространственном строении молекул, концепции об электроотрицательности и понятии гибридизации. Они оформлены в доступной форме, кратко, аргументированно, многие из них сопровождаются рисунками.

В пособии предлагается система заданий, разнообразных по форме, содержанию и степени сложности, требующих от учащихся активной познавательной деятельности. Они построены в динамичной форме: вопрос — ответ, упражнение — выполнение и задача — решение. Содержание и структура пособия выгодно отличают его от других дидактических материалов по органической химии. Благодаря этому пособие можно использовать для закрепления изученного материала в новых и нестандартных условиях, постепенно обогащать и углублять знания.

Кто может пользоваться данным пособием?

Прежде всего учащиеся среднего учебного заведения любого типа для закрепления, расширения и углубления знаний и умений по предмету на уроках и в домашних условиях. Оно учит их умению излагать учебный материал ясно, последовательно, аргументировано и помогает совершенствовать навыки самоконтроля и самооценки.

Абитуриенты при подготовке к поступлению в вузы могут использовать пособие как справочный материал и с его помощью переосмыслить, систематизировать и прочнее усвоить ранее полученные знания.

Преподаватель при подготовке и проведении уроков может применять пособие в процессе обучения для осуществления индивидуально-дифференцированного подхода к учащимся и в ходе их домашней учебной работы.

Пособие может быть полезно и при переподготовке специалистов других профессий для преподавательской деятельности в средних учебных заведениях.

Наличие в пособии ответов и решений окажет помощь родителям в осуществлении контроля за знаниями учащихся.

В пособии введена двойная нумерация только для ответов и решений. Собственно задания следует искать в разделе с од-

ним номером, а ответы и решения — в разделе с двойным номером. Объемы газов и паров приведены при нормальных условиях (н.у.). Если в условии задачи не указывается выход продукта реакции, то массу фактически полученного продукта следует считать без потерь, т. е. предполагается 100%-ный выход.

Автор выражает искреннюю благодарность рецензентам учебного пособия: докт. пед. наук, проф. М. С. Пак (С.-Петербург), докт. хим. наук А. Ф. Елееву (Москва), канд. пед. наук А. С. Корощенко (Москва), учителю химии школы № 1078 В. И. Сушко (Москва) за ценные советы и замечания.

Автор

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПОЛЬЗОВАНИЮ УЧЕБНЫМ ПОСОБИЕМ.

Пособие содержит 1122 задания и 92 рисунка. В каждой теме имеются вопросы, упражнения, задачи, задания с выбором ответа и другие виды заданий. Такой комплекс заданий позволяет закреплять, применять и обобщать основные химические понятия и закономерности на большом количестве примеров в сходных и новых условиях. Они могут успешно использоваться как на уроках, так и дома.

Вопросы, как правило, требуют применения полученных теоретических знаний для ответов в двух и более примерах. Упражнения направлены на закрепление умения составлять уравнения химических реакций и формул соединений и их изомеров, а также знания номенклатуры. Задачи требуют знания химических свойств органических соединений и умения проводить по уравнениям химических реакций расчеты. Задания по моделированию способствуют лучшему пониманию и усвоению абстрактных вопросов, связанных с электронным строением атомов и пространственным строением молекул. Задания с выбором ответа предлагают выделить из нескольких предложенных ответов один наиболее верный и обязательно обосновать его выбор. Ответы — это образцы, служащие для самоконтроля знаний, умений и навыков.

Как следует использовать предлагаемые задания с ответами в своей работе, чтобы они принесли наибольший результат в усвоении учебного материала?

Учащимся не следует спешить сразу после знакомства с формулировкой задания пользоваться ответами. Сначала нужно подумать над содержанием задания и убедиться, достаточно ли имеется знаний, чтобы ответить на вопрос, или выполнить упражнение, или решить задачу. Если знаний недостаточно, то целесообразнее сначала повторить учебный материал, необходимый для ответа, по учебнику. На вопрос необходимо отвечать устно и подтверждать ответ примерами. Упражнения и задачи выполняют письменно. И только после этого следует проверять по ответам правильность сделанной работы и, если нужно, вносить коррективы.

Учащимся необходимо постоянно пользоваться этим пособием в домашней учебной работе, чтобы быть уверенными в прочности своих знаний.

Преподаватель это пособие может использовать при подготовке к урокам и на различных этапах урока в ходе проверки домашнего задания, актуализации знаний, изучения нового материала, закрепления и контроля знаний. В связи с тем, что большинство заданий вариативны, их

можно применять при проведении фронтальных, групповых и индивидуальных работ с учащимися. Буквенная или цифровая нумерация содержания заданий облегчает их подбор для этой работы. В зависимости от целей урока и уровня подготовки учащихся преподаватель может предложить одно задание или всему классу, или группе учащихся, или отдельным ученикам. Большой выбор заданий позволяет осуществлять индивидуально-дифференцированный подход к учащимся.

Абитуриенты при подготовке к поступлению в вузы также могут проверять с помощью данного пособия уровень своих знаний. Это поможет вовремя обнаружить и устранить пробелы в знаниях по предмету.

Родителям пособие с ответами позволит контролировать качество усвоения детьми учебного материала и определять уровень их знаний.

Опыт показывает, что систематическое использование данного пособия с ответами для применения и контроля усвоенных знаний на разных видах заданий помогает повысить их прочность и качество.

НАБОР ДЕТАЛЕЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ

Назначение набора для моделирования молекул — дать возможность каждому учащемуся с помощью различных шаров, условно обозначающих разные атомы, собирать модели молекул органических соединений: первых членов гомологических рядов углеводов и их изомеров, галогенопроизводных, а также кислород- и азотсодержащих соединений.

Набор состоит из 32 шаров, имитирующих атомы углерода, водорода, фтора, хлора, брома, иода, кислорода, азота, 25 проволочек для соединения шаров между собой и 10 проволочных восьмерок, изображающих *p*-электроны.

В набор входят шары четырех размеров. Размер шара, соответствующего атому водорода, условно принят за единицу. Размеры других шаров несколько больше: «атомов» углерода, фтора, кислорода и азота — 2,5, хлора — 3,3, а брома и иода — 4 единицы.

Шары в наборе разного цвета: двенадцать белых — атомы водорода, шесть черных — атомы углерода, четыре зеленых — атомы хлора, четыре двухцветных (наполовину серо-зеленых, наполовину фиолетовых) — атомы брома и иода, шесть трехцветных (одна треть светло-зеленая, другая красная, третья синяя) — атомы фтора, кислорода и азота.

Размеры отверстий для соединения шаров между собой соответствуют диаметру (толщине) проволочек, 6 шаров (атомы углерода) имеют 9 отверстий, которые позволяют собирать модели молекул предельных,

этиленовых, ацетиленовых и ароматических углеводородов, остальные шары имеют по одному отверстию. Выходы отверстий окрашены в разные цвета, чтобы их можно было легче найти.

Четыре отверстия (тетраэдрическое расположение σ -связей) используются для сборки моделей предельных углеводородов, три отверстия (треугольное расположение σ -связей) — для сборки моделей этиленовых и ароматических углеводородов, два отверстия (линейное расположение σ -связей) — для сборки моделей ацетиленовых углеводородов.

Для имитации кратных связей сверлят дополнительные отверстия рядом с основными.

Расстояние между четырьмя точками на шаре (вершины тетраэдра) соответствует числу, полученному при умножении диаметра шара на коэффициент 0,82; между тремя точками (тригональное) — при умножении диаметра шара на коэффициент 0,866, между двумя точками — при делении диаметра шара пополам. С помощью циркуля или штангенциркуля на поверхности шаров отмечаются точки в местах, где сверлятся отверстия.

Имитация p -электрона — проволочка, согнутая в виде восьмерки. Изображение одной π -связи (в этиленовых углеводородах) — две восьмерки, двух π -связей (в ацетиленовых углеводородах) — четыре восьмерки, соединенные попарно и расположенные перпендикулярно друг другу, единое π -электронное облако (в ароматических углеводородах) изображается с помощью шести восьмерок.

Шары учащиеся готовят в учебных мастерских из материала, который доступен и легко обрабатывается. Таким материалом может быть дерево, пластмасса, дуралюмин и др.

ВОПРОСЫ, УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

§ 1. МЕТАН¹

1. Какие электроны являются валентными? Приведите примеры.

2. Чем отличается атом углерода в возбужденном состоянии от атома, находящегося в основном состоянии?

3*. Сколько электронов может находиться на s -подуровне? на p -подуровне? Почему?

4. Напишите электронные формулы атомов Be, B, C в основном и возбужденном состоянии.

5. Нарисуйте схему облака² s -электрона (s -орбиталь). Каковы его особенности?

6. Нарисуйте схему облака p -электрона (p -орбиталь) и перечислите его особенности.

7. Определите, облака каких электронов показаны на рис. 1.

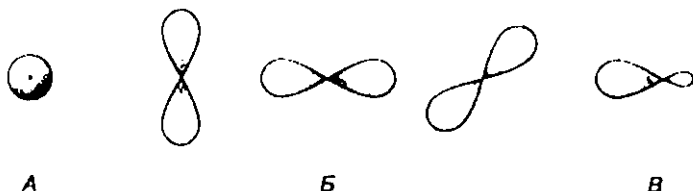


Рис. 1

8. Какая связь называется σ -связью? Каковы особенности связей H—C?

9. Какие электронные орбитали атома углерода участвуют в образовании связи с другими атомами?

10. Будет ли молекула метана устойчивой, если в образовании связей будут принимать участие разные электронные орбитали атома углерода, и почему?

11. Как образуются связи C—H в молекуле метана?

12. Чем объяснить устойчивость связей в молекуле метана?

13. Почему молекула метана имеет форму тетраэдра?

14. Почему молекула метана — энергетически устойчивое соединение?

¹Здесь и далее звездочкой обозначены задания, выходящие за рамки программы. Они введены для более полного усвоения основных вопросов программы.

²Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют *электронным облаком* или *орбиталью*.

15. Изобразите пространственное строение молекулы метана и укажите валентные углы.

16. Какая из шаростержневых моделей, приведенных на рис. 2, правильно передает тетраэдрическую форму молекулы метана и почему?

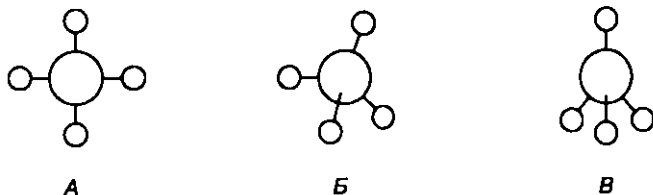


Рис. 2

17. Какая из схем на рис. 3 правильно отражает электронное и пространственное строение молекулы метана и почему?

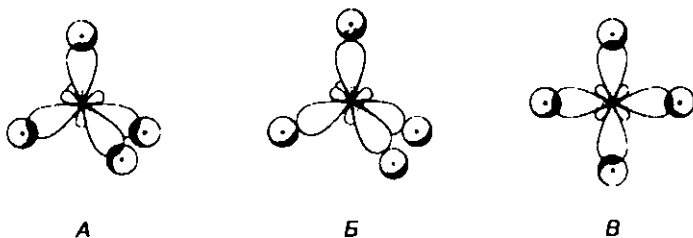


Рис. 3

18. Соберите шаростержневую модель молекулы метана. Объясните, как происходит выравнивание орбиталей по запасу энергии, форме и направленности при образовании молекулы метана.

19. Чем объяснить стойкость метана к действию кислот, щелочей и окислителей?

20. Почему для метана характерны реакции замещения?

21. В чем сходство и различие реакций замещения в неорганической химии и в органической химии (на примере метана)? Приведите уравнения реакций.

22. Закончите уравнения реакций:

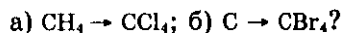


Назовите полученные вещества.

23. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



24. Как можно осуществить следующие превращения:



25. Объясните (на основе электронной теории) тетраэдрическое строение молекул тетрахлорметана, тетрабромметана, тетраиодметана, тетрафторметана.

26. Как изменяются устойчивость соединений и химическая активность в ряду $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CBr}_4 \rightarrow \text{CI}_4$?

27. На ярком свете метан при взаимодействии с хлором наряду с другими веществами образует свободный углерод и хлороводород. Напишите уравнение реакции.

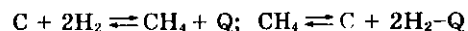
28. Хлороформ хранят в темных и наполненных доверху склянках. Почему?

29. Изготовьте масштабные модели молекул хлорметана CH_3Cl , дибромметана (метиленбромида) CH_2Br_2 , трииодметана (иодоформа) CHI_3 и объясните, в чем особенность их пространственного строения. Почему у них валентные углы отличаются от валентных углов в молекуле метана?

30. Вычислите плотность и относительную плотность метана: а) по азоту; б) по оксиду углерода (IV).

31. Вычислите массовые доли (%) элементов в хлорметане.

32. В какую сторону сместится равновесие в приведенных ниже реакциях: а) при повышении температуры; б) при применении катализатора?



33. При взаимодействии 6 г углерода с водородом выделилось 37,42 кДж теплоты. Напишите термохимические уравнения реакции образования и реакции разложения метана.

34. При сжигании 1,6 г вещества образуется 4,4 г оксида углерода (IV) и 3,6 г воды. Относительная плотность вещества по водороду $D_{\text{H}_2}=8$. Выведите его молекулярную формулу.

35. Какая масса тетрахлорметана была получена из 62 кг метана, если выход тетрахлорметана составил 98% от теоретического?

36. Тепловой эффект горения метана 890,31 кДж. Составьте термохимическое уравнение горения метана. Рассчитайте, сколько теплоты выделится, если сжечь метана: а) 0,8 моль;

б) 250 см³; в) 200 г. Сколько необходимо взять метана по объему и по массе, чтобы при этом выделилось 148,385 кДж теплоты?

37. Почему газ, основным компонентом которого является метан, в одном случае называется болотным, в другом — рудничным, в третьем — природным газом?

38. В каких объемных соотношениях смесь метана с кислородом и воздухом взрывоопасна? Составьте уравнение реакции горения метана.

39. Для чего в природный газ, используемый для бытовых нужд, добавляют пахучие вещества?

40. В 150 м³ природного газа объемная доля метана равна 85%. Какой объем воздуха расходуется для сжигания этого объема метана?

41. Болотный газ, содержащий метан, очистили от примесей оксида углерода (IV). При сжигании 30 г очищенного газа получилось 11 г оксида углерода (IV). Определите массовую долю (%) метана, содержащегося в болотном газе.

§ 2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

42. Какова общая формула предельных углеводородов?

43. Какие вещества являются предельными углеводородами: C₆H₁₂, C₆H₁₂, C₃H₈, C₄H₈, C₅H₈, C₄H₆?

44. Какого правила следует придерживаться при написании структурных формул?

45. Каковы особенности связи C—C?

46. Какой вид гибридизации углеродных атомов характерен для предельных углеводородов? Почему?

47. Каков валентный угол у атомов углерода в состоянии *sp*³-гибридизации?

48. Каково межъядерное расстояние между атомами углерода в состоянии *sp*³-гибридизации?

49. Какое из перечисленных соединений содержит атомы углерода в состоянии *sp*³-гибридизации: C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂?

50. Определите, какая из схем углеродной цепи (рис. 4) соответствует наиболее устойчивому состоянию молекул *n*-гексана и почему.

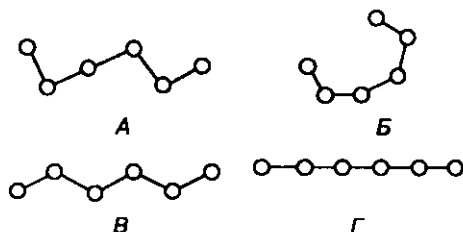


Рис. 4

51. Какая из углеродных цепей на рис. 5 отражает истинное пространственное строение *n*-пентана и почему?

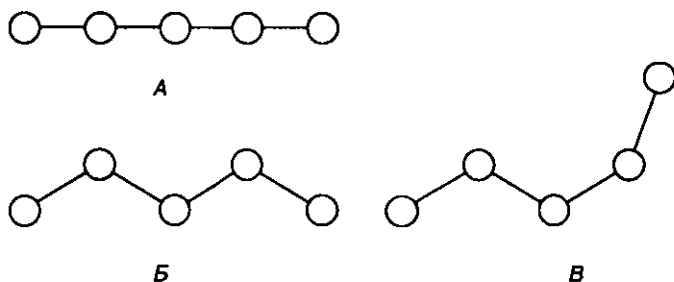


Рис. 5

52. Какая из схем на рис. 6 наиболее правильно отражает электронное и пространственное строение этана и почему?

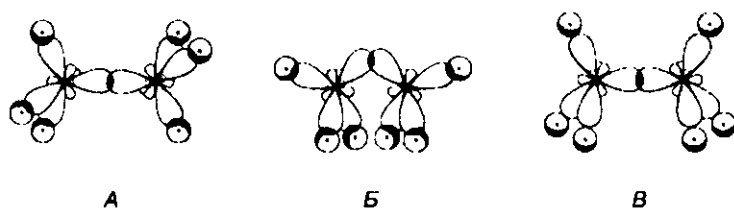


Рис. 6

53. Какая их схем на рис. 7 наиболее точно передает электронное и пространственное строение пропана? Ответ обоснуйте.

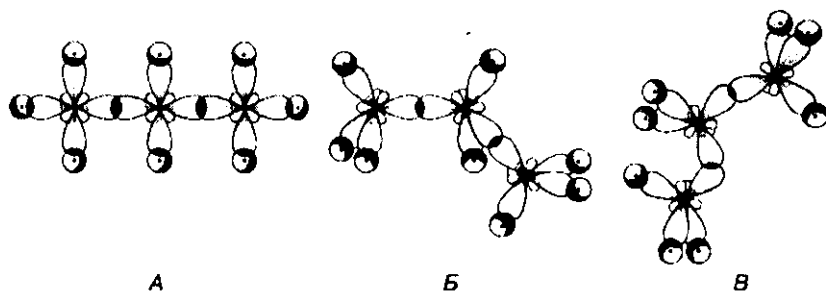


Рис. 7

54. Какая из моделей на рис. 8 точнее всего передает пространственное строение молекулы пропана и почему?

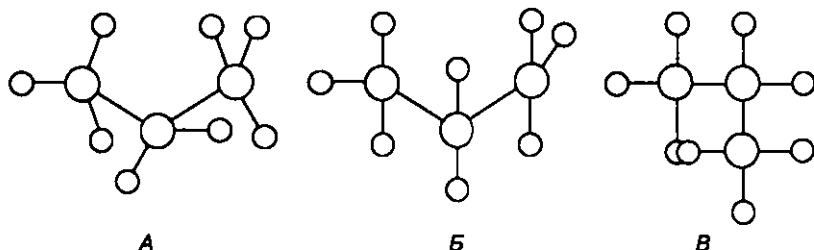


Рис. 8

55. Укажите, какая модель на рис. 9 наиболее точно соответствует пространственному строению молекулы бутана. Ответ мотивируйте.

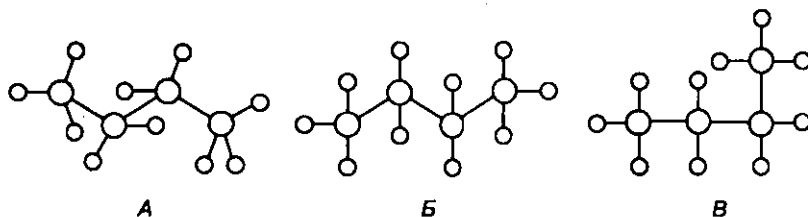


Рис. 9

56. Почему углеродная цепь в молекулах предельных углеводородов может принимать различную пространственную форму?

57. Как располагаются атомы углерода в молекуле пентана и почему? Может ли углеродная цепь иметь другие пространственные формы? Ответ обоснуйте.

58. Нарисуйте схемы образования σ -связей в молекулах CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 .

59. Объясните образование связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в молекулах этана и пропана на основе электронной теории.

60. Изготовьте масштабные модели молекул этана, пропана и бутана. 1. Сколько σ -связей имеется в каждой из этих молекул? 2. Начиная с какого углеводорода молекулы имеют зигзагообразную форму? 3. Почему углеродная цепь принимает такую форму? 4. Почему может изменяться пространственная форма молекул?

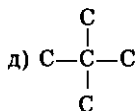
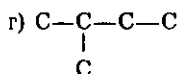
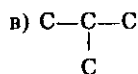
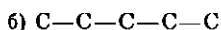
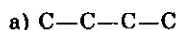
61. Соберите шаростержневые модели молекул пропана,

бутана, пентана и их изомеров. 1. Допускает ли σ -связь вращение атомов и групп атомов вокруг связей и к чему это приводит? 2. Какую пространственную форму принимают молекулы, какая из них является наиболее устойчивой и почему? 3. Начиная с какого углеводорода возможно появление изомерии углеродного скелета?

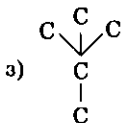
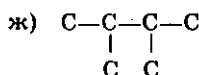
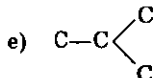
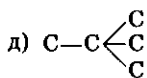
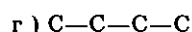
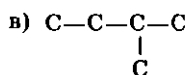
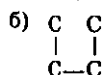
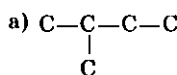
62. Соберите сначала модель молекулы метана, а затем углеродные скелеты молекул этана, пропана, бутана и пентана. 1. Почему углеродный скелет молекул предельных углеводородов имеет зигзагообразное строение? 2. Почему зигзагообразная цепь может принимать различные формы?

63. Соберите масштабные и шаростержневые модели молекул этана, пропана, бутана, пентана. 1. Возможно ли движение атомов вокруг химических связей? 2. Изменяется ли строение молекулы в результате вращения атомов вокруг связей?

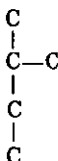
64. Какие вещества, углеродные скелеты которых приведены ниже, являются изомерами и какие гомологами?



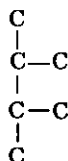
65. Углеродные скелеты каких углеводородов изображены ниже? Укажите число изомеров и дайте им названия по международной номенклатуре.



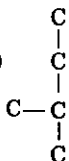
и)



к)



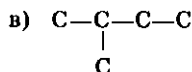
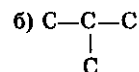
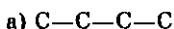
л)

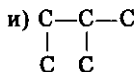
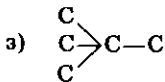
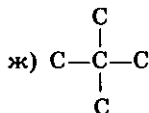
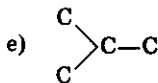
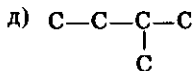
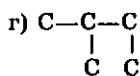


м)



66. Сколько соединений изображено приведенными ниже углеродными скелетами:

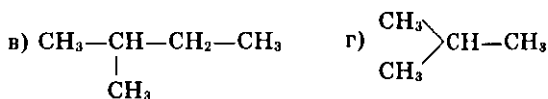
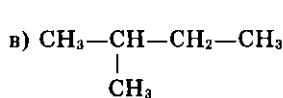
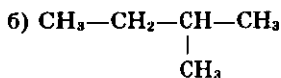
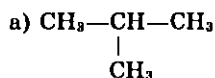




Назовите эти соединения по международной номенклатуре.

67. Напишите структурные формулы: а) 2-метилпропана; б) 2-метилбутана; в) 2,3-диметилбутана; г) 2,2,3-триметилбутана.

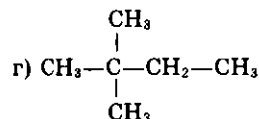
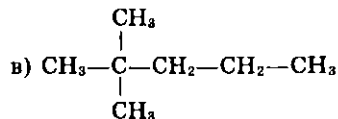
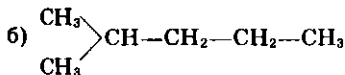
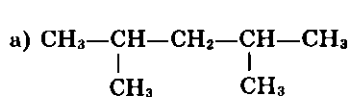
68. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:



Сколько соединений изображено этими формулами?

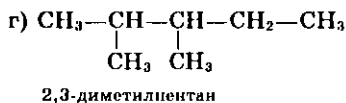
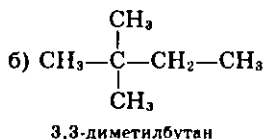
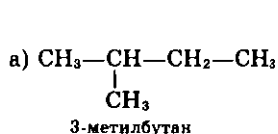
69. Напишите структурные формулы соединений: а) 3-пропилгептана; б) 2,3-диметилбутана. Исправьте, если это необходимо, названия веществ.

70. Назовите по международной номенклатуре соединения, формулы которых приведены ниже:

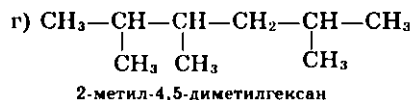
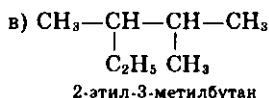
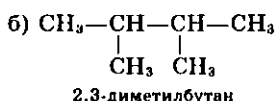
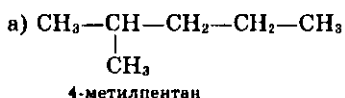


71. Напишите структурные формулы: а) 2-метилпропана; б) 2,2-диметилбутана; в) 2,2-диметилпропана; г) 3,3,4-триметилпентана.

72. Проверьте и исправьте, если это требуется, названия соединений, формулы которых приведены ниже:



73. Проверьте и исправьте, если это требуется, названия соединений, формулы которых приведены ниже:



74. Правильно ли построены названия следующих соединений: а) 4-метилпентан; б) 2,3-диметилбутан; в) 2-этил-3-метилпропан? Исправьте неверные названия.

75. Какой из признаков характерен для свободного радикала: а) наличие свободной пары электронов; б) наличие неспаренного электрона?

76. Напишите структурные и электронные формулы свободных радикалов бутила и пентила.

77. В словах метан, метил, этан, этил найдите корни слов и суффиксы и укажите, на какое различие в строении молекул указывают суффиксы в этих названиях.

78. Чем можно объяснить малую реакционную способность предельных углеводородов?

79. Почему при определении свойств веществ необходимо обращать внимание не только на их состав, но и на строение?

80. Какие химические реакции свойственны предельным углеводородам и почему? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

81. Можно ли по строению вещества предсказать его свойства? Ответ подтвердите примерами.

82. Что общего в строении и свойствах предельных углеводородов?

83. Как свойства предельных углеводородов зависят от строения и характера химических связей? Приведите примеры.

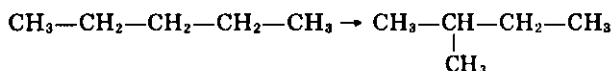
84. Соберите шаростержневые модели молекул метана, этана и пропана. Покажите на моделях образование одновалентных свободных радикалов от этих молекул. 1. Что такое свободный радикал? 2. Каковы характерные особенности свободного радикала? 3. Сохраняется ли в свободном радикале направление валентных связей?

85. Какие продукты образуются на первой стадии хлорирования этана и пропана? Назовите полученные вещества.

86. Опишите электронное строение и основные химические свойства веществ, имеющих следующие формулы: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

87. Какое пространственное строение имеют молекулы CH_4 , CCl_4 , C_4H_{10} , C_5H_{12} ? Ответ мотивируйте.

88. К какому типу реакций следует отнести образование 2-метилбутана из пентана:



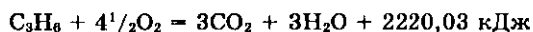
89. У какого вещества — C_2H_6 или C_9H_{20} — типичные свойства предельных углеводородов проявляются ярче?

90. Теплота сгорания метана, этана, пропана и *n*-бутана соответственно равны 890,31; 1559,88; 2220 и 2878 кДж/моль. Какие выводы о химической активности этих веществ можно сделать на основании приведенных данных? Ответ мотивируйте.

91. Какое вещество — этан или хлорэтан — легче вступит в реакцию хлорирования и почему?

92. Сколько стаканов воды (объем стакана принять равным 200 см^3) образуется при сгорании 10 парафиновых свечей массой 100 г каждая, если массовая доля элементов, входящих в состав парафина, равна: углерода 82%, водорода 18%? Как изменится окраска лакмуса под действием воды?

93. Рассчитайте по термохимическому уравнению



какое количество теплоты выделится, если кислорода расходуется: а) 16 г; б) 67,2 л; в) 2,5 моль. Найдите объем и массу образовавшегося оксида углерода (IV), если при горении пропана выделится 277,5 кДж теплоты.

94. Определите молекулярные и возможные структурные формулы веществ, если при их сжигании образуются оксид углерода (IV) и вода в молярном соотношении 3:4 и 4:6.

95. Какие углеводороды являются основной составной частью нефти?

96. Какие соединения образуют пробки в газо- и нефтетрубопроводах?

97. В чем основное отличие по составу природных газов от попутных нефтяных газов?

98. Назовите наиболее важные области применения: а) реакции полного окисления (сгорания) предельных углеводородов; б) реакции их неполного окисления.

99. Назовите области применения наиболее важных газообразных, жидких и твердых предельных углеводородов.

§ 3. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

100. Почему в молекуле хлорметана атомы углерода и хлора имеют разные по знаку частичные заряды?

101. Напишите электронные формулы молекул CH_3Cl и CH_4 .

1. Как распределяется электронная плотность в этих молекулах? 2. Как принято обозначать появившиеся частичные заряды? 3. Как влияет появление атома Cl в молекуле на подвижность атомов водорода в радикале? 4. Какое из веществ легче вступает в реакцию замещения?

102. Напишите электронную формулу молекулы 1-хлорпропана. 1. Как распределяется электронная плотность в молекуле? Изобразите это графически. 2. Как влияет атом галогена на активность радикала молекулы? 3. Как влияет радикал на активность атома галогена в молекуле?

103. Напишите структурные и электронные формулы моногалогенопроизводных, полученных при хлорировании бутана и пентана. Объясните, как влияют атомы галогенов на другие атомы по мере удаления от них.

104. Назовите вид изомерии для: а) 1-бромбутана и 2-бромбутана; б) бутана и 2-метилпропана.

105. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров для соединения, формула которого $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, и назовите их по международной номенклатуре.

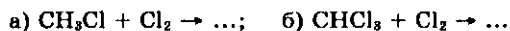
106. Назовите следующие галогенопроизводные по международной номенклатуре: а) CH_3CHCl_2 ; б) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$; в) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$; г) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$.

107. Напишите структурные формулы: а) 2-хлор-2-метилпропана; б) 2,3-дихлор-2,3-диметилбутана; в) 2-хлор-3-метилбутана; г) 2,3,4-трихлорпентана; д) 2,4-дихлор-3-метилпентана.

108. Каково взаимное влияние атомов в молекуле иодэтана?

109. Охарактеризуйте химическую активность соединений: CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 .

110. Объясните, с одинаковой ли скоростью протекают реакции



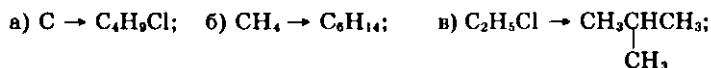
111. Какое положение теории химического строения нужно использовать для объяснения реакционной способности следующих соединений: пропана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1-хлорпропана $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_3$ и 2-хлорпропана $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$?

112. Какое вещество — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ или $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ — более реакционноспособно и почему?

113.* Объясните, какое вещество более химически активно — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ или $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Cl}$ и почему.

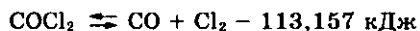
114. Почему молекулы галогенопроизводных частично поляризованы? Как это отражается на их свойствах?

115.* При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



116. Соберите масштабные и шаростержневые модели следующих молекул: CH_2F_2 , CHBr_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Объясните, как атомы галогенов влияют на химическую активность молекул.

117. В какую сторону сместится равновесие при повышении температуры:



118. Установите молекулярную формулу соединения, массовая доля элементов которого составляет: углерода 8% и хлора 92%, а относительная молекулярная масса равна 152.

119. Определите объем хлорметана, образовавшегося при взаимодействии метана с хлором, полученным при реакции

20 г раствора соляной кислоты (массовая доля хлороводорода 36,5%) с оксидом марганца (IV).

120. Назовите, какие из галогенопроизводных предельных углеводородов применяются в быту и в промышленности, а также свойства, на которых основано их применение.

§ 4. ЭТИЛЕН

121. Как образуется π -связь?

122. Каковы особенности π -связи?

123. Сравните между собой σ - и π -связи. В чем их различие?

124. Какое состояние атома углерода называется состоянием sp^2 -гибридизации и в чем его сущность?

125. Сравните валентные углы у атома углерода в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизации. Объясните разницу между ними.

126. Сравните межъядерное расстояние между атомами углерода в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизации. Чем объясняется их различие?

127. В молекуле какого из перечисленных веществ атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

128. На какой из схем (рис. 10) правильно показано образование σ -связей в молекуле этилена? Ответ мотивируйте.

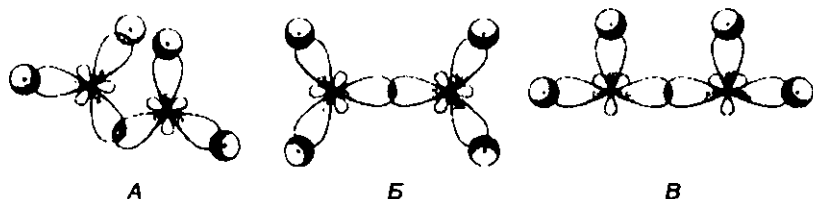


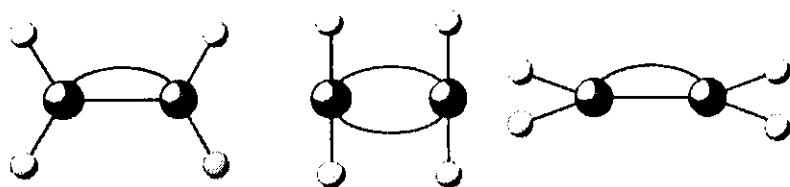
Рис. 10

129. Какая из схем (рис. 11) точнее передает образование π -связей в молекуле этилена? Объясните, почему.



Рис. 11

130. Какая модель на рис. 12 соответствует строению молекулы этилена? Ответ обоснуйте.



А

Б

В

Рис. 12

131. Укажите, какая из моделей на рис. 13 точнее изображает строение молекулы этилена. Ответ мотивируйте.



А

Б

В

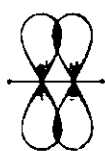
Рис. 13

132. Почему отсутствует свободное вращение частей молекулы, соединенных двойной связью?

133. Какие связи образуют p -электроны при перекрывании их орбиталей, изображенном на рис. 14? Какая из них более прочная? Ответ мотивируйте.



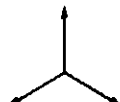
А



Б



А



Б

Рис. 14

Рис. 15

134. Какие направления гибридных орбиталей вам известны?

135. Молекулам каких углеводородов соответствуют валентные углы, показанные на рис. 15? Ответ мотивируйте.

136. Какие аллотропные видоизменения углерода соответствуют строению молекул: а) метана; б) этилена?

137. Нарисуйте схему образования σ -связей в молекуле этилена.

138. Нарисуйте схему образования π -связи в молекуле этилена.

139. В чем сходство и различие в строении этана и этилена?

140. Соберите шаростержневую модель молекулы этана.

1. Что произойдет с молекулой, если отнять по одному атому водорода у обоих атомов углерода? 2. Какая связь образуется за счет освободившихся валентностей? 3. Какие электроны участвуют в образовании π -связи? 4. Как располагается в пространстве π -связь? 5. Изменится ли длина углерод-углеродной связи в образовавшемся соединении по сравнению с одинарной связью в этане? 6. Останется ли без изменений валентный угол, образуемый σ -связями? 7. Какое пространственное строение имеет образовавшаяся молекула этилена?

141. Возьмите небольшой кусок картона размером 10×15 см или пластинку из жести (пластмассы, алюминия или другого материала). Начертите схему строения σ -связей молекулы этилена. На картоне схему начертите карандашом, а на пластинках — краской. В точках, которые условно являются ядрами атомов углерода, просверлите отверстия (а в картоне вырежьте) и вставьте в каждое отверстие по одной проволочной восьмерке (орбитали p -электронов). Используя изготовленную модель, ответьте на следующие вопросы. 1. В каком валентном состоянии находится атом углерода в молекуле этилена? 2. Сколько всего σ -связей имеется в молекуле этилена? 3. Как располагаются σ -связи в пространстве? 4. Каков валентный угол между σ -связями в молекуле этилена? 5. Как располагаются в пространстве орбитали p -электронов? 6. Где происходит перекрывание p -электронных облаков? 7. Почему связь, образованная p -электронами, при таком перекрывании, отличается большой прочностью? 8. Почему облака p -электронов сохраняют свою форму?

142. Соберите шаростержневую модель молекулы этилена.

1. Какое пространственное строение имеет молекула этилена? 2. Сколько σ -связей имеется в молекуле этилена? 3. Какова природа двойной связи? 4. Допускает ли двойная связь вращение атомов углерода вокруг связи и почему? 5. Что произошло бы с молекулой этилена, если бы вращение все же имело место?

143. Сравните шаростержневые модели молекул этана и эти-

лена между собой. 1. Чем и почему отличается пространственное строение молекул? 2. Одинаковое ли число σ -связей в молекулах? 3. Изменится ли пространственное строение молекулы этилена при разрыве одной из двух связей? Ответ мотивируйте.

144. Сравните масштабные модели молекул этана и этилена.

1. В чем заключается их сходство и различие? 2. Почему длина двойной связи меньше длины одинарной σ -связи?

145. Почему этилен горит светящимся пламенем? Как и почему будет изменяться цвет пламени при вдувании в него воздуха или кислорода?

146. Чем обусловлена высокая реакционная способность этилена?

147. Как из этилена можно получить этан, а из этана — этилен? Напишите уравнения реакций.

148. Какие изменения происходят в строении молекулы этилена при присоединении к ней атомов или групп атомов? Ответ подтвердите примерами.

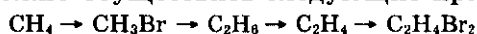
149. Напишите уравнение реакции гидрогенизации этилена. Отличается ли пространственное строение продукта реакции от строения молекулы этилена? Если да, то как?

150.* Этилен пропустили через бромную воду, находившуюся в парафинированной колбе. Никаких видимых признаков реакции не наблюдалось. Как объяснить это явление? Затем его пропустили через бромную воду в непарафинированном сосуде на свету. Что произошло? Как объяснить наблюдаемое явление?

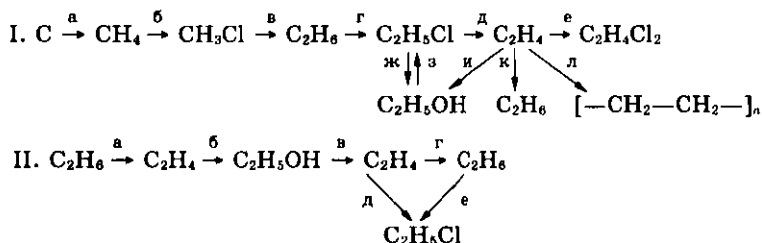
151. Напишите уравнения реакций этана и этилена с бромом и объясните, в чем их отличие.

152. Сравните химические свойства этана и этилена. Какие можно сделать выводы?

153. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



154. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



155. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



156. Напишите уравнения реакции полимеризации: а) тетрафторэтилена; б) трифторэтилена.

157. Объясните механизм реакции присоединения на примере взаимодействия этилена: а) с иодоводородом; б) с водой.

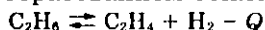
158. Какую роль играют температура, давление и катализатор в процессе получения спирта:



159. При каких условиях возможен сдвиг равновесия реакции:



160. Какие условия необходимы, чтобы реакция протекала с образованием этилена:



161. Какой объем раствора едкого кали (пл. 1,1 г/см³) с массовой долей 5% понадобится для полного поглощения оксида углерода (IV), полученного при сгорании 1 л этилена?

162. Составьте термохимическое уравнение реакции горения этилена, если известно, что тепловой эффект реакции 1410,97 кДж/моль. 1. Сколько теплоты выделится, если сгорит этилена: а) 5 моль; б) 140 г; в) 112 л? 2. Сколько кислорода (по объему и по массе) необходимо взять для сжигания, чтобы выделилось 352,74 кДж теплоты?

163. 1,2-Дибромэтан, используемый в качестве добавки к моторному топливу для удаления из цилиндров двигателя свинца, получают бромированием этилена. Рассчитайте объем этилена, необходимый для получения 94 г 1,2-дибромэтана.

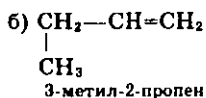
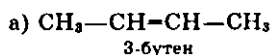
164. В каком объемном соотношении смеси этилена с кислородом и с воздухом взрывоопасны? Ответ подтвердите уравнением реакции горения этилена.

165. Назовите самые важные области применения этилена и наиболее распространенных получаемых из него продуктов.

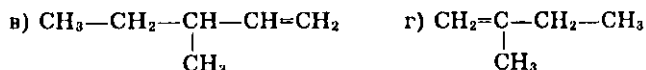
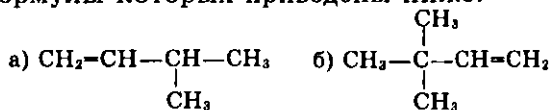
§ 5. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ)

166. Какова общая формула этиленовых углеводородов?

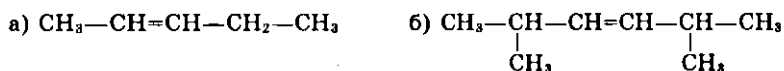
167. Правильно ли названы (если нет — исправьте) по международной номенклатуре соединения, формулы которых приведены ниже:



168. Назовите по международной номенклатуре соединения, формулы которых приведены ниже:



169. Назовите по международной номенклатуре соединения, формулы которых приведены ниже:



170. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 4-метил-2-пентена; б) 2-метил-1-бутена; в) 2-метил-1-пропена; г) 2,4,5-триметил-2-гексена.

171. Напишите структурные формулы: а) 2-метил-2-бутена; б) 3-метил-1-бутена; в) 3-метил-1-пентена; г) 2-метил-4-этил-2-гексена; д) 2-гексена; е) 4,5-диметил-4-этил-2-гексена.

172. Напишите структурные формулы: а) 3-метил-2-пентена; б) 4,5-диметил-2-гексена; в) 3,4-диметил-2-пентена; г) 4,4-диметил-2-гексена.

173. В каких случаях возможна *цис-транс*-изомерия? Приведите примеры.

174. Почему при обычных условиях невозможен переход *цис*-изомеров в *транс*-изомеры?

175. Одинаковое ли число изомеров могут иметь пентан и пентен? Почему? Напишите формулы изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

176. Какие возможны изомеры для вещества C_5H_{10} ? Назовите их по международной номенклатуре.

177. Напишите структурные формулы изомеров гексена C_6H_{12} и назовите их по международной номенклатуре.

178. Напишите формулы возможных изомеров вещества $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. Назовите их по международной номенклатуре.

179. Напишите структурные формулы изомеров соединения с формулой $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$. Дайте им названия по международной номенклатуре.

180. Какому классу углеводородов изомерны этиленовые углеводороды? Приведите примеры и назовите их.

181. Объясните *цис-транс*-измерию на примере 1,4-дихлор-2-бутена.

182. Какие из изомеров амилаена могут иметь пространственные изомеры?

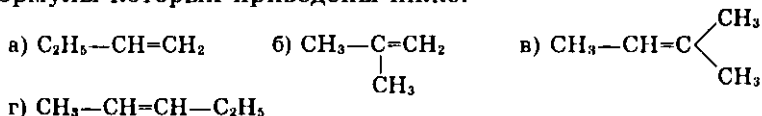
183. Напишите структурные формулы всех изомеров соединения с формулой $C_3H_4Cl_2$ и назовите их по международной номенклатуре. Какие из изомеров являются *цис-транс*-изомерами?

184. Напишите структурные формулы: а) *цис*- и *транс*-дихлорэтилена; б) *цис*- и *транс*-дихлорбутена; в) *цис*- и *транс*-2-бутена.

185. Напишите, где это возможно, *цис-транс*-изомеры для соединений, формулы которых приведены ниже: а) $CHCl=CHCl$; б) $CH_2=CCl_2$; в) $CH_3-CCl=CHCl$; г) $CH_3-CH=CCl_2$; д) $CH_2=CBrCl$.

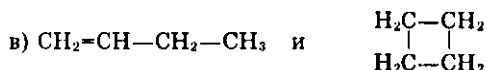
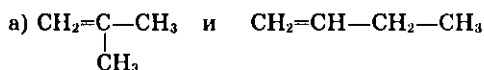
186. Приведите примеры, показывающие зависимость физических свойств этиленовых углеводородов от их пространственного строения.

187. Назовите по международной номенклатуре соединения, формулы которых приведены ниже:

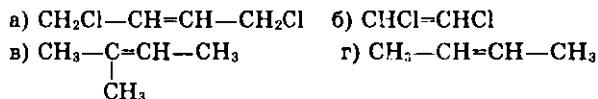


Укажите соединения, для которых возможны геометрические изомеры.

188. Назовите вид изомерии для следующих пар соединений и объясните, какие из них могут иметь геометрические изомеры:

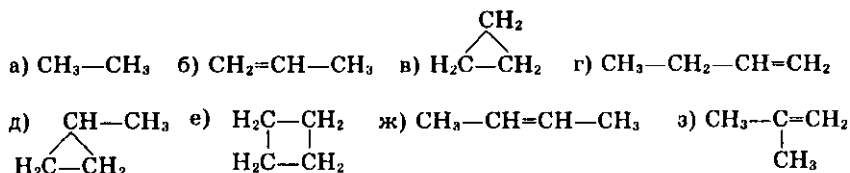


189. Какие из этих веществ могут существовать в виде геометрических изомеров:



190. Укажите, какие из перечисленных углеводородов могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров? а) 3-гексен; б) 2-метил-2-бутен; в) 1-пентен? Напишите их структурные формулы.

191. Определите, сколько веществ изображено с помощью структурных формул, какие из них изомерны друг другу, какие виды изомерии представлены здесь:



192. Почему в молекуле 1-пентена атомы углерода, соединенные двойной связью, имеют разноименные по знаку частичные заряды? Ответ мотивируйте.

193. Сравните молекулы этилена C_2H_4 и пропилена C_3H_6 . 1. Чем они отличаются друг от друга? 2. Как распределена электронная плотность в молекулах этилена и пропилена? 3. Какая молекула более химически активна?

194. Охарактеризуйте строение молекулы пропилена $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. 1. Как сказывается влияние метильного радикала $-\text{CH}_3$ на π -связь? Изобразите графически распределение электронной плотности в молекуле. 2. Почему реакционная способность пропилена выше, чем этилена?

195. Определите, в каком направлении пойдет реакция взаимодействия пропилена с бромоводородом и объясните: а) электронное строение молекулы HBr ; б) присоединение катиона полярной молекулы к метиленовой группе молекулы пропилена; в) присоединение аниона полярной молекулы к наименее гидрогенизированному атому углерода молекулы пропилена.

196. Опишите электронное строение метильной группы $-\text{CH}_3$.

197. Объясните правило Марковникова на основе электронной теории. Приведите примеры.

198. В каких случаях применяется правило Марковникова? Приведите примеры.

199. Объясните реакцию присоединения на примере взаимодействия пропилена с водой.

200. Изобразите графически сдвиг электронной плотности в молекуле изобутилена.

201. Какое из веществ быстрее вступит в реакцию присоединения: 1-бутен или 2-метилпропен? Объясните почему и напишите уравнение реакции с бромоводородом.

202. Сравните реакционную способность $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$.

203. Как зависят свойства предельных и непредельных углеводов от их строения?

204. Зависят ли свойства алкенов от симметричного и несимметричного строения молекул? Ответ подтвердите примерами.

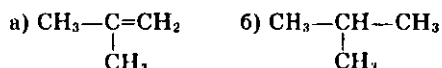
205*. Какие условия влияют на поляризацию молекул предельных и непредельных углеводов?

206. Где более реакционноспособны связи $\text{C}-\text{H}$ группы CH_3 : в пропилене или пропане? Объясните почему.

207. Напишите уравнение реакции трихлорпропена с бромоводородом. Протекает ли эта реакция по правилу Марковникова?

208. Напишите уравнения реакций получения пропена двумя способами.

209. Опишите свойства углеводов, формулы которых приведены ниже:



210. Как будут взаимодействовать с бромом: а) этилен и этан; б) 1-пентен и пентан? Напишите уравнения химических реакций и назовите образующиеся продукты.

211. Напишите уравнения реакции изомеризации: а) 1-бутена; б) 3-метил-1-бутена, если известно, что при нагревании этиленовых углеводов в присутствии катализаторов (Al_2O_3 , ZnCl_2 и др.) наблюдается перемещение двойной связи.

212. Напишите уравнения реакции взаимодействия 1-бутена: а) с хлороводородом; б) с бромом; в) с водой; г) с водородом.

213. Определите строение углеводорода состава C_5H_{10} , если при гидрогенизации его получается 2-метилбутан.

214. Какое соединение образуется при действии на 2-метил-1-бутен: а) хлороводорода; б) воды? Какое правило следует применять при написании уравнений этих реакций?

215. Напишите уравнения реакций: а) 1-пентена с хлороводородом; б) 2-метилпропена с водой; в) 2-метил-2-бутена с бромоводородом.

216. Какие вещества могут быть получены из 2-метил-пропена при действии на него: а) брома; б) водорода; в) хлороводорода; г) воды?

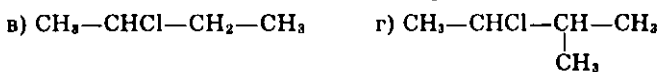
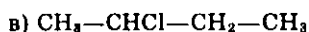
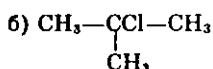
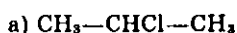
217. Каковы химические свойства этана C_2H_6 и пропена C_3H_6 ? В какие реакции они вступают и почему? Напишите структурные формулы этих соединений, уравнения реакций и назовите условия их протекания.

218. Объясните, у какого из углеводородов сильнее проявляются типичные свойства этиленовых углеводородов: у C_2H_4 или $C_{10}H_{20}$ (5-декен) нормального строения.

219. Напишите уравнение реакции дегидрирования *n*-бутана. Какие этиленовые углеводороды могут при этом образоваться? Назовите их.

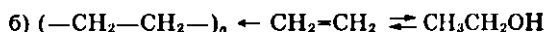
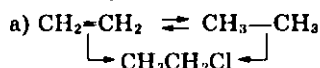
220. Какие из веществ вступят в реакцию с HBr : бутан, 2-бутен, 1-пентен? Напишите уравнения реакций.

221. Каково строение этиленовых углеводородов, если после взаимодействия с хлороводородом образовались соединения, формулы которых приведены ниже?



Дайте им названия.

222. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



223. Как можно осуществить следующие превращения:



224. Соберите модель молекулы 2-бутена, а также модели ее изомеров, представляющих собой: а) изомеры углеродной цепи; б) изомеры положения; в) *цис-транс*-изомеры. Напишите их структурные формулы и дайте им названия по международной номенклатуре.

225. Покажите на моделях, у каких соединений возможна *цис-транс*-изомерия: а) 1,1-дихлорпропена; б) 1,2-дихлорпропена; в) пропена.

226. Соберите шаростержневые модели молекул следующих

цис-транс-изомеров: а) *цис-транс*-2-бутена; б) *цис-транс*-1,2-дихлорэтена; в) *цис-транс*-2,3-дихлор-2-бутена. Объясните, почему геометрическая изомерия характерна для соединений с двойной связью. Все ли соединения с двойной связью могут иметь *цис-транс*-изомеры и почему?

227. Покажите на моделях, у каких из перечисленных ниже соединений возможна *цис-транс*-изомерия: а) этена; б) 1,2-дихлорэтена; в) 1,1-дихлорэтена.

228. Покажите на моделях, возможна ли *цис-транс*-изомерия для следующих соединений: а) 1-бутена; б) 2-метил-2-бутена; в) 3-метил-2-пентена. Объясните почему.

229. Соберите шаростержневые модели молекул следующих соединений: а) пропена; б) 1-бутена; в) 2-бутена; г) 1-пентена; д) 2-пентена; е) 3-метил-1-бутена. Для какого из них возможна *цис-транс*-изомерия? Покажите это на моделях.

230. Изготовьте масштабные модели молекул следующих соединений: а) 1-хлорпропена; б) 2-хлорпропена; в) 3-хлорпропена. Какой вид изомерии здесь представлен?

231. Покажите на моделях строение следующих соединений: а) тетрафторэтилена; б) винилхлорида; в) *цис*-бутена; г) *транс*-дихлорэтилена; д) 2-метилпропена. Какие из этих соединений имеют изомеры?

232. Соберите шаростержневые модели молекул: а) 1-хлорэтана; б) 1-хлорэтена; в) 1,2-дихлорэтена; г) 1,1,2,2-тетрахлорэтана. К какому классу соединений они относятся?

233. Какие известные вам углеводороды отсутствуют в нефти, но образуются в процессе ее термokatалитической переработки?

234. Как влияет на качество продуктов переработки нефти присутствие в них олефиновых углеводородов?

235. 1 моль углеводорода присоединяет 1 моль хлора. Относительная плотность паров продукта по водороду равна 63,5. Составьте возможную формулу углеводорода и структурные формулы его изомеров.

236. Массовая доля элементов соединения составляет: углерода 52,2% и водорода 13%. Масса 250 см³ этого газа равна 0,51 г. Определите молекулярную формулу этого соединения.

237. Определите молекулярные и возможные структурные формулы веществ, если мольные соотношения диоксида углерода и воды, образующихся при сжигании этих веществ, равны 6:6 и 4:4.

238. Определите объем и массу этилового спирта (пл. $0,8 \text{ г/см}^3$), полученного прямой гидратацией $5,6 \text{ м}^3$ этилена, если выход этилового спирта составил 95% от теоретического.

239. Объемная доля газов этиленовой фракции составляет: этилена 90%, пропилена 2%, метана 3% и этана 5%. Какой объем воздуха потребуется для полного сжигания 10 л этиленовой фракции?

240. Назовите наиболее важные области применения продуктов реакции полимеризации этилена и пропилена.

§ 6. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

241. Какова общая формула диеновых углеводородов?

242. Какие виды изомерии характерны для диеновых углеводородов?

243. Напишите возможные формулы изомеров для углеводорода C_5H_8 . Назовите их по международной номенклатуре.

244. Какие вещества могут образоваться при постепенном взаимодействии с бромом: а) дивинила; б) изопрена; в) 1,3-пентадиена?

245. Какие вещества могут образоваться при постепенной гидрогенизации дивинила и изопрена в присутствии катализатора?

246. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить бутадиев из метана.

247. Как можно получить изопрен из метана? Напишите уравнения химических реакций.

248. Соберите масштабные модели молекул 1,3-бутадиев и 2-метил-1,3-бутадиев. Напишите их структурные формулы. Соберите также шаростержневые модели этих молекул. Какой вид изомерии характерен для диеновых углеводородов?

249. Тепловой эффект реакции горения бутадиев 2310 кДж
 $\text{C}_4\text{H}_6 + 5 \frac{1}{2}\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2310 \text{ кДж}$:

1. Какое количество теплоты выделится при сжигании бутадиев: а) 800 см^3 ; б) $0,4 \text{ моль}$; в) 108 г ? 2. Сколько следует сжечь бутадиев по объему и по массе, чтобы выделилось 462 кДж теплоты?

250. Дивинил по способу С. В. Лебедева получают, пропуская пары этилового спирта над катализатором при 400°C . Процесс сопровождается одновременным дегидрированием и дегидратацией спирта. Вычислите объем этилового спирта

(пл. 0,8 г/см³), необходимый для получения 5 м³ дивинила, если выход дивинила составляет 75% от теоретического.

§ 7. АЦЕТИЛЕН

251. Какое состояние атома углерода называется состоянием *sp*-гибридизации и в чем его сущность?

252. Какие виды связи имеются в молекуле ацетилена?

253. Какие электроны принимают участие в образовании σ - и π -связей в молекуле ацетилена?

254. Как влияет изменение числа электронов, участвующих в образовании углерод-углеродных связей (одинарной, двойной и тройной), на изменение строения и свойств молекул этана, этилена и ацетилена? Ответ мотивируйте.

255. Чем отличается тройная связь от двойной?

256. Изобразите графически σ - и π -связи в молекуле ацетилена.

257. Сравните валентные углы у атома углерода в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. Объясните их различие.

258. Сравните межъядерное расстояние между атомами углерода в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. Чем объясняется их различие?

259. Какое из перечисленных соединений содержит атомы углерода в состоянии sp -гибридизации: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

260. Молекулам каких углеводородов соответствуют валентные углы, изображенные на рис. 16, и почему?

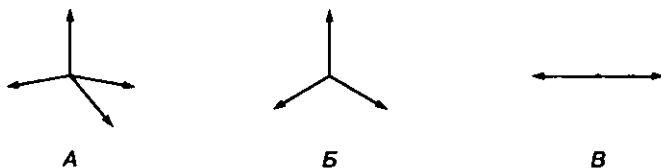


Рис. 16

261. Чем отличаются схемы образования σ -связей в молекуле ацетилена, приведенные на рис. 17? Какая из них правильная?

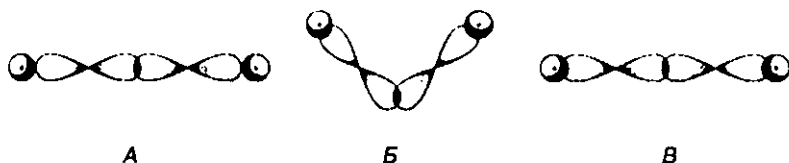


Рис. 17

262. Какая схема на рис. 18 правильно передает образование π -связей в молекуле ацетилена и почему?

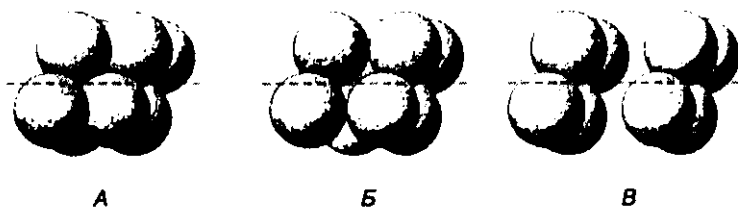


Рис. 18

263. Какая модель на рис. 19 соответствует строению молекулы ацетилена?

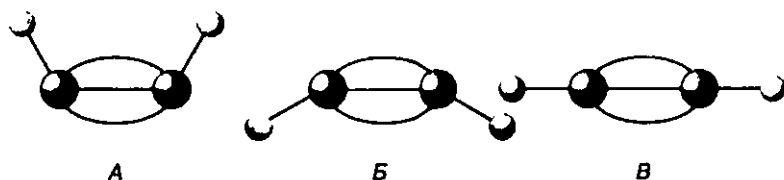


Рис. 19

264. Какая из схем на рис. 20 правильно передает строение молекулы ацетилена?

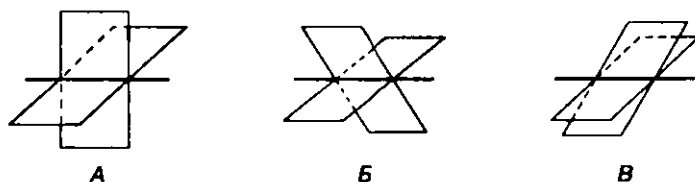


Рис. 20

265. Нарисуйте схемы электронного строения молекул этана, этилена и ацетилена. Сравните пространственное строение этих молекул.

266. Соберите шаростержневую модель молекулы этилена. 1) Что произойдет с молекулой, если от каждого атома углерода отнять по одному атому водорода? 2) Какая связь образуется за счет освободившихся валентностей? 3) Какие электроны участвуют в образовании второй π -связи? 4) Как располагается в пространстве вторая π -связь? 5) Изменится ли при этом длина углерод-углеродной связи по сравнению с двой-

ной? 6) Останется ли без изменений валентный угол между σ -связями? 7) Какое пространственное строение имеет образовавшаяся молекула ацетилен?

267. Сравните в масштабных моделях ацетилена, этилена и этана длину связей $C-C$. Почему тройная связь короче двойной, а двойная связь короче одинарной?

268. Соберите шаростержневую модель молекулы ацетилена и сравните ее с моделью молекулы этилена. 1) Как располагаются π -связи в молекуле ацетилена и этилена? 2) Почему тройная связь короче двойной, а двойная — короче одинарной? 3) Изменяется ли пространственное строение молекул при разрыве двойной, тройной связей? 4) Каков валентный угол между σ -связями в молекулах ацетилена, этилена? 5) Как располагаются σ -связи в пространстве в молекулах ацетилена, этилена? 6) Сколько всего σ -связей в молекуле ацетилена и в молекуле этилена?

269. Приготовьте кусочек картона (пластинку из алюминия, пластмассы или другого материала) размером 10×15 см. На картоне начертите карандашом (а на пластинках — краской) схему расположения σ -связей в молекуле ацетилена. В точках, которые условно обозначают ядра атомов углерода, сделайте отверстия, проденьте проволоочки-восьмерки (орбитали p -электронов). 1) Как располагаются в пространстве p -орбитали и почему? 2) Где происходит перекрывание p -орбиталей? 3) Под каким углом расположены σ -связи в пространстве?

270. Соберите шаростержневую модель молекулы ацетилена. 1) Возможно ли свободное вращение атомов углерода вокруг тройной связи и почему? 2) Какой будет углерод-углеродная связь по мере размыкания орбиталей сначала одной, а затем и второй π -связи? 3) Молекулы каких веществ будут при этом образовываться? 4) Каково пространственное строение этих молекул?

271. Соберите шаростержневую модель молекулы ацетилена. 1) Как располагаются p -орбитали? 2) Какие электроны принимают участие в образовании σ - и π -связей в молекуле ацетилена? 3) Каковы особенности π -связи в молекуле ацетилена?

272. Соберите шаростержневые модели молекул этана и ацетилена. Сравните модели этих молекул между собой. 1) Какое пространственное строение имеют эти молекулы и почему? 2) Почему длина углерод-углеродных связей в моле-

кулах неодинакова? 3) Сохраняется ли пространственное строение молекулы ацетилена при разрыве сначала одной, а затем второй π -связи? Почему?

273. Имеются масштабные модели молекул этана, этилена и ацетилена. Можно ли по длине углерод-углеродной связи определить, какому соединению соответствует каждая модель?

274*. Почему ацетилен по отношению к водороду более активен, чем этилен?

275*. Почему ацетилен по отношению к бромной воде менее активен, чем этилен?

276. Напишите уравнения реакций полимеризации (ди- и тримеризации) ацетилена.

277. Напишите уравнения реакций полимеризации: а) винилхлорида; б) винилацетилена.

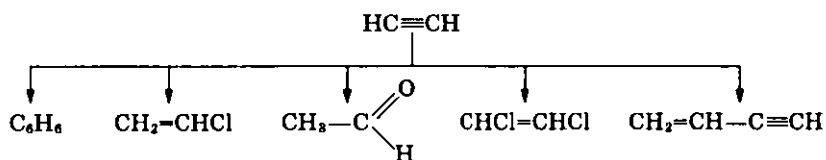
278*. Почему ацетилен способен вступать в реакцию замещения? Приведите уравнения реакций.

279. Изменяется ли строение молекулы ацетилена при ее гидрировании? Почему? Как?

280. Какие изменения происходят в строении молекул в процессе превращения ацетилена в этилен и этилена в этан? Ответ мотивируйте.

281. Как из ацетилена можно получить *n*-бутан? Напишите уравнения химических реакций.

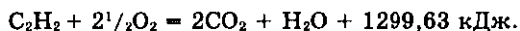
282. Как осуществить следующие превращения?



283. Теплоты сгорания этана, этилена и ацетилена соответственно составляют 1559,88, 1410 и 1229,63 кДж/моль. Какие выводы можно сделать о химической активности веществ, исходя из этих данных? Ответ мотивируйте.

284. Как опытным путем доказать, в какой из пробирок находится этилен, а в какой — ацетилен?

285. Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена



1. Какое количество теплоты выделится, если в реакцию вступит ацетилена: а) 33,6 л; б) 0,2 моль; в) 6,5 г? 2. Сколько было израсходовано ацетилена (по объему и по массе), если выделилось 324,9 кДж теплоты?

286. При сжигании 5,2 г вещества выделилось 8,96 л оксида углерода (IV) и 3,6 г воды. 1 л этого вещества имеет массу 1,16 г. Определите молекулярную и возможную структурную формулу вещества.

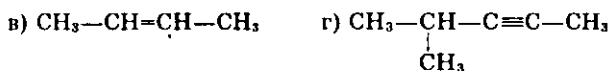
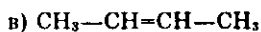
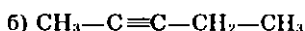
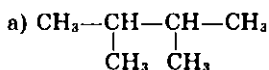
287. Для хлоропренового каучука сырьем является ацетилен. Составьте уравнения реакций получения хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиена) из ацетилена и рассчитайте объем ацетилена, необходимый для получения 2 моль хлоропрена.

288. Назовите наиболее важные области применения ацетилена и продуктов, которые из него получают.

§ 8. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

289. Какова общая формула ацетиленовых углеводородов?

290. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:



291. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) 2-метил-3-бутина; б) 2-пентина; в) 3-метил-4-пентина; г) 2,2-диметил-5-пентина. Исправьте неверные названия.

292. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,2-диметилбутана; б) 2,2-диметил-1-бутина; в) 2,2-диметил-1-бутена. Исправьте неверные названия и укажите, к каким гомологическим рядам относятся эти соединения.

293. Напишите структурные формулы веществ: а) 4-метил-гептана; б) 2,2,3,3-тетраметилбутана; в) 4-метил-2-пентина; г) 3-метил-1-пентена.

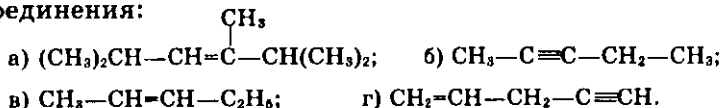
294. Напишите структурные формулы веществ: а) 1-бутина; б) 3-метил-1-бутина; в) 2-бутина; г) 1-пентина; д) 2-пентина; е) 4-метил-1-пентина.

295. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) 2,2,3,3-тетраметилпентана; б) 4-метил-1-пентена; в) 2-хлор-1,3-бутадиена; г) 1,4-дихлор-2-бутина.

296. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:



297. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:



К каким гомологическим рядам они принадлежат?

298. Напишите гомологический ряд ацетиленовых углеводородов до бутина включительно, в том числе и его изомеры. Назовите их по международной номенклатуре.

299. С какими углеводородами изомерны ацетиленовые углеводороды?

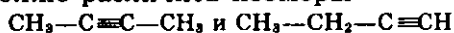
300. Возможна ли *цис-транс*-изомерия для ацетиленовых углеводородов?

301. Почему ацетиленовые углеводороды не образуют *цис-транс*-изомеров?

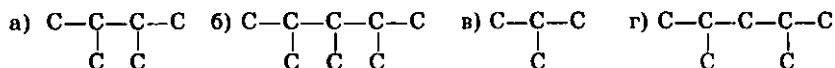
302. Чем объяснить, что углеводороды этиленового и ацетиленового гомологических рядов с одинаковым числом атомов углерода имеют разное число изомеров? Приведите примеры.

303. Равное ли число изомеров у предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода? Ответ подтвердите примерами.

304. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно различить изомеры



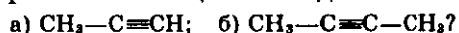
305*. Можно ли получить соединения ацетиленового ряда следующего строения?



Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.

306. У какого из гомологов ряда ацетилена сильнее проявляются свойства, типичные для ацетиленовых углеводородов? Ответ мотивируйте.

307*. Какие из приведенных ниже углеводородов могут образовывать ацетилениды:

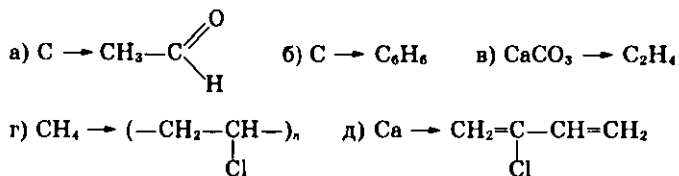


308. Как из пропилена получить пропин? Напишите уравнения реакций.

309*. Каким способом можно осуществить синтез хлорпрена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ из метана? Составьте уравнения реакций.

310. Как осуществить переход от предельных углеводородов к ацетиленовым? Напишите уравнения реакций.

311. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



312. Напишите уравнения реакций изомеризации: а) 1-бутина, если известно, что при нагревании со спиртовым раствором КОН образуется 2-бутин; б) 1-пентина, если при тех же условиях получается 2-пентин; в) 2-бутина, если при нагревании с металлическим натрием образуется 1-бутин.

313. В трех банках с притертыми пробками отдельно находятся метан, этилен и ацетилен. Как определить экспериментально каждый газ?

314. Соберите шаростержневые модели молекул 1-бутина и 2-бутина и назовите вид изомерии.

315. Приготовьте шаростержневые модели молекул 1-бутена и 1-бутина и модели возможных для них изомеров. Объясните, какое из этих веществ имеет меньше изомеров и почему.

316. Соберите шаростержневые модели следующих молекул: а) 1-бутина; б) 2-бутина; в) 1,4-дихлор-2-бутина. Попытайтесь построить для них геометрические изомеры. Если это не удастся, то объясните, почему. В каких случаях возможна *цис-транс*-изомерия?

317. Соберите шаростержневые модели изомеров 1-пентина, которые являются изомерами: а) углеродной цепи; б) положения тройной связи.

318. В чем сходство и различие в строении ацетиленовых и этиленовых углеводородов? Ответ мотивируйте.

319. В чем сходство и различие в химических свойствах этиленовых и ацетиленовых углеводородов? Ответ подтвердите примерами.

320. Сравните электронное строение молекул ацетилена и пропина. 1. Какова полярность молекул? 2. Какое из этих веществ химически активнее и почему?

321. Напишите уравнения реакций присоединения брома: а) к 1-бутену; б) к 1,3-бутадиену; в) к 1-бутину. Укажите на сходство и различие.

322. Напишите уравнения реакций гидрирования: а) 1-бутена; б) 1,2-бутадиена; в) 1-бутина. Укажите на сходство и различие.

323. Напишите уравнения реакций присоединения бромоводорода: а) к 1-бутену; б) к 1,3-бутадиену; в) к 1-бутину. Укажите сходство и различие.

324. Напишите уравнения реакций пропина с бромом, хлороводородом, оксидом меди (I). Дайте названия полученным веществам.

325. Напишите уравнения реакций 1-бутина с водородом, бромом, бромоводородом, оксидом серебра. Назовите полученные вещества.

326. Напишите структурные формулы углеводородов, образующихся при постепенном гидрировании винилацетилена в присутствии катализатора, если известно, что сначала реакция протекает по месту тройной, а затем двойной связи. Назовите их.

327. Из каких непредельных углеводородов и как можно получить: а) 1,1,2,2-тетрабромэтан, б) 2-хлорпропан? Напишите соответствующие уравнения реакций.

328. Какие ацетиленовые углеводороды следует взять для получения: а) 2,2-дихлорпропана; б) 2,2-дихлорбутана? Напишите уравнения реакций.

329. Какой объем ацетилена можно получить действием воды на 10 г карбида кальция, массовая доля примесей в котором составляет 20%?

330. Какой объем воды (в см³) потребуется для разложения 20 г технического карбида кальция с массовой долей карбида кальция в нем 80%? Какая масса гидроксида кальция при этом образуется?

331. Какая масса уксусного альдегида (ацетальдегида) может быть получена по реакции Кучерова, если в реакцию вступило 83,6 л ацетилена, а практический выход уксусного альдегида (ацетальдегида) составляет 80% от теоретического?

332. Тетрахлорэтан и трихлорэтилен — важные растворители жиров, смол, каучука и других веществ. Сырьем для получения тетрахлорэтана служит ацетилен, а трихлорэтилен получают кипячением тетрахлорэтана с известковым молоком. Какой объем ацетилена нужно взять, чтобы получить 1 моль трихлорэтилена?

§ 9. БЕНЗОЛ

333. Напишите возможные структурные формулы, соответствующие углеводороду C_6H_6 , и объясните, как можно обосновать истинную формулу бензола.

334. Отличаются ли углеродные связи в бензоле от простых и двойных связей?

335. Сколько σ -связей образует каждый атом углерода в молекуле бензола? Сколько всего σ -связей имеется в ней?

336. Почему связь между атомами углерода в молекуле бензола является промежуточной по длине между одинарной и двойной?

337. Какие связи в молекуле бензола локализованы?

338. В каком состоянии находятся атомы углерода в молекуле бензола? Ответ обоснуйте.

339. Каков валентный угол в молекуле бензола?

340. Из схем, изображенных на рис. 21, выберите ту, которая правильно показывает образование и положение σ -связей в молекуле бензола. Ответ мотивируйте.

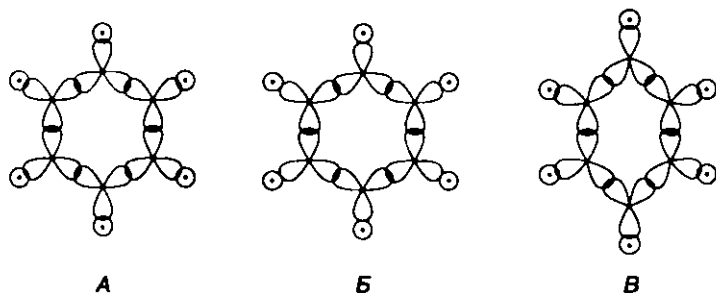


Рис. 21

341. Объясните, какая схема на рис. 22 верно отображает расположение π -электронного облака в молекуле бензола.

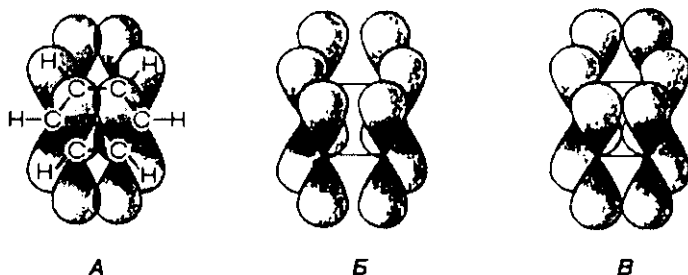


Рис. 22

342. Начертите схему распределения электронной плотности в молекуле бензола.

343. Сравните электронное строение (длину связей, валентный угол и т. д.) молекул этана, этилена, ацетилен и бензола. В чем их сходство и различие?

344. В чем сходство и различие в строении бензола и графита? Ответ обоснуйте.

345. Какая схема (рис. 23) правильно передает изображение π -электронного облака молекулы бензола и почему?

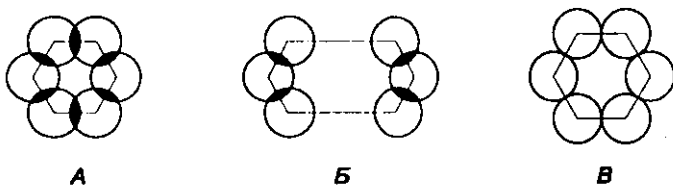


Рис. 23

346. Длина связей между атомами углерода в молекуле бензола 0,140 нм, а валентный угол 120° . Охарактеризуйте строение и свойства бензола.

347. Чем объяснить ароматический характер свойств бензола?

348. Как объяснить, что атомы водорода в молекуле бензола равноценны? Как правильно изображать его структурную формулу?

349. Как расположены в пространстве оси p -электронов в молекулах этилена, ацетилен, бензола?

350. Какие реакции свойственны бензолу и чем они отличаются от реакций характерных для предельных и непредельных углеводородов?

351. Напишите уравнения реакций получения из бензола циклогексана, хлорбензола, гексахлорбензола. Укажите условия протекания реакций.

352. Напишите уравнения реакций этана, этилена, ацетилен и бензола с бромом и объясните, в чем заключается сходство и различие между ними.

353. Почему бензол не обесцвечивает бромную воду и не окисляется раствором перманганата калия?

354. В чем сходство и различие реакций гидрогенизации этилена, ацетилен, бензола?

355. Укажите на сходство и различие в реакциях нитрова-

ния метана (температура и давление), бензола (нитрующая смесь), толуола (н. у.).

356. Какие реакции лежат в основе процесса ароматизации нефти? Ответ подтвердите примерами.

357. Каким образом можно осуществить следующие превращения: а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; б) $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$?

358. Теплоты сгорания *n*-гексана (ж), циклогексана (ж) и бензола (ж) соответственно равны 4163,13, 3919,91 и 3267,70 кДж/моль. Какие выводы можно сделать о химической активности веществ на основании этих данных? Ответ мотивируйте.

359. Соберите масштабную модель молекулы бензола. Объясните, отличается ли связь С—С в молекуле бензола от рассмотренных ранее углерод-углеродных связей в предельных и непредельных углеводородах. Чем именно? Ответ мотивируйте.

360. Соберите шаростержневую модель молекулы бензола. 1. Сколько σ -связей имеется в молекуле бензола? 2. Как следует понимать выражение «ароматическая связь»?

361. Сравните масштабные и шаростержневые модели молекул гексана, циклогексана и бензола. Сравните состав, строение и свойства этих молекул.

362. На картонном (или из другого материала) прямоугольнике размеров 10 × 15 см начертите углеродный скелет молекулы бензола и расположение в ней σ -связей. В точках, условно обозначающих ядра атомов углерода, сделайте отверстия и проденьте проволочки-восьмерки, имитирующие орбитали *p*-электронов. 1. Какой валентный угол между σ -связями в молекуле бензола? 2. Какое пространственное строение имеет молекула бензола? 3. Как располагается π -электронное облако в молекуле бензола? 4. Как влияет ароматическая связь на химические свойства вещества?

363. Массовая доля элементов углеводорода (плотность паров по водороду 39) составляет 92,31% углерода и 7,69% водорода. Найдите его молекулярную формулу.

364. Какая масса бензола потребуется для получения 738 г нитробензола, если его практический выход составляет 92% от теоретического?

365. Практический выход при тримеризации ацетиленов составляет 28% от теоретического. Какую массу ацетиленов следует взять для получения бензола: а) 1 кг; б) 1 моль?

366. Тепловой эффект горения бензола 3267,7 кДж/моль. Составьте термохимическое уравнение горения бензола.

1. Сколько теплоты выделится при сжигании бензола: а) 1 кг; б) 0,5 моль; в) 18 г? 2. Сколько потребуется бензола (по массе и объему), чтобы в результате его сгорания выделилось 816,925 кДж теплоты? ($\rho_{\text{бенз.}} = 0,879 \text{ г/см}^3$).

367. При сжигании 2,5 мг вещества выделилось 8,46 мг оксида углерода (IV) и 1,73 мг воды. Объем 1 л вещества имеет массу 3,5 г. Определите молекулярную и возможную структурную формулу вещества.

368. Реакция каталитического дегидрирования циклогексана лежит в основе ароматизации нефти. Рассчитайте объем (л) образовавшегося при этом водорода, если в реакцию вступило 42 г циклогексана.

369. Как распознать по химическим свойствам бензол, гексан и гексен? Составьте уравнения соответствующих реакций.

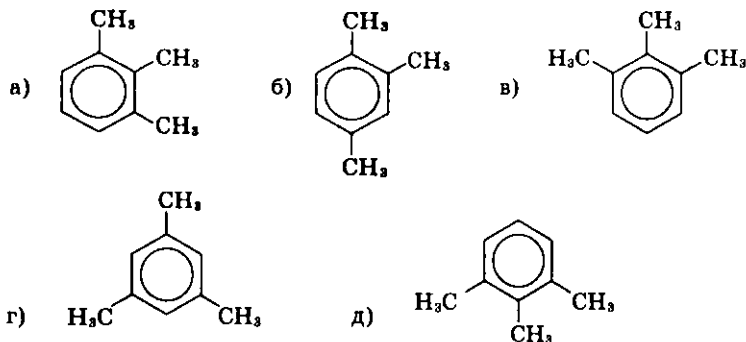
§ 10. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА

370. Какова общая формула ароматических углеводородов?

371. К какому предположению можно прийти, сравнивая общую формулу гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} с общей формулой гомологического ряда предельных углеводородов C_nH_{2n+2} ? Почему непредельный характер бензола не проявляется в реакциях, характерных для непредельных соединений?

372. Напишите структурные формулы возможных изомеров ароматических углеводородов, соответствующих составу C_8H_{10} . Назовите их по международной номенклатуре.

373. Какие из приведенных ниже формул идентичны?



Назовите соединения по международной номенклатуре.

374. Назовите следующие ароматические углеводороды:

- а) $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ б) $C_6H_5-C\equiv CH$ в) $C_6H_5-CH=CH_2$
г) $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$ д) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$ е) $C_6H_5-CH_2-CH_3$

В какие характерные реакции они могут вступать?

375. Какие свойства бензола и его гомологов связаны с ароматическим характером связи?

376. Как получить из метана бензол? Составьте уравнения реакций и укажите условия их протекания.

377. На примере соответствующих химических реакций покажите сходство и различие между ароматическими, непредельными и предельными углеводородами.

378. Какие изменения и при каких условиях происходят в строении молекулы при превращении бензола в циклогексан? Составьте уравнения реакций.

379. Начертите схему, показывающую взаимосвязь между предельными, непредельными и ароматическими углеводородами.

380. С помощью каких реакций можно отличить ароматические углеводороды от предельных и непредельных? Приведите примеры.

381. Как осуществить переход от предельных углеводородов к галогенопроизводным бензола? Напишите уравнения реакций.

382*. Какое соединение получится, если подействовать на толуол хлором (в молярном соотношении 1:1) на свету при нагревании?

383. Почему $AgNO_3$ не действует на галогенопроизводные углеводородов?

384. Одинаково ли происходит окисление бензола и его гомологов? Как доказать это экспериментально?

385. Охарактеризуйте свойства следующих соединений:

- а) $C_6H_5-CH=CH_2$; б) $C_6H_5-C\equiv CH$.

386. Какие из перечисленных ниже веществ легко взаимодействуют с водой: C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_7Cl , C_6H_6 ? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

387. Какой из циклопарафиновых углеводородов содержится в нефти и используется для получения бензола? Напишите схему реакции и назовите ее тип.

388. Как можно получить бензол из: а) ацетилена; б) гексана; в) циклогексана? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

389. Какое из веществ быстрее вступит в реакцию нитрования: бензол или толуол — и почему?

390. Определите, к каким гомологическим рядам относятся

следующие вещества: C_2H_6 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} . Напишите их структурные формулы и объясните характерные свойства.

391. Определите молекулярные формулы веществ, если образующиеся при их сжигании оксид углерода (IV) и вода находятся в молярном соотношении а) 7:4 и б) 16:10.

392. При нитровании 46,8 г бензола получено 66,42 г нитробензола. Определите практический выход нитробензола (%).

393. Какова масса бензола, который можно получить из 22,4 л ацетилена, если практический выход бензола составляет 40% от теоретического?

394. Какой объем бензола (пл. 0,9 г/см³) потребуется, чтобы получить 30,75 г нитробензола, если его выход при нитровании составляет 90% от теоретического?

395. Массовая доля элементов в молекулах двух веществ одинаковая: 92,31% С и 7,69% Н. Вывести их формулы, если плотность этих веществ по водороду соответственно 39 и 13.

396. Реакция каталитической дегидроциклизации предельных углеводородов лежит в основе ароматизации нефти. Рассчитайте массу толуола и объем водорода, полученных из 50 г гептана.

397. Назовите наиболее важные области применения бензола и его гомологов, а также продуктов их синтеза.

§ 11. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ

398. Оформите в виде схемы классификацию углеводородов. 1. Какие бывают углеродные цепи? 2. Какие виды химических связей имеются между атомами? 3. Какие углеводороды называются предельными, непредельными, ароматическими и циклопарафинами?

399. Выясните сущность углерод-углеродных связей и объясните электронное строение простой, двойной, тройной и ароматической связей. Укажите общие и специфические признаки, свойственные этим видам связи.

400. Сравните виды связей (одинарную, двойную, тройную и ароматическую): а) по форме электронных облаков; б) по характеру их перекрывания; в) по межатомным (межъядерным) расстояниям; г) по прочности связи; д) по валентным углам; е) по возможности вращения атомов вокруг связей. Результаты оформите в виде таблицы.

401. Составьте схемы образования σ - и, где это необходимо, π -связей для пропана, пропена и пропиена. Для этого: 1) со-

ставьте их структурные формулы и обозначьте у каждого атома углерода его валентное состояние; 2) составьте схемы образования σ - и π -связей.

402. Обозначьте валентное состояние каждого атома углерода в молекулах следующих веществ: а) C_4H_{10} ; б) C_4H_8 ; в) C_4H_6 ; г) C_7H_8 .

403. Какая существует зависимость между состоянием атома углерода и пространственным расположением его связей? Ответ подтвердите примерами.

404. Как изменяются длина и прочность связи $C-C$ в ряду $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ -гибридизация? Ответ подтвердите примерами.

405. К каким гомологическим рядам относятся следующие соединения: а) C_3H_8 ; б) C_4H_8 ; в) C_5H_8 ; г) C_6H_{12} ; д) C_7H_8 ? Напишите структурные формулы этих соединений и назовите их по международной номенклатуре.

406. Как называются следующие радикалы: $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$?

407. Изобразите графически, как могут соединяться между собой два, три, четыре, пять атомов углерода.

408. Какие гомологические ряды имеют одинаковые общие формулы и можно ли по ним определить вид изомерии?

409. Перечислите виды изомерии. Приведите примеры и (в возможных случаях) дайте краткую характеристику физических свойств (т. кип., т. пл.) изомеров.

410. Чем объяснить, что при одинаковом числе атомов углерода у ацетиленовых углеводородов изомеров меньше, чем у этиленовых углеводородов, а у последних больше, чем у предельных углеводородов? Ответ подтвердите примерами.

411. Заполните таблицу. Ответы иллюстрируйте примерами.

Углеводороды	Изомерия					
	структурная					пространственная
	изомерия цепи, или углеродного скелета	изомерия положения			изомерия между гомологическими рядами	геометрическая, или цис-транс-изомерия
		двойной связи	тройной связи	атомов заместителей (галогенов)		
Предельные Этиленовые Диеновые Ацетиленовые						

412. Как влияет на строение и свойства молекул этана, этилена, ацетилена и бензола изменение числа σ - и p -электронов, участвующих в образовании связей? Ответ обоснуйте.

413. Как зависят свойства предельных, этиленовых, ацетиленовых и ароматических углеводородов от химического и электронного строения молекул? Приведите примеры.

414. В чем различие строения и свойств предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов? Приведите примеры.

415. В чем сходство и различие строения и свойств ароматических углеводородов по сравнению с этиленовыми? Приведите примеры.

416. Какие из веществ будут взаимодействовать с хлороводородом: пропан, пропилен, метилацетилен или метилбензол? Напишите уравнения реакций.

417. Опишите химические свойства углеводородов, формулы которых приведены ниже:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
 г) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ д) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ е) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$

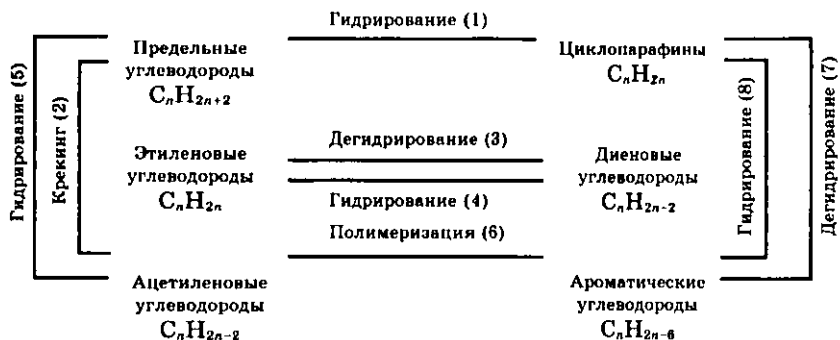
418. Какие соединения образуются при действии брома на этан, этилен, ацетилен, 1,3-бутадиен, бензол? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

419. Какие из следующих веществ подвергаются гидрогенизации: а) C_2H_6 ; б) C_3H_4 ; в) C_7H_8 ? Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

420. Какие вещества вступают в реакцию гидратации: а) C_2H_6 ; б) C_2H_4 ; в) C_2H_2 ; г) C_6H_6 ? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

421. Обозначьте сдвиг электронной плотности и частичные заряды у атомов следующих соединений: пропена, трихлорпропена и 1-бутена. Одинаково ли они будут взаимодействовать с хлороводородом? Составьте соответствующие уравнения реакций.

422. Закончите схему взаимопревращения углеводородов. Для этого замените линии на стрелки и составьте соответствующие уравнения реакций:



423. Какие из перечисленных соединений будут подвергаться полимеризации: а) C_3H_8 ; б) C_3H_6 ; в) C_2H_3Cl ; г) C_3H_4 ? Составьте схемы реакций.

424. Как можно осуществить следующие превращения?

а) $CH \equiv CH \rightarrow CH_3-CH_2Cl$; б) $CH_4 \rightarrow C_6H_6$;

в) $Ca \rightarrow CH_2=CHCl$; г) $CaC_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$

425. С помощью каких реакций можно обнаружить в органических веществах углерод, водород, галогены, двойную и тройную связи?

426. Различается ли цвет пламени при горении метана, этилена и ацетилена и почему?

§ 12. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

427. Напишите возможные структурные формулы, соответствующие веществу состава C_2H_6O . 1. Какая из этих структурных формул соответствует строению этилового спирта и почему? 2. Как доказать истинную формулу этилового спирта?

428. Напишите сокращенную структурную формулу этилового спирта C_2H_5OH . 1. Производным каких известных веществ является этиловый спирт? 2. Как влияет атом кислорода на активность атомов водорода в молекуле этилового спирта? 3. Как можно экспериментально показать взаимное влияние углеводородного радикала C_2H_5 и гидроксида OH в молекуле этилового спирта C_2H_5OH ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

429. Покажите графически сдвиг электронной плотности в молекуле этилового спирта и объясните причину неравноценности атомов водорода в молекуле этилового спирта.

430. Какое из веществ в каждой группе наиболее химически активно?

а) NOH , CH_3OH и C_2H_5OH ;

б) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$ и $CH_3-\overset{\overset{CF_3}{|}}{C}-CH_3$
 OH OH

431. Расположите приведенные ниже радикалы так, чтобы их последовательность отражала постепенное усиление способности радикалов отталкивать электроны: CH_3CH_2- ; CH_3- ; $CH_3CH_2CH_2-$; $(CH_3)_2CH-$; $(CH_3)_3C-$.

432. Соберите масштабную модель молекулы воды и объясните, в чем причина ее углового строения. Затем соберите модель радикала C_2H_5 —. Замените атом водорода в модели молекулы воды на модель радикала этила. Изменится ли пространственное строение молекулы этилового спирта?

433. Соберите модель молекулы этилового спирта и объясните: а) каковы особенности строения молекулы; б) что общего в строении молекулы спирта и воды; в каких свойствах это проявляется.

434. Приведите примеры, подтверждающие подвижность атомов водорода в гидроксильной группе молекулы спирта.

435. Приведите примеры, показывающие влияние функциональной гидроксильной группы —ОН на свойства радикала. Объясните, в чем сущность этого влияния.

436. Приведите примеры, иллюстрирующие влияние углеводородного радикала на свойства гидроксильной группы, и объясните, в чем сущность этого влияния.

437. Объясните, как влияет увеличение углеводородного радикала на физические свойства спирта.

438. Объясните механизм образования водородной связи и ее отличие от ковалентной.

439. Какому из веществ (и почему) свойственна водородная связь: CH_3CH_2OH или CH_3OCH_3 ?

440*. У какого вещества водородная связь прочнее — у метанола или у воды?

441. Почему растворимость в воде одноатомных спиртов уменьшается по мере увеличения длины углеводородного радикала?

442. Почему температура кипения этилового спирта C_2H_5OH значительно выше, чем диметилового эфира CH_3OCH_3 ?

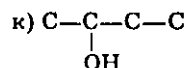
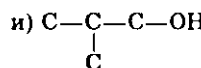
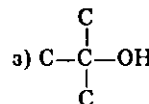
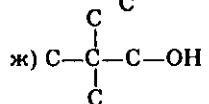
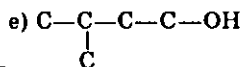
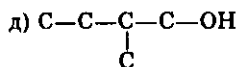
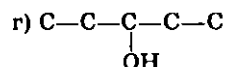
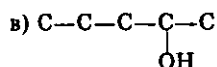
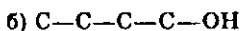
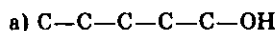
443. Как влияют размер и строение углеводородного радикала на физические свойства спиртов? Поясните на примере этилового спирта C_2H_5OH и гексилового спирта $C_6H_{13}OH$.

444. Какова общая формула предельных одноатомных спиртов?

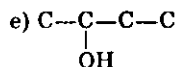
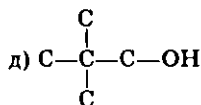
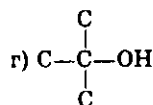
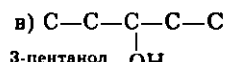
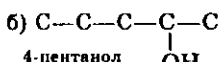
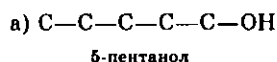
445. Чем определяется атомность спиртов?

446. Напишите электронные формулы следующих спиртов: а) метилового; б) этилового; в) пропилового; г) бутилового; д) амилового.

447. Определите среди приведенных ниже соединений, представленных в виде углеродных скелетов, гомологи и изомеры и назовите их по международной номенклатуре:



448. Правильно ли названы (если нет — исправьте) соединения, углеродные скелеты которых приведены ниже?



1.1-диметил-1-этанол

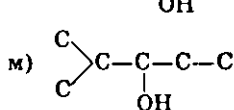
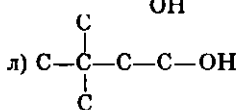
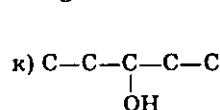
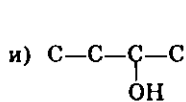
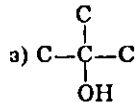
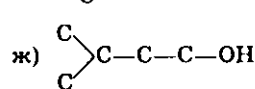
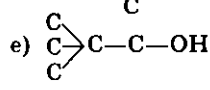
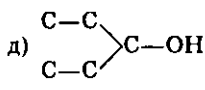
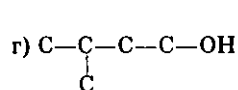
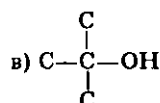
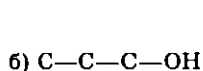
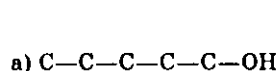
2,2-диметил-1-пропанол

3-бутанол

449. Напишите структурные формулы: а) 2-метил-1-пропанола; б) 2-метил-1-бутанола; в) 2,2-диметил-1-пропанола; г) 1-пентанола; д) 2-пентанола; е) 3-пентанола; ж) 3-метил-1-бутанола; з) 2-метил-2-пропанола.

450. Напишите возможные изомеры для амилового спирта $C_5H_{11}OH$ и назовите их по международной номенклатуре.

451. Имеются ли изомеры и гомологи среди соединений, углеродные скелеты которых приведены ниже?

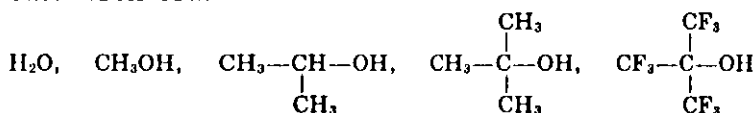


452. Напишите уравнения реакций получения: а) 3-метил-2-бутанола из 3-метил-1-бутена; б) 3,3-диметил-2-бутанола из

3,3-диметил-1-бутена; в) 2-метил-2-пропанола из 2-метилпропена; г) 2-пентанола из 1-пентена путем их гидратации.

453. Напишите уравнения реакций получения спиртов: метанола, этанола, 1-пропанола, 1-бутанола, 1-пентанола из предельных углеводородов через хлорпроизводные.

454. У какого соединения наиболее сильно выражены кислотные свойства:



Ответ мотивируйте.

455. Какое строение имеют этиленовые углеводороды, образующиеся при дегидратации: а) пропилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; б) бутилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; в) амилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$? Напишите соответствующие уравнения реакций.

456. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) Метан $\rightarrow$ Хлорметан $\rightleftharpoons$ Метиловый спирт $\rightleftharpoons$ Метилат натрия;

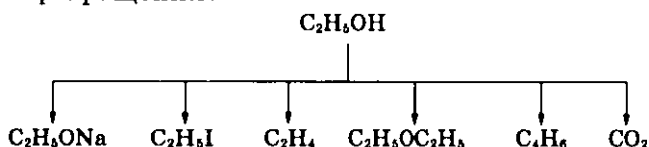
б) Этан $\rightarrow$ Хлорэтан $\rightarrow$ Этиловый спирт $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{Этилен} \\ \rightarrow \text{Диэтиловый эфир} \\ \rightarrow \text{1,3-Бутадиен} \end{array} \right.$

457. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) Метан $\rightarrow$ Ацетилен $\rightarrow$ Этилен $\rightarrow$ Этанол $\rightarrow$ 1,3-Бутадиен $\rightarrow$ Бутан $\rightarrow$ 1-Бутен $\rightarrow$ 2-Бутанол

б) 1-Хлорпропан $\rightarrow$ 1-Пропанол $\rightleftharpoons$ Пропилат натрия

458. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?

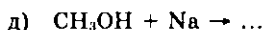
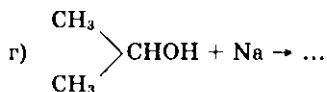
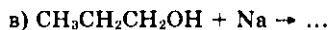


459. Почему взаимодействие одноатомных спиртов с металлическим натрием ослабевает по мере увеличения углеводородного радикала?

460. Допишите уравнения приведенных ниже реакций:

а) $\text{H}_2\text{O} + \text{Na} \rightarrow \dots$

б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} \rightarrow \dots$



Какая из реакций будет протекать быстрее?

461. Какова массовая доля (в %) этилового спирта в растворе, полученном растворением 1 моль этилового спирта в 184 г воды?

462. Определите молекулярные и возможные структурные формулы веществ, если при их сжигании образуются оксид углерода (IV) и вода в молярном соотношении 6:8 и 2:3. Напишите возможные изомеры и назовите их по международной номенклатуре.

463. Из 32 г этилена получено 44 г спирта. Вычислите практический выход продукта.

464. Какой объем (в см^3) метилового спирта (пл. $0,8 \text{ г/см}^3$) можно получить из 1 м^3 природного газа с объемной долей метана 94%, если практический выход метилового спирта составляет 85% от теоретического?

465. Какую массу этилового спирта можно получить из 1 м^3 коксового газа с массовой долей этилена 5%, если практический выход этилового спирта составляет 80% от теоретического?

466. При сжигании 4 г метилового спирта выделилось 90,83 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

§ 13. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

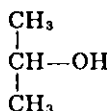
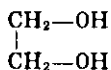
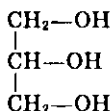
467. Определите по составу $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, производным какого известного вещества является глицерин.

468. Объясните взаимное влияние атомов в молекуле глицерина.

469. Объясните на примерах взаимное влияние гидроксильных групп в молекуле глицерина.

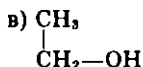
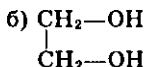
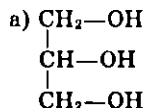
470. Какое влияние на свойства спирта оказывает присутствие нескольких гидроксильных групп? Как это можно установить? Приведите пример.

471. Какое из веществ, формулы которых приведены ниже, является химически более активным?



Дайте объяснения на основе теории химического строения.

472. Какое из веществ, формулы которых приведены ниже, будет энергичнее реагировать с металлическим натрием?



473. С помощью каких реакций можно осуществить превращения?



474. Напишите уравнения реакций нитрования 1) бензола, 2) толуола и 3) глицерина. Укажите условия протекания реакций и область применения полученных веществ.

475. При помощи какой реакции можно отличить друг от друга этиловый спирт и глицерин?

476. Соединение, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, при взаимодействии с натрием выделяет газ и образует соединение состава $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}_3$, которое при реакции с водой снова превращается в соединение $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Напишите структурные формулы этих соединений и соответствующие уравнения реакций.

477. Соединение состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ при взаимодействии с гидроксидом меди (II) образует соединение состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cu}$ яркосиней окраски. Напишите структурные формулы этих веществ, уравнение реакции и скажите, где она применяется.

478. Водный раствор этиленгликоля с массовой долей 50% применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Какой объем этилена необходимо взять для получения 5 л (пл. 1,11 г/см³) этиленгликоля?

479. Почему спирты с малой молекулярной массой горят прозрачным пламенем?

480. Назовите наиболее важные области применения многоатомных спиртов и продуктов их синтеза.

§ 14. ФЕНОЛЫ

481. Определите по составу $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, производным какого известного вещества является фенол.

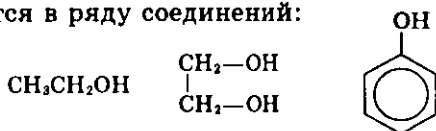
482. Рассмотрите взаимное влияние радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ и гидроксильной группы —OH в молекуле фенола. Выскажите предположение о свойствах фенола исходя из строения его молекулы.

483. Пропиловый спирт взаимодействует с металлическим натрием и не взаимодействует с гидроксидом натрия; глицерин взаимодействует с металлическим натрием и с гидроксидом меди (II); фенол взаимодействует с металлическим натрием и с гидроксидом натрия. 1. Об усилении каких свойств идет речь в данном случае? 2. Какие свойства проявляются у фенола? 3. К какому классу веществ можно отнести фенол? 4. Какое второе название имеет фенол? 5. Чем объяснить усиление кислотных свойств в ряду: одноатомный спирт — многоатомный спирт — фенол?

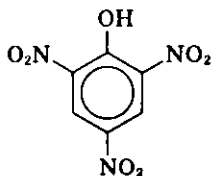
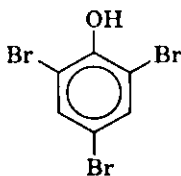
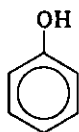
484. Чем отличается действие радикала фенила от действия углеводородных радикалов на свойства гидроксила? Ответ подтвердите примерами.

485. Соберите модель молекулы фенола. Сравните ее с моделями молекул этилового спирта и бензола. Каковы особенности строения фенола?

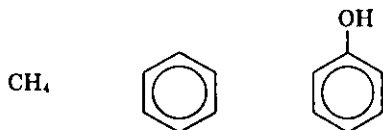
486. Как изменяется подвижность атома водорода в гидроксильной группе и на проявлении каких свойств это сказывается в ряду соединений:



487. У какого из соединений, формулы которых приведены ниже, кислотные свойства выражены сильнее и почему?



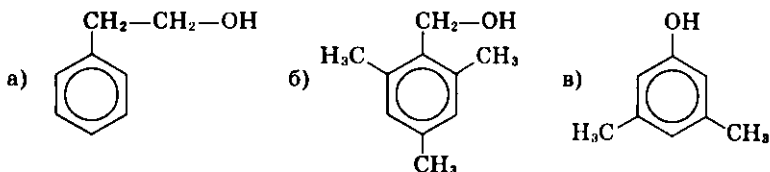
488. Какое из приведенных ниже соединений легче вступает в реакцию замещения и почему?



Напишите уравнения реакций этих соединений с бромом.

489. Почему у фенола кислотные свойства проявляются сильнее, чем у спиртов? Ответ подтвердите примерами.

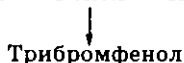
490. Какое из следующих соединений относится к фенолам?



491. Как изменяется в гидроксильной группе подвижность атомов водорода в ряду: пропиловый спирт — глицерин — фенол? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

492. Как осуществить превращения

Бензол → Хлорбензол → Фенол → Пикриновая кислота?



493. Напишите уравнения реакций брома с а) метаном, б) этиленом, в) ацетиленом, г) 1,3-бутадиеном, д) бензолом, е) фенолом и сравните условия их протекания.

494. С помощью каких реакций можно отличить: а) многоатомные спирты от одноатомных; б) одноатомные спирты от изомерных им простых эфиров; в) фенолы от ароматических спиртов?

495. При помощи каких реакций можно отличить друг от друга этиловый спирт, глицерин и фенол?

496. Как распознать с помощью одного реактива три вещества: бензол, стирол и раствор фенола?

497. При нитровании 0,1 моль фенола было получено 21,755 г тринитрофенола. Определите его практический выход (%).

498. Фенол промышленных сточных вод — одно из наиболее вредных веществ и подлежит обязательной очистке, так как очень усиленно поглощает кислород из водоемов с образованием оксида углерода (IV) и воды. Рассчитайте объем кислорода, который поглотят 9,4 г фенола.

499. Назовите наиболее важные области применения фенола и его производных.

§ 15. АЛЬДЕГИДЫ

500. Какова общая формула альдегидов? Составьте структурную формулу уксусного альдегида C_2H_4O . 1. Какая группа атомов является характерной для альдегидов? 2. Как распределена электронная плотность в карбонильной группе $C=O$?

3. В чем сходство и различие строения карбонильной группы $C=O$ и связи $C \equiv C$?

501. Исходя из электронного строения молекулы формальдегида $H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, ответьте на следующие вопросы. 1. Что общего в строении молекул формальдегида и этилена? 2. Почему атомы кислорода и углерода в карбонильной группе $C=O$ приобретают частичный заряд? 3. Как и почему атом кислорода влияет на подвижность атома водорода в альдегидной группе? Обозначьте сдвиг электронной плотности и частичные заряды на атомах.

502. Возможно ли образование водородных связей между молекулами альдегидов? Если нет, то почему?

503. Возможно ли образование водородных связей между молекулами альдегидов и водой? Если нет, то почему?

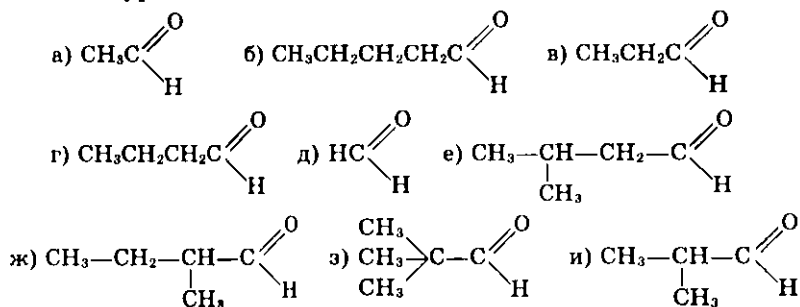
504. Обозначьте валентное состояние каждого атома углерода в молекулах следующих веществ: C_2H_5OH , C_6H_5OH , CH_3CHO .

505. Составьте схемы σ - и π -связей для а) метилового спирта; б) уксусного альдегида.

506. Изготовьте шаростержневую и масштабную модель молекулы формальдегида. Сравните их с моделями молекулы этилена. Каковы особенности строения формальдегида?

507. Изготовьте масштабную и шаростержневую модели молекулы ацетальдегида.

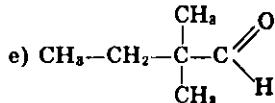
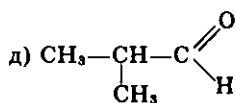
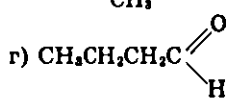
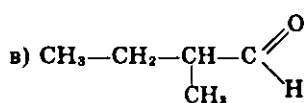
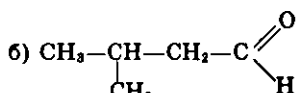
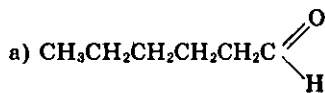
508. Укажите число гомологов и изомеров среди перечисленных ниже соединений и назовите их по международной номенклатуре:



509. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) метаналь; б) этаналь; в) пропаналь; г) бутаналь; д) 3-метилбутаналь; е) 2-метилбутаналь; ж) 2,2-диметилпропаналь; з) 2-метилпентаналь; и) 3-метилпентаналь.

510. Напишите структурные формулы возможных изомеров состава: а) C_4H_8O ; б) $C_5H_{10}O$. Назовите их по международной номенклатуре.

511. Определите, какие из соединений являются изомерами и какие — гомологами:



Дайте им названия по международной номенклатуре.

512. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов, соответствующих составу C_4H_8O , и дайте им названия по международной номенклатуре.

513. Какие предположения можно сделать о химических превращениях ацетальдегида с участием: а) карбонильной группы; б) атома водорода альдегидной группы; в) углеводородного радикала? Ответ подтвердите примерами.

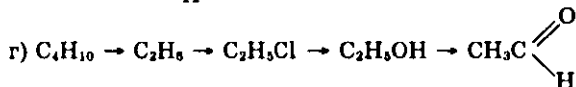
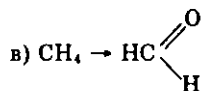
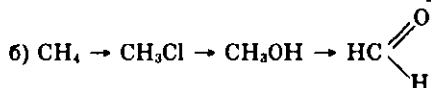
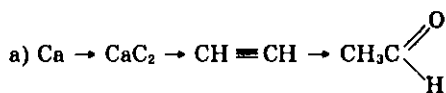
514. Влияет ли характер связи $C=O$ на связь $C-H$ в альдегидной группе и как это отражается на свойствах веществ? Напишите уравнения реакций и определите, к какому типу они относятся. Чем интересны с точки зрения окисления — восстановления реакция «серебряного зеркала» и реакция, где в роли окислителя выступает гидроксид меди (II)?

515. На основе электронной теории объясните влияние углеводородных радикалов на свойства карбонильной группы. Приведите пример.

516. На примере пропионового и масляного альдегидов объясните уменьшение подвижности атомов водорода в углеводородном радикале по мере удаления от карбонильной группы.

517. Какой из альдегидов — муравьиный или уксусный — активнее вступает в реакции гидрогенизации и окисления? Напишите соответствующие уравнения реакций.

518. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



519. Напишите уравнения реакций гидрогенизации следующих соединений: а) пропаналя; б) пропена; в) пропина; г) метилбензола. Сравните условия протекания этих реакций.

520. Назовите спирты, образующиеся при гидрогенизации: а) бутаналя; б) 2-метилбутаналя; в) 3-метилпентаналя; г) 3-метилбутаналя.

521*. Чем отличаются реакции полимеризации и поликонденсации? Подтвердите ответ примерами.

522. Напишите уравнения реакций окисления оксидом серебра (I) следующих альдегидов: а) бутаналя; б) 2-метилпропаналя; в) 2,2-диметилпропаналя.

523. Напишите уравнения реакций окисления гидроксидом меди (II) следующих альдегидов: а) пропаналя; б) 2-метилбутаналя; в) 3-метилбутаналя.

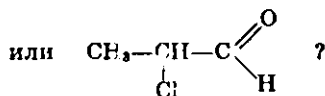
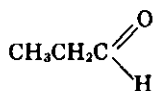
524. С помощью каких реакций можно получить этаналь из этилового спирта?

525. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (назовите его), если известно, что оно взаимодействует с гидроксидом меди (II) и при окислении образует 2-метилпропановую кислоту.

526. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (назовите его), если известно, что при реакции «серебряного зеркала» оно дает пропионовую кислоту.

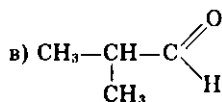
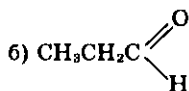
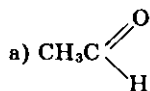
527. Напишите схемы получения этанала из: а) углерода; б) 1-хлорэтана; в) этилена; г) ацетилен.

528. Какое из веществ химически активнее:

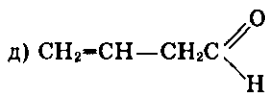
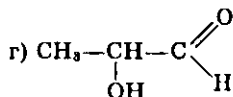
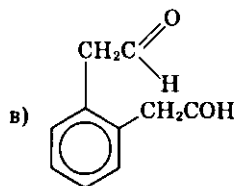
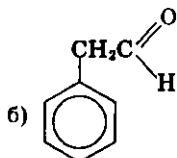
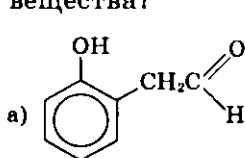


Напишите уравнения реакций, в которые могут вступать эти соединения.

529. Какое вещество химически активнее?



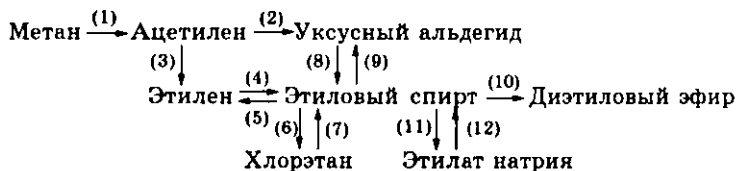
530. Какие характерные свойства будут проявлять следующие вещества?



531. Определите возможное строение соединения $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, если известно, что оно присоединяет водород в присутствии катализатора, а при нагревании со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) образует красный осадок. Напишите уравнения реакций.

532. Определите строение вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если оно дает реакцию «серебряного зеркала» и образует при этом кислоту нормального строения. Напишите уравнение реакции.

533. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



534. Какого состава и структуры соединение образуется, если 1 моль уксусного альдегида будет взаимодействовать с 2 моль гидроксида меди (II)?

535. Определите молекулярные и возможные структурные формулы веществ, если известно, что при их сжигании образуются оксид углерода (IV) и вода в мольном отношении 6:6 и 8:8. Напишите два способа получения этих веществ.

536. Сколько молей формальдегида содержится в 5 л раствора с массовой долей формальдегида 20% (пл. 1,060 г/см³) ?

537. Какой объем ацетилена потребуется для получения 176 г уксусного альдегида?

538. Какую массу уксусного альдегида можно получить при окислении 50 см³ этилового спирта (пл. 0,8 г/см³), если выход его составляет 85% от теоретического?

539. При сжигании 11 г ацетальдегида выделилось теплоты 298,11 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

540. При сжигании 3 г вещества образовалось 4,4 г оксида углерода (IV) и 1,8 г воды. 1 л этого вещества имеет массу 1,34 г. Определите молекулярную и возможную структурную формулы вещества.

541. Как с помощью одного реактива распознать каждое вещество: глицерин, этанол, уксусный альдегид? Составьте, где это возможно, соответствующие уравнения реакций.

542. Назовите наиболее важные области применения альдегидов и их производных.

§ 16. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

543. Какова общая формула одноосновных карбоновых кислот?

544. Напишите структурную формулу муравьиной кислоты, если ее молекулярная формула CH_2O_2 .

545. Напишите структурную формулу уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Определите функциональную группу для карбоновых кислот и укажите ее составные части.

546. Обозначьте валентное состояние каждого атома углерода в молекулах следующих соединений: C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

547. Как изменяется подвижность атомов водорода в гидроксильной группе одноатомных и многоатомных спиртов, фенола, карбоновых кислот? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

548. Исходя из электронного строения молекулы уксусной

кислоты $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ ответьте на следующие вопросы. 1. Как

распределена электронная плотность в карбонильной группе? 2. Как распределена электронная плотность в гидроксильной группе? 3. Не изменится ли электронная плотность, если груп-

пы будут находиться рядом? 4. Какова причина большой подвижности атома водорода гидроксильной группы уксусной кислоты? Отличается ли она по свойствам от группы такого же состава в спирте? 5. Почему понижается реакционная способность карбонильной группы? Поляризована ли двойная связь? Почему? Отличается ли она по свойствам от группы такого же состава в альдегидах?

549. Возможно ли образование водородных связей между молекулами карбоновых кислот и почему?

550. Возможно ли межмолекулярное взаимодействие карбоновых кислот с водой? Объясните почему.

551. Как влияет водородная связь в молекулах карбоновых кислот на их физические свойства?

552. Почему карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления?

553. Составьте схемы образования водородных связей для димеров уксусной, пропионовой и масляной кислот. Как водородные связи влияют на физические свойства кислот?

554. Объясните, почему при одинаковом числе атомов углерода карбоновые кислоты имеют более высокую температуру кипения по сравнению с одноатомными предельными спиртами. Приведите примеры.

555. Как влияет увеличение радикала на подвижность атома водорода карбоксильной группы? Приведите примеры.

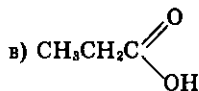
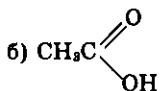
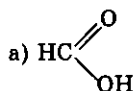
556. На примере пропионовой и масляной кислот покажите, как изменяется подвижность атома водорода в радикале по мере удаления карбоксильной группы от атомов углерода радикала.

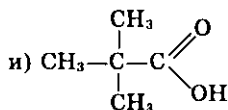
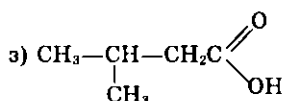
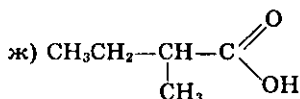
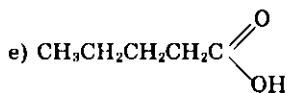
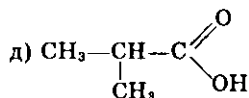
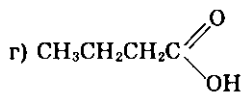
557. Сравните уксусную кислоту и этиловый спирт. Какое из этих соединений проявляет более сильные кислотные свойства и почему?

558. Сравните уксусную кислоту и уксусный альдегид. У какого вещества реакции присоединения протекают слабее и почему?

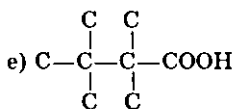
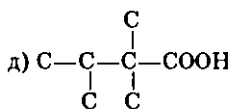
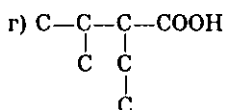
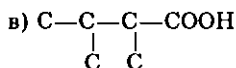
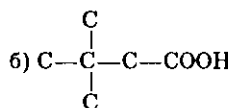
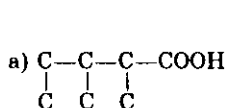
559. Изготовьте модель молекулы уксусной кислоты. Сравните ее с моделями молекул этилового спирта, ацетальдегида и сделайте вывод о характерных особенностях строения уксусной кислоты.

560. Укажите гомологи и изомеры среди следующих соединений и назовите их по международной номенклатуре:





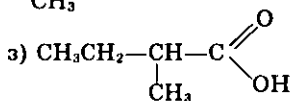
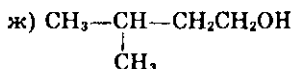
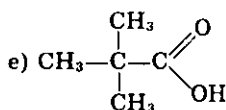
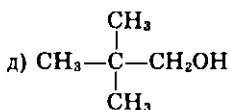
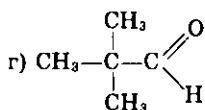
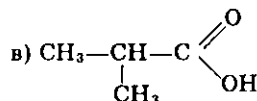
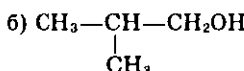
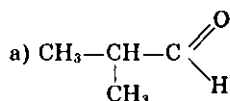
561. Назовите по международной номенклатуре кислоты, которые представлены в виде углеродных скелетов:

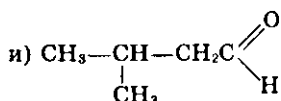


562. Напишите структурные формулы: а) 2-метилпропановой кислоты; б) 2,2-диметилпропановой кислоты; в) 2-метилбутановой кислоты; г) 3-метилбутановой кислоты.

563. Напишите структурные формулы возможных изомерных карбоновых кислот для соединения $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ и назовите их по международной номенклатуре.

564. Какие из перечисленных соединений являются гомологами и какие — изомерами?



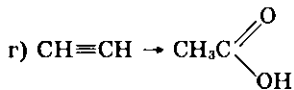
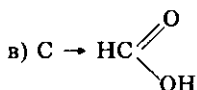
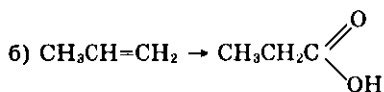
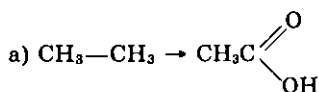


К каким классам они относятся? Дайте им названия по международной номенклатуре.

565. Определите структурную формулу вещества $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, если в его водном растворе окраска метилового оранжевого переходит в красную, с избытком хлора это вещество образует соединение $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$, а при нагревании его натриевой соли с гидроксидом натрия образуется этан.

566. Напишите уравнения реакций получения кислот при окислении: а) 1-бутанола; б) 2-метилбутанала; в) пропанола; г) 2-метилпропанола.

567. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

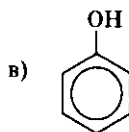
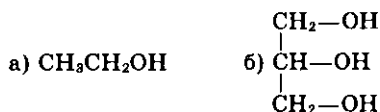


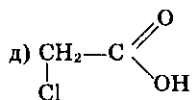
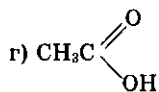
568. Напишите уравнения реакций получения уксусной кислоты: а) окислением спирта; б) окислением альдегида; в) из этилена; г) из 1-хлорэтана.

569. Составьте схему, показывающую генетическую связь между карбоновыми кислотами и предельными, этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами, галогенопроизводными углеводородами, альдегидами, спиртами, сложными эфирами. Иллюстрируйте переходы между ними уравнениями реакций.

570. Почему гидроксильная группа в карбоновых кислотах имеет более сильные кислотные свойства, чем в одноатомных спиртах? Объясните на конкретных примерах.

571. В каком веществе наиболее сильно выражены кислотные свойства?





Расположите их по степени увеличения кислотности.

572. На основе строения молекулы сделайте предположение о химических свойствах уксусной кислоты, обусловленных: а) водородом карбоксильной группы; б) карбонильной группой и в) углеводородным радикалом.

573. Напишите уравнения реакций, протекающих с участием атома водорода функциональной группы карбоновых кислот. В чем их сходство с неорганическими кислотами?

574. Напишите уравнения реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах между: а) серной кислотой и ацетатом магния; б) уксусной кислотой и карбонатом натрия; в) ацетатом бария и сульфатом натрия; г) гидроксидом натрия и ацетатом аммония; д) ацетатом серебра и иодидом натрия; е) уксусной кислотой и гидроксидом натрия. Объясните сущность этих реакций.

575. Как отражается на реакционной способности карбоновой кислоты введение атомов галогенов в углеводородный радикал? Приведите примеры.

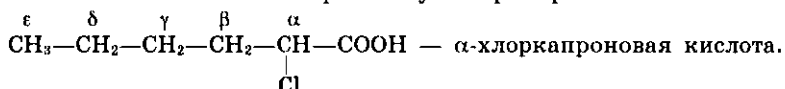
576. Почему под влиянием атомов галогенов степень диссоциации галогеноуксусных кислот сильно повышается по сравнению с уксусной кислотой? Ответ мотивируйте.

577. Какая кислота более сильная: α-, β- или γ-хлормасляная и почему¹?

578. Напишите уравнения реакций, протекающих по месту связи С—Н углеводородного радикала. 1. Каковы особенности протекания этих реакций (напишите уравнения реакций хлорирования уксусной и пропионовой кислот)? 2. Почему замещение атомов водорода на хлор в радикале происходит у α-атома углерода? 3. Почему атомы водорода у β- и других атомов углерода оказываются менее подвижными?

579. Какая из кислот будет легче вступать в реакцию с металлом: а) уксусная или хлоруксусная; б) уксусная или фторуксусная и почему?

¹В названии карбоновых кислот атомы углерода в молекуле обозначаются буквами греческого алфавита, чтобы указать положение атомов галогенов по отношению к карбоксилу. Например:



580. Какая из кислот является наиболее сильной: а) фторуксусная, хлоруксусная или бромуксусная; б) хлоруксусная, дихлоруксусная или трихлоруксусная? Объясните почему.

581*. Какая из кислот является наиболее сильной: а) пропионовая, α -хлорпропионовая или β -хлорпропионовая; б) пропионовая, α -фторпропионовая или α -бромпропионовая; в) пропионовая, β -хлорпропионовая или β -иодпропионовая? Объясните почему.

582. Сравните реакционную способность: а) хлоруксусной и фторуксусной кислот; б) хлоруксусной и трихлоруксусной кислот; в) хлоруксусной и γ -хлормасляной кислот. Дайте объяснение.

583. Как протекают реакции с участием карбонильной группы $C=O$? Напишите уравнения реакций гидрогенизации уксусного альдегида и уксусной кислоты. Для какого из этих веществ реакции присоединения более затруднены и почему?

584. Напишите схемы образования ангидридов кислот при отщеплении воды от: а) пропионовой кислоты; б) масляной кислоты. Назовите их по международной номенклатуре.

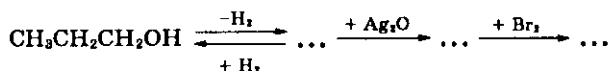
585. Сравните свойства карбоновых кислот и неорганических кислот. Выявите, в чем их сходство и различие. Ответ подтвердите примерами.

586. Напишите уравнения реакций: а) характерных только для карбоновых кислот; б) свойственных как карбоновым, так и неорганическим кислотам.

587. Напишите уравнения реакций между: а) пропионовой кислотой и бромом; б) пропионовой кислотой и метиловым спиртом; в) акриловой кислотой $CH_2=CHCOOH$ и водородом; г) этиловым спиртом и муравьиной кислотой. Назовите полученные вещества.

588. Расположите в порядке уменьшения подвижности гидроксильной группы соединения: а) C_6H_5OH ; б) C_2H_5OH ; в) CH_3COOH ; г) H_2O . Напишите уравнения реакций этих веществ с металлическим натрием и назовите полученные продукты.

589. Напишите полностью уравнения последовательных реакций:



Назовите промежуточные и конечные продукты.

590. Напишите уравнения реакций олеиновой кислоты со следующими веществами: а) водородом; б) бромом; в) бромоводородом; г) водой. Назовите полученные вещества.

591. Как экспериментально доказывается взаимовлияние карбонильной и гидроксильной групп в молекуле кислот?

592. Определите молекулярные и возможные структурные формулы карбоновых кислот, если при сжигании их образуются оксид углерода (IV) и вода в молярном соотношении 4:4 и 6:6.

593. При сжигании 6 г уксусной кислоты выделилось 87,379 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

594. Из 1 м³ древесины получают жидкий дистиллят, при переработке которого получают 30 кг уксусной кислоты с практическим выходом 10%. Какой объем древесины и масса дистиллята необходимы для приготовления 200 кг раствора технической уксусной кислоты с массовой долей ее 75%?

595. В промышленности карбоновые кислоты получают также прямым окислением углеводородов нефти. Какой объем *n*-бутана расходуется для получения 5 л раствора технической уксусной кислоты (пл. 0,74 г/см³) с массовой долей ее 80%?

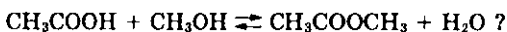
596. Назовите наиболее важные области применения основных карбоновых кислот и их производных.

§ 17. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

597. Какова общая формула сложных эфиров?

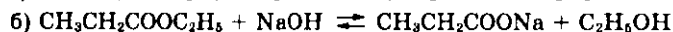
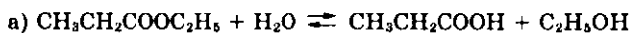
598. Определите, какие соединения имеют одинаковый состав: а) пропанол; б) пропаналь; в) пропановая кислота; г) уксуснометиловый эфир. Укажите различия в их свойствах.

599. Какие условия влияют на сдвиг равновесия:



Как добиться наиболее полного выхода уксуснометилового эфира?

600. Какие условия влияют на гидролиз?



Ответ мотивируйте.

614. Объясните, почему синтетические моющие вещества не теряют моющей способности в жесткой воде.

615. При помощи каких характерных реакций можно определить: а) глицерин, пропиловый спирт, пропановую кислоту; б) фенол, уксусноэтиловый эфир, пропанол; в) этаналь, метиловый спирт, метановую кислоту; г) глицерин, фенол, метаналь?

616. Какая масса кислоты и спирта необходима для получения 29,6 г уксуснометилового эфира, если выход его составляет 80% от теоретического?

617. При сжигании 9,25 г диэтилового эфира выделилось 341,3625 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

618. Какую массу жира необходимо взять для получения 60 г глицерина, если условно принять, что жир представляет собой чистый тристеарат и что омылению подверглось лишь 85% жира?

619. Какова масса стеариновой кислоты, которую можно извлечь из хозяйственного мыла, содержащего 161 г стеарата калия, если на него подействовать раствором серной кислоты?

620. Сколько энергии (в кДж) выделится при полном расщеплении 40 г жира?

621. Назовите важные области применения сложных эфиров.

§ 18. УГЛЕВОДЫ

622. Состав глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Как экспериментально определить строение молекулы?

623. Состав глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Составьте структурную формулу глюкозы, если известно, что углеродная цепь атомов прямая, альдегидная группа находится в конце цепи (почему?), а гидроксильные группы находятся у разных атомов углерода (почему?). 1. К каким классам веществ можно отнести глюкозу? 2. Какими свойствами она обладает?

624. Какие формы глюкозы имеются в растворе? Каковы их основные признаки?

625. Почему циклическую форму глюкозы изображают в виде перспективной формулы? Что эта формула показывает и каковы особенности ее построения? Приведите пример.

626. Напишите схему превращения альдегидной формы глюкозы в α - и β -циклические формы с помощью перспективных формул.

627. Чем отличаются α - и β -формы глюкозы?

628. Соберите модель молекулы альдегидной формы глюкозы. Объясните образование из нее α - и β -циклических форм глюкозы.

629. Изготовьте модели альдегидной формы глюкозы и ее α - и β -форм. Каковы характерные особенности строения каждой из них?

630. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы; б) пяти гидроксильных групп.

631. Имеет ли практическое значение реакция этерификации глюкозы?

632.* Почему некоторые химические свойства глюкозы нельзя объяснить, если считать, что она имеет только альдегидную форму?

633. Как опытным путем доказать наличие в молекуле глюкозы двух функциональных групп — альдегидной и спиртовой?

634. На основании строения молекулы глюкозы выскажите предположение о ее химических свойствах, обусловленных наличием альдегидной группы и гидроксильных групп.

635. Какие характерные химические свойства проявляет глюкоза и почему?

636. Составьте уравнения реакций с участием гидроксильных групп глюкозы.

637. Напишите уравнения реакций с участием альдегидной группы глюкозы.

638. Где применяются практически характерные свойства глюкозы? Приведите уравнения реакций.

639. Напишите уравнение реакции полного окисления глюкозы. Где она протекает и какое имеет практическое значение?

640. Напишите уравнение реакции получения глюконата кальция. Где он находит применение?

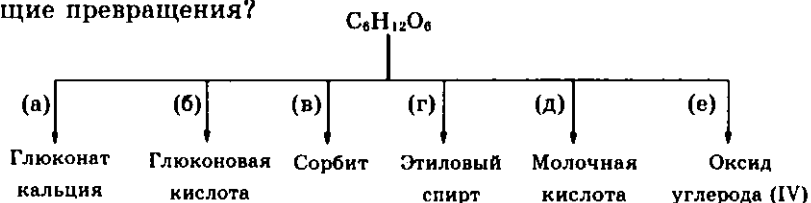
641. Напишите уравнение реакции получения глюконата меди. Для какой цели используется эта реакция?

642. Какие известны качественные реакции на глюкозу? Напишите уравнения реакций.

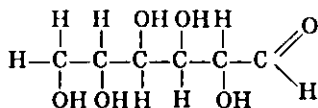
643. При каких условиях из глюкозы получается молочная кислота?

644. При действии на глюкозу водорода (в момент выделения) в присутствии катализатора образуется шестиатомный спирт сорбит. Напишите его структурную формулу.

645. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?

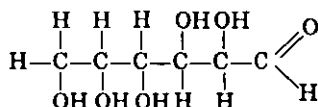


646.* Альдегидная форма моносахарида галактозы имеет вид



Напишите перспективные формулы ее циклических α - и β -форм.

647.* Альдегидная форма изомера глюкозы — маннозы — имеет вид



Напишите перспективные формы ее циклических α - и β -форм.

648. Почему глюкоза обладает восстановительными свойствами, а сахараза нет? Покажите это на примерах.

649. Чем отличаются друг от друга спиртовое, молочнокислое и маслянокислое брожение? Напишите уравнения реакций.

650. Почему глюкоза при нагревании не переходит в газообразное состояние, а разлагается?

651. Напишите формулы альдегидной и циклической α - и β -форм рибозы.

652. Сопоставьте альдегидную и циклическую формы рибозы и дезоксирибозы. Сделайте вывод об их строении.

653. Рибоза при восстановлении дает спирт рибит, а при окислении — рибоновую кислоту. Составьте соответствующие уравнения реакций.

654. В состав каких веществ входят: а) рибоза, б) дезоксирибоза?

655. При осторожном действии разбавленной азотной кислоты на глюкозу образуется кислота. Напишите ее структур-

ную формулу и назовите ее, учитывая, что окисляется не только альдегидная группа, но и гидроксильная группа, находящаяся возле шестого атома углерода.

656. Укажите, какими остатками: глюкозы, фруктозы или связанными остатками молекул глюкозы и фруктозы — образованы молекулы сахарозы, крахмала и целлюлозы. Напишите схемы строения молекул.

657. Подвергаются ли гидролизу: а) глюкоза; б) фруктоза; в) дисахариды; г) полисахариды? Составьте схемы реакций и укажите сходство и различие между этими соединениями.

658. Напишите уравнения реакций получения: а) моно-, ди- и тринитроцеллюлозы; б) моно-, ди- и триацетилцеллюлозы.

659. Как из крахмала получить глюконат кальция? Напишите уравнения реакций.

660.* Как из целлюлозы получить глюконат меди? Составьте уравнения реакций.

661. С помощью каких реакций можно осуществить превращения: а) крахмал → этанол; б) крахмал → уксусноэтиловый эфир; в) крахмал → уксусный альдегид?

662. С помощью каких характерных реакций можно различить глюкозу, сахарозу, крахмал? Напишите для тех случаев, когда это возможно, уравнения реакций.

663. С помощью каких характерных реакций можно отличить глюкозу от сахарозы? Напишите уравнения реакций.

664. Как с помощью одного реактива распознать каждое вещество: глицерин, глюкозу, этанол?

665. О наличии какой функциональной группы в молекуле глюкозы свидетельствуют ее окислительные свойства?

666. Глюкоза реагирует с уксусной кислотой в молярном отношении 1:5. О наличии каких (и скольких) функциональных групп свидетельствует эта реакция? К какому классу веществ следует отнести полученный продукт?

667. Что представляет собой процесс фотосинтеза? Напишите суммарное уравнение реакции.

668. В процессе диссимиляции произошло расщепление 10 молей глюкозы, из которых только 5 молей расщепилось до воды и оксида углерода (IV). Рассчитайте: а) какой объем оксида углерода (IV) выделился; б) сколько молей кислорода израсходовано на окисление.

669. Какую массу глюкозы необходимо взять для получения брожением 46 кг этилового спирта, если практический выход его составляет 90%?

670. Сколько килоджоулей энергии выделится при полном сгорании 200 г углевода?

671. Какая масса углевода равноценна по калорийности 20 г жира?

672. При сжигании 45 г глюкозы выделилось 703,95 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

673. Какая масса глюкозы получится из 504 кг картофеля, в котором массовая доля крахмала составляет 25%, если известно, что весь крахмал превращается в глюкозу?

674. Какая масса глюкозы получится из 250 кг опилок, в которых массовая доля глюкозы 40%? Какую массу спирта можно получить из глюкозы, если его практический выход равен 85%?

675. При гидролизе 500 кг древесины, массовая доля целлюлозы в которой составляет 50%, получается 70 кг глюкозы. Вычислите ее практический выход (%).

676. Какой объем (см^3) этанола (пл. $0,8 \text{ г/см}^3$) можно получить при брожении 900 г виноградного сахара $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

677. Назовите наиболее важные области применения углеводов.

§ 19. АМИНЫ

678. Какова общая формула предельных аминов?

679. Определите по составу CH_5N , производным каких соединений является метиламин. Как называются составные части этого соединения?

680. Рассмотрите взаимное влияние углеводородного радикала и аминогруппы в молекуле метиламина. Покажите распределение электронной плотности в молекуле.

681. В чем сходство и различие свойств предельных аминов и аммиака?

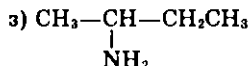
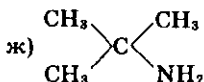
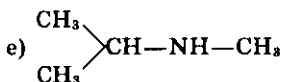
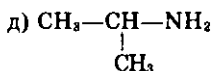
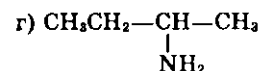
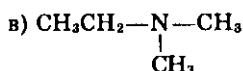
682. Напишите структурные и электронные формулы первичных аминов состава CH_5N и $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$. Назовите их.

683. Напишите структурные формулы изомеров первичных аминов состава $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$. Назовите их.

684. Напишите структурные формулы изомеров первичных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Назовите их.

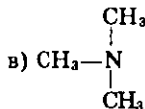
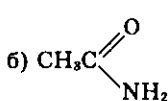
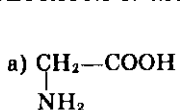
685. Напишите структурные формулы изомеров первичных аминов состава $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. Назовите их.

686. Определите число гомологов и изомеров, формулы которых приведены ниже, и назовите их по международной номенклатуре:



687. Напишите структурные формулы: а) триметиламина; б) диметиламина; в) метиламина; г) 2-аминопропана; д) 4-амино-2-метилбутана.

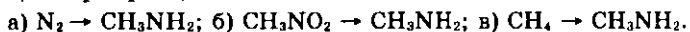
688. Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, относятся к аминам?



689. Объясните, почему температура кипения у аминов ниже, чем у одноатомных спиртов с одним и тем же числом атомов углерода.

690. Напишите уравнения реакций: а) метиламина с азотной кислотой; б) пропиламина с серной кислотой. Назовите полученные продукты и составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить из них исходные вещества.

691. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



692. Исходя из электронного строения молекулы анилина, ответьте на следующие вопросы. 1. Какие свойства ослабевают у анилина по сравнению с аминами предельного ряда и почему? 2. Как влияет аминогруппа на подвижность атомов водорода в бензольном ядре? 3. В каких положениях бензольного ядра особенно подвижны атомы водорода и почему?

693. Определите по составу $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (анилин), производным каких известных веществ он является. Как называются составные части молекулы?

694. Опишите механизм взаимного влияния атомов в молекуле анилина. Составьте схему распределения электронной плотности.

695. Соберите модель молекулы анилина. Объясните ее строение.

696. На основании строения молекулы анилина выскажите предположение о его химических свойствах.

697. Сравните влияние аминогруппы на проявление химических свойств анилина с влиянием гидроксильной группы в феноле. Ответ подтвердите примерами.

698. Как радикал фенил влияет на проявление химических свойств анилина по сравнению с углеводородными радикалами в предельных аминах? Ответ подтвердите примерами.

699. В чем сходство солей анилина с солями аммония? Приведите примеры.

700. Составьте схему превращения веществ от углерода до анилина. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их протекания.

701. Почему полярность связи C—N в молекулах метиламина и анилина неодинакова? Ответ мотивируйте.

702. Напишите уравнения реакций брома с бензолом, фенолом и анилином. Укажите сходство и различие в их протекании.

703. Напишите структурные формулы и расположите в ряд по мере увеличения основных свойств следующие амины: а) метиламин; б) диметиламин; в) анилин. Объясните причину такого расположения.

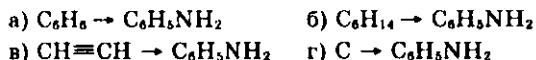
704. Напишите структурные формулы и расположите в ряд по мере уменьшения основных свойств следующие амины: а) аммиак; б) анилин; в) метиламин. Объясните причину такого расположения.

705. Какой из аминов проявляет более сильные основные свойства: а) метиламин или диметиламин; б) метиламин или анилин?

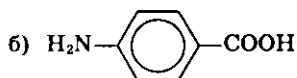
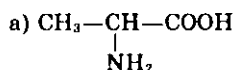
706. Основные свойства аминов уменьшаются в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Объясните причины этого уменьшения.

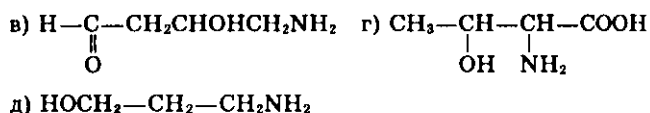
707.* Какие вещества образуются при нитровании и бромировании анилина? Напишите уравнения реакций.

708. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



709. Какие физические и химические свойства проявляют следующие соединения?





710. Какие вещества из перечисленных ниже дают окрашивание с хлоридом железа (III), с хлорной известью и какие взаимодействуют с бромоводородом: а) фенол; б) анилин; в) стирол; г) бензол? Напишите уравнения реакций (в тех случаях, когда они возможны) и назовите полученные вещества.

711. С помощью каких характерных реакций можно различить: а) бензол, фенол и анилин; б) глицерин, формальдегид и анилин; в) глюкозу, анилин и крахмал?

712. Определите молекулярные и структурные формулы соединений и возможных их изомеров, если при горении они образуют азот, оксид углерода (IV) и воду в молярном соотношении 2:4:10 и 2:8:14.

713. При сжигании 3,1 г вещества ($D_{\text{H}_2}=15,5$), в котором обнаружены азот, водород и углерод, образуется 4,5 г воды, 4,4 г оксида углерода (IV), 1,4 г азота. Определите молекулярную формулу вещества и массовую долю (%) элементов в нем.

714. При сжигании 295 г вещества образовалось 3,42 г воды и 5,57 г оксида углерода (IV). В состав вещества кроме водорода и углерода входит азот, массовая доля которого 23%. Какова молекулярная формула вещества?

715. Какой объем анилина (пл. 1,02 г/см³) можно получить из 9,2 г нитробензола?

716. Какую массу нитробензола нужно взять, чтобы восстановлением получить 186 г анилина, выход которого составляет 92% от теоретического?

717. При сжигании 46,5 г анилина выделилось 1698,1 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

718. Теплоты сгорания нитрометана, нитроэтана и динитрометана соответственно равны 730,9, 1363 и 575,42 кДж/моль. Какие выводы можно сделать относительно химической активности веществ из этих данных?

719. Назовите важнейшие области применения аминов и их производных.

§ 20. АМИНОКИСЛОТЫ

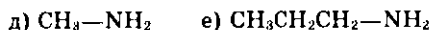
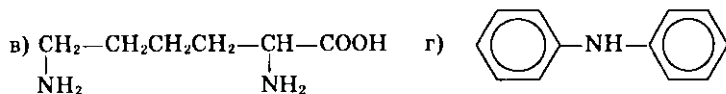
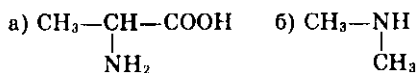
720. Какова общая формула одноосновных аминокислот? Определите по ней функциональные группы, входящие в состав аминокислот.

721. Соберите модель молекулы аминокислоты. Объясните ее строение.

722. Напишите в виде внутренних солей (биполярных ионов) формулы следующих аминокислот: а) аминопропионовой; б) аминомасляной; в) аминикапроновой; г) аминознатовой. Объясните механизм образования внутренней соли.

723. Напишите структурные формулы изомерных аминокислот: а) $C_3H_7O_2N$ и б) $C_4H_9O_2N$. Назовите их по международной номенклатуре.

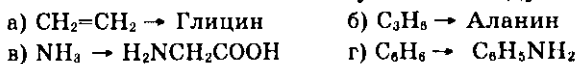
724. Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, относятся к аминокислотам?



725. Действием аммиака на галогенозамещенные кислоты получите следующие аминокислоты: а) α-аминомасляную; б) β-аминовалериановую; в) δ-аминикапроновую; г) γ-аминознатовую.

726. С помощью каких реакций можно получить: а) аминопропионовую кислоту из пропена; б) аминокислоту из углерода?

727. Составьте схемы получения следующих веществ:



728. Составьте схему основных путей получения аминокислоты из метана. Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите условия их протекания.

729. Исходя из строения аминокислоты, сделайте предположение о ее химических свойствах.

730. Почему водные растворы аминокислот, содержащие одинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, не действуют на индикаторы? Ответ подтвердите примером.

731. Как изменится окраска лакмуса в растворах: а) диами-

нокапроновой кислоты; б) аминокантарной кислоты (двухосновной)? Ответ мотивируйте.

732. Раскройте двойственную функцию аминокислот: а) напишите уравнения реакций, характеризующих их кислотный характер (взаимодействие с основаниями и спиртами); б) напишите уравнения реакций, характеризующих их основные свойства (взаимодействие с кислотами).

733. Напишите уравнения реакций α -аминопропионовой кислоты (аланина) со следующими веществами: а) гидроксидом натрия; б) серной кислотой; в) метанолом.

734. Приведите схему реакции аминокислот, являющейся результатом взаимного влияния и взаимодействия карбоксильных групп и аминок групп.

735. Сильнее или слабее проявляются кислотные свойства у аминокислот по сравнению с карбоновыми кислотами? Почему? Ответ мотивируйте.

736. Сильнее или слабее проявляются основные свойства у аминокислот по сравнению с предельными аминами? Почему? Ответ обоснуйте.

737. В чем особенность амфотерных органических соединений по сравнению с неорганическими?

738. Какая группа атомов называется амидной (пептидной)? Какая связь называется амидной (пептидной)? Ответ иллюстрируйте схемой реакции поликонденсации аминокислот.

739. Как химическим путем отличить амин от аминокислоты?

740. Какие аминокислоты называются незаменимыми? Приведите примеры структурных формул. Укажите их значение для организма.

§ 21. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

741. Как происходит сопряжение шести электронов в пирроле? Сравните с сопряжением в бензоле.

742. Составьте уравнение реакции получения пиррола из ацетилен и аммиака.

743. По аналогии с фенолом составьте уравнения реакций взаимодействия пиррола с калием и концентрированным раствором едкого кали. Проявление каких свойств у пиррола подтверждают эти реакции?

744. Составьте уравнения реакции гидрирования пиррола.

745. В чем сходство и различие структуры ядра пиридина и ядра бензола?

746. Какие реакции характерны для пиридина и бензола? Составьте уравнение реакции галогенирования.

747. Пиридин взаимодействует с кислотами. Наличие каких свойств это подтверждает? Составьте уравнение реакции пиридина с соляной кислотой.

748. Производными какого вещества являются урацил, тимин и цитозин? Сопоставьте их структурные формулы и сделайте вывод об их строении.

749. Производными какого вещества являются аденин и гуанин? Сопоставьте их структурные формулы и сделайте вывод об их строении.

750. Что представляют собой пуриновые и пиримидиновые основания?

751. В чем сходство и различие по составу: а) аденина и гуанина; б) урацила, цитозина и тимина?

752. В состав каких веществ входят: а) пуриновые; б) пиримидиновые основания?

753. Какое биологическое значение имеют пуриновые и пиримидиновые основания?

§ 22. БЕЛКИ

754. На каком уровне организации материи обнаруживается сходство и различие живой и неживой природы?

755. Из атомов каких элементов состоят молекулы углеводов, жиров и белков?

756. Почему белки относят к полимерам? В чем сходство и различие в строении белков по сравнению с другими полимерами?

757. В чем сходство и различие в строении крахмала, целлюлозы и белка?

758. На каких уровнях организации может существовать белковая молекула? Чем уровни отличаются друг от друга?

759. Какая структура белка является первичной?

760. Почему возможна вторичная структура белка?

761. Чем обусловлена третичная структура белка?

762. Чем определяется формирование пространственной конфигурации макромолекул белка?

763. Какая связь характерна для белков?

764. Какие связи соответствуют каждой структуре белка? Как изменяется прочность этих связей от уровня организации белка?

765. Какие функции выполняют белки?

766. Чем определяется специфическая биологическая активность белковой молекулы? В каких случаях она может быть утрачена?

767. Составьте формулы дипептидов из следующих аминокислот: а) серина и аланина; б) лизина и цистеина.

768. Напишите формулы следующих дипептидов: а) глицил-аланина; б) аланилглицина.

769. Напишите формулы трипептидов, в состав которых входят: а) три молекулы цистеина; б) три молекулы серина; в) одна молекула глицина и две молекулы аланина.

770. Напишите формулы следующих трипептидов: а) глицилаланилцистеина; б) аланилцистеилсерина.

771. Составьте все возможные формулы трипептидов из следующих аминокислот: а) аланина и двух молекул цистеина; б) цистеина, серина и глутаминовой кислоты.

772. Какие химические свойства характерны для белков и аминокислот? Приведите примеры.

773. Что такое денатурация белка? От чего зависит ее степень?

774. При каких условиях процесс денатурации белка является необратимым? обратимым?

775. В чем сущность денатурации белка и какая структура белка при этом разрушается?

776. Какие продукты образуются при гидролизе белков? Приведите схему гидролиза.

777. Составьте схемы гидролиза белка, крахмала и целлюлозы. Укажите, какие продукты гидролиза являются для них сходными.

778. Напишите схемы реакций гидролиза следующих трипептидов: а) глицилсерилаланина; б) глицилаланилцистеина; в) аланилцистеилсерина.

779. Напишите изомеры трипептидов состава $C_8H_{15}N_3SO_4$, если при их гидролизе образуются глицин, аланин и цистеин. Назовите все изомеры.

780. Почему нельзя обойтись без белковой пищи?

781. Какова причина биологической несовместимости белков?

782. Почему белки растительного происхождения менее полноценны, чем белки животного происхождения? Ответ мотивируйте.

783. Какие питательные вещества вам известны? В каких органах животных и растений они могут откладываться про запас? Приведите примеры.

784. В каких органах, в присутствии каких ферментов и до каких конечных продуктов расщепляются углеводы, жиры и белки при пищеварении?

785. Какие промышленные материалы являются белковыми веществами?

786. Как отличить: а) натуральную шерсть от лавсана; б) натуральный шелк от капрона?

787. Сколько энергии (в кДж) выделяется при полном сгорании 30 г белка?

§ 23. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

788. В чем сходство и различие белков и нуклеиновых кислот?

789. Какие вещества образуются при полном гидролизе нуклеиновых кислот?

790. Какие вещества образуются при неполном гидролизе нуклеиновых кислот?

791. Каков состав нуклеотидов?

792. Каков состав нуклеозидов?

793. Какой признак лежит в основе классификации нуклеиновых кислот?

794. В чем сходство и различие состава ДНК и РНК?

795. В чем сходство и различие в структуре и функциях РНК и ДНК?

796. В чем сущность принципа комплементарности? Ответ подтвердите примерами.

797. Какова биологическая функция ДНК и РНК?

798. Какие типы РНК различают по функциональным особенностям?

§ 24. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

799. В чем сходство и различие понятий «молекула мономера» и «структурное звено»?

800. Какие виды структуры макромолекул свойственны высокомолекулярным соединениям? Ответ иллюстрируйте примерами.

801. Чем объяснить различную пространственную структуру макромолекул?

802. Как структура молекул полимеров влияет на их физико-механические свойства? Приведите примеры.

803. Почему полимерам свойственна пространственная изомерия? Приведите примеры.

804. Приведите пример, подтверждающий зависимость свойств веществ от пространственного строения молекул.

805. Что представляют собой полимеры стереорегулярного строения? Приведите примеры.

806. Почему полимеры стереорегулярной структуры отличаются более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с полимерами нерегулярного строения? Приведите примеры.

807.* Что такое сополимеры? Приведите примеры.

808.* Почему сополимеры имеют более высокие физико-механические показатели по сравнению с полимерами нерегулярного строения?

809.* В чем преимущество бутадиенстирольного каучука по сравнению с бутадиеновым?

810. Известные вам алмаз, графит, кремнезем, корунд, красный фосфор являются высокомолекулярными неорганическими соединениями. Объясните их структуру и свойства, а также назовите наиболее важные области их применения.

811. Перечислите основные отличия в структуре и свойствах большинства высокомолекулярных неорганических соединений от органических полимеров. Ответ подтвердите примерами.

812. Как физические свойства высокомолекулярных соединений зависят от их химического состава, молекулярной массы, строения и взаимного расположения макромолекул? Ответ мотивируйте.

813. Какие химические реакции наиболее характерны для высокомолекулярных соединений? Ответ подтвердите примерами.

814. Каково строение элементарных звеньев цепи следующих полимеров: политетрафторэтилена, политрифторэтилена, полиметилметакрилата, полистирола, полибутадиена? Напишите структурные формулы мономеров, образующихся в процессе их термической деструкции.

815.* В чем сходство и различие радикальных механизмов реакции замещения и полимеризации?

816. В чем сходство и различие реакций полимеризации и поликонденсации? Ответ подтвердите схемами уравнений реакций.

817. Составьте схему реакции поликонденсации фенола с формальдегидом. Объясните ее сущность, опираясь на знания о строении и свойствах исходных и полученных веществ. Для понимания механизма реакции поликонденсации учтите, что: 1) в молекуле фенола имеются подвижные атомы водорода (в положениях 2, 4 и 6); 2) по месту карбонильной группы $C=O$ в альдегидах протекают реакции присоединения; 3) образующиеся промежуточные соединения — спирты — могут отщеплять гидроксильную группу OH .

818. Что общего у реакций поликонденсации (фенола с формальдегидом) и нейтрализации? Ответ подтвердите примерами.

819. Как классифицируют высокомолекулярные соединения по структуре макромолекул? по поведению при нагревании? Ответы подтвердите примерами.

820. Какие материалы называются: а) пластмассами; б) каучуками; в) волокнами? Приведите примеры.

821. В чем различие понятий «полимер» и «пластмасса»? Каково назначение этих веществ?

822. Какие свойства характерны для изделий из пластических масс? Ответ иллюстрируйте примерами.

823. В чем сходство и различие термопластичных и термореактивных полимеров? Ответ подтвердите примерами.

824. Какой характерный признак пластмасс определяет выбор способа их переработки? Происходят ли какие-либо химические изменения пластмасс при их переработке?

825. Можно ли по способу переработки пластмасс в изделия определить их структуру? Ответ мотивируйте.

826. Как влияют на свойства изделий из пластических масс наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители? Приведите примеры.

827. Почему отходы (брак, лом) из термопластичных пластмасс можно отправлять на вторичную переработку, а отходы из термореактивных пластмасс не подвергают вторичной переработке?

828. Определите наполнитель материалов, полученных из фенолформальдегидных полимеров: фаолит, гетинакс, текстолит. Назовите наиболее важные физико-механические свойства изделий из них?

829. В чем различие свойств полипропилена стереорегулярного и нерегулярного строения? Составьте схемы их строения.

830. Укажите причину пространственной изомерии у полипропилена.

831. Сравните строение и свойства полистирола: а) с полиэтиленом; б) с полипропиленом.

832. Изготовьте масштабные или соберите шаростержневые модели (нерегулярного или стереорегулярного строения) участка полипропиленовой цепи, состоящего из четырех элементарных звеньев, и объясните: а) как влияет стереорегулярное строение макромолекулы на свойства вещества; б) при каких условиях образуются полимеры стереорегулярного строения.

833. В качестве шлихтующего препарата в ткацком производстве применяют винилацетат. Составьте схему его полимеризации.

834. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

835.* Напишите уравнения реакции сополимеризации: а) этилена и пропилена; б) дивинила и стирола; в) дивинила и винилхлорида; г) изобутилена и бутадиена; д) изопрена и изобутилена.

836. Как можно получить бутадиен, имея этилен и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации бутадиена. Какой объем этилена необходимо взять для получения 108 г бутадиена?

837. Имеются следующие вещества: известняк, уголь, вода, бензол, водород. Как из этих веществ получить стирол? Составьте схему полимеризации стирола. Какая масса углерода требуется для получения 104 г стирола?

838. При переработке поливинилхлорида из-за близких значений температуры плавления и температуры разложения материала происходит частичная его деструкция с выделением хлороводорода. Выделяющийся хлороводород поглощают 20 г воды. Считая, что в полученном растворе соляной кислоты предельная массовая доля хлороводорода 37%, рассчитать, какой объем хлороводорода нужно пропустить через эту воду.

839. Нарисуйте схему *цис-транс*-форм изопренового каучука. Как эта структура влияет на их свойства?

840. Объясните различие в свойствах: а) резины и каучука; б) резины и эбонита.

841. Каковы особенности трехмерной, или пространственной, структуры полимера?

842. Составьте схему строения гуттаперчи, если известно, что она представляет собой *транс*-1,4-полиизопрен.

843.* Составьте уравнения реакций получения синтетического каучука по способу С. В. Лебедева.

844. Соберите шаростержневые модели элементарных звеньев молекулы изопренового каучука и объясните, как влияет строение полимера на его свойства.

845. Приготовьте шаростержневые модели элементарных звеньев молекулы бутадиенового каучука и объясните, какая существует зависимость между строением и свойствами вещества.

846.* Сравните по строению и свойствам бутадиен-стирольный каучук с бутадиеновым и стереорегулярными каучуками.

847. В каких случаях применяется холодная вулканизация и в чем ее сущность?

848. Назовите основные компоненты резиновой смеси, подвергаемой вулканизации, и укажите их назначение.

849. Какие условия влияют на процесс старения резины и как его предупреждают?

850. Какое значение имеет регенерация резины?

851. Назовите области применения пористой резины и свойства, на которых основано ее использование.

у 852. Сырьем для промышленного получения изопренового стереорегулярного каучука служит изопентан, который выделяют из нефтяных фракций и подвергают дегидрированию при 550°C и пониженном давлении. Рассчитайте массу изопентана, которую необходимо взять для получения 680 кг изопрена.

853. Назовите состав хлоропренового и силиконового каучуков и свойства, на которых основано их применение.

854. Напишите уравнение реакции поликонденсации аминокпропионовой кислоты с образованием димера. Отметьте в димере пептидную (амидную) связь.

855. Изобразите схему пептидной (амидной) связи. В каких случаях она образуется? Ответ подтвердите примером.

856. Для каких веществ характерна пептидная (амидная) связь? Приведите примеры.

857.* Напишите уравнение реакции поликонденсации аминокпропионовой кислоты. 1. Каковы особенности амфотерных органических соединений по сравнению с неорганическими? 2. Почему функциональные группы взаимодействуют между собой? 3. С каким типом реакции можно провести аналогию и почему? 4. Какова структура образующейся макромолекулы?

5. Какие новые связи возникают в макромолекуле? 6. В состав структуры каких молекул входят аминокислотные звенья?

858. Составьте уравнение реакции поликонденсации аминокислотной кислоты.

859. Сравните свойства волокна капрон и энант между собой.

860. В чем сходство и различие синтетических полиамидных волокон с природными белковыми волокнами?

861. Почему для образования волокна нужен полимер с линейной структурой?

862. Как добиваются упорядоченного расположения молекул при получении синтетических волокон?

863. Какие существуют два способа получения волокон?

864. Для получения волокна лавсан исходным продуктом

является терефталевая кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, которую получают каталитическим окислением *p*-ксилола

$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$. Какую массу *p*-ксилола необходимо взять

для получения 166 г терефталевой кислоты, если практический выход равен 97%?

865. Назовите наиболее важные области применения высокомолекулярных неорганических соединений (стекло, цемент, глина, слюда, тальк, асбест и др.).

866. Назовите наиболее важные области применения высокомолекулярных органических соединений: поликарбоната, полисульфидного каучука, полиуретанового волокна и др.

§ 25. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

867. Оформите в виде схемы классификацию углеводов.

868. Напишите общие формулы, характерные для гомологических рядов следующих углеводов: а) предельных; б) циклопарафинов; в) этиленовых; г) ацетиленовых; д) диеновых; е) ароматических. Какие формулы являются одинаковыми и какой вид изомерии они представляют? Ответ подтвердите примерами.

869. Оформите в виде схем классификацию кислород- и азотсодержащих соединений.

870. Напишите общие формулы для кислород- и азотсодержащих соединений: а) одноатомных спиртов; б) альдегидов; в) одноосновных карбоновых кислот; г) сложных эфиров; д) углеводов; и) аминов; к) аминокислот. Приведите примеры и дайте им название.

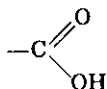
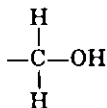
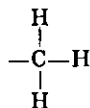
871. Изобразите строение функциональных групп, указав распределение в них электронной плотности: а) гидроксильной; б) альдегидной; в) карбоксильной; г) аминогруппы; д) пептидной (амидной) группы. Какие свойства характерны для каждой из них?

872. Какие из названных ниже классов соединений имеют характерные функциональные группы: а) спирты; б) предельные углеводороды; в) альдегиды; г) крахмал; д) карбоновые кислоты; е) амины; ж) ароматические углеводороды?

873. Какие соединения образуются: а) при окислении одноатомных спиртов; б) при восстановлении альдегидов; в) при окислении альдегидов? Составьте соответствующие уравнения реакций.

874. Сравните по составу этан, этиловый спирт, уксусный альдегид и уксусную кислоту. Чем они различаются? Почему кислородсодержащие соединения можно представить как продукты постепенного окисления углеводов?

875. По какому признаку можно судить о постепенном окислении углеродного атома в следующих соединениях?



876. Оформите в виде схемы классификацию изученных органических соединений.

877. Какое электронное и пространственное строение имеют молекулы начальных представителей основных классов: углеводов, кислород- и азотсодержащих соединений?

878. Какие валентные состояния атома углерода характерны для углеводов? Ответ иллюстрируйте примерами.

879. Каков валентный угол у атомов углерода в состоянии sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации? Ответ иллюстрируйте примерами.

880. Каким углеводам свойственна только σ -связь? Приведите примеры.

881. Для каких углеводов характерна π -связь? Приведите примеры.

882. Как образуется единое π -электронное облако и для соединений какого класса оно характерно? Рассмотрите на конкретном примере.

883. Перечислите типы химических связей, встречающихся в органических соединениях. Приведите соответствующие примеры.

884. Какая существует взаимосвязь между структурой молекул и типом химической связи? Приведите примеры.

885. Какая существует взаимосвязь между межатомным расстоянием и типом химической связи? Приведите примеры.

886. Какая существует взаимосвязь между типами реакций и химическими связями? Приведите примеры.

887. Можно ли по структуре молекул определить вид связи? Дайте обоснованный ответ.

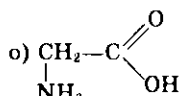
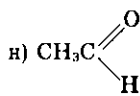
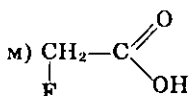
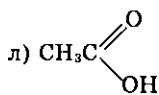
888. Какая проявляется зависимость между свойствами веществ и наличием в них функциональных групп? Приведите примеры.

889. Как влияет на химическую активность молекул наличие в них полярных и неполярных ковалентных связей? Приведите примеры.

890. Молекулы каких из приведенных ниже соединений имеют ковалентную полярную или неполярную связь?

а) CH_4 б) CH_3Cl в) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ г) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ д) HCl

е) Br_2 ж) CH_3OH з) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ к) CH_3NH_2



Покажите сдвиг электронной плотности в молекулах (там, где он происходит) и обозначьте в них дробный заряд.

891. В чем состоит сущность взаимного влияния атомов в молекулах и какова причина этого явления? Объясните на нескольких примерах.

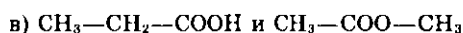
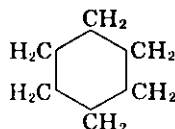
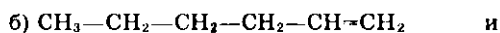
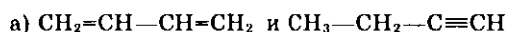
892. На примере фенола и анилина объясните взаимное влияние бензольного кольца и функциональных групп. Напишите уравнения реакций.

893. Приведите примеры зависимости свойств соединений

от наличия у них связей: 1) одинарной; 2) двойной; 3) тройной; 4) водородной; 5) ароматической.

894. Перечислите виды изомерии. Приведите примеры каждого вида изомерии и охарактеризуйте их.

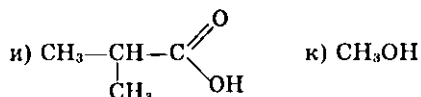
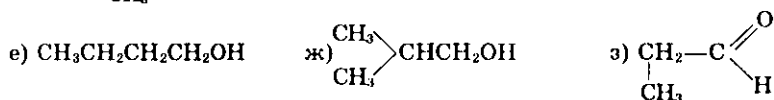
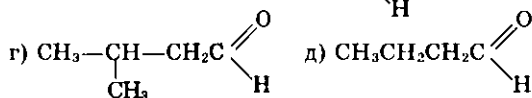
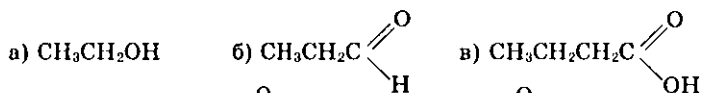
895. В чем сходство и различие свойств следующих изомеров?



Ответы подтвердите уравнениями реакций.

896. Между какими гомологическими рядами органических веществ существует изомерия? Приведите примеры веществ, дайте им названия и охарактеризуйте их свойства.

897. Выпишите отдельно формулы гомологов изомеров:



898. Какие вещества могут иметь *цис-транс*-изомеры: а) 1-бутен; б) 2-метил-2-бутен; в) 1,2-дихлорэтен; г) 1-иод-2-метил-2-бутен; д) 2-хлор-2-пентен?

899. Напишите формулы изомеров пропиламина. Дайте им названия.

900. Составьте классификацию типов химических реакций в органической химии. Приведите для каждого типа одно уравнение реакции и укажите условия протекания.

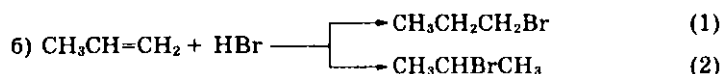
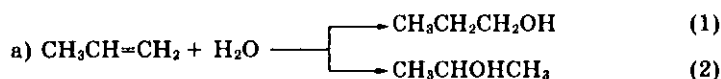
901. Объясните, почему многие химические реакции в органической химии проводятся при повышенных температуре, давлении или в присутствии катализатора. Приведите примеры.

902. Напишите уравнения реакций, обусловленных нали-

нием функциональных групп: 1) гидроксильной; 2) альдегидной; 3) карбоксильной; 4) нитрогруппы; 5) аминогруппы.

903. В каких случаях применяется правило Марковникова? Ответ подтвердите примерами.

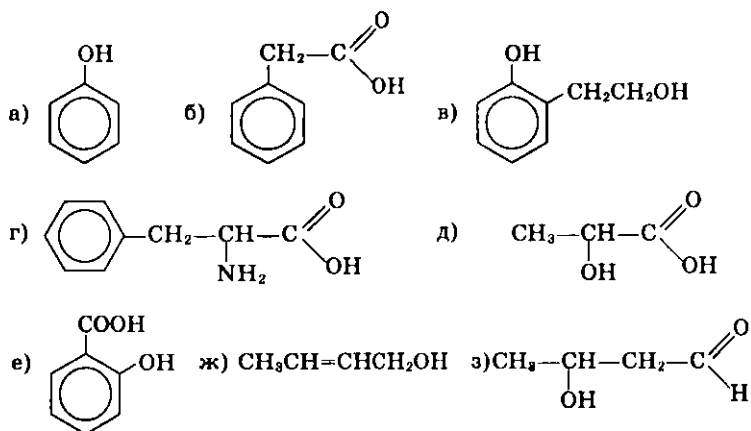
904. Укажите, по какому направлению (1 или 2) преимущественно будет проходить реакция в следующих схемах:



Ответ мотивируйте.

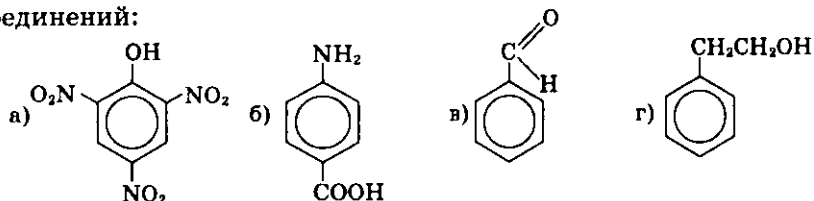
905. Объясните отличие реакции изомеризации от других типов реакций на примере предельных и непредельных углеводородов.

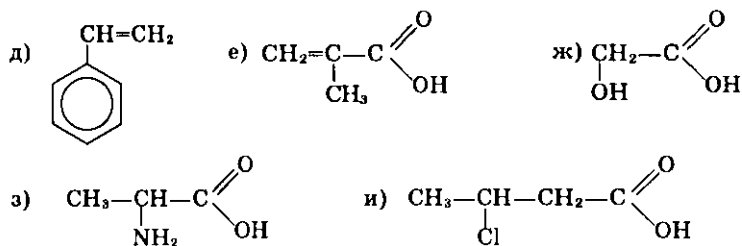
906. К каким классам и почему следует отнести эти соединения?



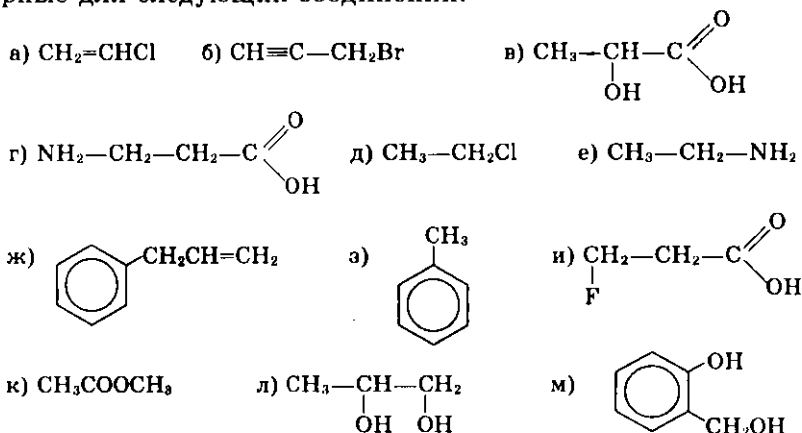
Какие свойства для них характерны?

907. Определите по строению характерные свойства следующих соединений:





908. Определите особенности строения и свойства, характерные для следующих соединений:



Напишите уравнения свойственных для этих соединений реакций.

909. В чем выражается генетическая связь между всеми классами органических соединений? Разъясните это на примерах и напишите уравнения реакций.

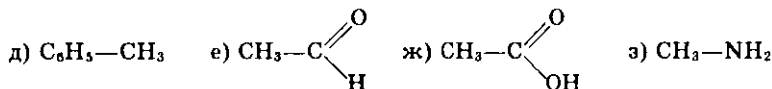
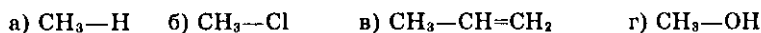
910. Составьте схемы и уравнения превращений веществ: 1) метан — карбоновая кислота; 2) этан — карбоновая кислота; 3) углерод — карбоновая кислота; 4) неорганическое вещество — карбоновая кислота. Укажите условия течения реакций и изменения в строении молекул.

911. Составьте схемы и уравнения следующих превращений: 1) метан — ароматический амин; 2) этан — аминокислота; 3) углерод — предельный амин; 4) неорганическое вещество — аминокислота. Укажите условия течения реакций и изменения в строении молекул веществ.

912. Сопоставьте и охарактеризуйте следующие ряды соединений: 1) бензол — фенол — анилин; 2) этилен — винила-

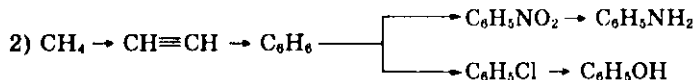
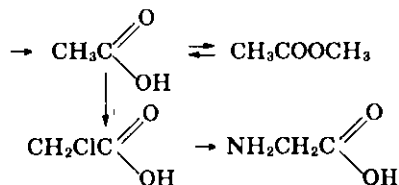
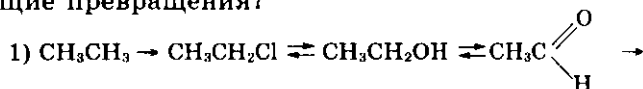
цетилен — дивинил; 3) пропиловый спирт — глицерин — фенол; 4) уксусная кислота — щавелевая кислота — аминокислота.

913. Одинаковые ли свойства имеет радикал метил $-\text{CH}_3$ в соединениях?

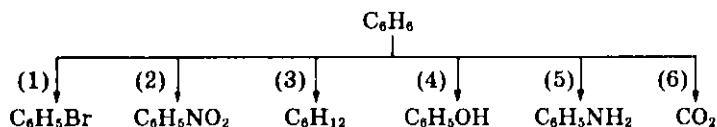


Какое положение теории химического строения следует использовать для объяснения различия свойств радикала $-\text{CH}_3$?

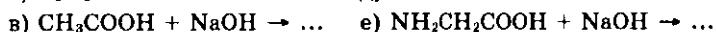
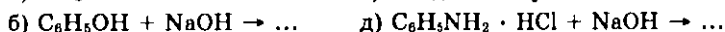
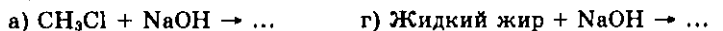
914. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



915. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



916. Закончите уравнения реакций и назовите полученные вещества:



917. Объясните механизм взаимного влияния атомов в молекулах спиртов, альдегидов и карбоновых кислот. Приведите

примеры. Изобразите схематично распределение электронной плотности в молекулах.

918. Как влияет на изменение свойств карбоксильной группы введение атомов галогенов в радикал кислоты? Приведите примеры.

919. Как из метана можно получить муравьиную кислоту? Составьте схему превращений и уравнения соответствующих реакций. Укажите условия их протекания.

920. Напишите схему получения уксусноэтилового эфира из этана и соответствующие реакции, а также укажите условия их протекания.

921. Напишите уравнения реакций получения этанола из целлюлозы.

922. Чем отличается реакция гидратации от реакции гидролиза? Приведите примеры.

923. Напишите уравнения реакции гидролиза: а) 1-хлорпропана; б) муравьинометилового эфира; в) твердого жира; г) сахарозы; д) крахмала; е) клетчатки; ж) белка.

924. Как относятся к действию брома следующие соединения: гексан, циклогексан, 1-гексен, 1,3-гексадиен, бензол, фенол, глюкоза и анилин? Напишите возможные уравнения реакций и укажите условия их протекания.

925. Составьте уравнения реакций получения следующих галогенсодержащих соединений: тетрахлорметана, дихлорэтана, тетрахлорэтана, гексахлорциклогексана, трибромфенола, α -хлорпропионовой кислоты, триброманилина.

926. Действием каких реагентов можно заменить на галоген: а) атом водорода в этане; б) атом водорода в бензоле; в) гидроксильную группу в одноатомных спиртах; г) три атома водорода в феноле; д) один атом водорода в радикале одноосновных карбоновых кислот; е) три атома водорода в анилине? Составьте соответствующие уравнения реакций и назовите полученные соединения.

927. Как относятся к водороду следующие соединения: пропилен, метилацетилен, 1,3-бутадиен, бензол, стирол, уксусный альдегид, жидкий жир, нитробензол и глюкоза? Составьте уравнения реакций и укажите условия их протекания.

928. Напишите уравнения реакций и назовите продукты, образующиеся при взаимодействии бромоводорода с пропиленом, метилацетиленом, 1,3-бутадиеном, стиролом, этиловым спиртом, метиламином и анилином.

929. Напишите уравнения реакций получения уксусной,

пропионовой и масляной кислот следующими способами: а) окислением альдегидов; б) окислением первичного спирта; в) гидролизом сложного эфира; г) из галогенопроизводных предельных углеводов.

930. Напишите уравнения реакций между: а) фенолом и бромом (избыток); б) бензолом и хлором (на свету); в) бензолом и нитрующей смесью; г) фенолом и азотной кислотой; д) стиролом и бромом. Укажите сходство и различие.

931. Используя в качестве исходного соединения этиловый спирт, предложите способ получения следующих веществ: а) этилена; б) 1,3-бутадиена; в) уксусного альдегида; г) иодэтана; д) диэтилового эфира; е) уксусной кислоты; ж) уксусноэтилового эфира; з) хлоруксусной кислоты. Укажите условия течения реакций.

932. Объясните, почему: а) присоединение HCl к пропилену дает 2-хлорпропан; б) резина прочнее каучука и не растворяется в органических растворителях; в) бензол проявляет свойства предельных и непредельных углеводов; г) растворимость одноатомных спиртов в воде с увеличением их молекулярной массы понижается; д) глюкоза обладает двойственными свойствами; е) капрон неустойчив к действию света, кислот.

933. Почему к бензолу атомы хлора присоединяются одновременно по всей молекуле, а к фенолу — преимущественно в положения 2, 4, 6? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

934. Какие соединения образуются при каталитическом восстановлении: этанала, пропанала, бутанала и пентанала? Напишите уравнения реакций.

935. Приведите примеры использования галогенопроизводных для получения спиртов, фенола, аминокислот. Напишите соответствующие уравнения реакций.

936. Напишите уравнения реакций образования: а) сульфата этиламмония; б) нитрата метиламмония; в) хлорида пропиламмония.

937. Определите, какие исходные вещества были взяты в каждом случае, если с ними происходит: а) обесцвечивание бромной воды; б) появление ярко-синей окраски с избытком гидроксида меди (II); в) появление фиолетовой окраски с хлоридом железа (III); г) образование «серебряного зеркала» с аммиачным раствором серебра; д) образование «серебряного зеркала» с аммиачным раствором серебра и ярко-синего окрашивания с избытком гидроксида меди (II); е) появление фиолетовой окраски с хлорной известью; ж) появление желтого

окрашивания при нагревании с концентрированной азотной кислотой; з) появление запаха «жженных перьев» при сжигании; и) плавление при внесении в пламя, образование капель и появление запаха парафина; к) плавление при внесении в пламя и хорошее вытягивание нити.

938. Расположите в ряд по мере увеличения основных свойств следующие соединения: NH_3 , NH_2CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NaOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

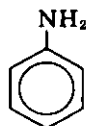
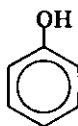
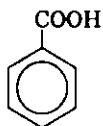
939. Определите, какое из соединений имеет более сильные кислотные или основные свойства:

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и CH_3NH_2 ;

в) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$ и $\text{FCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$; г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; д) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$ и CH_3OH

940. К каким гомологическим рядам нужно отнести соединения, отвечающие следующим молекулярным формулам: C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$? Напишите их общие формулы.

941. Какие вещества обладают более сильными кислотными свойствами?



Расположите их в ряд по мере увеличения кислотности.

942. С помощью каких реакций можно получить аминокислоту, если имеются аммиак, хлор, кокс, известняк, вода и воздух?

943. Почему полярность связи в группе $\text{O}-\text{H}$ возрастает в ряду спирты $\rightarrow$ фенолы $\rightarrow$ карбоновые кислоты? Ответ мотивируйте.

944. Какие соединения относятся к электролитам: NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_3CHO , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, CH_3NH_2 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$? Ответ мотивируйте.

945. На проявление каких свойств у соединений влияет появление водородных связей? Приведите примеры.

946. Перечислите органические соединения, у которых имеется водородная связь. Как влияет ее наличие на физические и химические свойства соединений? Ответ подтвердите примерами.

947. Чем объяснить различие в температурах кипения этилового спирта (78,3°C), этиленгликоля (197,8°C) и глицерина (290°C)?

948. Соединение состава C_3H_8 присоединяет на свету хлор и образуется соединение состава C_3H_7Cl , при гидролизе которого получается соединение состава C_3H_8O . При окислении его кислородом воздуха в присутствии катализатора образуется соединение состава C_3H_6O , из которого с помощью реакции «серебряного зеркала» получается соединение состава $C_3H_6O_2$. Напишите структурные формулы этих соединений и назовите их.

949. Напишите структурную формулу соединения, имеющего состав C_6H_6O , если оно взаимодействует со щелочами и окрашивается при реакции с хлоридом железа (III).

950. При взаимодействии соединения А состава C_6H_6O с металлическим натрием выделяется газ и образуется вещество В. При действии на соединение В угольной кислоты снова получается соединение А. Напишите структурные формулы соединений А и В, назовите их, а также составьте уравнения реакций, протекающих при этом.

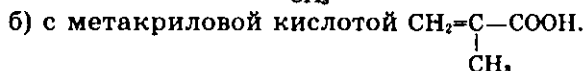
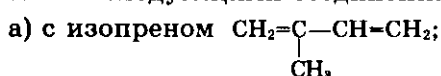
951. Напишите структурную формулу соединения, имеющего состав $C_2H_4O_2$, если водный раствор его не изменяет окраску фенолфталеина, а при нагревании его соли натрия со щелочью образуется метан.

952. Имеются два изомерных соединения состава $C_3H_6O_2$. Одно из них взаимодействует с солями угольной кислоты, выделяя при этом оксид углерода (IV). Другое не реагирует с солями угольной кислоты, но при гидролизе образует метиловый спирт. Напишите структурные формулы обоих изомеров.

953. Обобщите сведения о структуре полимеров. Сделайте вывод о зависимости свойств полимеров от их строения.

954. Сравните пластмассы, каучуки и волокна. Сделайте вывод об их строении и характерных свойствах.

955.* Изобразите схему процессов сополимеризации бутадиена со следующими соединениями:



956. Как, используя различные физические свойства соединений, отличить: а) фенол и анилин; б) глицерин и этиловый спирт; в) бензол и бензин; г) уксусную кислоту и глюкозу; д) крахмал и муку; е) белок и анилин; ж) этиловый спирт и уксусную кислоту; з) полиэтилен и фенопласт?

957. Составьте уравнения реакций получения известных вам каучука и пластмассы из ацетилена.

958. Для приготовления поливинилацетата, используемого в качестве шпигующего препарата в ткацком производстве, применяют винилацетат. Какая масса ацетилена и уксусной кислоты потребуется для получения 120 л винилацетата (пл. 0,934 г/см³)?

959. Выпускаемый в промышленности формалин содержит 37% формальдегида, 8% метилового спирта и другие вещества. Определите массы формальдегида и метилового спирта, содержащиеся в 2 кг раствора формалина.

960. Поливинилфторид применяют для получения эластичных прозрачных пленок, обладающих стойкостью к химическим и атмосферным воздействиям. Сколько литров винилфторида образуется из 52 г ацетилена?

961. В качестве растворителя органических веществ используется нитроэтан. Определите объем этана и массу азотной кислоты с массовой долей HNO₃ 15%, необходимые для получения 91 г нитроэтана.

962. Какой объем (в л) воздуха потребуется для полного сжигания смеси 2 л этана, 2 моль метана, 3 л пропана и 4 л бутана?

963. Меласса — отходы сахарного производства — содержит до 50% сахара. Определите объем этилового спирта (пл. 0,8 г/см³), полученного из 1 т мелассы.

964. При переработке жидкого дистиллята от сухой перегонки древесины лиственных пород получают (в расчете на 1 м³ древесины) 6 кг метанола с выходом 5% от теоретического и некоторые другие продукты. Какой объем древесины и масса дистиллята необходимы для получения 150 л метанола (пл. 0,8 г/см³)?

§ 26. ЗАДАНИЯ С ВЫБОРОМ ОТВЕТА

965. Какое состояние атома углерода характерно для предельных углеводородов? 1) *sp*-Гибридизация. 2) *sp*²-Гибридизация. 3) *sp*³-Гибридизация.

966. В каком состоянии находятся атомы углерода при двойной связи? 1) *sp*-Гибридации. 2) *sp*²-Гибридации. 3) *sp*³-Гибридации.

967. В каком состоянии находятся атомы углерода при тройной связи? 1) *sp*-Гибридации. 2) *sp*²-Гибридации. 3) *sp*³-Гибридации.

968. В каком состоянии находится атом углерода в молекуле бензола? 1) *sp*-Гибридации. 2) *sp*²-Гибридации. 3) *sp*³-Гибридации.

969. Какое состояние атома углерода характерно для карбонильной группы? 1) sp -Гибридизация. 2) sp^2 -Гибридизация. 3) sp^3 -Гибридизация.

970. Какие связи имеются в молекулах предельных углеводородов? 1) Ионные. 2) σ -Связи. 3) π -Связи. 4) Водородные. 5) Амидные (пептидные).

971. Что представляет собой двойная связь? 1) Две σ -связи. 2) Одна σ -связь и одна π -связь. 3) Две π -связи.

972. Что представляет собой тройная связь? 1) Две σ -связи и одна π -связь. 2) Одна σ -связь и две π -связи. 3) Три π -связи.

973. Какие связи принимают участие в образовании первичной структуры белковой молекулы? 1) Ионные. 2) Водородные. 3) Ковалентные. 4) Электростатические. 5) Пептидные.

974. Какие связи участвуют в образовании вторичной структуры белка? 1) Ионные. 2) Водородные. 3) Пептидные. 4) Электростатические. 5) Ковалентные.

975. Каким связям принадлежит основная функция в образовании третичной структуры белковой молекулы? 1) Ионным. 2) Водородным. 3) Пептидным. 4) Электростатическим. 5) Ковалентным.

976. С помощью какой связи остатки аминокислот связаны в белковой молекуле? 1) Ковалентной. 2) Ионной. 3) Пептидной.

977. Какая связь характерна для ароматических углеводородов? 1) Одинарная. 2) Двойная. 3) Тройная. 4) Пептидная. 5) Водородная. 6) Единое π -электронное облако.

978. Какая связь характерна для этиленовых углеводородов? 1) Одинарная. 2) Двойная. 3) Тройная. 4) Пептидная. 5) Водородная.

979. Какая связь характерна для ацетиленовых углеводородов? 1) Одинарная. 2) Двойная. 3) Тройная. 4) Пептидная. 5) Водородная.

980. Какая связь характерна для продуктов поликонденсации аминокислот? 1) Одинарная. 2) Двойная. 3) Тройная. 4) Пептидная. 5) Водородная.

981. Чему равна длина углерод-углеродной связи в предельных углеводородах? 1) 0,154 нм. 2) 0,134 нм. 3) 0,140 нм. 4) 0,120 нм.

982. Чему равна длина двойной связи? 1) 0,120 нм. 2) 0,134 нм. 3) 0,154 нм. 4) 0,140 нм.

983. Чему равна длина тройной связи? 1) 0,140 нм. 2) 0,154 нм. 3) 0,120 нм. 4) 0,134 нм.

984. Чему равна длина углерод-углеродной связи в молекуле бензола? 1) 0,120 нм. 2) 0,154 нм. 3) 0,140 нм. 4) 0,134 нм.

985. Какой валентный угол в молекуле метана? 1) $109^{\circ}28'$. 2) 120° . 3) 180° .
986. Какой валентный угол в молекуле этилена? 1) 180° . 2) $109^{\circ}28'$. 3) 120° .
987. Какой валентный угол в молекуле ацетилен? 1) 120° . 2) 180° . 3) $109^{\circ}28'$.
988. Какой валентный угол в молекуле бензола? 1) 180° . 2) $109^{\circ}28'$. 3) 120° .
989. Каково пространственное расположение связей атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации? 1) Тетраэдрическое. 2) Плоское тригональное. 3) Линейное.
990. Каково пространственное расположение связей атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации? 1) Тетраэдрическое. 2) Плоское тригональное. 3) Линейное.
991. Каково пространственное расположение связей атома углерода в состоянии sp -гибридизации? 1) Тетраэдрическое. 2) Плоское тригональное. 3) Линейное.
992. Какое пространственное строение имеет тетрахлорметан? 1) Тетраэдрическое. 2) Линейное. 3) Плоское тригональное.
993. Какое пространственное строение имеют вещества с одинарной углерод-углеродной связью? 1) Тетраэдрическое. 2) Линейное. 3) Плоское тригональное.
994. Какое пространственное строение имеют вещества с двойной углерод-углеродной связью? 1) Тетраэдрическое. 2) Плоское тригональное. 3) Линейное.
995. Какое пространственное строение имеют вещества с тройной углерод-углеродной связью? 1) Тетраэдрическое. 2) Плоское тригональное. 3) Линейное.
996. Какая молекула углеводородов имеет тетраэдрическое строение? 1) Метан. 2) Этилен. 3) Ацетилен.
997. Молекула какого углеводорода имеет плоское тригональное строение? 1) Метан. 2) Этилен. 3) Ацетилен.
998. Молекула какого углеводорода имеет линейное строение? 1) Метан. 2) Этилен. 3) Ацетилен.
999. Молекула какого углеводорода имеет циклическое строение? 1) Метан. 2) Бензол. 3) Ацетилен.
1000. Какие вещества имеют пространственную структуру макромолекул? 1) Каучук, резина, целлюлоза. 2) Крахмал, капрон, фенолформальдегидная смола.
1001. Какие вещества имеют линейную структуру макромолекул? 1) Резина, полистирол. 2) Фенопласт, полиэтилен.
1002. Для каких углеводородов характерна одинарная связь? 1) Предельных. 2) Этиленовых. 3) Ацетиленовых. 4) Ароматических. 5) Диеновых.

1003. Какие углеводороды имеют двойную связь? 1) Предельные. 2) Этиленовые. 3) Ацетиленовые. 4) Ароматические. 5) Диеновые.

1004. Какие углеводороды имеют тройную связь? 1) Предельные. 2) Этиленовые. 3) Ацетиленовые. 4) Ароматические. 5) Диеновые.

1005. Какие углеводороды имеют единое π -электронное облако? 1) Этиленовые. 2) Предельные. 3) Ароматические. 4) Ацетиленовые.

1006. Какая связь влияет на физические свойства веществ? 1) Ионная. 2) Ковалентная. 3) Водородная.

1007. Какие классы веществ имеют характерные функциональные группы? 1) Спирты. 2) Предельные углеводороды. 3) Альдегиды. 4) Крахмал. 5) Карбоновые кислоты. 6) Амины. 7) Ароматические углеводороды.

1008. Какая функциональная группа характерна для спиртов? 1) Аминогруппа. 2) Нитрогруппа. 3) Гидроксильная. 4) Альдегидная. 5) Карбоксильная. 6) Карбонильная.

1009. Какая функциональная группа характерна для альдегидов? 1) Карбоксильная. 2) Гидроксильная. 3) Альдегидная. 4) Нитрогруппа. 5) Аминогруппа. 6) Карбонильная.

1010. Какая функциональная группа характерна для карбоновых кислот? 1) Аминогруппа. 2) Карбоксильная. 3) Альдегидная. 4) Нитрогруппа. 5) Карбонильная. 6) Гидроксильная.

1011. Из остатков каких молекул состоит крахмал? 1) α -Глюкозы. 2) β -Глюкозы. 3) α - и β -Глюкозы. 4) Фруктозы. 5) Глюкозы и фруктозы.

1012. Остатки каких молекул входят в состав целлюлозы? 1) α -Глюкозы. 2) Фруктозы. 3) β -Глюкозы. 4) α - и β -Глюкозы. 5) Фруктозы и глюкозы.

1013. В состав каких углеводов входят остатки глюкозы и фруктозы? 1) Крахмал. 2) Целлюлоза. 3) Сахароза.

1014. Сколько аминокислот может входить в состав белков? 1) Пять. 2) Двадцать. 3) Десять.

1015. Какая структура белковой молекулы наиболее прочная? 1) Третичная. 2) Вторичная. 3) Первичная.

1016. Каким углеводородам свойственна *цис-транс*-изомерия? 1) Ацетиленовым. 2) Ароматическим. 3) Этиленовым. 4) Предельным.

1017. Возможна ли изомерия между следующими гомологическими рядами? 1) Предельные углеводороды и циклопарафины; этиленовые углеводороды и циклопарафины; этиленовые и ацетиленовые углеводороды. 2) Предельные и этиленовые угле-

водороды; ацетиленовые и диеновые углеводороды; одноатомные предельные спирты и одноосновные предельные карбоновые кислоты. 3) Одноатомные предельные спирты и простые эфиры; предельные и ацетиленовые углеводороды; ароматические углеводороды и циклопарафины. 4) Ацетиленовые углеводороды и циклопарафины; одноосновные предельные карбоновые кислоты и сложные эфиры; сложные эфиры и альдегиды.

1018. Для каких углеводородов характерны только реакции замещения? 1) Предельных. 2) Этиленовых. 3) Ацетиленовых.

1019. Какие реакции характерны для этиленовых углеводородов? 1) Замещения. 2) Обмена. 3) Присоединения.

1020. Какие реакции характерны для ацетиленовых углеводородов? 1) Замещения. 2) Обмена. 3) Присоединения.

1021. Какие характерные реакции свойственны ароматическим углеводородам? 1) Замещения. 2) Присоединения. 3) Замещения и присоединения. 4) Обмена.

1022. Какова структура молекулы, образующейся при гидрогенизации этилена? 1) Линейная. 2) Плоская тригональная. 3) Тетраэдрическая.

1023. Какова структура молекул, образующихся при постепенной гидрогенизации ацетилена? 1) Сначала линейная, а затем тетраэдрическая. 2) Сначала тетраэдрическая, а затем плоская тригональная. 3) Сначала плоская тригональная, а затем тетраэдрическая.

1024. Укажите, какой спирт образуется при взаимодействии пропена с водой, и составьте уравнение реакции. 1) 1-Пропанол. 2) 2-Пропанол.

1025. Укажите, какие соединения вступают в реакцию полимеризации, и составьте для тех случаев, когда это возможно, схему реакции. 1) Этан, этилен, этиловый спирт. 2) Ацетилен, метиламин, уксусная кислота.

1026. Укажите, какие соединения вступают в реакцию поликонденсации. Составьте для тех случаев, когда это возможно, схему реакции. 1) Этиловый спирт и формальдегид; формальдегид и фенол; уксусная кислота и метиловый спирт. 2) Аминокислоты; сложные эфиры; амины.

1027. Какие из приведенных ниже соединений подвергаются гидролизу? Составьте для них схему реакции. 1) Хлорэтан; ацетилен; глюкоза. 2) Пропен; анилин; крахмал.

1028. Какие из перечисленных ниже соединений подвергаются гидролизу? Составьте для них схему реакции. 1) Этилен; сахароза; ацетальдегид. 2) Целлюлоза; анилин; метиламин.

1029. Какие соединения вступают в реакцию этерифика-

ции? Составьте, для тех случаев, когда это возможно, уравнение реакции. 1) Альдегиды и спирты; карбоновые кислоты и спирты; сложные эфиры и спирты. 2) Аминокислоты и спирты; предельные амины и спирты; фенолы и спирты.

1030. Какие из приведенных соединений взаимодействуют с водой? Составьте для них уравнения реакции. 1) Пропан; этилен; глицерин. 2) Уксусная кислота; ацетилен; формальдегид.

1031. Какие вещества будут взаимодействовать с гидроксидом натрия? Составьте для тех случаев, когда это возможно, уравнение реакции. 1) Пропан; этиловый спирт; уксусная кислота. 2) Уксусный альдегид; анилин; фенол. 3) Бензол; аминоксусная кислота; крахмал.

1032. Какие из веществ будут взаимодействовать с металлическим натрием? Составьте для тех случаев, когда это возможно, уравнения реакций. 1) Метан; метиловый спирт; бензол. 2) Этиленгликоль; метиловый эфир муравьиной кислоты; этилен. 3) Фенол; пропионовый альдегид; анилин.

1033. Какая структура белка разрушена, если денатурация необратима? 1) Первичная. 2) Вторичная. 3) Третичная.

1034. Какая структура белковой молекулы при денатурации разрушается первой? 1) Вторичная. 2) Первичная. 3) Третичная.

§ 27. ЗАДАНИЯ, ИМЕЮЩИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ НАПРАВЛЕННОСТЬ¹

1035. В каких случаях структура полимера и пластмассы совпадает? В каких отличается? Приведите примеры.

1036. Какая существует связь между строением мономера и его способностью к полимеризации?

1037. Какова роль инициаторов, катализаторов и ингибиторов в реакциях синтеза полимеров?

1038. Назовите основные компоненты пластмасс и их назначение.

1039. Какие преимущества и недостатки имеют пластмассы в сравнении с металлами? Ответ иллюстрируйте примерами.

1040. Какие имеются способы переработки пластмасс в изделия? Какие из них являются общими для металлов и пластмасс?

1041. Какие особенности полимеров положены в основу их

¹Эти задания предназначены в первую очередь для обучающихся таким профессиям, как аппаратчик формования химического волокна, крутильщик, сборщик покрышек, аппаратчик химического производства и др.

классификации: а) на термопластичные и термореактивные; б) на полимеризационные и поликонденсационные? Ответ подтвердите примерами.

1042. В чем сходство и различие свойств пластмасс феолиита и текстолита? Назовите наиболее важные области их применения.

1043. Опишите свойства поливинилхлорида и винилпласта. Назовите наиболее важные области их применения.

1044. Охарактеризуйте физико-химические свойства следующих пластмасс: а) фенопласт; б) полиэтилентерефталат; в) полиметилметакрилат; г) полистирол; д) фторопласт-4; е) стеклопластик. Назовите наиболее важные области их применения.

1045. Опишите строение и свойства глицерина. Для получения какого полимера он используется? Где этот полимер находит применение?

1046. Опишите строение и свойства фенола. Для получения каких полимеров он используется? Назовите наиболее важные области их применения.

1047. Опишите строение и свойства формальдегида. Для получения каких полимеров он служит мономером? Назовите наиболее важные области их применения.

1048. Охарактеризуйте эпоксидные смолы. Назовите наиболее важные области их применения.

1049. Какие ингредиенты используются в резиновых смесях и каково их назначение?

1050. Кратко опишите способы получения: 1) бутадиенстирольного каучука; 2) бутил-каучука; 3) хлоропренового каучука.

1051. Сравните вязкозный и капроновый корды между собой. Укажите их достоинства и недостатки.

1052. Перечислите основные требования к полимерам, применяемым в производстве химических волокон.

1053. Перечислите основные стадии технологических процессов производства химических волокон.

1054. Кратко охарактеризуйте комплексные волокна, моноволокна и штапельные волокна.

1055. Какие свойства химических волокон оцениваются с помощью органолептического метода?

1056. Назовите методы и способы формования волокон.

1057. Какой обработке подвергаются химические волокна после формования? Каково ее назначение и в чем она заключается? Рассмотрите на примере вязкозного волокна.

1058. Сравните одно- и двухваннный способы формования химического волокна и укажите их преимущества и недостатки.

1059. В чем преимущества и недостатки сухого способа формирования волокна по сравнению с мокрым?

1060. В чем преимущества и недостатки процесса формирования волокна из расплава по сравнению с формированием из раствора?

1061. Какие полимеры и почему используются для изготовления желобов пластификационной ванны центрифугальной прядильной машины?

1062. Как влияет качество целлюлозы на качество вискозного волокна?

1063. Перечислите процессы, протекающие на всех стадиях при формировании вискозного волокна.

1064. В чем сущность процесса мерсеризации целлюлозы? Какие химические реакции протекают при этом?

1065. В чем сущность процесса ксантогенирования щелочной целлюлозы?

1066. Каково назначение и в чем сущность процесса формирования вискозного волокна?

1067. Какие условия формирования вискозных волокон влияют на их структуру и свойства?

1068. Какой обработке подвергаются вискозные волокна после формирования и как это влияет на их качество?

1069. В чем особенности процесса формирования кордной вискозной нити?

1070. В чем особенности процесса производства вискозного штапельного волокна?

1071. Перечислите сырье и материалы, используемые в производстве ацетатных волокон, и дайте им краткую техническую характеристику.

1072. Перечислите сырье, используемое в производстве капроновых волокон, и дайте им краткую характеристику.

1073. Перечислите физико-химические процессы, протекающие при формировании капронового волокна.

1074. В чем особенности процесса формирования кордной капроновой нити?

1075. В чем особенности процесса производства капронового штапельного волокна?

1076. Перечислите сырье, используемое в производстве полиэфирных волокон, и дайте этим волокнам краткую характеристику.

1077. Опишите строение и свойства уксусного ангидрида. Для получения каких волокон он используется?

1078. Опишите строение и свойства капролактама. Для получения какого волокна он применяется?

1079. Опишите строение и свойства адипиновой кислоты. Для получения какого волокна она используется?

1080. Опишите строение и свойства терефталевой кислоты. Для получения какого волокна она используется?

1081. Для какого вида технического волокна вискозные и полиакрилонитрильные волокна являются сырьем? Назовите свойства и области применения этого волокна.

1082. Опишите свойства полипропиленового волокна и назовите области его применения.

1083. Охарактеризуйте волокно нитрон и назовите наиболее важные области его применения.

1084. Назовите основные свойства и области применения стеклянного волокна (стекловолокна).

§ 28. ЗАДАНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА

1085. Длина связи между атомами С и С в молекуле этана равна 0,154 нм, в молекуле этилена — 0,134 нм, в молекуле ацетилен — 0,120 нм. Охарактеризуйте их строение и свойства.

1086. Изобразите графическое строение молекулы пропена, если известно, что все три атома углерода расположены не на одной линии и один из них находится в состоянии sp^3 -гибридизации, а два других — sp^2 -гибридизации.

1087. Валентный угол в молекуле метана $109^\circ 28'$, в молекуле этилена 120° , в молекуле ацетилен 180° . Охарактеризуйте их строение и свойства.

1088. Длина связи между атомами углерода в молекуле бензола 0,140 нм, а валентный угол 120° . Каковы его строение и свойства? Какие электроны и в каком количестве участвуют в sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации? Ответ иллюстрируйте примерами.

1089. За счет каких электронов образуются π -связи в молекуле этилена, две π -связи в молекуле ацетилен и как они располагаются в пространстве?

1090. За счет каких электронов образуется единое π -электронное облако в молекуле бензола и как оно располагается в пространстве?

1091. Определите состав и структуру углеводорода, если известно, что: а) при 1000°C из него получают сажу и водород; б) при 1500°C — ацетилен и водород; в) при взаимодействии его с водяным паром образуется смесь оксида углерода (II) с водородом; г) окисление его воздухом в присутствии катализаторов в зависимости от условий реакции дает метиловый спирт, формальдегид, муравьиную кислоту; д) а его хлори-

рование (также в зависимости от условий) дает возможность получить хлорметан, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан. Составьте соответствующие уравнения реакций.

1092. Установите состав и структуру углеводорода, если он может быть получен при тримеризации ацетилена, а при сильном освещении в отсутствие кислорода присоединяет шесть атомов хлора. Составьте соответствующие уравнения реакций.

1093. Установите структурную формулу одноатомного спирта, если при его одновременном дегидрировании и дегидратации образуется вещество состава C_4H_6 , не взаимодействующее с аммиачным раствором серебра; при дегидратации в зависимости от температуры образуются вещества C_2H_4 или $C_4H_{10}O$, а при каталитическом дегидрировании — вещество C_2H_4O . Составьте соответствующие уравнения реакций.

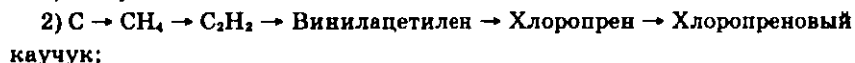
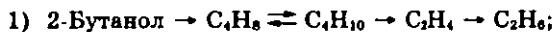
1094. Вещество состава C_6H_6O с хлоридом железа (III) дает фиолетовое окрашивание, при его нитровании конечным продуктом является пикриновая кислота $C_6H_3O(NO_2)_3$, а при действии угольной кислоты на его производное состава C_6H_5ONa оно снова выделяется в свободном состоянии. Установите структурную формулу вещества и напишите, где это возможно, соответствующие уравнения реакций.

1095. Вещество состава C_2H_4O получают путем окисления первичного спирта C_2H_6O и реакцией Кучерова; присоединение к нему водорода снова приводит к образованию первичного спирта C_2H_6O , а окисление его — к образованию кислоты состава $C_2H_4O_2$. Установите структурную формулу этого вещества и составьте соответствующие уравнения реакций.

1096. Вещество состава $C_6H_{12}O_6$ при действии на него восстановителей превращается в шестиатомный спирт $C_6H_{14}O_6$; при слабом его окислении образуется глюконовая кислота $C_6H_{10}O_7$, а при сильном — двухосновная сахарная кислота $C_6H_{10}O_8$; при его брожении образуется одноатомный спирт C_2H_6O . Определите структурные формулы исходного и образующихся веществ и составьте соответствующие уравнения реакций.

1097. Составьте схему, показывающую генетическую связь между альдегидами и спиртами, предельными, этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами, галогенопроизводными углеводородов, простыми эфирами, карбоновыми кислотами и иллюстрируйте переходы между ними уравнениями реакций.

1098. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



- 3) Бутан $\rightarrow$ Бутилен $\rightarrow$ 1,3-Бутадиен $\rightarrow$ Бутадиеновый каучук;
4) Гептан $\rightarrow$ Толуол $\rightarrow$ Тринитротолуол;
5) $C \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl \rightarrow C_6H_5NH_2?$

Составьте уравнения реакций.

1099. Какие виды изомерии характерны для этиленовых углеводородов? Приведите примеры.

1100. Приведите схемы получения полистирола из метана.

1101. Приведите схему получения поливинилхлорида из неорганических веществ.

1102. Назовите природное сырье для получения метилового спирта. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

1103. Почему группа карбоксила легче отщепляет водород, чем гидроксильная группа спиртов? Ответ обоснуйте.

1104. Почему в карбоксильной группе ни одна из связей углерод — кислород не имеет карбонильного характера? Ответ обоснуйте.

1105. Температура кипения этана $-88,6^\circ C$, этилового спирта $+78,3^\circ C$, ацетальдегида $+20,8^\circ C$, уксусной кислоты $+118,7^\circ C$. Дайте характеристику веществ на основании этих данных.

1106. Как экспериментально можно доказать, что угольная кислота более сильная кислота, чем фенол? Составьте уравнения реакций.

1107. Составьте структурные формулы следующих веществ: а) 3-бром-2-метилбутана; б) 2,3,3-трихлор-2-метилбутана; в) 1-бром-2-метилпропана; г) 2-хлор-2,3-диметилбутана.

1108. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) 3-иод-2,3-диметилпентана; б) 4-бром-2-метилбутана; в) 2-хлор-2-метилбутана; г) 2-хлор-2,3-диметилпентана.

1109. Составьте структурные формулы следующих соединений: а) 5-бром-2,4-диметилгексана; б) 4-хлор-2,3-диметилгексана; в) 5-иод-2,4-диметилпентана; г) 4-хлор-2,3-диметилпентана.

1110. Назовите по международной номенклатуре следующие вещества:

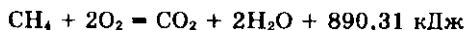
- а) $(C_2H_5)_3COH$; б) $CH_3CH_2CHONCH_3$;
в) $CH \equiv C - CH_2CH - CH_3$.

1111. Какой объем этилового спирта (пл. $0,8 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 96% потребуется для получения 180 кг 1,3-бутадиена?

1112. Какой объем и масса ацетиленового газа потребуется для получения: а) 2 кг винилхлорида; б) 2 кг бензола; в) 2 кг уксусного альдегида?

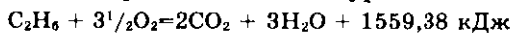
1113. Из 156 г ацетиленового газа путем его полимеризации получили 0,5 моль бензола. Какую массовую долю (%) составляет полученная масса бензола от теоретического выхода?

1114. Термохимическое уравнение реакции горения метана



Какой объем метана вступил в реакцию с кислородом, если при этом выделилось 222,57 кДж?

1115. Термохимическое уравнение горения этана



1. Сколько теплоты выделится, если сгорит этана: а) 78,4 л; б) 45 г; в) 0,25 моль? 2. Какой объем и массу этана требуется сжечь, чтобы выделилось 389,97 кДж теплоты?

1116. Каким будет содержание (массовая доля, %) формальдегида в растворе, если в 50 г воды растворить формальдегид, образовавшийся при окислении 0,5 моль метилового спирта?

1117. Какие структурные формулы соответствуют соединениям состава C_4H_6 , если они легко присоединяют две молекулы брома, а одно из них не реагирует с аммиачным раствором серебра?

1118. В результате восстановления оксидом серебра уксусного альдегида образовалось 5,4 г серебра. Какая масса альдегида была окислена при этом?

1119. Вычислить среднюю относительную молекулярную массу полипропилена, целлюлозы (хлопковой) и натурального каучука, если известно, что степень полимеризации их составляет 3000, 15 000, и 2500 соответственно.

1120. При каталитической гидратации этилена в зависимости от условий реакции образуется этиловый спирт (выход 85%) или диэтиловый эфир (выход 2%). Напишите уравнения реакций и вычислите, какая масса указанных веществ образуется из 1 м³ этилена.

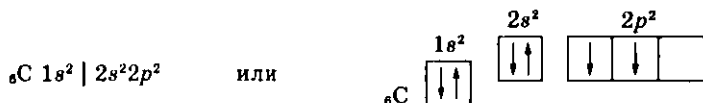
1121. Определите простейшую формулу вещества по данным анализа: 0,11 г вещества при горении образовало 0,22 г оксида углерода (IV) и 0,09 г воды.

1122. Вычислить степень полимеризации полиэтилена низкого давления, крахмала и полиакрилонитрила (волокно нитрон), если их средняя относительная молекулярная масса равна 120400, 972000 и 59890 соответственно.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1. МЕТАН

1-1. Электроны, которые могут участвовать в образовании химической связи, называются *валентными*. Обычно номер группы периодической системы химических элементов указывает на число таких электронов. Они, как правило, находятся на внешнем энергетическом уровне. Особенно это характерно для элементов главных подгрупп. Так, углерод, который находится в главной подгруппе IV группы, имеет четыре валентных электрона. Распределение электронов по энергетическим уровням имеет следующий вид: ${}_6\text{C } 2e^-, 4e^-$; по энергетическим уровням и подуровням (электронная формула):



1-2. Атом может находиться в основном и возбужденном состоянии. В основном состоянии запас энергии в атоме наименьший и состояние атома наиболее устойчивое. В этом случае электроны имеют наибольшую связь с ядром. В изолированном атоме углерода в его основном состоянии второй энергетический уровень имеет строение $2s^2 2p^2$.

При определенных условиях — трении, нагревании, химических реакциях, поглощении света и т. д. — связь электронов с ядром ослабевает и электрон может перейти с ближайшего от ядра уровня на один из последующих. Этот процесс называется возбуждением атома и сопровождается поглощением энергии и увеличением ее внутреннего запаса. В этом состоянии у атома углерода второй энергетический уровень имеет иное строение: $2s^1 2p^3$.

Возбуждаться могут и молекулы, и атомы. В возбужденном состоянии атом существует ничтожные доли секунды, у него повышены запас энергии, химическая активность, реакционная способность. При сильном воздействии на атом электрон может быть совсем выброшен из атома. Атом из электронейтрального превращается в положительно заряженный ион.

Схема возбуждения атома углерода может быть представлена следующим образом:



1-3. Число электронов на различных подуровнях строго ограничено. Так, на s -подуровне может поместиться не более двух электронов, на p -подуровне — не более шести и т. д.

Электронные орбитали имеют относительную форму и размеры. Орбитали s -электронов имеют форму шара, p -электронов — форму объемной восьмерки или гантели и т. д. Электроны, находящиеся на одном и том же подуровне, в свою очередь, отличаются друг от друга различным расположением орбиталей в пространстве. Число таких ориентаций (направлений) в пространстве у различных форм орбиталей также ограничено. Так, орбиталь s -электронов имеет одну ориентацию (рис. 24), а для орбитали p -электрона допускается три ориентации (рис. 25) и т. д.

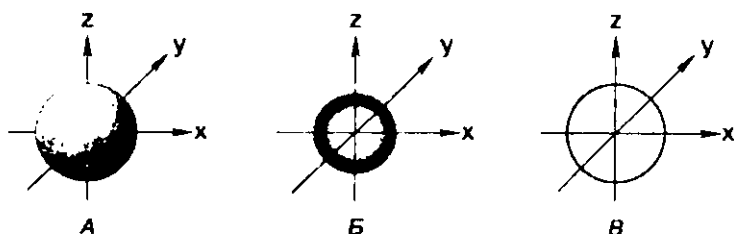


Рис. 24

Орбиталь s -электрона имеет одну ориентацию в пространстве

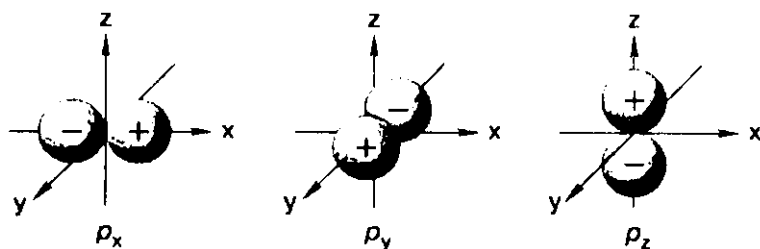


Рис. 25

Орбиталь p -электрона располагается в пространстве в трех взаимно перпендикулярных плоскостях

Из рис. 25 видно, что все три электронных орбитали p -электронов равноценны и независимы, но отличаются друг от друга ориентацией, т. е. направлением по трем осям координат (p_x , p_y и p_z).

В атоме не могут находиться даже два электрона, имеющих абсолютно одинаковую характеристику: энергию, форму электронных орбиталей, одну и ту же ориентацию в пространстве, одинаковый спин. Иначе говоря, в атоме не может быть даже двух электронов в одном и том же состоянии.

Это значит, что в атоме на одной орбитали могут находиться лишь два спаренных электрона с разным значением спина, т. е. электроны с антипараллельными спинами, которые запи-

сываются значками $\uparrow\downarrow$.

Отсюда становится ясным, почему на s -подуровне может находиться не более двух электронов (на этом подуровне имеется только одна орбиталь), а на p -подуровне — шесть электронов (три орбитали) и т. д.

1-4.

Элемент	Состояние	
	основное	возбужденное
Be	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1 2p^1$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^1 2p^2$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^1 2p^3$

1-5. Облака s -электронов имеют:

а) форму шара, б) сферическую симметрию, в) незначительный запас энергии (см. № 1-3).

1-6. Облака p -электронов имеют:

а) форму объемной восьмерки, или гантели, б) осевую симметрию, в) высокий запас энергии (см. № 1-3).

1-7. На рис. 1 изображены орбитали: s -электронов (А), p -электронов в трех пространственных ориентациях (Б) и sp -гибридная (В).

1-8. Связь, осуществляемая за счет перекрывания электронных орбиталей, расположенных по линии связи между центрами ядер атомов, называется σ -связью (рис. 26). Она представляет собой разновидность ковалентной связи.

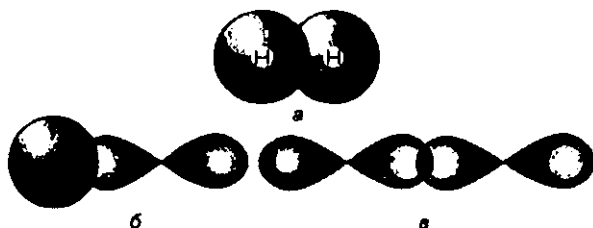


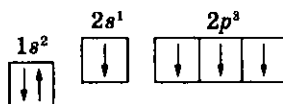
Рис. 26

Схемы перекрывания орбиталей при образовании σ -связей: а — s -электронами, б — s - и p -электронами, в — p -электронами

Степень перекрывания электронных орбиталей $p-p$ -электронов значительно превосходит перекрывание $s-p$ - и $s-s$ -орбиталей. Вследствие этого из рассмотренных связей наименее прочная $s-s$ -, а наиболее прочная — σ -связь, образующаяся при перекрывании двух p -орбиталей. σ -Связь характеризуется определенной длиной, энергией, направленностью в пространстве и т. д.

Исходя из электронной формулы углерода $1s^2 2s^2 p^2$ и водорода $1s^1$, связи $C-H$ образуются вследствие перекрывания орбиталей s -электрона атома водорода и p -электронов атома углерода. При этом наибольшее перекрывание орбиталей валентных электронов происходит в направлении оси p -орбитали, что приводит к определенному направлению связей в пространстве. Угол между направлениями химических связей в зависимости от природы молекул может быть разным. Например, для молекулы метана угол между связями $C-H$ составляет $109^\circ 28'$, для молекулы этилена он равен 120° и т.д.

1-9. В изолированном атоме углерода в его основном состоянии второй энергетический уровень (внешний) имеет строение $2s^2 2p^2$. Если один электрон с $2s$ -подуровня перейдет на $2p$ -подуровень, то внешний энергетический уровень приобретет строение $2s^1 2p^3$



Все четыре наружных электрона второго энергетического уровня окажутся неспаренными, атом углерода перейдет в возбужденное состояние и будет способен образовывать ковалентную связь с четырьмя другими атомами, например с атомами водорода.

1-10. Если в образовании четырех ковалентных (σ -) связей $C-H$ в молекуле метана будут принимать участие из второго энергетического уровня один s -электрон и три p -электрона, то образуется одна $s-s$ и три $s-p$ -связи. Первая связь отличается от трех других по запасу энергии. Связи $s-p$ более прочные, чем $s-s$, так как орбитали s - и p -электронов перекрываются более полно. Однако в молекуле метана не могут быть три прочные связи $C-H$ и одна слабая связь $C-H$. Это приве-

ло бы к тому, что молекула была бы неустойчивой, т. е. метан не мог бы существовать в свободном виде.

1-11. При образовании четырех ковалентных связей в молекуле метана все валентные электроны (один s - и три p -электрона) выравниваются по запасу энергии и форме, становятся одинаковыми. Все орбитали принимают форму деформированных восьмерок. Такие орбитали называются смешанными или гибридными (гибридизованными). Одинаковые по форме и запасу энергии орбитали взаимно отталкиваются друг от друга и располагаются в пространстве под углом $109^{\circ}28'$, молекула метана приобретает форму тетраэдра. Такие орбитали могут значительно перекрываться своими вершинами с s -орбиталями атомов водорода. Вследствие этого образуются прочные, одинаковые по свойствам четыре связи C—H (рис. 27).

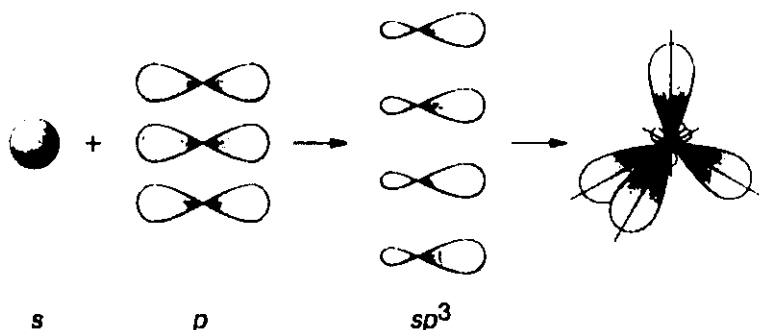


Рис. 27
Схема sp^3 -гибридизации

Так как в этом случае в гибрилизации участвуют одна s - и три p -орбитали, то такой вид гибрилизации называется sp^3 -гибридизацией.

1-12. Форма гибридных орбиталей грушевидная и сильно вытянутая в сторону от ядра к вершинам тетраэдра, что способствует большему перекрыванию с орбиталями других атомов. В результате перекрывания четырех sp^3 -гибридных орбиталей и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется молекула метана с прочными ковалентными связями. Это простые, одинарные связи, их еще называют σ -связями (рис. 28).

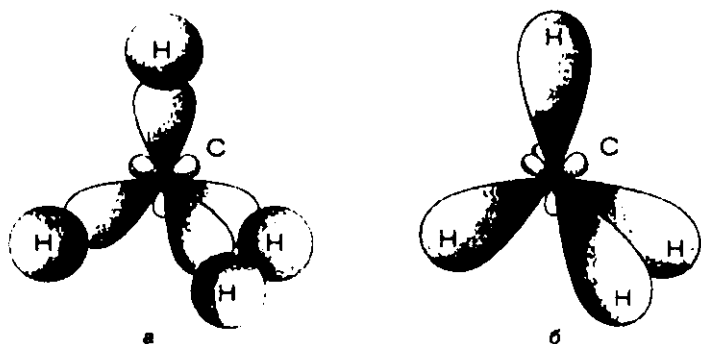


Рис. 28.

Химические связи в молекуле метана:

а — перекрывание орбиталей атома углерода и атомов водорода; *б* — образование общих орбиталей связей C—H

1-13. Все четыре sp^3 -гибридных орбитали в молекуле метана максимально удалены друг от друга и направлены под углом $109^\circ 28'$. Это обуславливает ее тетраэдрическую форму.

1-14. Ковалентная связь тем прочнее, чем больше энергии выделяется при ее образовании из отдельных атомов, чем больше сила электростатического притяжения ковалентных пар электронов к ядрам связующих атомов. Энергия связи C—H составляет 414 кДж/моль. Чем больше площадь перекрывания электронных облаков, образующих ковалентную пару, тем больше энергия связи. Перекрывание электронных облаков σ -связи максимальное, ее длина равна 0,109 нм. Эта связь очень прочная. Чтобы разрушить эти связи, метан нужно подвергнуть сильному нагреванию или освещению.

1-15.

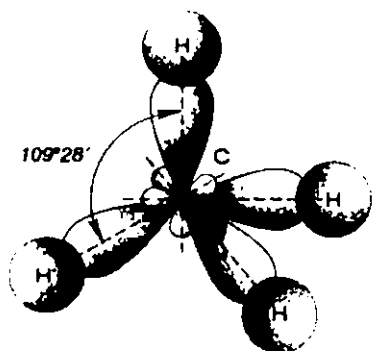


Рис. 29. Перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода с s -орбиталями атомов водорода

1-16. Из трех представленных в задании шаростержневых моделей молекулы метана наиболее точно передает ее тетраэдрическую форму модель *Б*, так как в ней, в отличие от моделей *А* и *В*, правильно отражены углы между связями С—Н ($109^{\circ}28'$).

1-17. Схема *А* наиболее верно отражает электронное и пространственное строение молекулы метана, потому что в ней точно показаны перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей с s -орбиталями атомов водорода и углы между связями С—Н ($109^{\circ}28'$). На схеме *Б* отражены углы связей ($109^{\circ}28'$), но не показано перекрытие орбиталей атомов углерода и водорода. В схеме *В* углы между связями не равны $109^{\circ}28'$, кроме того, «восьмерки» орбиталей изображены неверно (обе части «восьмерки» должны лежать на одной оси).

1-18. В молекуле метана все ковалентные связи С—Н по прочности равноценны и расположены под углом $109^{\circ}28'$ (рис. 30). См. ответ №1-11.

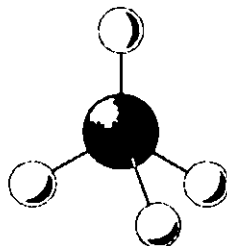
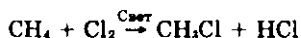


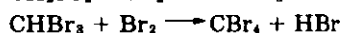
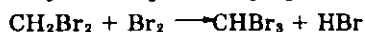
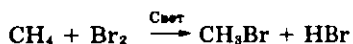
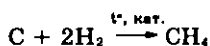
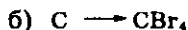
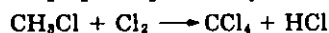
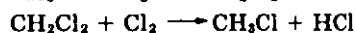
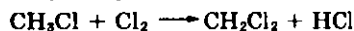
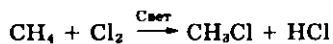
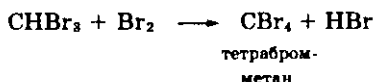
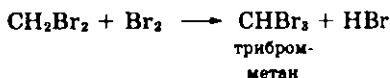
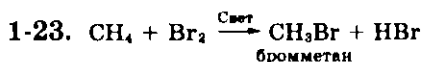
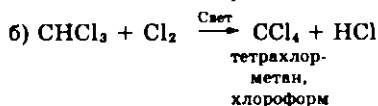
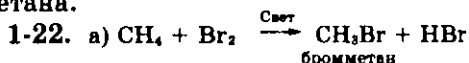
Рис. 30. Шаростержневая модель молекулы метана

1-19. Метан химически малоактивен. Это объясняется наличием в его молекуле прочных связей С—Н (энергия связи 414 кДж/моль). Для их разрыва необходимо внешнее воздействие: нагревание, ультрафиолетовое освещение, присутствие катализатора и др. σ -Связи слабо поляризуются. Поэтому метан при обычных условиях очень устойчив к действию кислот, щелочей и окислителей.

1-20. В молекуле метана все четыре связи атома углерода насыщены связями с четырьмя атомами водорода. У него нет более электронов для установления дополнительных связей. Для разрыва σ -связей необходимо сильное внешнее воздействие. Поэтому при определенных условиях он вступает в реакции замещения, при которых не происходит разрыва σ -связей. Атомы водорода при этом замещаются другими атомами или группами атомов, в результате чего образуются производные метана.

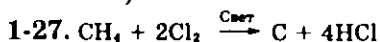


И в органической и в неорганической химии в реакции замещения вступают простые и сложные вещества — в этом их сходство. В неорганической химии реакции замещения протекают при обычных условиях и продуктами их являются простое и сложное вещества, в органической химии для протекания реакции необходимы свет, температура, давление, а продукт их — сложные вещества, в этом их различие. В случае метана следует отметить еще одну отличительную особенность — реакция замещения метана с хлором носит цепной характер и в результате получается смесь хлорпроизводных метана.



1-25. Как и метан, все его галогенопроизводные CF_4 , CCl_4 , CBr_4 и CI_4 имеют тетраэдрическую структуру. Атом углерода во всех молекулах этих соединений находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В связи с этим все четыре заместителя, какими являются атомы галогенов, располагаются вокруг атома углерода с одинаковой длиной связей углерод—галоген и углом между связями $109^\circ 28'$ (см. №1-29).

1-26. Связи углерод—галоген являются σ -связями, поэтому отличаются прочностью. Вследствие этого все галогенопроизводные устойчивы к действию различных веществ. С увеличением заряда ядра атома в ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ возрастает радиус атомов галогенов. По этой причине в ряду $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CBr}_4 \rightarrow \text{CI}_4$ увеличивается длина связи, что приводит к ослаблению ее прочности. В результате в этом ряду устойчивость соединений уменьшается и возрастает реакционная способность (см. №1-29).



1-28. Хлороформ нестойк при хранении. Под действием света он окисляется кислородом воздуха, и одним из продуктов окисления является очень токсичное вещество фосген COCl_2 . Таким образом, хранение хлороформа в темных склянках защищает его от воздействия света. А наполнение темной склянки доверху хлороформом позволяет не допустить участие кислорода воздуха в реакции окисления, в процессе которой наряду с фосгеном образуются Cl_2 , HCl , CO_2 . Не допустить образования фосгена при хранении можно и добавлением в хлороформ до 1% спирта (по объему).

1-29. По электронному строению метан отличается от продуктов его галогенирования CH_3Cl , CH_2Br_2 и CHI_3 . Пространственная конфигурация их молекул определяется направленностью связи углерод — водород и углерод — галогены, а также их длиной.

В молекуле метана четыре sp^3 -гибридных орбитали направлены в пространстве к четырем вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Тетраэдрическая конфигурация свойственна и молекулам его галогенопроизводных, в которых замещены на галоген все атомы водорода (CCl_4 , CBr_4 и CI_4). Но замещение одного, двух или трех атомов водорода в молекуле метана на галоген приводит к нарушению тетраэдрического угла. Это объясняется взаимным отталкиванием атомов в молекуле. Так, молекула хлорметана CH_3Cl принимает форму неправильного

тетраэдра, в котором валентный угол H—C—Cl немного больше тетраэдрического и составляет $110^\circ 13'$. Связь C—Cl значительно длиннее связи C—H (0,109 нм) и составляет 0,176 нм.

В молекуле дибромметана CH_2Br_2 длина связей C—Br равна 0,191 нм, что значительно длиннее связи C—H . Два одноименно заряженных электронных облака брома максимально удаляются друг от друга, поэтому валентный угол Br—C—Br больше тетраэдрического, что приводит к изменению формы тетраэдра.

В молекуле триодметана (иодоформа) CHI_3 имеется три связи C—I . Связь C—I почти в два раза длиннее связи C—H и равна 0,212 нм. Три одноименно заряженных электронных облака иода могут удалиться друг от друга еще дальше и валентный угол I—C—I еще больше тетраэдрического.

И лишь в том случае, когда все четыре атома водорода в молекуле метана замещены одинаковыми атомами галогенов, молекулы галогенопроизводных CCl_4 , CBr_4 , CF_4 приобретают форму правильного тетраэдра, в котором валентный угол равен $109^\circ 28'$.

1-30. 1) Вычисляем молярные массы газов:

$$M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ г/моль}; M_{\text{N}_2} = 28 \text{ г/моль}; M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ г/моль}.$$

2) Определяем плотность метана:

$$\rho_{\text{CH}_4} = 16 : 22,4 = 0,71 \text{ г/л}.$$

3) Вычисляем относительную плотность метана по азоту и оксиду углерода (IV):

$$D_{\text{N}_2} = 16 : 28 = 0,57; D_{\text{CO}_2} = 16 : 44 = 0,36.$$

$$\text{Ответ: } \rho_{\text{CH}_4} = 0,71 \text{ г/л}; D_{\text{N}_2} = 0,57; D_{\text{CO}_2} = 0,36.$$

1-31. 1) Находим молярную массу хлорметана CH_3Cl :

$$M_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 12 + 3 + 35,5 = 50,5 \text{ г/моль}.$$

2) Вычисляем массовую долю углерода (в %):

$$w\%_{\text{C}} = 12 : 50,5 = 23,8\%.$$

3) Находим массовую долю водорода (в %):

$$w\%_{\text{H}} = 3 : 50,5 = 5,9\%.$$

4) Вычисляем массовую долю хлора (в %):

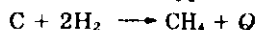
$$w\%_{\text{Cl}} = 35,5 : 50,5 = 70,3\%.$$

Ответ: В хлорметане массовая доля углерода 23,8%, водорода — 5,9 % и хлора — 70,3%.

1-32. а) При повышении температуры равновесие в реакции образования метана смещается в сторону исходных веществ (углерода и водорода), т. е. влево, так как эта реакция экзотермическая; в реакции разложения метана равновесие смещается в сторону продуктов реакции (углерода и водорода), т. е. вправо, так как эта реакция эндотермическая.

б) Катализатор не смещает химического равновесия, потому что он одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Но применение катализатора ускоряет достижение равновесия.

1-33. 1) Составляем уравнение химической реакции:



$$\nu = 1 \text{ моль} \quad x \text{ кДж/моль}$$

$$M = 12 \text{ г/моль}$$

$$m = 12 \text{ г}$$

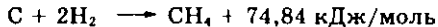
2) Вычисляем количество теплоты, выделяющейся при сжигании 12 г углерода:

При сжигании 6 г углерода выделяется 37,43 кДж

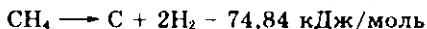
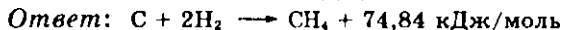
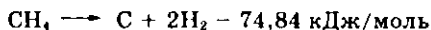
$$\cdot \quad \cdot \quad 12 \text{ г} \quad \cdot \quad \cdot \quad x \text{ кДж}$$

$$x = \frac{12 \cdot 37,42}{6} = 74,84 \text{ кДж.}$$

При сжигании 1 моль углерода (12 г) выделяется 74,84 кДж теплоты. Исходя из этого, составляем термохимическое уравнение образования метана:



В термохимическом уравнении разложения метана тепловой эффект реакции будет с обратным знаком:



1-34. 1) Находим молярную массу исследуемого вещества:

$$M_{\text{иссл.}} = 2 \cdot 8 = 16 \text{ г/моль}; m = 16 \text{ г.}$$

2) Вычисляем массу углерода, содержащегося в 4,4 г оксида углерода (IV) CO_2 ($M = 44 \text{ г/моль}$, $m = 4,4 \text{ г}$):

В 4,4 г CO_2 содержится 12 г углерода

$$\cdot \quad 4,4 \text{ г} \quad \cdot \quad \cdot \quad x \text{ г} \quad \cdot$$

$$x = \frac{4,4 \cdot 12}{44} = 1,2 \text{ г углерода.}$$

3) Определяем массу водорода, содержащегося в 3,6 г воды H_2O ($M = 18 \text{ г/моль}$, $m = 3,6 \text{ г}$):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

• 3,6 г • • • x г •

$$x = 3,6 \cdot 2 : 18 = 0,4 \text{ г водорода.}$$

4) Содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе?

Сумма масс углерода и водорода составляет $1,2 \text{ г} + 0,4 \text{ г} = 1,6 \text{ г}$. Следовательно, если сгорело $1,6 \text{ г}$ вещества, то разность ($1,6 \text{ г} - 1,6 \text{ г}$) показывает, что вещество состоит из двух элементов — углерода и водорода.

5) Определяем массу углерода, содержащегося в 16 г вещества:

В $1,6 \text{ г}$ вещества содержится $1,2 \text{ г}$ углерода

• 16 г • • • x г •

$$x = \frac{16 \cdot 1,2}{1,6} = 12 \text{ г углерода.}$$

6) Находим число атомов углерода, содержащегося в молекуле вещества:

12 г углерода соответствуют $A_r \cdot 1$ атома углерода

12 г • • • x • •

$$x = \frac{12 \cdot 1}{12} = 1 \text{ атом.}$$

7) Определим массу водорода, содержащегося в 16 г вещества:

В $1,6 \text{ г}$ вещества содержится $0,4 \text{ г}$ водорода

• 16 г • • • x г •

$$x = \frac{16 \cdot 0,4}{1,6} = 4 \text{ г водорода.}$$

8) Находим число атомов водорода, содержащегося в молекуле вещества:

1 г водорода соответствует A_r 1 атома углерода

4 г • • • x • •

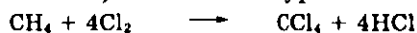
$$x = \frac{4 \cdot 1}{1} = 4 \text{ атома.}$$

* A_r - относительная атомная масса.

Итак, в молекуле вещества содержится один атом углерода и четыре атома водорода.

Ответ. Молекулярная формула вещества CH_4 .

1-35. 1) Составляем уравнение химической реакции:



$$M_1 = 16 \text{ кг/моль} \quad M_2 = 154 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 16 \text{ кг} \quad m_2 = 154 \text{ кг}$$

2) Находим теоретический выход тетрахлорметана CCl_4 :

Из 16 кг метана получают 154 кг тетрахлорметана

$$\begin{array}{ccccccc} \bullet & 62 \text{ кг} & \bullet & & \bullet & x \text{ кг} & \bullet \end{array}$$

$$x = \frac{62 \cdot 154}{16} = 596,75 \text{ кг тетрахлорметана.}$$

3) Находим практический выход тетрахлорметана:

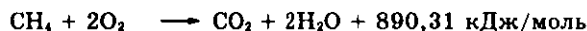
596,75 кг тетрахлорметана соответствуют 100%

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ кг} & \bullet & & \bullet & & & 98\% \end{array}$$

$$x = \frac{596,75 \cdot 98}{100} = 584,82 \text{ кг тетрахлорметана.}$$

Ответ. Тетрахлорметана CCl_4 получено 584,82 кг.

1-36. 1) Составляем термохимическое уравнение горения метана:



$$\nu = 1 \text{ моль}$$

$$M = 16 \text{ г/моль}$$

$$m = 16 \text{ г}$$

$$V_m = 22400 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$V = 22400 \text{ см}^3$$

2) Вычисляем, сколько выделится теплоты, если сжечь метана:

а) 0,8 моль

При сжигании 1 моль метана выделяется 890,31 кДж

$$\begin{array}{ccccccc} \bullet & \bullet & 0,8 \text{ моль} & \bullet & \bullet & & x \text{ кДж} \end{array}$$

$$x = \frac{0,8 \cdot 890,31}{1} = 712,25 \text{ кДж;}$$

б) 250 см^3

При сжигании 22400 см^3 метана выделяется 890,31 кДж

$$\begin{array}{ccccccc} \bullet & \bullet & 250 \text{ см}^3 & \bullet & \bullet & & x \text{ кДж} \end{array}$$

$$x = \frac{250 \cdot 890,31}{22400} = 9,94 \text{ кДж};$$

в) 200 г

При сжигании 16 г метана выделяется 890,31 кДж

• • 200 г • • x кДж

$$x = \frac{200 \cdot 890,31}{16} = 11128,88 \text{ кДж}.$$

3) Вычисляем массу и объем метана, при сжигании которого выделяется 148,385 кДж теплоты:

а) находим массу метана:

При сжигании 16 г метана выделяется 890,31 кДж

• • x г • • 148,385 кДж

$$x = \frac{16 \cdot 148,385}{890,31} = 2,7 \text{ г метана};$$

б) находим объем метана:

При сжигании 22,4 л метана выделяется 890,31 кДж

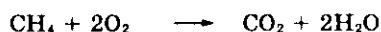
• • x л • • 148,385 кДж

$$x = \frac{22,4 \cdot 148,385}{890,31} = 3,73 \text{ л метана}.$$

Ответ. При сжигании метана: а) 0,8 моль выделяется 712,25 кДж; б) 250 см³ — 9,94 кДж; в) 200 г — 11128,88 кДж. Для получения 148,385 кДж теплоты необходимо сжечь 2,7 г и 3,73 л метана.

1-37. Все названия газов, основным компонентом которых является метан CH₄, указывают на его нахождение в природе. Газ, который образуется при гниении растительных остатков на дне болот, называют болотным. Метан нередко скапливается в залежах полезных ископаемых, особенно каменного угля, и носит название «рудничный газ». Метан, большие скопления которого находятся в толще земной коры, называют природным газом. По содержанию метана самый богатый из них — природный газ (98% метана).

1-38. 1) Составляем уравнение реакции горения метана:



Из уравнения реакции видно, что смесь метана с кислородом в объемном отношении 1:2 сгорает со взрывом.

2) Определяем объемные соотношения метана и воздуха, которые будут представлять взрывоопасную смесь:

100 объемов воздуха содержит 20 объемов кислорода

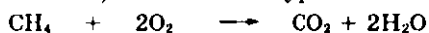
$x \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad 2 \text{ объема} \quad \cdot$

$$x = \frac{100 \cdot 2}{20} = 10 \text{ объемов воздуха.}$$

Ответ. Смесь метана с кислородом в объемном соотношении 1:2 и с воздухом 1:10 является взрывоопасной.

1-39. Природный газ, содержащий до 98% (по объему) метана CH_4 , является взрывоопасным веществом. Но он практически не имеет запаха, и поэтому при утечке его нельзя обнаружить. Добавление незначительного количества пахучих веществ (изоамилмеркаптан) позволяет легко определить утечку газа при неисправности газовых приборов в быту или в газопроводах и тем самым предотвратить возможность взрыва.

1-40. 1) Составляем уравнение реакции горения метана:



1 объем 2 объема

1 м³ 2 м³

2) Определяем объем метана в 150 м³ природного газа :

100 м³ природного газа содержат 85 м³ метана

150 м³ $\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad x \text{ м}^3 \quad \cdot$

$$x = \frac{150 \cdot 85}{100} = 127,5 \text{ м}^3 \text{ метана.}$$

3) Вычисляем объем кислорода, необходимый для сжигания 127,5 м³ метана:

Для сжигания 1 м³ метана необходимо взять 2 м³ кислорода

$\cdot \quad \cdot \quad 127,5 \text{ м}^3 \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad x \text{ м}^3 \quad \cdot$

$$x = \frac{127,5 \cdot 2}{1} = 255 \text{ м}^3 \text{ кислорода.}$$

4) Вычисляем объем воздуха, необходимый для сжигания 127,5 м³ метана:

100 м³ воздуха содержит 20 м³ кислорода

$x \text{ м}^3 \quad \cdot \quad \cdot \quad 255 \text{ м}^3 \quad \cdot$

$$x = \frac{100 \cdot 255}{20} = 1275 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

Ответ. Для сжигания 127,5 м³ метана потребуется 1275 м³ воздуха.

1-41. 1) Составляем уравнение реакции горения метана:



2) Определяем массу метана, израсходованного при горении 30 г болотного газа:

При горении 16 г метана образуется 44 г углекислого газа

• • x г • • 11 г • •

$$x = \frac{16 \cdot 11}{44} = 4 \text{ г метана.}$$

3) Вычисляем массовую долю метана, содержащегося в 30 г болотного газа:

В 30 г болотного газа содержится 4 г метана

• 100 г • • • x г •

$$x = \frac{100 \cdot 4}{30} = 13,33 \text{ г метана или } 13,33\%.$$

Ответ. Массовая доля метана в болотном газе составляет 13,33%.

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

2-42. Общая формула предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

2-43. Из всех веществ только C_5H_{12} (пентан) и C_3H_8 (пропан) являются предельными углеводородами, так как их состав соответствует общей формуле предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

2-44. В структурных формулах (формулах строения) органических соединений обозначены отдельные атомы и их взаимные связи с помощью черточек в соответствии с валентностью. Углерод четырехвалентен, и все его валентные связи равноценны. Для каждого соединения возможна только одна формула, показывающая химическое строение. При составлении структурных формул следует исходить из того положе-

ния, что свободных валентностей не должно быть. Если они имеются, то допущена ошибка при написании формулы и эту ошибку следует исправить.

2-45. Связь С—С — это одинарная связь, или σ -связь. Она обладает следующими особенностями: энергия σ -связи 350 кДж/моль; длина σ -связи 0,154 нм; σ -связь допускает вращение атомов вокруг линии связи; σ -связь трудно поляризуется.

2-46. Для предельных углеводородов характерна sp^3 -гибридизация. В ней участвуют один s - и три p -электрона. После гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, одинаковых по форме и запасу энергии. Они все участвуют в образовании σ -связей, для которых характерна большая прочность. Молекулы предельных углеводородов, атомы которых связаны только σ -связями, химически малоактивны, вступают преимущественно в реакции замещения. Значит, по виду гибридизации можно определить химические особенности веществ и, наоборот, по строению веществ — вид гибридизации. См. рис. 4 (№1-11).

2-47. В состоянии sp^3 -гибридизации угол между осями гибридных орбиталей у атома углерода составляет $109^\circ 28'$, что обеспечивает наибольшее удаление гибридных облаков друг от друга. Они имеют одинаковую форму и одинаковое пространственное расположение, т. е. направлены к вершинам тетраэдра.

2-48. В состоянии sp^3 -гибридизации межъядерное расстояние (длина связи) между атомами углерода равно 0,154 нм, что обеспечивает наименьшее отталкивание атомов друг от друга.

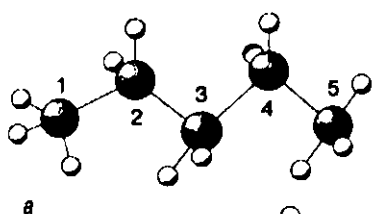
2-49. По общей формуле C_nH_{2n+2} определяем, какое из предложенных соединений относится к предельным углеводородам. Таким соединением является этан C_2H_6 . Значит, только он содержит атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, так как оно свойственно всем предельным углеводородам.

2-50. Одна из особенностей σ -связи заключается в том, что она допускает относительно свободное вращение атомов или групп атомов в молекуле вокруг химических связей. Вследствие этого зигзагообразная углеродная цепь атомов может принимать различное пространственное строение. Из приведенных на рис. 4 (в тексте задания) углеродных цепей n -гексана схема В наиболее устойчивая, потому что она максимально энергетически выгодна, в ней атомы наиболее удалены друг от друга.

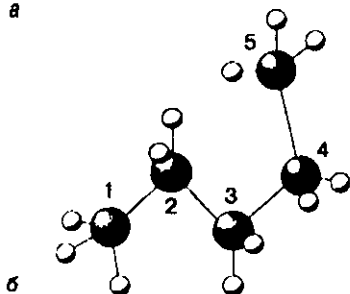
2-51. Истинное пространственное строение *n*-пентана показывает схема *Б*. Далее см. ответ № 2-50.

2-52. Наиболее правильно передает электронное и пространственное строение этана схема *А*. В ней выдержан угол связи $109^{\circ}28'$ и наиболее полно соблюдено перекрытие орбиталей s -электронов атомов водорода и гибридных орбиталей атомов углерода.

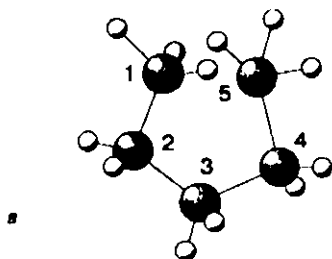
2-53. Наиболее полно передает электронное и пространственное строение молекулы пропана схема *Б*. В этой схеме атомы углерода расположены не по прямой линии, а зигзагообразно, потому что валентные связи атомов углерода имеют тетраэдрическую направленность. При этом угол связи составляет $109^{\circ}28'$ и выдержано максимальное перекрывание электронных облаков атомов водорода и углерода.



а



б



в

Рис. 31. Модели молекул *n*-пентана

2-54. Точнее всего пространственное строение молекулы пропана передает модель *А*. В ней атомы углерода наиболее удалены друг от друга и валентные углы соответствуют $109^{\circ}28'$ (см. ответ № 2-50).

2-55. Наиболее верно пространственное строение молекулы бутана передает модель *А*. Далее см. ответ в № 2-50 и 2-54.

2-56. В связи с тем, что σ -связь допускает вращение атомов углерода вокруг связей, углеродная цепь в молекулах предельных углеводородов может принимать различную пространственную форму.

2-57. Атомы углерода в молекуле пентана расположены зигзагообразно. Объясняется это тем, что каждый атом углерода сохраняет тетраэдрическое направление валентных связей.

Из-за постоянного движения молекул такая цепь атомов углерода может принимать различную изогнутую форму вплоть до

почти кольцеобразной (рис. 31). Причина в относительно свободном вращении атомов углерода в молекуле вокруг простых связей. 2-58.

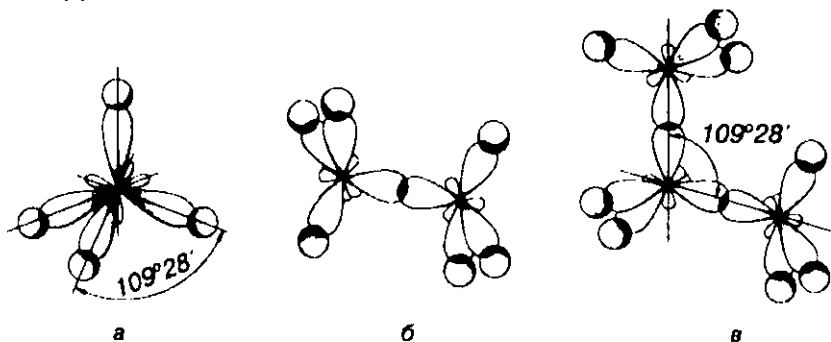


Рис. 32. Образование σ -связей в молекулах метана (а), этана (б) и пропана (в)

2-59. В процессе образования молекулы этана C_2H_6 происходит перекрывание одной гибридной орбитали первого атома углерода с такой же одной гибридной орбиталью другого атома углерода. В результате между атомами углерода образуется прочная одинарная, или σ -связь. Длина связи C—C составляет 0,154 нм. Оставшиеся три гибридных орбитали у каждого атома углерода перекрываются шестью s -орбиталями шести атомов водорода, образуя шесть связей C—H. Длина связи C—H 0,109 нм (см. № 2-58, рис. 32, б). Аналогично происходит образование связей C—C и C—H в молекуле пропана C_3H_8 . Два крайних атома углерода тратят на образование связи C—C по одной гибридной орбитали, а средний — две гибридных орбитали. В результате в молекуле образуется две связи C—C. Все оставшиеся свободные гибридные орбитали трех атомов углерода перекрываются с восемью s -орбиталями атомов водорода, образуя восемь связей C—H. В молекуле пропана сохраняется длина связей C—C и C—H и валентный угол 109°28' (см. № 2-58, б, рис. 32, в).

2-60.



Рис. 33. Масштабные модели молекул этана (а), пропана (б) и бутана (в)

1) В молекуле этана имеется семь σ -связей, из них одна связь $C-C$ и шесть связей $C-H$, в молекуле пропана десять σ -связей, из них две связи $C-C$ и восемь связей $C-H$, у бутана тринадцать σ -связей, из них три связи $C-C$ и десять связей $C-H$ (рис. 33).

2) Начиная с пропана, молекулы имеют зигзагообразное строение (рис. 34).

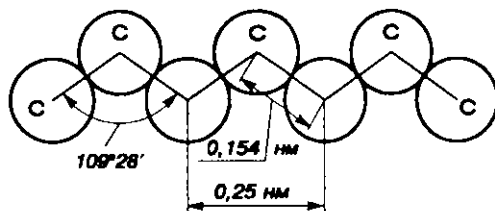


Рис. 34. Схематичное изображение строения углеродной цепи

3) Углеродная цепь принимает зигзагообразную форму, так как валентные связи атомов углерода имеют тетраэдрическую направленность.

4) Постоянное движение молекул приводит к тому, что зигзагообразная цепь атомов углерода может принимать различные положения в пространстве (см. № 2-57).

2-61. 1) σ -Связи, у которых электронная плотность распределена вдоль оси, соединяющей ядра атомов углерода, допускают вращение атомов вокруг связей (далее см. № 2-60, п. 4).

2) Зигзагообразная цепь атомов углерода может принимать различное пространственное строение, и наиболее устойчивой будет та форма, у которой атомы наиболее удалены друг от друга, она максимально энергетически выгодна (см. № 2-50).

3) Изомерия углеродного скелета возможна начиная с бутана.

2-62. 1) См. ответ № 2-60, п. 3.

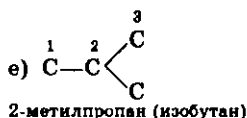
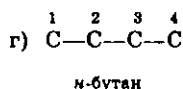
2) См. ответ № 2-60, п. 4.

2-63. 1) См. ответ № 2-61, п. 1.

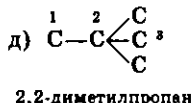
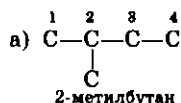
2) См. ответ № 2-61, п. 2. Движение зигзагообразной цепи атомов углерода не приводит к изменению химического строения молекул.

2-64. Изомерами являются соединения *a* и *в* (*n*-бутан и 2-метилпропан) и соединения *б*, *г* и *д* (*n*-пентан, 2-метилбутан и 2,2-диметилпропан). Гомологами являются соединения *a* и *б* (бутан и пентан).

2-65. Приведены углеродные скелеты бутана (б, г, е, м), пентана (а, в, д, з, и, л) и гексана (ж, к). Из них два изомера бутана

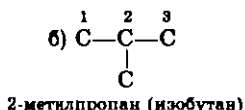
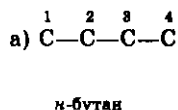


и два изомера пентана

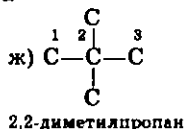
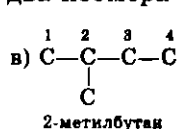


Остальные формулы являются формулами тех же самых изомеров, отличающимися лишь способом написания. Для бутана это формулы б и м, для пентана в, з, и, л и для гексана — к.

2-66. Всего углеродными скелетами изображено четыре соединения: два изомера бутана

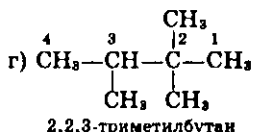
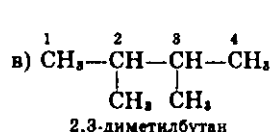
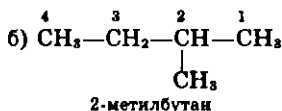
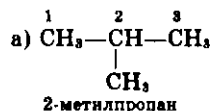


и два изомера пентана



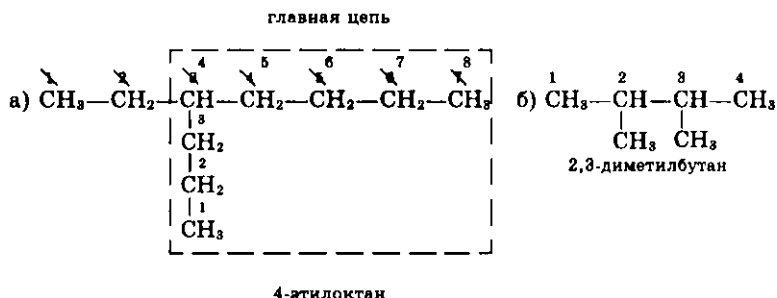
Остальные углеродные скелеты соответствуют тем же изомерам бутана (е) и пентана (з, д, з, и), отличаясь лишь способом написания.

2-67.



2-68. Структурными формулами изображено два соединения: 2-метилпропан (а, з) и 2-метилбутан (б, в).

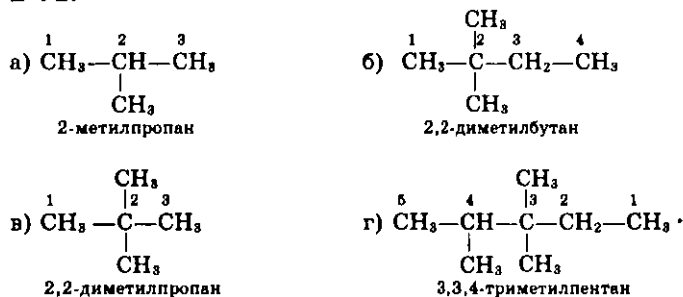
2-69. Напишем полные структурные формулы 3-пропилгептана и 2,3-диметилбутана:



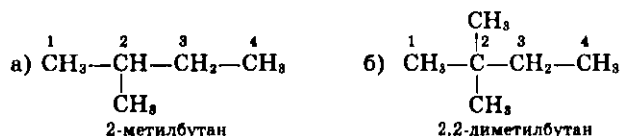
Чтобы проверить, правильно ли названо соединение, в первую очередь следует найти главную углеродную цепь. В первом соединении она выбрана неверно. Правильный вариант главной цепи взят в рамку. В соответствии с ним соединение следует назвать 4-этилоктан, так как самая длинная цепь атомов углерода состоит не из семи, а из восьми атомов. Соответственно и радикал в боковой цепи будет не пропил C_3H_7- , а этил C_2H_5- .

2-70. а) 2,4-диметилпентан; б) 2-метилпентан;
в) 2,2-диметилпентан; г) 2,2-диметилбутан.

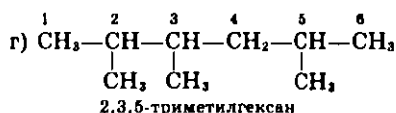
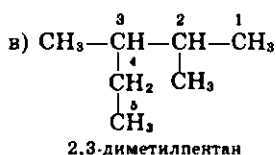
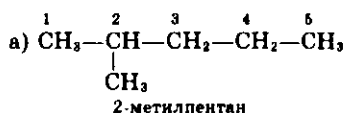
2-71.



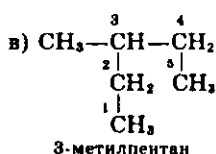
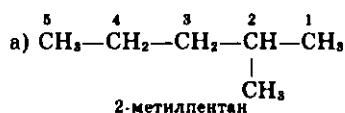
2-72. В примерах а и б названия соединений следует изменить из-за неверной нумерации атомов углерода в разветвленной цепи молекул. Правильно следует назвать:



2-73. Соединения *а*, *в* и *г* названы неправильно. Во всех случаях неверно пронумерована углеродная цепь (см. ответ № 2-69), а в соединении *г*, кроме того, неправильно названо общее число метильных радикалов CH_3 —. Правильно эти соединения следует назвать:

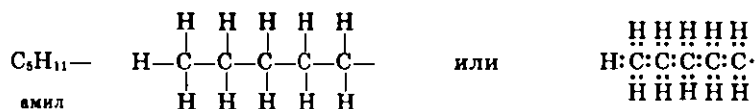
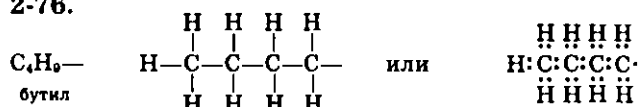


2-74. Соединения *а* и *в* названы неправильно (см. № 2-69). Правильно следует назвать:

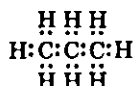


2-75. Для свободных радикалов характерно наличие одного неспаренного электрона. Они существуют доли секунды и очень активны.

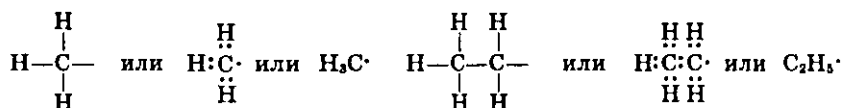
2-76.



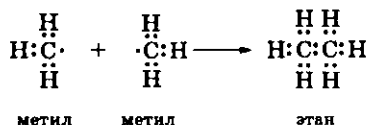
2-77. Слова с суффиксами -ан обозначают названия соединений (метан, этан и др.), а с суффиксом -ил — названия их радикалов (метил, этил и др.). Суффикс -ан указывает на принадлежность соединений к классу предельных углеводородов. Строение их молекул характеризуется наличием простой (двухэлектронной), или σ -связи, между атомами углерода



Такие молекулы электронейтральны, устойчивы и химически малоактивны. У свободных радикалов этих молекул имеется один неспаренный электрон, что изображается так:

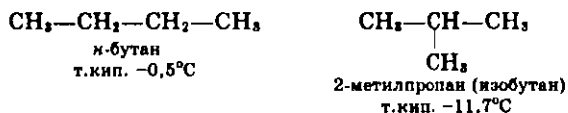


Они существуют непродолжительное время (доли секунды) и очень активны, легко соединяются как между собой, так и с другими радикалами, образуя электронейтральные молекулы:



2-78. Химические реакции, в которые вступают предельные углеводороды, связаны с разрывом прочных σ -связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Эти связи отличаются малой полярностью и поэтому для них характерен не ионный, а радикальный разрыв связей. Для этого нужно затратить значительную энергию, например для разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ 350 кДж/моль, а связи $\text{C}-\text{H}$ 415 кДж/моль. Этим объясняется то, что предельные углеводороды вовсе не вступают в реакции присоединения и с трудом вступают в реакции замещения при нагревании, освещении, в присутствии катализатора и т. д.

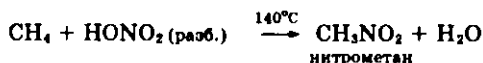
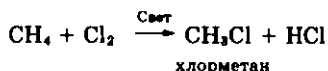
2-79. Состав, строение и свойства веществ тесно связаны между собой. Это позволяет по одному из них определить две другие особенности. Для определения свойств вещества недостаточно знать лишь его молекулярную формулу, выражающую качественный и количественный состав. В органической химии при одном и том же составе молекул может быть различный порядок взаимосвязи атомов (строение). И как следствие этого вещества — изомеры по строению имеют неодинаковые свойства. Например, бутану C_4H_{10} отвечают два углеводорода — изомеры с разным строением и свойствами:



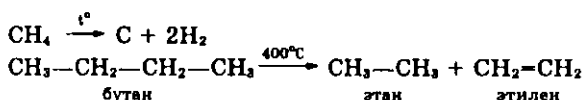
2-80. Химические свойства предельных углеводородов определяются наличием в их молекулах σ -связей, отличающихся высокой прочностью. В связи с этим при обычных услови-

ях они очень инертны. На них не действуют концентрированные кислоты, едкие щелочи и сильные окислители (KMnO₄, HNO₃ и др.). В реакции присоединения предельные углеводороды вообще не вступают из-за насыщенности всех связей углерода в их молекулах. Химические реакции, в которые они вступают, связаны с разрывом прочных связей C—C и C—H. Поэтому для них характерны реакции замещения, расщепления (крекинг), окисления и изомеризации. Но все эти реакции протекают или на свету, или при нагревании, или в присутствии катализаторов.

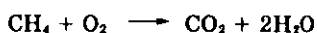
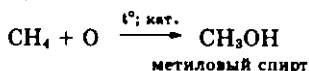
1) Реакция замещения:



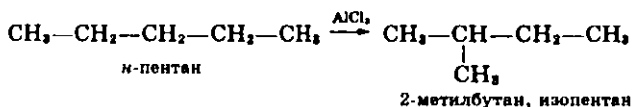
2) Реакция расщепления (крекинг):



3) Реакция окисления:



4) Реакция изомеризации:

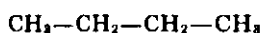


2-81. По строению вещества можно предвидеть его свойства. Например, вещество состава C₃H₈ принадлежит к классу предельных углеводородов, так как его состав отвечает общей формуле C_nH_{2n+2}; имеет название пропан, потому что первые три из предельных углеводородов имеют тривиальное, исторически сложившееся название; газ, потому что первые четыре углеводорода — газы; не имеет изомеров, так как изомерия свойственна углеводородам, начиная с четвертого углеводорода в гомологическом ряду; структурная формула пропана CH₃—CH₂—CH₃ показывает, что в молекуле между атомами углерода имеется две σ-связи C—C и восемь σ-связей C—H;

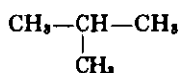
связи С—С и С—Н (σ -связи) отличаются высокой прочностью, поэтому пропан при обычных условиях химически мало активен и вступает в реакции замещения и окисления лишь при нагревании или на свету, или в присутствии катализатора. Такой подход можно использовать при прогнозировании свойств других гомологов пропана.

2-82. Предельные углеводороды имеют общий характер химического строения, сущность которого в том, что в молекулах имеются одни и те же прочные σ -связи С—С и С—Н, валентности атомов углерода насыщены до предела атомами водорода. Общее строение тесно взаимосвязано с их общими свойствами. Они вступают с трудом только в реакции замещения, при высокой температуре разлагаются на углерод и водород (термическое разложение), взаимодействуют с кислородом (горят на воздухе, подвергаются окислению). Несмотря на общее в строении и свойствах предельных углеводородов, все же у них по-разному проявляются одни и те же свойства в гомологическом ряду.

2-83. Изомеры одного и того же вещества имеют одинаковый состав, но разное строение. Различают изомеры с нормальной и с разветвленной углеродной цепью. Зависимость свойств таких изомеров от их строения можно наглядно показать на примере их физических и химических свойств:



н-бутан
(т. кип. $-0,5^\circ\text{C}$)



изобутан, 2-метилпропан
(т. кип. $-11,7^\circ\text{C}$)

Так, изомеры с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью. Изомеры, имеющие большее число разветвлений (большее число вторичных и третичных атомов углерода), проявляют более высокую реакционную способность в реакциях замещения. Ответ далее см. № 2-80.

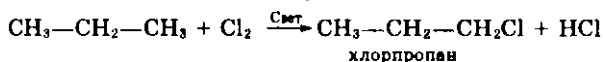
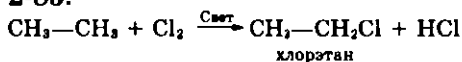
2-84. 1. Свободные радикалы — это радикалы, имеющие неспаренный электрон.

2. Свободный радикал — это нейтральная частица, не имеющая какого-либо заряда; с свободном виде существует доли секунды; энергетически неустойчив и химически очень активен.

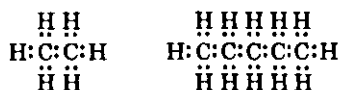
3. В свободном радикале у атома углерода с неспаренным электроном направление валентных связей нарушается в сторону увеличения валентного угла и соответственно изменяет-

ся его тетраэдрическая форма. Например, в метильном радикале CH_3 — три связи C—H лежат в одной плоскости и валентный угол между ними равен 120° . См. также № 2-76 и 2-77.

2-85.

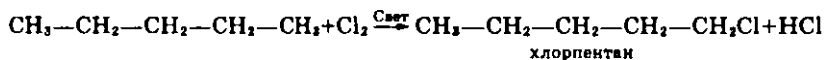
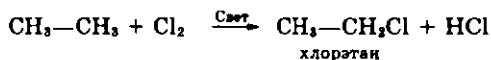


2-86. У этана и *n*-пентана связь между атомами углерода и водорода осуществляется за счет электронных пар. Например:

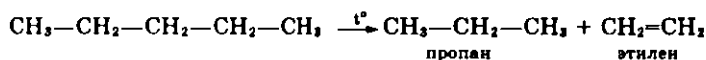
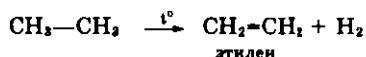


Между атомами углерода в молекуле этана образуется одна, а в молекуле *n*-пентана — четыре прочные σ -связи. Длина связей и тетраэдрическая их направленность сохраняются. Для разрыва прочных σ -связей требуется довольно много энергии, поэтому оба углеводорода вступают только в реакции замещения и расщепления, а пентан еще подвергается реакции изомеризации:

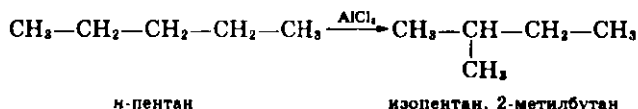
1) реакция замещения



2) реакция расщепления



3) реакция изомеризации



2-87. Метан CH_4 и тетрахлорметан CCl_4 имеют тетраэдрическое строение, так как валентные связи (σ -связи) в них расположены под углом $109^\circ 28'$. В молекулах *n*-бутана C_4H_{10} и *n*-пентана C_5H_{12} атомы углерода связаны только σ -связями и угол σ -связи остается таким же ($109^\circ 28'$). По этой причине

атомы углерода в них располагаются не по прямой линии, а зигзагообразно.

2-88. Реакцию образования 2-метилбутана из *n*-пентана следует отнести к реакции изомеризации, потому что в процессе реакции под действием температуры и катализатора происходит перегруппировка атомов в молекуле без изменения ее состава.

2-89. У этана C_2H_6 свойства предельных углеводородов проявляются сильнее, чем у нонана C_9H_{20} . Увеличение количества атомов углерода в молекуле углеводорода (удлинение углеродной цепи) ослабляет ее реакционную способность.

2-90. Увеличение теплоты сгорания в ряду метан $\rightarrow$ этан $\rightarrow$ пропан $\rightarrow$ *n*-бутан говорит о величине затраты энергии для разрыва химических связей в этих молекулах. Следовательно, химическая активность в этом ряду будет убывать.

2-91. Хлорэтан обладает более высокой химической активностью, чем этан, вследствие сильной поляризации связи $C-Cl$, поэтому он легче вступит в реакцию хлорирования.

Связь $C-Cl$ значительно длиннее связи $C-H$ (0,176 и 0,109 нм соответственно) и, длиннее связи $C-C$ (0,154 нм) и более полярна. Электронная плотность связи $C-Cl$ смещена к более электроотрицательному атому хлора, и на нем появляется частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный заряд. Атом углерода, чтобы восполнить недостающий свой заряд, оттягивает электронную плотность от соседних атомов водорода и атома углерода. Этот атом углерода, в свою очередь, смещает электронную плотность от своих атомов водорода. Связи $C-H$ в хлорэтane вследствие влияния атома хлора становятся менее прочными, особенно связи атома углерода, непосредственно с ним связанного. Эти атомы водорода в хлорэтane легче замещаются на атомы хлора по сравнению с атомом водорода в молекуле этана.

2-92. 1) Находим массу водорода, содержащегося в 100 г свечи:

$$m = 0,18 \cdot 100 = 18 \text{ г.}$$

2) Определяем массу водорода в 10 свечах:

$$18 \text{ г} \cdot 10 = 180 \text{ г водорода.}$$

3) Вычисляем массу воды, образовавшейся при горении 10 свечей:



$$M_1 = 2 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = 18 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 2 \text{ г} \cdot 2 = 4 \text{ г}$$

$$m_2 = 18 \text{ г} \cdot 2 = 36 \text{ г}$$

При горении 4 г водорода образуется 36 г воды

• • 180 г • • x г •

$$x = \frac{180 \cdot 36}{4} = 1620 \text{ г воды.}$$

4) Определяем, какому числу стаканов соответствует 1620 г воды. Плотность воды равна 1, поэтому объем воды 200 см³ имеет массу 200 г. Отсюда

$$x = \frac{1620}{200} = 8,1 \text{ стакана.}$$

5) В состав свечи входит еще углерод, в процессе горения которого образуется оксид углерода (IV). При взаимодействии его с водой получается угольная кислота. Ее раствор окрашивает лакмус в розовый цвет. Следовательно, среда раствора кислая.

Ответ: При сгорании 10 парафиновых свечей образуется 8 стаканов воды; среда раствора кислая, поэтому лакмус примет розовую окраску.

2-93. 1) Составляем термохимическое уравнение реакции



$$M_1 = 32 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = 44 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 144 \text{ г}$$

$$m_2 = 132 \text{ г}$$

$$\nu = 4\frac{1}{2} \text{ моль}$$

$$V_{\text{м.л}} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V_{\text{м.л}} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V_2 = 3 \cdot 22,4 = 67,2 \text{ л}$$

$$V_1 = 22,4 \cdot 4,5 = 100,8 \text{ л.}$$

2) Определяем, сколько теплоты выделяется при расходовании кислорода:

а) 16 г

При расходовании 144 г кислорода выделяется 2220,03 кДж

• • 16 г • • x кДж

$$x = \frac{16 \cdot 2220,03}{144} = 246,67 \text{ кДж;}$$

б) 67,2 л

Если расходует 100,8 л кислорода, то выделяется 2220,03 кДж

• • 67,2 л • • x кДж

$$x = \frac{67,2 \cdot 2220,03}{100,8} = 1480 \text{ кДж;}$$

в) 2,5 моль

При расходовании 4,5 моль кислорода выделяется 2220,03 кДж

• • • 2,5 • • • x кДж

$$x = \frac{2,5 \cdot 2220,03}{4,5} = 1233,35 \text{ кДж.}$$

3) Вычисляем объем (а) и массу (б) оксида углерода (IV) при выделении 277,5 кДж теплоты.

а) При выделении 2220,03 кДж получается 67,2 л CO_2

• • • 277,5 кДж • • • x л •

$$x = \frac{277,5 \cdot 67,2}{2220,03} = 8,4 \text{ л } \text{CO}_2.$$

б) При выделении 2220,03 кДж получается 132 г CO_2

• • • 277,5 кДж • • • x г •

$$x = \frac{277,5 \cdot 132}{2220,03} = 16,5 \text{ г } \text{CO}_2.$$

Ответ. При расходовании: а) 16 г кислорода выделяется 246,67 кДж; б) 67,2 л — выделяется 1480 кДж; в) 2,5 моль — выделяется 1233,35 кДж. При выделении 277,5 кДж теплоты образуется 8,4 л и 16,5 г оксида углерода (IV).

2-94. Для выполнения такого вида задач для предельных углеводородов предлагается следующее алгоритмическое предписание.

1) Поставьте стрелку, отступив от края строчки на несколько сантиметров, и справа от нее запишите продукты горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:



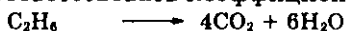
2) Составьте молекулярные формулы углеводородов:

а) если возле молекулы CO_2 стоит нечетный коэффициент, то такое же число атомов углерода и будет входить в состав молекулы углеводорода, а число атомов водорода в его молекуле будет соответствовать числу атомов водорода в молекулах воды:

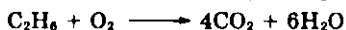
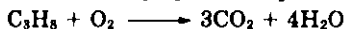


б) если возле молекулы CO_2 стоит четный коэффициент, то число атомов углерода в молекуле углеводорода уменьшают

вдвое. Это объясняется тем, что четные соотношения продуктов реакции постоянно образуются при сжигании не одной, а двух молекул углеводородов. Число атомов водорода будет соответствовать коэффициенту, стоящему возле молекулы воды:

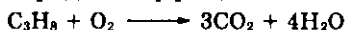


3) Напишите знак плюс после формулы углеводорода, а затем и молекулу кислорода:

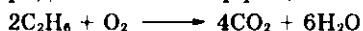


4) Уравняйте число атомов углеводорода в левой и правой частях уравнения реакции:

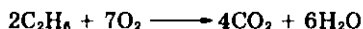
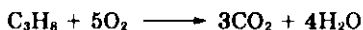
а) для молекул углеводородов с нечетным числом атомов углерода коэффициенты не нужны:



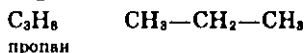
б) для молекулы углеводорода с четным числом атомов углерода ставят коэффициент 2:



5) Уравняйте число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции. Для этого общую сумму атомов кислорода в молекулах продуктов горения надо разделить на индекс 2 молекулы кислорода и полученное число поставить в качестве коэффициента возле молекулы кислорода:



6) Определите возможные структурные формулы углеводородов:



Ответ. Соотношению продуктов горения 3:4 отвечает молекулярная формула C_3H_8 (структурная $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$), т. е. формула пропана, а соотношению 4:6 — формула C_2H_6 (структурная $\text{CH}_3\text{—CH}_3$), т. е. формула этана.

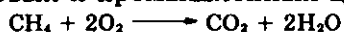
2-95. Нефть представляет собой сложную смесь, преимущественно углеводородов. Ее состав неодинаков в различных месторождениях. Она содержит в основном жидкие углеводороды, в которых растворены твердые и в небольшом количестве газообразные углеводороды. Все нефти обычно содержат предельные углеводороды — парафины (преобладают углеводороды нормального строения), циклопарафины (нафтены) и ароматические в разных соотношениях. Кроме углеводородов в нефти содержатся кислородные, сернистые и азотистые соединения.

2-96. Пробки в газо- и нефтепроводах образуются вследствие присутствия в природном газе и нефти смеси твердых предельных углеводородов — парафинов. При низкой температуре они оседают на стенках трубопроводов, постепенно образуя пробки, мешающие продвижению газа и нефти с максимальной скоростью. Для предупреждения образования пробок газ и нефть очищают от примесей парафинов.

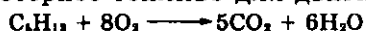
2-97. Главной составной частью природных газов является метан (90—98% по объему). Ему в меньших объемах сопутствуют этан, пропан, бутаны. Попутный нефтяной газ содержит меньше метана (30—80% по объему), но значительно больше его гомологов: этана (4—20%), пропана (5—22%), бутанов (5—20%), пентана и др.

2-98. а) Наиболее широкое применение находят реакции горения (полного окисления) углеводородов.

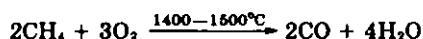
Природный газ применяют как газообразное топливо в бытовых и промышленных целях:



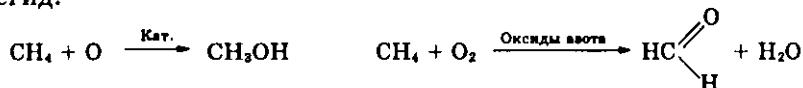
Смесь жидких углеводородов C_5 — C_{10} используют как моторное топливо для двигателей внутреннего сгорания:



б) Реакции окисления. Метан подвергается конверсии (превращению) в синтез-газ (смесь CO и H_2):



Окислением метана получают метиловый спирт, формальдегид:



2-99. Свойство предельных углеводородов при воспламенении гореть позволяет использовать газообразные (C_1 — C_4) углеводороды как топливо для бытовых и промышленных нужд; а жидкие (C_5 — C_{10}) — как основу топлива для двигателей внутреннего сгорания.

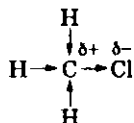
Реакции замещения, свойственные предельным углеводородам, дают возможность применять их для получения галогенопроизводных и других продуктов замещения.

Термическое разложение углеводородов позволяет получать из них водород, сажу и другие вещества. Способность окисляться при низких температурах в присутствии катализаторов дает возможность из смеси углеводородов (C_{17} и выше) получать смеси высших жирных кислот.

Некоторые примеры уравнений горения и окисления углеводородов см. № 2-98.

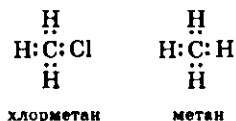
3. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

3-100. В молекуле хлорметана CH_3Cl атом хлора, обладающий большей электроотрицательностью, чем атом углерода, оттягивает электронную плотность на себя. На атоме хлора скапливается частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный заряд. Атом углерода стремится компенсировать потерю электронной плотности стягиванием ее от соседних атомов водорода:



Вследствие смещения электронной плотности молекула хлорметана является полярной и более реакционноспособной, чем молекула метана.

3-101. Электронные формулы молекул хлорметана и метана имеют вид:



1) Электронная плотность в хлорметане смещена от атома углерода в сторону атома хлора как более электроотрицательного элемента. В метане электронная плотность равномерно распределена между атомом углерода и атомами водорода.

2) Частичные заряды принято обозначать буквой греческого алфавита «дельта» со знаком плюс или минус: $\delta+$ и $\delta-$.

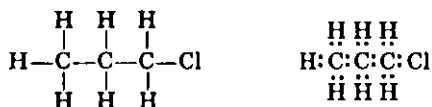
3) Присутствие атома хлора в молекуле хлорметана влияет на перераспределение электронной плотности во всей молекуле. Атом углерода потерю своей электронной плотности компенсирует, оттягивая ее от соседних атомов водорода. Связи $\text{C}-\text{H}$ становятся менее прочными, и атомы водорода в хлорметане легче замещаются по сравнению с метаном.

4) Молекула CH_4 неполярна, σ -связи прочные, и для разрыва связей $\text{C}-\text{H}$ требуется много энергии (415 кДж/моль). Молекула CH_3Cl полярна, и для разрыва $\text{C}-\text{H}$ связей в ней требуется лишь 330 кДж/моль.

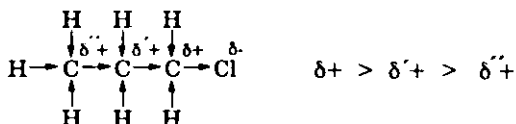
Следовательно, хлорметан, имея сильно поляризованную

связь $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$ и менее прочные связи $\text{C}-\text{H}$, легче вступит в реакцию замещения по месту атомов водорода, чем метан.

3-102.



1) Влияние электроотрицательного атома хлора ослабевает по цепи σ -связей от первого атома углерода к последующим. Условно сдвиг электронной плотности можно изобразить стрелками:

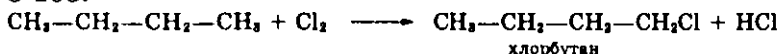


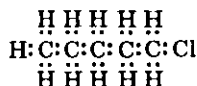
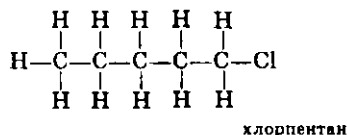
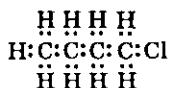
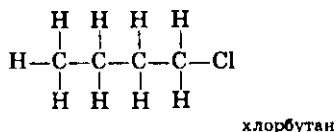
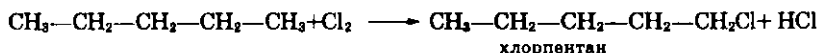
2) В молекуле 1-хлорпропана хлор оттягивает на себя электронную плотность, и на нем появляется частичный отрицательный заряд $\delta-$, а на атоме углерода — частичный положительный заряд $\delta+$. Пытаясь возместить свой заряд, атом углерода оттягивает электронную плотность от своих атомов водорода и второго атома углерода. Второй атом углерода, в свою очередь, оттягивает электронную плотность как от своих атомов водорода, так и от третьего атома углерода, но уже с меньшей силой. И наконец, третий атом углерода оттягивает электронную плотность от своих атомов водорода. Из-за сдвига электронной плотности в сторону атома хлора положительный заряд на атомах углерода уменьшается вдоль цепи атомов углерода начиная от атома хлора.

Связи $\text{C}-\text{H}$ в хлорпропане становятся менее прочными по сравнению со связями $\text{C}-\text{H}$ в молекуле пропана. Прочность связей $\text{C}-\text{H}$ в хлорпропане изменяется следующим образом: наиболее слабые они у первого атома углерода, непосредственно связанного с атомом хлора, а наиболее прочные — у последнего атома углерода.

3) Не только атом галогена влияет на радикал, но и радикал влияет на галоген. Это проявляется в том, что хлорметан не диссоциирует в водных растворах на ионы, а поэтому и не образует осадка хлорида серебра AgCl при действии на хлорпропан раствором нитрата серебра. Следовательно, влияние атомов в молекуле хлорпропана взаимно.

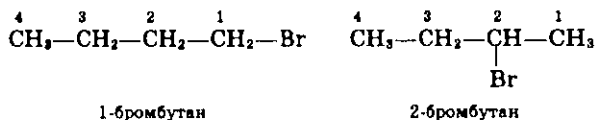
3-103.



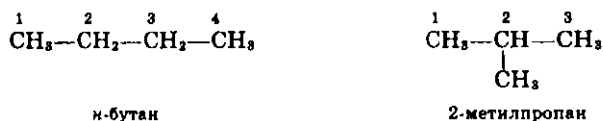


В молекулах хлорбутана и хлорпентана влияние атомов хлора на атомы углерода и водорода по мере их удаления от атома хлора затухает (см. № 3-102, п. 2).

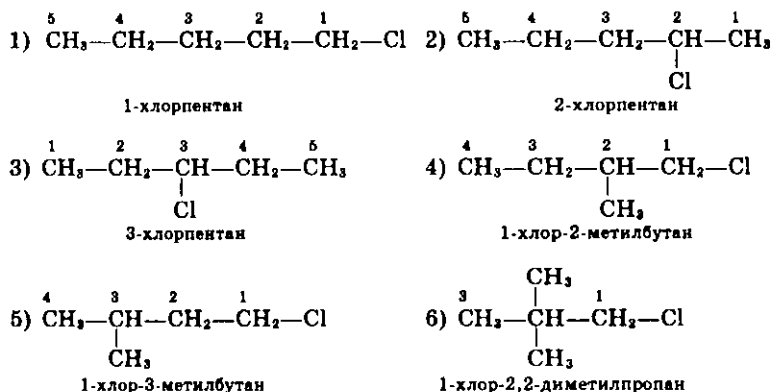
3-104. а) Изомерия положения атома галогена в углеродной цепи:

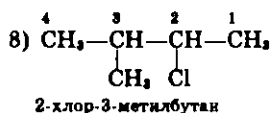
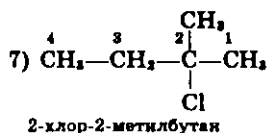


б) изомерия углеродного скелета:

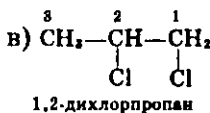
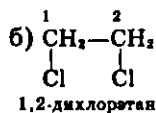
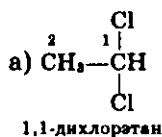


3-105.

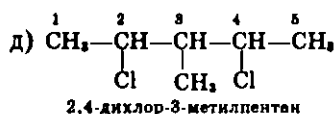
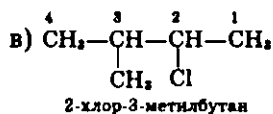
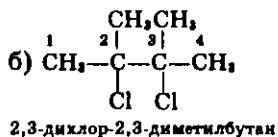
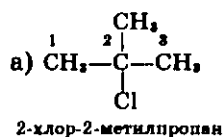




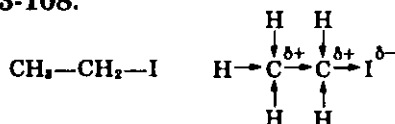
3-106.



3-107.



3-108.



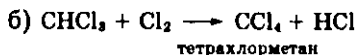
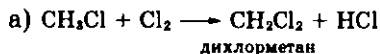
Механизм взаимного влияния атомов в молекуле иодэтана аналогичен механизму в молекуле хлорпропана (см. № 3-102). Но иод по сравнению с хлором имеет меньшую электроотрицательность, поэтому оттягивание электронной плотности по углеродной цепи к атому иода происходит в меньшей степени. Соответственно влияние атома иода по цепи σ -связей ослабевает и наиболее активными атомами водорода оказываются те, которые ближе всего находятся к атому иода, они замещаются в первую очередь (см. № 3-102, п. 2).

3-109. Во всех молекулах (CH_4 , CH_3Cl и CCl_4) атом углерода образует четыре σ -связи и находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В связи с тем что все четыре σ -связи в молекулах метана и тетрахлорметана насыщены соответственно четырьмя атомами водорода и четырьмя атомами хлора, они имеют тетраэдрическую форму, длина и энергия связей в них одинако-

вы (для С—Н они равны 0,109 нм и 413 кДж/моль, а для С—Сl — 0,176 нм и 330 кДж/моль) и все четыре связи одинаковы по прочности. Молекулы CH_4 и CCl_4 неполярны и очень устойчивы к действию различных химических реактивов.

Совсем иная картина наблюдается при введении в молекулу метана лишь одного атома хлора. Валентный угол Н—С—Сl немного больше $109^\circ 28'$, поэтому молекула принимает форму неправильного тетраэдра. Электронная плотность смещена в сторону атома хлора, и на нем появляется частичный отрицательный, а на атоме углерода — частичный положительный заряд. Электронная плотность атомов водорода смещается к атому углерода, так как он стремится восполнить свой недостающий заряд. В результате связи С—Н в хлорметане менее прочны и атомы водорода легче замещаются на другие атомы хлора. Таким образом, молекула хлорметана полярна, поэтому хлорметан более реакционноспособен, чем метан и тетрахлорметан.

3-110. Реакции взаимодействия хлорметана и трихлорметана с хлором протекают с разной скоростью, так как у этих веществ разное электронное строение молекул. В молекуле трихлорметана имеется три атома хлора, а в молекуле хлорметана — один атом хлора. В результате перераспределения электронной плотности в обеих молекулах связи С—Н становятся менее прочными по сравнению со связями С—Н в метане. Но связи С—Н отличаются по прочности и в хлорметане по сравнению с трихлорметаном. Так, в молекуле трихлорметана каждый из трех атомов хлора оттягивает на себя от атома углерода электронную плотность, а в молекуле хлорметана — лишь один. Поэтому единственная связь С—Н в трихлорметане будет менее прочной, чем каждая из трех связей С—Н в молекуле хлорметана. Для разрыва связи С—Н в молекуле CHCl_3 требуется меньше энергии, и трихлорметан будет энергичнее и с большей скоростью взаимодействовать с хлором (а), чем хлорметан (б):



3-111. Для объяснения реакционной способности соединения следует использовать положение теории химического строения о зависимости свойств веществ от их состава, последовательности соединения атомов и их взаимного влияния. Исходя из него, можно сказать, что в молекуле пропана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

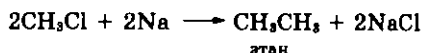
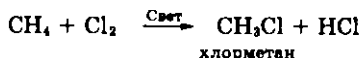
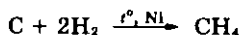
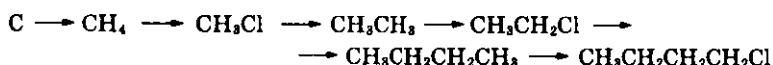
все связи равноценны, неполярны, поэтому он очень трудно вступает в реакции замещения. И наоборот, в составе молекул 1-хлорпропана $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и 2-хлорпропана $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ имеется сильно электроотрицательный атом хлора. Естественно, что в соответствии с положением теории химического строения можно предположить, что обе эти молекулы полярны, связи $\text{C}-\text{H}$ в них непрочные и они реакционноспособнее пропана. При дальнейшем хлорировании скорость реакции будет выше у 2-хлорпропана, так как вторичный атом водорода, соединенный с атомом хлора, химически активнее, чем остальные атомы водорода. Реакционная способность первичных, вторичных и третичных атомов водорода увеличивается от первичного к третичному.

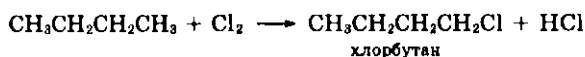
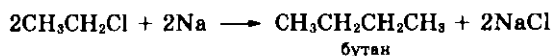
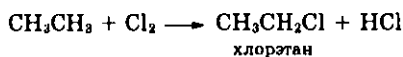
3-112. См. ответ № 3-111.

3-113. См. ответ № 3-111.

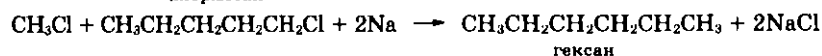
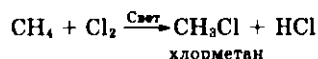
3-114. В связи с тем что в молекулах галогенопроизводных предельных углеводородов имеются атомы галогенов, происходит смещение электронной плотности от атома углерода к атому галогена (F, Cl, Br, I) как более электроотрицательному элементу. В результате электронная плотность перераспределяется по всей углеродной цепи в сторону первого атома углерода и от атомов водорода к атомам углерода (эффект домино). Избыток электронной плотности на атоме хлора приводит к образованию на нем частичного отрицательного заряда δ^- , а на атоме углерода — частичного положительного заряда δ^+ . Такие же частичные положительные заряды образуются на всех последующих атомах углерода и водорода только с уменьшением заряда по мере удаления от атома хлора. В результате σ -связи становятся полярными, энергия связи $\text{C}-\text{H}$ уменьшается. И, как следствие, такие молекулы становятся более реакционноспособными, атомы водорода в них замещаются значительно легче по сравнению с молекулами, не содержащими атомов галогенов.

3-115. а) Примерная схема превращений:

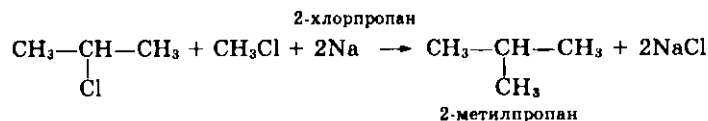
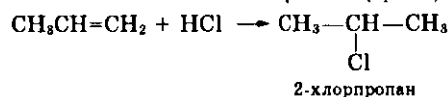
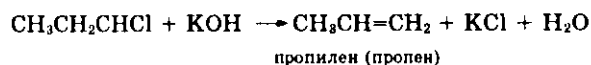
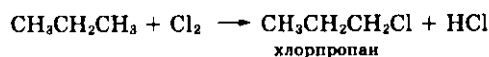
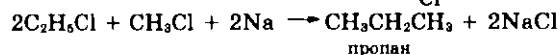
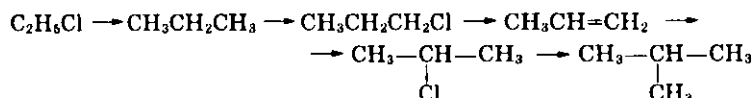




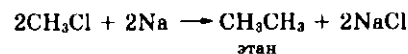
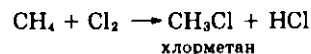
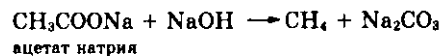
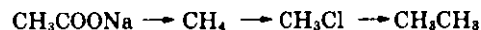
б) Примерная схема превращений:



в) Примерная схема превращений:



г) Примерная схема превращений:



3-116. В состав соединений CH_2F_2 , CHBr_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ входят атомы галогенов (Hal). Сравнивая длину и энергию связей $\text{C}-\text{Hal}$ и электроотрицательность атомов галогенов (F, Cl, Br), можно прийти к выводу, что в увеличении поряд-

кового номера, т. е. заряда ядра атомов галогенов, длина связей $C-Hal$ увеличивается от F к Br (соответственно 0,140, 0,176 и 0,191 нм), а энергия связи (соответственно 486,6, 330 и 265 кДж/моль) и электроотрицательность (соответственно 4,3 и 2,8), наоборот, уменьшаются. Прочность связей зависит как от строения углеводородного радикала, так и от галогена, связанного с ним, а также от числа атомов галогена. Взаимное влияние атомов в молекуле обуславливает различную химическую активность молекул, т. е. их способность вступать в реакции замещения. Во всех перечисленных молекулах σ -связи $C-H$ и $C-Hal$ поляризованы, т. е. электронная плотность в той или иной мере смещена в сторону атома галогена, электроотрицательность которого больше, чем углерода и водорода. Исходя из всего этого, можно утверждать, что разрыв σ -связей будет легче всего происходить в соединении, где они наиболее полярны.

Фторпроизводные предельных углеводородов, в отличие от других галогенопроизводных, составляют некоторое исключение. Если в их составе имеется два и более атомов фтора при одном атоме углерода, то подвижность их резко снижается и соединения становятся очень устойчивыми.

Следовательно, в ряду предложенных соединений с увеличением длины связей (размеров атомов галогена) и уменьшением энергии связи и электроотрицательности, а также с увеличением числа содержащихся в них атомов галогенов химическая активность увеличивается. По возрастанию химической активности эти соединения можно расположить в ряд:



3-117. При повышении температуры равновесие сместится в сторону продуктов реакции, т. е. получения оксида углерода (IV) и хлора, так как это эндотермическая реакция.

3-118. 1) Определяем число углеродных единиц (у. е.), соответствующих массовой доле 1% в соединении с относительной молекулярной массой 152:

100% составляет 152 у. е.

1% * x *

$$x = \frac{152 \cdot 1}{100} = 1,52 \text{ у. е.}$$

2) Находим число у. е., соответствующих массовым долям каждого элемента в соединении:

а) массовой доле углерода 8%

1% соответствует 1,52 у.е.

8% • x •

$$x = \frac{8 \cdot 1,52}{1} = 12,16 \text{ у. е.};$$

б) массовой доле хлора 92%

1% составляет 1,52 у. е.

92% • x •

$$y = \frac{92 \cdot 1,52}{1} = 139,84 \text{ у. е.}$$

3) Определяем число атомов углерода и хлора, содержащихся в составе молекулы вещества:

а) углерода

12 у. е. соответствует А, 1 атома углерода

12,6 у. е. • • x • •

$$x = \frac{12,6 \cdot 1}{12} = 1 \text{ атом углерода};$$

б) хлора

35,5 у. е. соответствует А, 1 атома хлора

139,84 у. е. • • x • •

$$x = \frac{139,84 \cdot 1}{35,5} = 4 \text{ атома хлора.}$$

Итак, в молекуле вещества содержится 1 атом углерода и 4 атома хлора.

Ответ. Молекулярная формула вещества CCl_4 .

3-119. 1) Составляем уравнение реакции получения хлора при взаимодействии соляной кислоты и оксида марганца (IV):



$$M_1 = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$V_{\text{м.з}} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$m_1 = 36,5 \cdot 4 = 146 \text{ г}$$

$$V_2 = 22,4 \text{ л}$$

2) Определяем массу HCl в 20 г раствора соляной кислоты с массовой долей хлороводорода 36,5%:

4. ЭТИЛЕН

4-121. π -Связь образуется за счет бокового перекрывания p -орбиталей над и под плоскостью, в которой лежат ядра атомов углерода и σ -связи $C-C$ и $C-H$ (рис. 35).

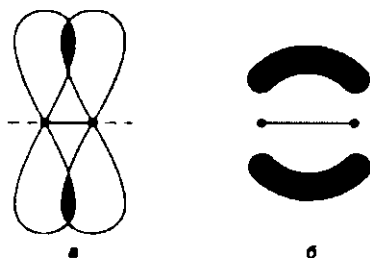


Рис. 35 Схема образования π -связи за счет бокового перекрывания p -орбиталей (а) и области повышенной электронной плотности (б)

4-122. π -Связь не отличается большой прочностью (270 кДж/моль) и легко подвергается поляризации.

4-123. Характерные различия между σ - и π -связями можно оформить в виде таблицы:

№ п/п	Основные признаки	σ -Связь	π -Связь
1	Вид перекрывания орбиталей	По прямой линии, соединяющей ядра атомов	Два боковых перекрывания под и над плоскостью в которой лежат σ -связи $C-C$ и $C-H$
2	Степень перекрывания орбиталей	Перекрывание происходит в большой степени	Перекрывание электронных облаков происходит в меньшей степени, и образуется оно на большем расстоянии от линии ядер атомов
3	Прочность связи	Прочная (350 кДж/моль)	Менее прочная (270 кДж/моль)
4	Проявление поляризации	Электронная плотность с трудом смещается в сторону одного из атомов, так как более прочно удерживается ядрами атомов	Электронная плотность значительно легче смещается в сторону одного из атомов, так как менее прочно удерживается ядрами атомов, более подвижна
5	Возможность вращения атомов вокруг связи	Допускает вращение атомов вокруг связи	Невозможно вращение атомов вокруг связи без ее разрыва
6	Число областей перекрывания орбиталей	Одна, вдоль оси, соединяющей ядра атомов	Две: одна под, а другая над плоскостью, в которой лежат σ -связи

4-124. Состояние атома углерода, при котором одна s -орбиталь и две p -орбитали образуют три гибридные орбитали, называется sp^2 -гибридизацией. При этом происходит выравнивание («смещение») разных по форме и запасу энергии одной s - и двух p -орбиталей в три гибридные, одинаковые по форме и запасу энергии орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 36). Третья p -орбиталь негибризована и расположена перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей (рис. 37).

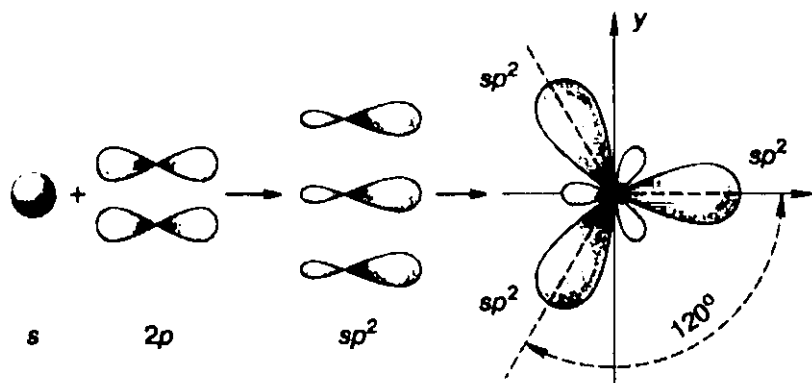


Рис. 36. Схема образования sp^2 -гибридных орбиталей

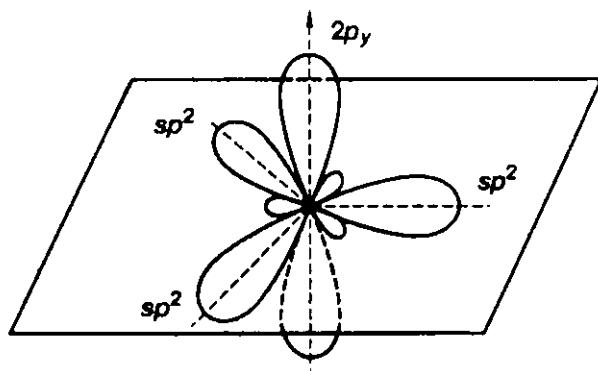


Рис.37. Атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации

4-125. В процессе sp^3 -гибридизации участвуют одна s - и три p -орбитали, в результате чего образуются четыре гибридных

орбитали, которые максимально удалены друг от друга и направлены к вершинам тетраэдра под углом $109^{\circ}28'$ (см. рис. 27). Далее см. № 4-124 и рис. 37.

4-126. При sp^3 -гибридизации длина связи C—C составляет 0,154 нм, а при sp^2 -гибридизации длина связи C=C равна 0,134 нм. Различие в длине связи между ними объясняется тем, что при образовании между атомами углерода второй связи (π -связи) благодаря электростатическому притяжению атомы углерода еще более сближаются между собой.

4-127. Из трех углеводородов лишь этилен C_2H_4 относится к этиленовым углеводородам, у которых между атомами углерода имеется двойная связь: $CH_2=CH_2$. Эта связь образуется атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Значит, только в молекуле этилена C_2H_4 атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В этане между атомами углерода связь одинарная, а в ацетилене — тройная.

4-128. На схеме Б правильно показано образование σ -связей в молекуле этилена, потому что все они располагаются под углом 120° .

4-129. Схема В наиболее точно передает образование π -связи, так как в ней p -орбитали перекрываются под и над плоскостью, в которой лежат ядра атомов углерода, а три гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° , образуют σ -связи. Длина связи C=C в ней также показана правильно (0,134 нм) в отличие от схем А и Б.

4-130. Модель А наиболее полно соответствует строению молекулы этилена. В ней имеется двойная связь между двумя атомами углерода и показано, что все три σ -связи каждого атома углерода расположены под углом 120° друг к другу.

4-131. Модель А точнее других изображает строение молекулы этилена: все σ -связи расположены под углом 120° в одной плоскости, а p -орбитали располагаются перпендикулярно этой плоскости, и видно их перекрывание.

4-132. При вращении атомов вокруг σ -связи не нарушается перекрывание электронных облаков, поэтому все атомы остаются химически связанными и не изменяется структура молекулы. Появление π -связи, p -орбитали которой перекрываются над и под плоскостью, в которой лежит σ -связь, соединяющая ядра атомов, приводит к более жесткой конструкции углеродного скелета молекулы. Поэтому двойная связь не допускает вращения атомов, а если такое происходит, то это приводит к разрыву π -связи и изменению структуры молекулы.

4-133. На схеме *А* изображена σ -связь, так как p -орбитали перекрываются на оси, соединяющей ядра атомов. На схеме *Б* изображена π -связь, потому что p -орбитали перекрываются по обе стороны от плоскости, в которой лежат атомы Н и С. В связи с тем, что боковое перекрывание p -орбиталей происходит на некотором расстоянии от линии, соединяющей ядра атомов углерода, и осуществляется в небольшой степени, π -связь является менее прочной по сравнению с σ -связью. π -Связь по этой причине легче поляризуется, и ее электроны легче вовлекаются в химические реакции, чем σ -связь. В σ -связи все наоборот. Перекрывание p -орбиталей происходит вершинами облаков на одной линии, связывающей ядра атомов, более полно и на небольшом расстоянии от ядер атомов. Поэтому σ -связь более прочная, чем π -связь, труднее поляризуется, а ее электроны труднее вступают в химические реакции, чем электроны π -связи.

Сравнение других особенностей этих связей см. № 4-123.

4-134. Известны два направления гибридных орбиталей — под углом $109^{\circ}28'$ и 120° . Первое наблюдается при sp^3 -гибридизации, когда четыре гибридных орбитали направлены к вершинам тетраэдра, в этом случае угол между связями равен $109^{\circ}28'$. Второе появляется при sp^2 -гибридизации, когда три гибридных орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° (см. № 4-124).

4-135. Валентный угол на схеме *А* соответствует молекулам предельных углеводородов, так как он равен $109^{\circ}28'$. На схеме *Б* изображен валентный угол 120° , он соответствует этиленовым углеводородам.

4-136. Метану соответствует аллотропное видоизменение углерода — алмаз, а этилену — графит (рис. 38).

Кристалл алмаза — это огромная макромолекула углерода, в которой вследствие sp^3 -гибридизации каждый атом образует прочные σ -связи с четырьмя соседними, расположенными вокруг него на одинаковых расстояниях (рис. 38, а). σ -Связи направлены к вершинам тетраэдра, угол связи $109^{\circ}28'$. В графите атомам углерода свойственна sp^2 -гибридизация. Атомы углерода с σ -связями объединяются в бесконечные слои из шестичленных колец, валентный угол которых 120° . π -Связь каждого атома не ограничена определенным местом, она находится в пределах всей макромолекулы. Углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку. Расстояние между соседними слоями больше, чем между соседними атомами

в слое. Этим объясняется малая прочность связи между слоями, а поэтому графит расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочные. Различным кристаллическим строением объясняется резкое различие физических свойств алмаза и графита (см. № 9-344 и 24-810).

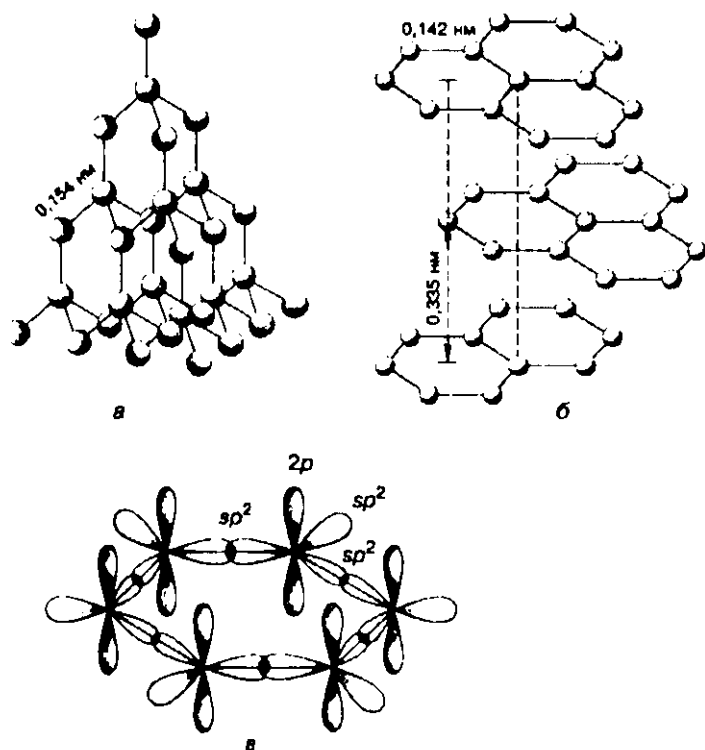


Рис. 38. Структура алмаза (а), графита (б) и схема перекрывания электронных облаков шести атомов углерода, образующих шестичленный цикл (в)

4-137.

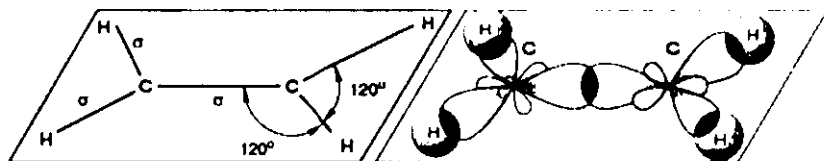


Рис. 39. Образование σ -связей в молекуле этилена

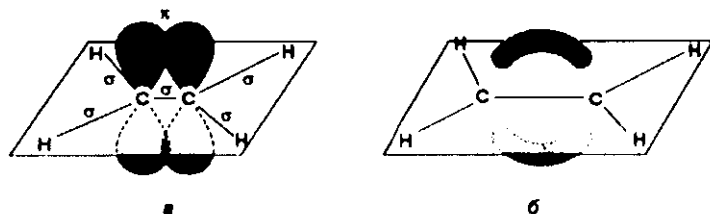


Рис. 40. Образование π -связи в молекуле этилена и (а)распределение электронной плотности π -связи (б)

4-139. В молекуле этана имеется два атома углерода, между которыми находится одинарная, или σ -связь. Атомы углерода в связи $\text{C}-\text{C}$ находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Одна σ -связь между атомами углерода $\text{C}-\text{C}$ расположена по прямой линии, соединяющей ядра атомов углерода. Остальные шесть σ -связей (связи $\text{C}-\text{H}$) расположены под тетраэдрическим углом $109^\circ 28'$. Длина связи $\text{C}-\text{C}$ 0,154 нм, а связи $\text{C}-\text{H}$ — 0,109 нм. Молекула этана построена как бы из двух соединенных вершинами тетраэдров.

В отличие от этана в молекуле этилена имеется между двумя атомами углерода двойная связь, одна из которых σ -связь, а другая — π -связь. Атомы углерода в этилене находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все ядра двух атомов углерода и четырех атомов водорода расположены в одной плоскости, а углы между связями равны 120° . p -Орбитали, по одной от каждого атома углерода, не участвующие в sp^2 -гибридизации, располагаются перпендикулярно плоскости, в которой находятся ядра атомов. p -Орбитали образуют π -связь между атомами углерода.

Длина двойной связи $\text{C}=\text{C}$ 0,134 нм. Молекула этилена имеет плоское строение.

Сходство в строении этана и этилена состоит в том, что в обеих молекулах содержится по два атома углерода, соединенных σ -связью; в образовании σ -связей принимают участие только гибридные электронные орбитали атомов углерода, и все связи $\text{C}-\text{H}$ представляют собой σ -связи.

4-140.

1) Если отнять в молекуле этана (рис. 41) по одному атому водорода у обоих атомов углерода, то в молекуле появятся две свободные валентности:

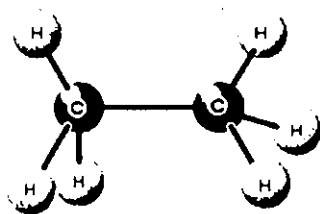
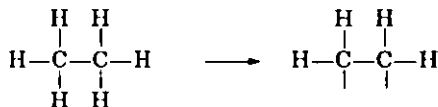


Рис. 41. Шаростержневая модель молекулы этана



2) За счет освободившихся валентностей образуется новая связь между атомами углерода, т. е. образуется двойная связь, одна из которых — σ -связь, а другая — π -связь:



3) В образовании π -связи участвуют негибридизованные p -орбитали, которые имеют вид неискаженных восьмерок.

4) При взаимодействии p -орбиталей, расположенных перпендикулярно плоскости, в которой лежат ядра атомов, образуется две области перекрывания по обе стороны этой плоскости.

5) Электроотрицательность атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации равна 2,8, а в состоянии sp^3 -гибридизации — 2,5. Установление π -связи между атомами углерода, образующей две области высокой электронной плоскости в пространстве над и под плоскостью σ -связей, влияет на изменение длины связи углерод—углерод. Такая особенность π -электронного облака облегчает сближение ядер атомов углерода друг с другом, и длина связи $\text{C}=\text{C}$ по сравнению с одинарной $\text{C}-\text{C}$ уменьшается с 0,154 нм до 0,134 нм.

6) При образовании σ -связи в состоянии sp^2 -гибридизации орбитали имеют наибольшее удаление друг от друга и угол составляет 120° вместо $109^\circ 28'$.

7) Молекула этилена имеет плоское строение, так как ядра всех атомов располагаются в одной плоскости, а углы между связями равны 120° .

4-141. 1) Атомы углерода в молекуле этилена находятся во втором валентном состоянии, или в состоянии sp^2 -гибридизации.

2) Всего в молекуле этилена имеется пять σ -связей, одна из них — между атомами углерода, а остальные четыре — связи C—H.

3) Все σ -связи расположены в одной плоскости.

4) Валентный угол между σ -связями в молекуле этилена равен 120° (см. № 4-140, п. 6).

5) См. ответ № 4-140, п. 4.

6) См. ответ № 4-140, п. 4.

7) Боковое перекрывание p -электронных орбиталей происходит в незначительной степени и на большом удалении от линии, соединяющей ядра атомов углерода. В результате этого π -связь отличается небольшой прочностью по сравнению с σ -связью.

8) У атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации один p -электрон не участвует в гибридизации и его орбиталь сохраняет свою форму объемной восьмерки. При взаимодействии двух p -электронов соседних атомов углерода образуется π -связь. В этом случае обе p -орбитали также сохраняют свою форму, потому что их боковое перекрывание происходит выше и ниже плоскости, в которой лежат σ -связи.

4-142. 1) Ответ см. № 4-140, п. 7.

2) Ответ см. № 4-141, п. 2.

3) Двойная связь в молекуле этилена состоит из одной σ -связи, образованной sp^2 -гибридными p -орбиталями.

4) Ответ см. № 4-132.

5) Если бы вращение около двойной связи произошло, то это привело бы к разрыву π -связи, так как она менее прочная (270 кДж/моль) по сравнению с σ -связью (350 кДж/моль) и

π -электроны менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем σ -электроны. В результате разрыва образовались бы две свободные связи (валентности), к которым могли бы присоединиться атомы или группы атомов, например атомы водорода. Тогда молекула этилена превратилась бы в молекулу этана. Соответ-

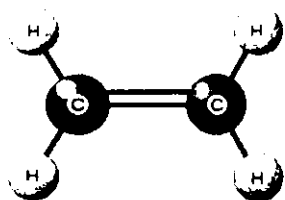


Рис. 42. Шаростержневая модель молекулы этилена

ственно изменились бы пространственное строение, валентный угол и химическая активность новой молекулы.

4-143. Шаростержневые модели молекулы этана приведены в № 4-140, а молекулы этилена — в № 4-142.

1) Атомы углерода в молекуле этана находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Соответственно, связи в молекуле образуются с участием четырех sp^3 -гибридных электронных орбиталей, направленных от центра к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Все атомы водорода в молекуле этана связаны с углеродом σ -связями. Атомы углерода в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Следовательно, в ней σ -связи образуются с участием трех гибридных орбиталей, валентный угол между которыми составляет 120° . Ядра атомов углерода и водорода лежат в одной плоскости. p -Орбитали, не участвующие в гибридизации, располагаются по обе стороны от этой плоскости и, соприкасаясь боками, образуют две области перекрывания. Такая связь называется π -связью. Двойная связь $C=C$ состоит из σ - и π -связи, а связи $C-H$ — это σ -связи. Молекула этилена имеет плоское тригональное строение, а молекулу этана можно представить себе как два тетраэдра, соединенных между собой вершинами.

2) В молекуле этана имеется семь σ -связей, а в молекуле этилена их пять.

3) Плоское строение молекулы этилена изменится и перейдет в тетраэдрическую форму (см. № 4-142, п. 5).

4-144. 1) Ответ см. № 4-139.

2) Уменьшение длины двойной связи $C=C$ по сравнению с одинарной $C-C$ связано с появлением в ней π -связи. Под воздействием общего электронного облака происходит еще большее сближение атомных ядер углерода, и длина связи становится $0,134$ нм вместо $0,154$ нм при одинарной связи.

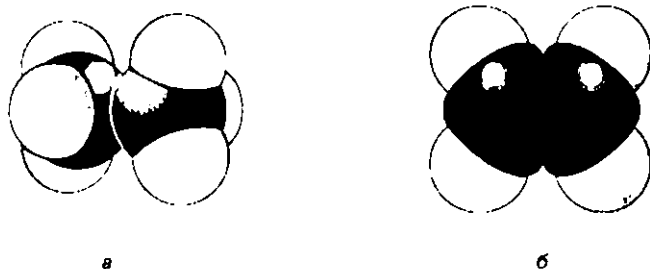
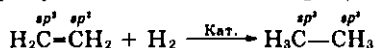


Рис. 43. Масштабные модели молекул этана (а) и этилена (б)

4-145. Для сгорания всего углерода (85%), содержащегося в этилене, недостаточно кислорода воздуха. Те его частицы, которые не сгорают, накаляются и придают пламени свечение. При избытке кислорода (вдувании) все частицы углерода сгорают и пламя становится прозрачным.

4-146. Высокая реакционная способность этилена объясняется наличием в его молекуле двойной связи, представляющей собой совмещение σ - и π -связей. Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. π -Электроны менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем σ -электроны. Поэтому π -связь легче поляризуется и электроны, которые ее образуют, легко вступают в химические реакции присоединения.

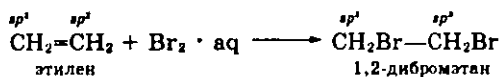
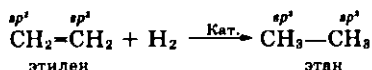
4-147. 1) Этан из этилена получают реакцией гидрогенизации — присоединением водорода по месту разрыва π -связи в присутствии катализатора (Ni, Pt) при комнатной температуре:



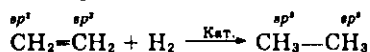
2) Этилен из этана получают реакцией дегидрогенизации — отщеплением водорода:



4-148. При присоединении к молекуле этилена атомов или групп атомов по месту двойной связи $C=C$ происходит разрыв π -связи как менее прочной. Образуются две новые связи. В зависимости от того, какие атомы или группы атомов (H_2 , Cl_2 , $-OH$ и др.) вступают в реакцию присоединения, строение молекулы переходит из плоского тригонального в тетраэдрическое или в форму неправильного тетраэдра. Например:



4-149. В процессе реакции гидрогенизации



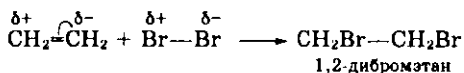
из этилена — углеводорода с двойной связью (σ - и π -связи) образуется этан — углеводород с одинарной связью (σ -связью). Атомы углерода в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, и она имеет плоское тригональное строение.

В этане атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, группы $-\text{CH}_3$ в молекуле имеют тетраэдрическое строение, и соединены между собой по прямой линии.

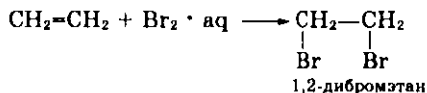
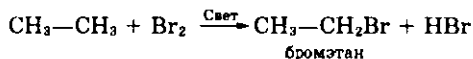
4-150. В молекуле этилена имеется двойная связь, представляющая собой сочетание σ - и π -связи. π -Связь, в отличие от σ -связи, является более подвижной, ее электроны менее прочно связаны с ядрами атомов. Поэтому под действием внешнего влияния, вследствие притока энергии извне, π -электроны смещаются.

Молекула этилена симметрична, центры тяжести отрицательных и положительных зарядов совпадают, частичные заряды отсутствуют, атомы углерода равноценны, связь $\text{C}=\text{C}$ неполярна, поэтому в невозбужденном состоянии молекула этилена химически пассивна. В парафинированной колбе при соприкосновении молекул этилена с парафином, связи в молекуле которого неполярны, они остаются невозбужденными и видимых признаков реакции не наблюдается, бромная вода не обесцвечивается.

В непарафинированном сосуде на свету бромная вода обесцветилась. Это объясняется тем, что молекула этилена под влиянием полярных молекул стекла приходит в возбужденное состояние, поляризуется. Вследствие этого π -электроны смещаются и на одном из атомов углерода появляется частичный положительный заряд δ^+ , а на другом — частичный отрицательный заряд δ^- . Если возбужденная молекула этилена сталкивается с возбужденной молекулой брома, то благодаря электростатическому притяжению заряженных частиц образуется новое бесцветное вещество — 1,2-дибромэтан и как результат реакции происходит обесцвечивание бромной воды:



4-151.



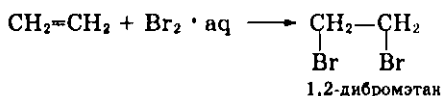
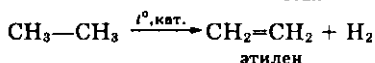
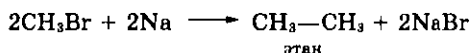
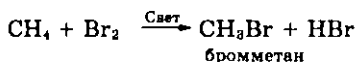
Атомы углерода в молекуле этана находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, σ -связи между атомами $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ прочные, смещение электронной плотности происходит нелегко, поэтому он с трудом вступает в реакции замещения. Тетраэд-

рическое строение молекулы в бромэтано искажается незначительно, так как валентные углы почти сохраняются.

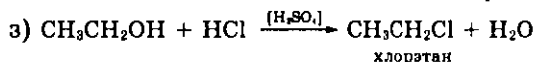
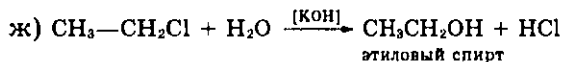
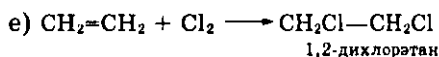
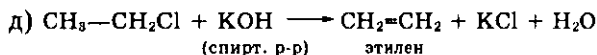
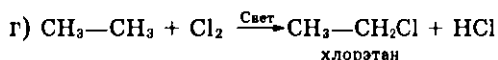
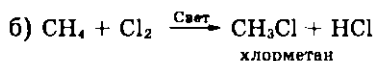
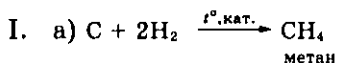
В отличие от этана атомы углерода в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, между атомами углерода имеется двойная связь, состоящая из σ - и π -связи. π -Связь как менее прочная легко разрывается, и этилен вступает в реакции присоединения. Плоская тригональная форма молекулы с валентным углом 120° переходит в тетраэдрическую с валентным углом $109^\circ 28'$, так как изменяется вид гибридизации: из sp^2 - в sp^3 -гибридизацию.

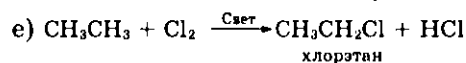
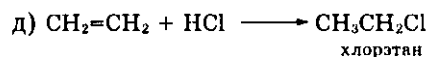
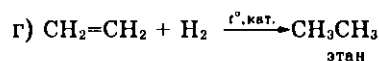
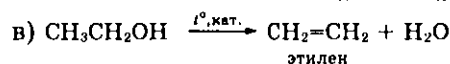
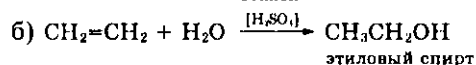
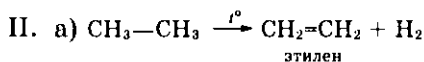
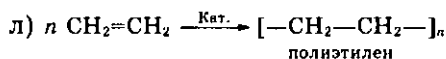
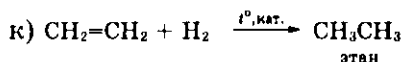
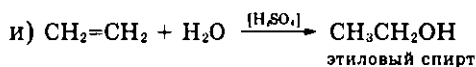
4-152. Ответ см. № 4-151. Вывод: неодинаковое строение молекул отражается на их химической активности. Этилен более реакционноспособен, чем этан.

4-153.

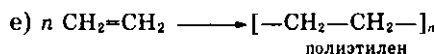
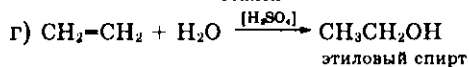
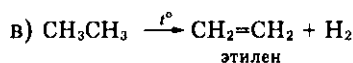
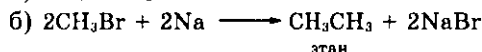


4-154.

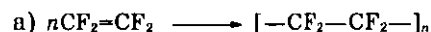




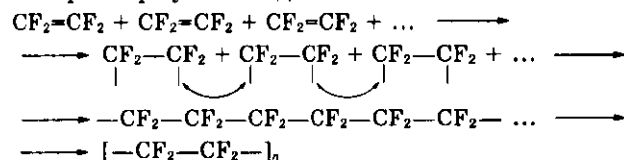
4-155.



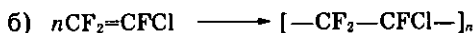
4-156.



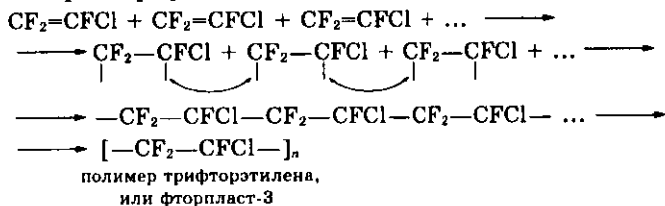
или в развернутом виде:



полимер тетрафторэтилена,
или фторопласт-4



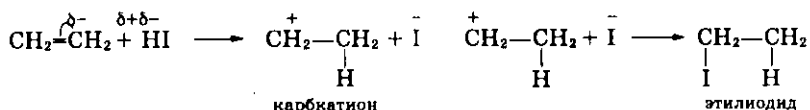
или в развернутом виде:



4-157. а) Атомы углерода в молекуле этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ равноценны, связь $\text{C}=\text{C}$ в ней неполярна. Она состоит из σ - и π -связи. Последняя менее прочная, ее электронная плотность легко сдвигается в сторону одного из атомов углерода под действием внешних факторов. Молекула иодоводорода полярна, потому что электроотрицательность атомов водорода и иода разная (2,1 и 2,5 соответственно). Поэтому в молекуле иодоводорода электронная плотность сдвинута от атома водорода в сторону атома иода. В результате на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме иода — частичный

отрицательный заряд $\overset{\delta+}{\text{H}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{I}}$. При сближении полярной молекулы H^+I^- положительно заряженным концом с молекулой этилена водород с частичным положительным зарядом легко взаимодействует с доступными электронами π -связи, где имеется повышенная электронная плотность. Водород отрывается от иодоводорода в виде протона H^+ , и так как он меньше по объему, чем ион иода, то он в первую очередь приближается к молекуле этилена. Под его влиянием двойная связь становится полярной и протон водорода присоединяется к тому атому углерода этилена, к которому сместилась π -электронная плотность двойной связи. Разрывается π -связь, и за счет положительного заряда протона H^+ и пары π -электронов образуется новая углерод-водородная (σ -) связь.

Второй атом углерода у двойной связи, лишившись электрона, приобретает частичный положительный заряд. Образовавшаяся положительная частица называется карбокатионом. К нему притягивается отрицательно заряженный анион иода и образуется еще одна σ -связь $\text{C}-\text{I}$. В результате образуется электрически нейтральная молекула этилиодида с ковалентными (σ -) связями:



б) Механизм реакции взаимодействия этилена с водой аналогичен механизму взаимодействия с иодоводородом.

При обычных условиях этилен и его гомологи не взаимодействуют с водой, но при нагревании в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , ZnCl_2) катион водорода и ион гидроксила воды присоединяется к углеродным атомам по месту двойной связи с образованием спиртов. Каков же механизм реакции?

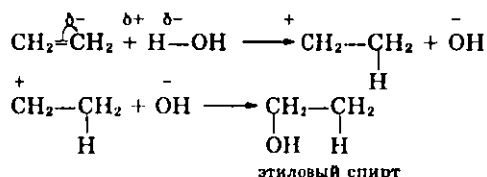
Молекула воды H_2O , как и молекула иодоводорода, полярна, потому что электроотрицательность кислорода больше электроотрицательности водорода (3,5 и 2,1 соответственно). Вследствие этого электронная плотность смещена от атомов водорода к атому кислорода. На атомах водорода возникает частичный положительный заряд, а на атоме кислорода —

частичный отрицательный заряд $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$. Кроме того, вода по своей природе является слабым электролитом и очень незначительная часть ее молекул диссоциирует на катионы водорода H^+ и ионы гидроксила OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:



Следовательно, вода находится как в виде полярных молекул, так и в виде свободных ионов H^+ и OH^- . Далее см. п. а.

В результате образуется электронейтральная молекула этилового спирта с ковалентными (σ -) связями:



Следовательно, механизм реакции присоединения как бы состоит из трех стадий: сначала разрывается связь $\text{H}-\text{I}$ (в примере а) и $\text{H}-\text{OH}$ с образованием неорганических ионов, затем образуется положительно заряженный органический ион

(карбокатион) $\overset{+}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ и, наконец, электронейтральные продукты реакции $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{I}$ (в примере а) и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

4-158. При повышении температуры равновесие смещается в сторону исходных веществ — этилена и воды, так как это экзотермическая реакция. Повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции. Это связано с тем, что в реакции участвует лишь одно газообразное веще-

ство (C_2H_4). Использование катализатора не смещает химического равновесия, так как он ускоряет и прямую и обратную реакции. Он лишь ускоряет достижение равновесия, сам оставаясь без изменений.

4-159. Повышение температуры будет способствовать сдвигу реакции вправо, т. е. в сторону образования этилена и воды, так как это эндотермическая реакция. Понижение температуры сдвинет равновесие влево, т. е. в сторону исходного вещества — этилового спирта. Повышение давления сместит равновесие в сторону обратной реакции, и наоборот: понижение давления сместит равновесие в сторону получения этилена. О роли катализатора см. № 4-158.

4-160. Для того чтобы реакция протекала с образованием этилена, необходимо повысить температуру, так как это эндотермическая реакция. Выходу продукта (этилена) будет способствовать уменьшение давления — в сторону образования большего числа молекул газообразных веществ. О роли катализатора см. № 4-158.

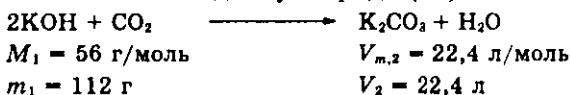
4-161. 1) Составляем уравнение реакции горения этилена



2) Вычисляем объем оксида углерода (IV), образовавшегося при сгорании 1 л этилена.

Коэффициенты в уравнениях реакций показывают число объемов вступающих в реакцию и образующихся газообразных веществ. По уравнению реакции, при сжигании 1 л этилена образуется 2 л оксида углерода (IV). Такой же объем оксида углерода (IV) образуется, если исходить из условия задачи.

3) Составляем уравнение реакции взаимодействия едкого кали КОН с оксидом углерода (IV):



4) Находим массу едкого кали КОН, необходимую для полного поглощения 2 л оксида углерода (IV):

112 г КОН поглощают $22,4 \text{ л CO}_2$

$$x = \frac{112 \cdot 2}{22.4} = 10 \text{ r KOH.}$$

в) 112 л

При сжигании 22,4 л этилена выделяется 1410,97 кДж

• • 112 л • • x кДж

$$x = \frac{112 \cdot 1410,97}{22,4} = 7054,85 \text{ кДж.}$$

2) Вычисляем объем (а) и массу (б) кислорода, израсходованного при сжигании, если выделилось 352,74 кДж теплоты:

а) по объему

При расходе кислорода 67,2 л выделяется 1410,97 кДж

• • • x л • 352,74 кДж

$$x = \frac{67,2 \cdot 352,74}{1410,97} = 16,8 \text{ л кислорода;}$$

б) по массе

При расходе кислорода 96 г выделяется 1410,97 кДж

• • • x г • 352,74 кДж

$$x = \frac{96 \cdot 352,74}{1410,97} = 24 \text{ г кислорода.}$$

Ответ. При сжигании этилена: а) 5 моль, б) 140 г, в) 112 л выделяется 7054,85 кДж теплоты; 352,74 кДж теплоты выделяется, если израсходовано 16,8 л и 24 г кислорода.

4-163. 1) Составляем уравнение реакции бромирования этилена:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$M_2 = 188 \text{ г/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л}$$

$$m_2 = 188 \text{ г}$$

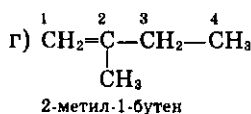
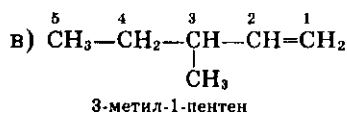
2) Находим объем этилена, необходимый для получения 94 г 1,2-дибромэтана:

Из 22,4 л этилена получают 188 г 1,2-дибромэтана

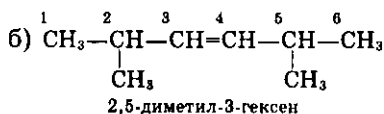
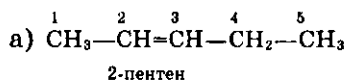
• x л • • 94 г •

$$x = \frac{22,4 \cdot 94}{188} = 11,2 \text{ л этилена.}$$

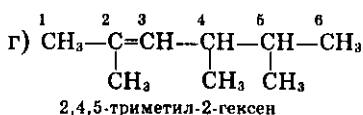
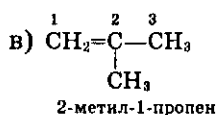
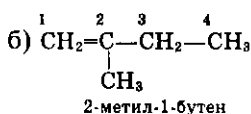
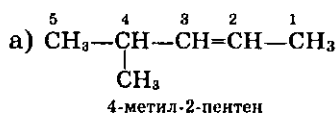
Ответ. Для получения 94 г 1,2-дибромэтана нужно взять 11,2 л этилена.



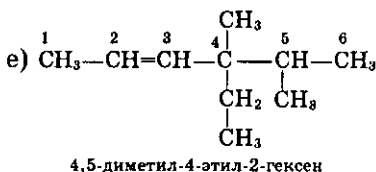
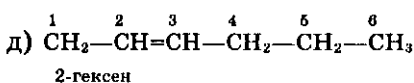
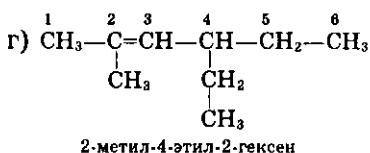
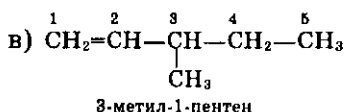
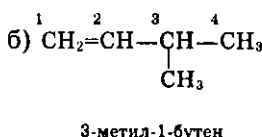
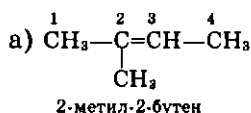
5-169.



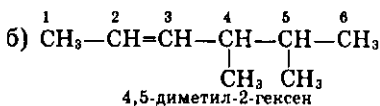
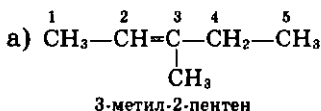
5-170.

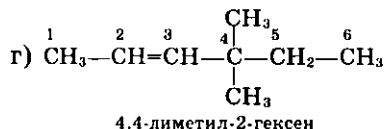
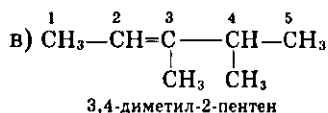


5-171.

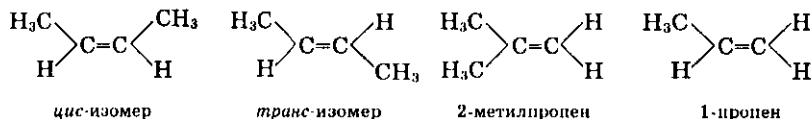


5-172.





5-173. *цис-транс*-Изомерия возможна, если в молекуле имеется двойная связь, которая не допускает вращения атомов или групп атомов вокруг этой связи, и у каждого атома углерода при двойной связи нет одинаковых атомов или групп атомов. Например, 2-бутен имеет пространственные изомеры:

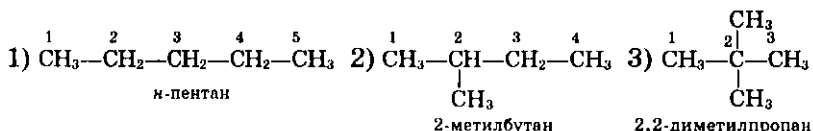


Соединения 2-метилпропен и 1-пропен не могут иметь *цис-транс*-изомеров, так как не соблюдено одно из условий возможности их появления: наличие разных атомов (групп атомов) у каждого атома углерода при двойной связи.

5-174. В обычных условиях переход одного пространственного изомера в другой невозможен, так как двойная связь прочно удерживает атомы углерода и они не могут вращаться. При нагревании, освещении или в присутствии катализатора *цис-транс*-изомеры могут переходить друг в друга, между количествами того и другого изомера устанавливается равновесие. Как правило, *транс*-изомеры более устойчивые и имеют более высокую температуру плавления.

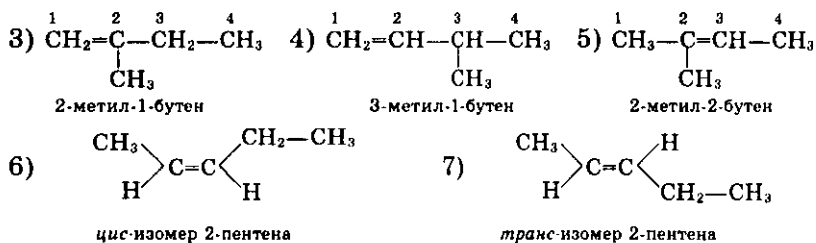
5-175. Пентан и пентен имеют разное число изомеров. В молекуле пентена имеется двойная связь, и поэтому ему свойственны, кроме изомерии углеродного скелета, еще изомерия положения двойной связи и *цис-транс*-изомерия.

Изомеры пентана C_5H_{12} :



Изомеры пентена C_5H_{10} :

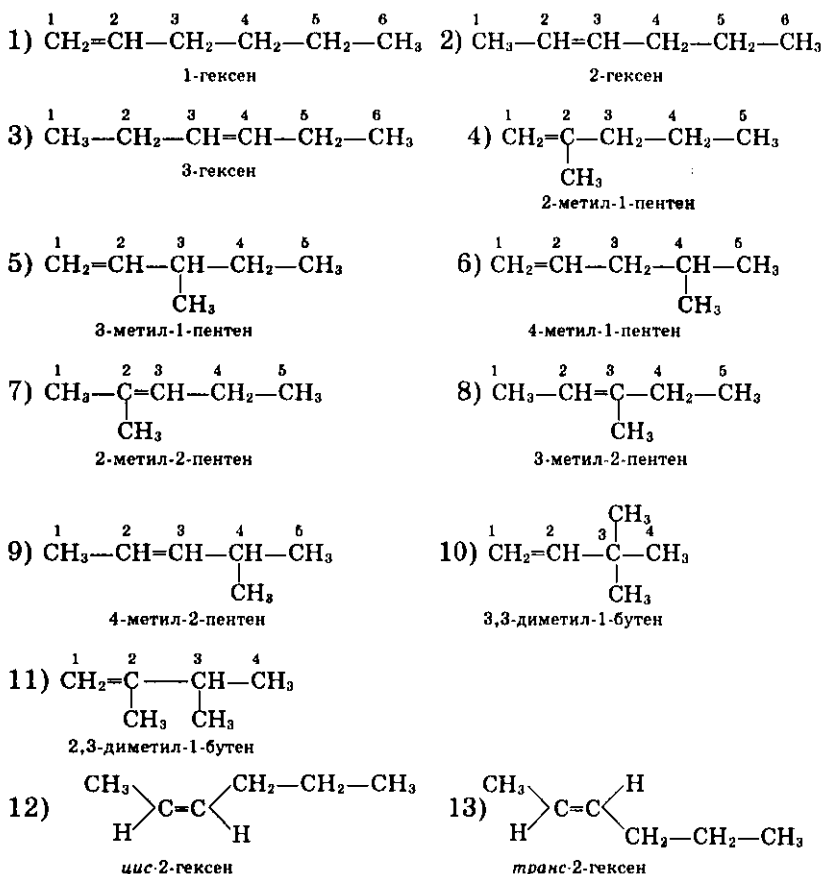




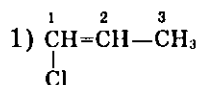
Таким образом, пентан имеет три изомера (изомерия углеродного скелета), а пентен — семь изомеров: изомерия углеродного скелета (3, 4, 5), изомерия положения двойной связи (1, 2) и *цис-транс*-изомерия (6, 7).

5-176. Углеводород C_5H_{10} имеет семь изомеров (см. № 5-175).

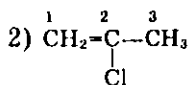
5-177. Гексен C_6H_{12} имеет 13 изомеров:



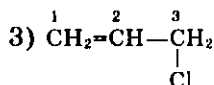
5-178. Хлорпроизводное пропена C_3H_5Cl имеет 5 изомеров:



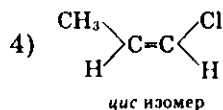
1-хлор-1-пропен



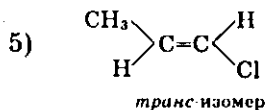
2-хлор-1-пропен



3-хлор-1-пропен

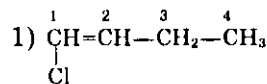


цис-изомер

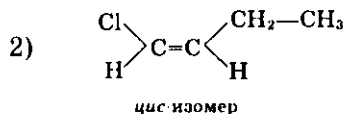


транс-изомер

5-179. Хлорбутен C_4H_7Cl имеет 10 изомеров:



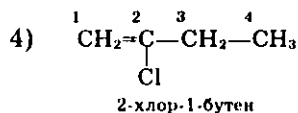
1-хлор-1-бутен



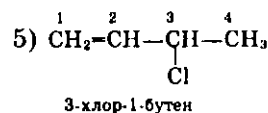
цис-изомер



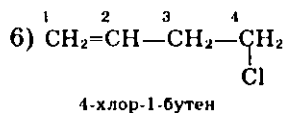
транс-изомер



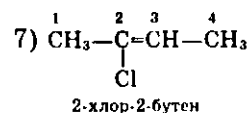
2-хлор-1-бутен



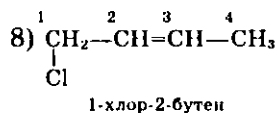
3-хлор-1-бутен



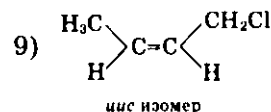
4-хлор-1-бутен



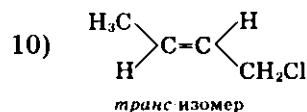
2-хлор-2-бутен



1-хлор-2-бутен

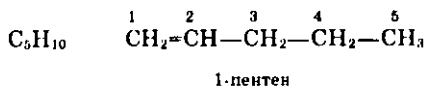


цис-изомер

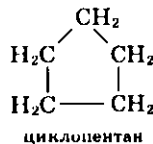


транс-изомер

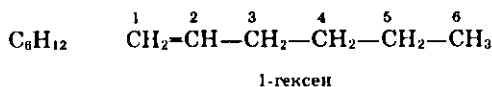
5-180. Этиленовые углеводороды изомерны классу циклопарафинов.



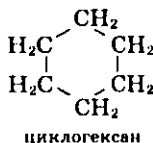
1-пентен



циклопентан

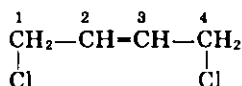


1-гексен

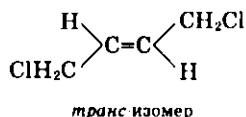
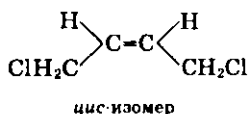


циклогексан

5-181. Молекула 1,4-дихлор-2-бутена

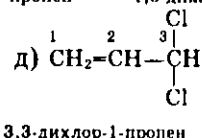
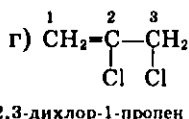
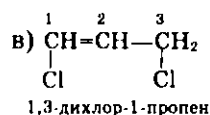
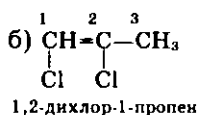
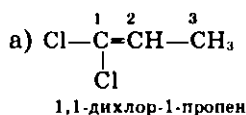


может иметь *цис-транс*-изомеры, так как в ней имеется двойная связь и у атомов углерода при двойной связи находятся разные заместители:

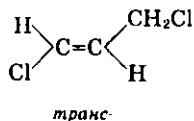
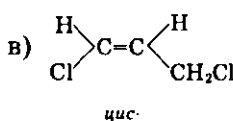
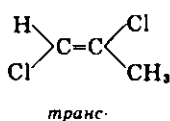
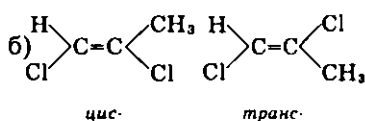


5-182. Изомеры амилена, или пентена, C_5H_{10} см. в № 5-175. Из всех изомеров лишь один 2-пентен может иметь *цис-транс*-изомеры (б), потому что его строение отвечает условиям образования *цис-транс*-изомеров.

5-183. Соединение $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}$ имеет пять изомеров.

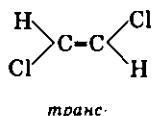
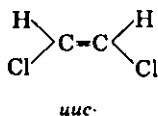


Из пяти изомеров лишь два (б и в) могут иметь *цис-транс*-изомеры, потому что их строение соответствует условиям образования *цис-транс*-изомеров:

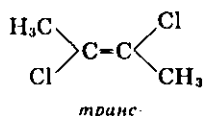
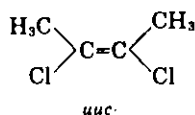


5-184.

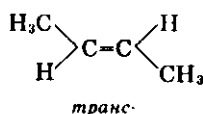
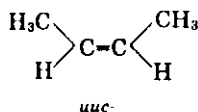
а) дихлорэтилен



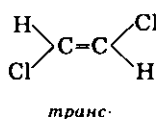
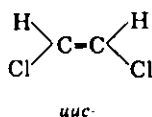
б) дихлорбутен



в) 2-бутен

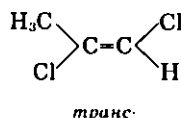
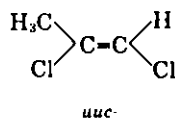


5-185. а) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ имеет *цис-транс*-изомеры:



б) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ не имеет *цис-транс*-изомеров, так как при одном атоме углерода у двойной связи имеются одинаковые заместители — два атома хлора;

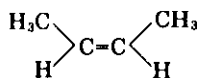
в) $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CHCl}$ имеет *цис-транс*-изомеры



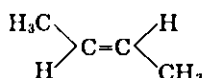
г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}_2$ *цис-транс*-изомеров не имеет (см. п. «б»);

д) $\text{CH}_2=\text{CBrCl}$ не имеет *цис-транс*-изомеров (см. п. «б»).

5-186.

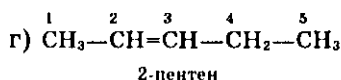
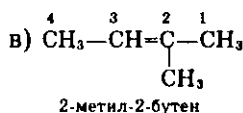
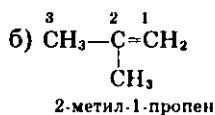
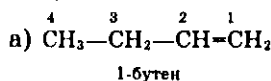


цис-2-бутен
т. кип. $+3,5^\circ\text{C}$
т. пл. $-138,9^\circ\text{C}$

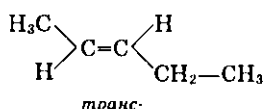
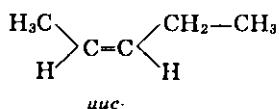


транс-2-бутен
т. кип. $+0,9^\circ\text{C}$
т. пл. $-105,5^\circ\text{C}$

5-187.

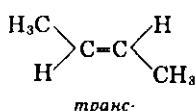
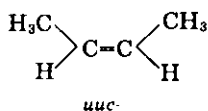


Из всех веществ лишь 2-пентен может иметь геометрические изомеры, так как его строение отвечает требованиям к образованию этого вида изомеров (см. ответ № 5-181):



5-188. а) Для этой пары характерна изомерия углеродного скелета и не свойственна геометрическая (*цис-транс*) изомерия. См. ответ № 5-185, б.

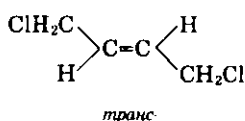
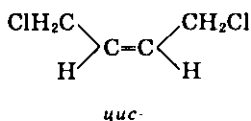
б) Обоим веществам свойственна изомерия положения двойной связи, а 2-бутен может иметь еще и *цис-транс*-изомеры:



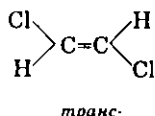
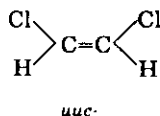
в) Здесь пример изомерии между классами органических веществ — этиленовыми углеводородами и циклопарафинами. Оба вещества не имеют *цис-транс*-изомеров. См. ответ № 5-185, б.

5-189.

а) 1,4-Дихлор-2-бутен $\overset{1}{\text{CH}_2\text{Cl}}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_2\text{Cl}}$



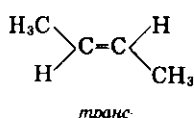
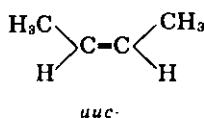
б) 1,2-дихлорэтилен $\overset{1}{\text{CHCl}}=\overset{2}{\text{CHCl}}$



в) 2-метил-2-бутен $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$

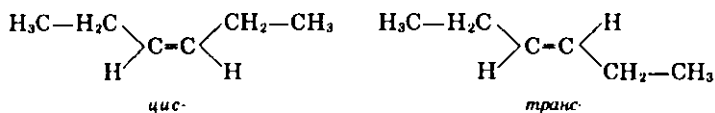
не имеет *цис-транс*-изомеров (см. ответ № 5-185, б);

г) 2-бутен $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$



5-190.

а) 3-Гексен $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}}-\overset{5}{\text{CH}_2}-\overset{6}{\text{CH}_3}$



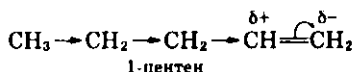
б) 2-метил-2-бутен $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ не имеет *цис-транс*-изомеров (См. ответ № 5-185, б);

в) 1-пентен $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{CH}_3}$ не имеет *цис-транс*-изомеров. См. ответ № 5-185, б.

5-191. Приведенные структурные формулы соответствуют трем соединениям состава C_2H_6 (а), C_3H_6 (б, в) и C_4H_8 (г, д, е, ж, з, и).

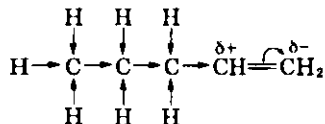
Этан (а) не имеет изомеров; 1-пропен (б) и циклопропан (в) — это изомеры, принадлежащие к разным классам органических соединений — этиленовым углеводородам и циклопарафинам. Остальные соединения имеют общую формулу C_4H_8 . Из них 1-бутен (г) и 2-метил-1-пропен (з) изомерны между собой вследствие изомерии углеродного скелета и положения двойной связи, т. е. это изомеры строения. Метилциклопропан (д) и циклобутан (е) изомерны друг другу (разная величина цикла и боковое ответвление у метилциклопропана) и этиленовым углеводородам 1-бутену (г), 2-бутену (ж) и 2-метил-1-пропену (з), так как имеют одинаковый состав C_4H_8 , но разное строение молекул и принадлежат к разным классам органических соединений.

5-192. Молекула 1-пентена несимметрична из-за присутствия в ней радикала пропила $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$:



Под его влиянием в молекуле 1-пентена атомы углерода, соединенные двойной связью, имеют разноименные по знаку частичные заряды. Почему молекула еще до вступления в химическую реакцию находится в таком состоянии? Так как электроотрицательность атома углерода больше, чем водорода, то электронная плотность в метильной группе $-\text{CH}_3$ смещена от атомов водорода к атому углерода и он несет некото-

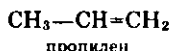
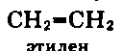
рый частичный отрицательный заряд. Под влиянием этого заряда происходит смещение электронной плотности σ -связи по цепи атомов углерода в направлении центрального атома углерода, что в свою очередь вызывает более сильное смещение π -электронов двойной связи к атому углерода, не связанному с алкильной группой:



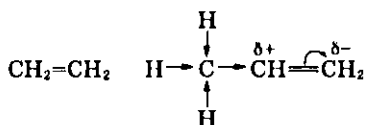
Такое смещение электронной плотности приводит к тому, что на атоме углерода группы $=\text{CH}_2$ будет частичный отрицательный заряд, а на углероде группы CH — частичный положительный заряд.

Следует помнить, что такое объяснение применимо только к несимметричным гомологам этилена.

5-193. 1) Молекулы этилена и пропилена отличаются по составу: C_2H_4 и C_3H_6 . Пропилен — гомолог этилена и по составу отличается от этилена на гомологическую разность CH_2 . Поэтому в структурной формуле пропилена имеется радикал метил $-\text{CH}_3$, отсутствующий в этилене:



2) Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — симметричное неполярное соединение; в его молекуле электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода, поэтому частичные заряды на них отсутствуют. Молекула пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ из-за наличия в ней радикала $-\text{CH}_3$ несимметрична. Радикал $-\text{CH}_3$, имея на атоме углерода частичный отрицательный заряд, смещает электронную плотность σ -связи в сторону центрального атома углерода группы CH_2 , увлекая за собой π -электроны двойной связи. Это приводит к тому, что на углероде группы CH_2 имеется частичный отрицательный, а на углероде CH -группы — частичный положительный заряд:



Подробнее механизм см. № 5-192.

3) Так как в молекуле пропилена на атомах углерода, связанных двойной связью, имеются разноименные частичные заряды, она химически более активна, чем молекула этилена.

5-194. Ответ см. № 5-193, п. 2, 3.

5-195. а) Молекула бромоводорода HBr несимметрична, полярна, на атоме брома имеется частичный отрицательный, а на атоме водорода — частичный положительный заряд из-за разной электроотрицательности обоих атомов. Она у атома брома больше, чем у атома водорода (2,8 и 2,1 соответственно).

б) Ответ по аналогии см. № 5-192 и 5-193, п. 2, 3.

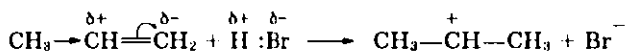
Оба вещества являются реакционноспособными:



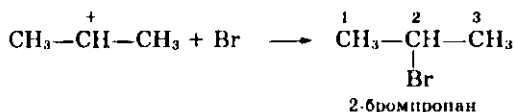
Теперь можно описать механизм реакции присоединения бромоводорода к пропилену.

При сближении бромоводорода с молекулой пропилена катион водорода (протон) присоединяется к тому атому углерода, который несет отрицательный заряд (т. е. к более насыщенному водородом). Образуется положительно заряженный

органический ион (карбокатион) $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$:



в) Анион брома Br^- притягивается к карбокатиону и направляется к атому углерода с положительным зарядом (менее насыщенный водородом). Образуется электро-нейтральная молекула 2-бромпропана:



Следовательно, механизм реакции как бы условно сводится к образованию неорганических ионов (разрывается связь $\text{H}-\text{Br}$), положительно заряженного органического иона (карбокатиона), а затем — нейтрального продукта реакции. Объяснение сущности реакции с точки зрения электронной теории органических реакций подтверждает правило Марковникова.

5-196. Метильная группа $-\text{CH}_3$ представляет собой радикал метана —метил. Он имеет один неспаренный электрон и не сохраняет тетраэдрическое строение молекулы метана. Все его три связи $\text{C}-\text{H}$ расположены на одной плоскости, и валентный угол между ними равен 120° , т. е. радикал имеет плоское строение. Электротрицательность атома углерода больше, чем водорода, поэтому электронная плотность в радикале

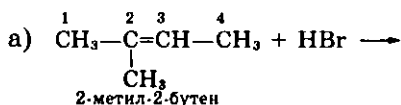
СН₃ стянута от атомов водорода к атому углерода, т. е. на нем

имеется частичный отрицательный заряд $\text{H} \rightarrow \overset{\delta-}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ В таком

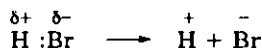
состоянии, когда в нем имеется свободная валентность (не-спаренный электрон) и частичный отрицательный заряд на атоме углерода, метил-радикал становится очень активным. Свободные радикалы существуют всего доли секунды, а затем соединяются или между собой, или с другими радикалами, или с другими соединениями.

5-197. Ответ см. № 5-195.

5-198. Правило Марковникова применяется к несимметричным этиленовым углеводородам. А с точки зрения электронной теории органических реакций можно сказать, что оно соблюдается при ионном механизме реакции присоединения. В том случае, если реакция носит радикальный характер, она идет против правила Марковникова. Оно бывает неприменимо и в некоторых других случаях.



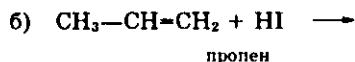
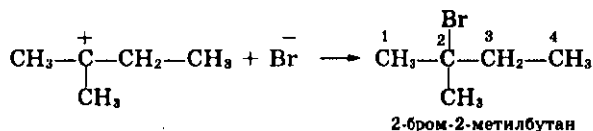
1-я стадия. Разрыв связи H—Br с образованием неорганических ионов:

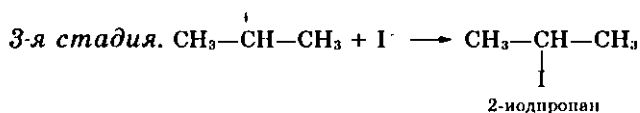
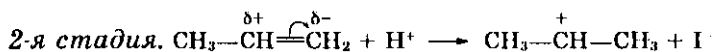
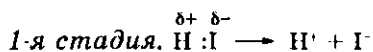


2-я стадия. Образование карбкатиона (органического иона):



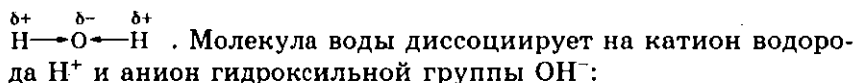
3-я стадия. Образование нейтрального продукта:





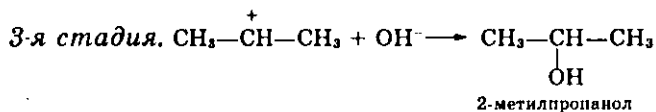
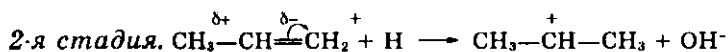
5-199. Характерные особенности электронного строения молекулы пропилена см. № 5-193, п. 2.

Молекула воды H_2O полярная. В ней на атоме кислорода имеется частичный отрицательный заряд, так как его электроотрицательность больше, чем атома водорода. Значит, на атомах водорода имеется частичный положительный заряд:



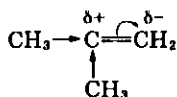
Далее см. № 5-195, п. 6, в.

Механизм реакции присоединения воды к пропилену можно представить в следующем виде:



Таким образом, реакция взаимодействия пропилена с водой протекает в соответствии с правилом Марковникова.

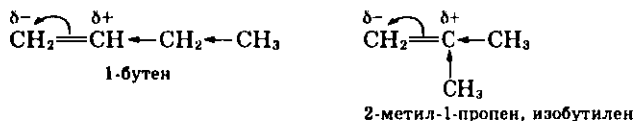
5-200.



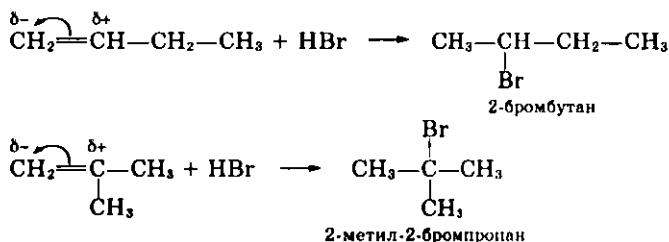
изобутилен, или 2-метил-1-пропен

5-201. В молекуле 1-бутена имеется одна метильная группа CH_3 , расположена она на большом расстоянии от двойной связи в дальнем конце углеродной цепи. Молекула 2-метил-

1-пропена имеет разветвленное строение, причем две метильные группы расположены очень близко от центрального атома:



Естественно, что во второй молекуле под воздействием двух метильных радикалов электронная плотность значительно сильнее смещается и в большей степени концентрируется на центральном атоме углерода под номером 1, чем в молекуле 1-бутена под действием одного радикала. Значит, 2-метил-1-пропен активнее 1-бутена и быстрее вступит в реакцию присоединения:



5-202. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

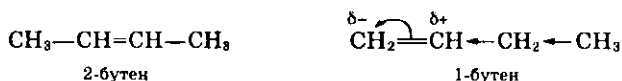
Пропан — предельный углеводород, и все связи С—С и С—Н являются σ -связями. Пропилен — непредельный углеводород, и в нем, кроме одинарных σ -связей, имеется двойная связь, состоящая из σ - и π -связей. Молекулы, имеющие π -связи, более реакционноспособные, чем те, которые имеют только σ -связи. Значит, пропилен активнее пропана.

5-203. Свойства предельных углеводородов определяются их насыщенностью: они не вступают в реакции присоединения. Им свойственны реакции замещения водородных атомов, расщепления, окисления и изомеризации. Все эти реакции протекают на свету, или при нагревании, или в присутствии катализатора. Инертность предельных углеводородов связана с трудностью разрыва прочных связей С—С и С—Н.

Характерные химические свойства этиленовых углеводородов — способность вступать в реакции присоединения и полимеризации — обусловлены их ненасыщенностью. Это связано с наличием в молекулах двойной связи, представляющей со-

бой сочетание σ - и π -связи. Причем π -электроны более подвижные, они менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем σ -электроны. Электронная плотность π -связи легче смещается под действием внешних сил, и p -электроны, ее образующие, легко вступают в химические реакции.

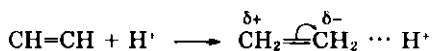
5-204. Да, зависит. В молекулах алкенов симметричного строения электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода двойной связи, поэтому они неполярны. Молекулы алкенов несимметричного строения полярны. Они, еще не вступившие в реакцию, имеют на атомах углерода при двойной связи разноименные частичные заряды. Это происходит за счет перераспределения электронной плотности в углеродной цепи молекул:



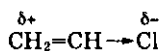
Таким образом, молекулы алкенов несимметричного строения более реакционноспособны, чем молекулы алкенов симметричного строения.

5-205. Смещение связующей электронной пары в сторону одного из атомов называется поляризацией связи. Электронная пара, образующая π -связь, в отличие от пары, образующей σ -связь, обладает большей подвижностью (поляризуемостью). Электроны π -связи смещаются под действием внешнего энергетического поля (полярных или заряженных частиц, свободных ионов, молекул и т. д.). Поляризация двойной связи происходит:

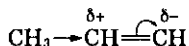
а) за счет притяжения электронов π -связи к протону:



или ближе к более электроотрицательному атому

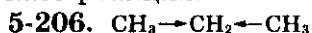


б) за счет отталкивания электронов метильным радикалом:

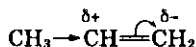


Поляризация какой-либо одной связи в сложной молекуле может передаваться другим, соседним связям по углеродной цепи. При этом происходит смещение всех электронных пар в пределах связи и на атомах образуются частичные (дробные) заряды δ^+ и δ^- . Поляризуемость связей имеет большое значение для химических реакций.

Степень поляризации связи между двумя атомами, а следовательно, и ее прочность зависят от влияния других соединений с ними атомов или групп атомов. Кроме того, она зависит и от внешних воздействий, например от влияния реагента в процессе реакции или растворителя, в котором протекает реакция.

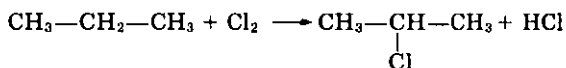


пропан



пропен

В молекуле пропана имеются только σ -связи. Ее два метильных радикала $-\text{CH}_3$ смещают электронную плотность на средний атом углерода. В результате на нем возрастает частичный отрицательный заряд и связь $\text{C}-\text{H}$ в метиленовой группе $-\text{CH}_2-$ становится более полярной, а атомы водорода — более активными. В ходе взаимодействия пропана с галогенами и другими веществами реакция будет протекать с замещением атомов водорода преимущественно у среднего атома водорода, так как связь $\text{C}-\text{H}$ здесь менее прочная по сравнению с метильными радикалами



2-хлорпропан

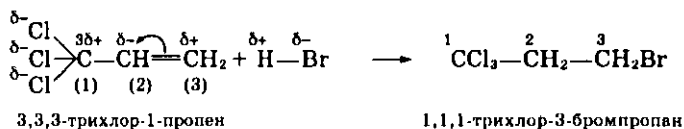
В молекуле пропена имеется двойная связь. Она состоит из σ - и π -связи. Причем p -электроны π -связи менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем s -электроны. π -Связь легче смещается и легко вступает в химические реакции присоединения. Метильная группа сдвигает электронную плотность к первому атому углерода, и на атомах углерода, образующих двойную связь, возникают разноименные частичные заряды. Естественно, что поляризованная двойная связь влияет на характер связи $\text{C}-\text{H}$ в радикале. В нем происходит сдвиг электронной плотности от атомов водорода к атому углерода, и связь $\text{C}-\text{H}$ становится более полярной, атомы водорода приобретают химическую активность. Происходит взаимное влияние углеводородного радикала на π -связь и двойной связи на связь $\text{C}-\text{H}$ в радикале.

Пропилен в процессе хлорирования при температуре 500°C вступает не в реакцию присоединения по месту двойной связи, а в реакцию замещения по связи $\text{C}-\text{H}$ метильного радикала:



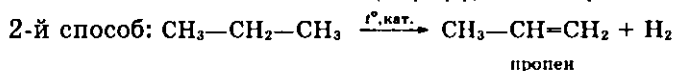
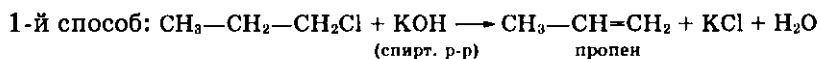
3-хлорпропен

5-207. В молекуле 3,3,3-трихлор-1-пропена

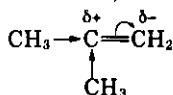


Таким образом, правило Марковникова не имеет абсолютного значения, а имеет свои границы применимости.

5-208.

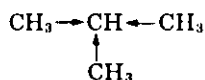


5-209. а) В молекуле 2-метил-1-пропена



имеется двойная связь, поэтому для него характерны реакции присоединения. Два метильных радикала смещают электронную плотность к среднему атому углерода и дальше. Это обуславливает смещение легкоподвижного облака π -электронов от среднего к крайнему атому углерода. На нем возникает частичный отрицательный заряд, а средний атом приобретает частичный положительный заряд. Появление разноименных зарядов на атомах углерода, между которыми имеется двойная связь, дает возможность предположить, что молекула химически активна, потому что для разрыва π -связи необходимо незначительное количество энергии.

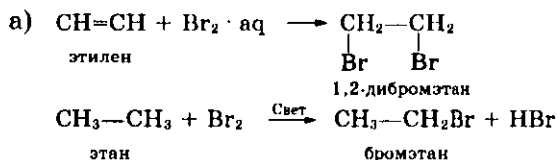
б) 2-Метилпропан — предельный углеводород, в молекуле которого между атомами С—С и С—Н имеются лишь σ -связи. Они прочные, электронная плотность σ -связей трудно смещается под влиянием заряженных частиц:

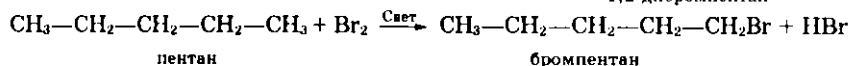
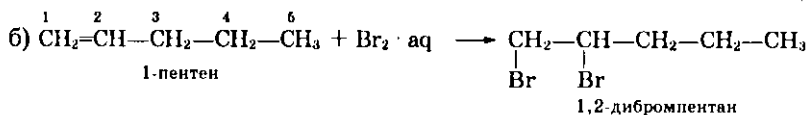


2-метилпропан

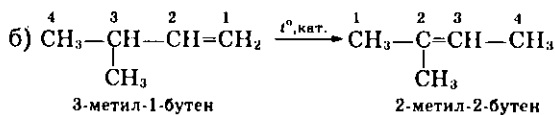
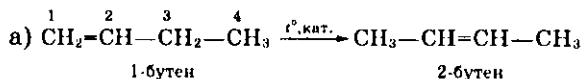
Для 2-метилпропана характерны реакции замещения. В обычных условиях он химически неактивен, так как для разрыва σ -связи С—С или С—Н требуется затратить большое количество энергии. В молекуле 2-метилпропана три метильных радикала $-\text{CH}_3$ смещают электронную плотность к третичному атому углерода. На нем скапливается большой частичный отрицательный заряд по сравнению с частичными отрицательными зарядами на атомах углерода в радикалах $-\text{CH}_3$. В результате связь С—Н становится полярной, атом водорода приобретает подвижность. Реакция замещения у 2-метилпропана легче протекает по месту третичного атома водорода, потому что энергия этой связи С—Н меньше энергии всех остальных связей.

5-210. Этилен и 1-пентен, молекулы которых содержат двойную связь, легко вступают в реакцию присоединения с бромной водой при обычных условиях. В отличие от них в этане и пентане имеются только σ -связи, поэтому они вступают в реакцию замещения с бромом на свету:

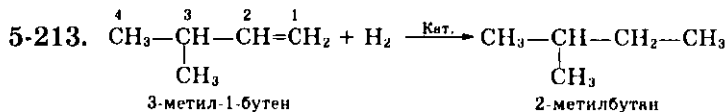
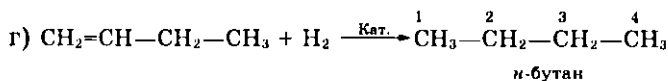
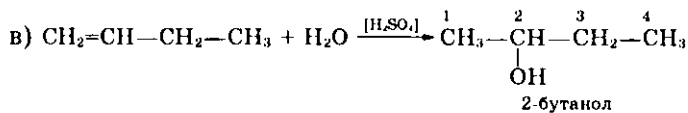
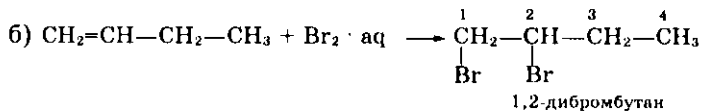
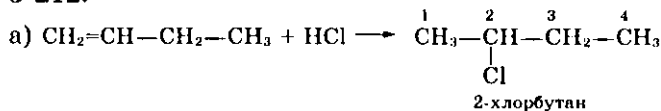




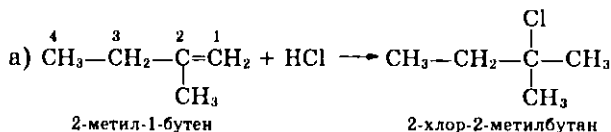
5-211.

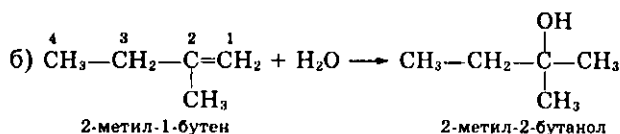


5-212.



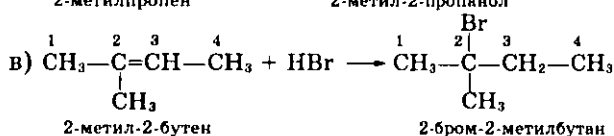
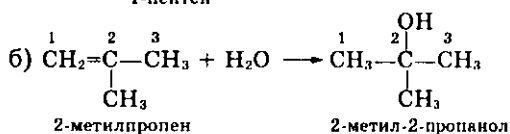
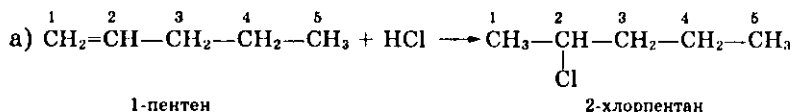
5-214.



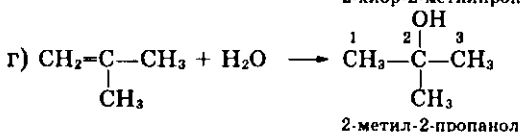
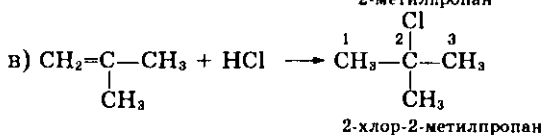
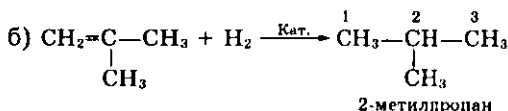
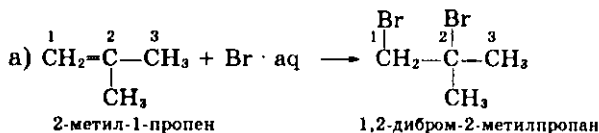


При составлении уравнений реакций следует применять правило Марковникова.

5-215.

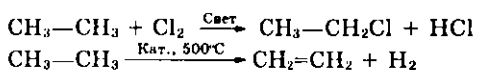


5-216.

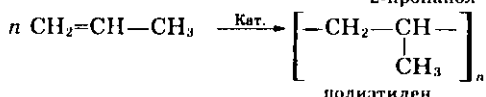
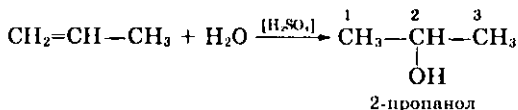
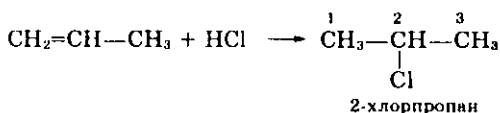
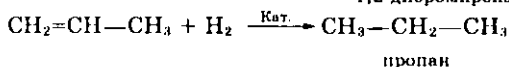
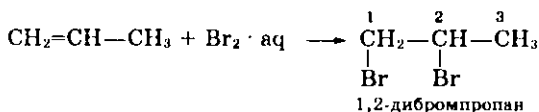


5-217. Этан CH_3-CH_3 — предельный углеводород. Связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ — это прочные σ -связи. Для углеводородов, имеющих только σ -связи, характерны реакции замещения и термического разложения. Для разрыва связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ не-

обходима большая энергия, поэтому они с трудом вступают в реакции при обычных условиях. Они реагируют с очень активными веществами лишь при сильном нагревании или на свету:



В молекуле пропена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ имеется одна двойная связь — это непредельный (этиленовый) углеводород. Для непредельных углеводородов характерны реакции присоединения и полимеризации за счет разрыва π -связи:



Эти реакции протекают в основном при обычных условиях, потому что для разрыва двойной связи нужна небольшая энергия.

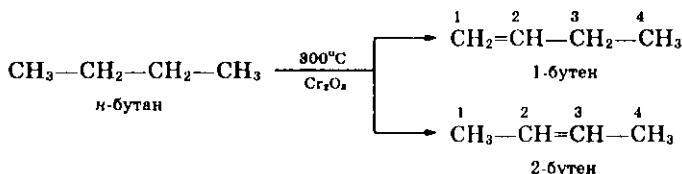
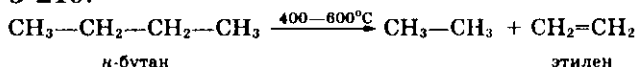
5-218. Состав и строение молекул этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и 5-де-

кена $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ показывает, что оба эти соединения — симметричные этиленовые углеводороды, их молекулы неполярные, электронная плотность равномерно распределена между всеми атомами углерода и водорода. У этилена между 1-м и 2-м атомами углерода, а у 5-декена между 5-м и 6-м атомами имеется одна двойная связь, поэтому для них характерны реакции присоединения. В молекуле этилена отсутствуют радикалы, а в молекуле де-

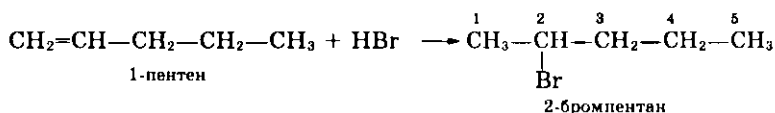
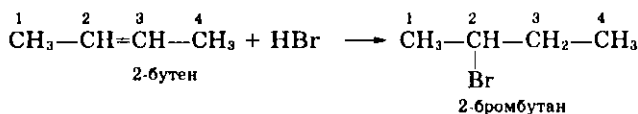
кена имеются два громоздких бутил-радикала. Молекулы этилена маленького размера, и заряженные частицы (H^+ , Cl^- , OH^- и др.) вступают во взаимодействие с ее легко доступными электронами π -связи. Бутил-радикалы слабо влияют на смещение электронной плотности двойной связи 5-декена, поэтому на величине частичных зарядов атомов углерода при двойной связи это практически не сказывается. Большие по размеру, бутил-радикалы обладают относительно небольшой устойчивостью и небольшой энергией связи $C-H$, так как у них очень много вторичных атомов водорода. Молекулы 5-декена химически сравнительно мало активны.

Таким образом, у этилена типичные свойства этиленовых углеводородов проявляются значительно сильнее, чем у 5-декена.

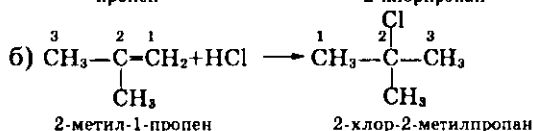
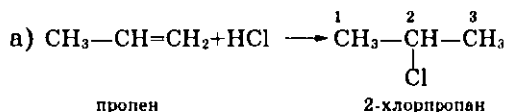
5-219.

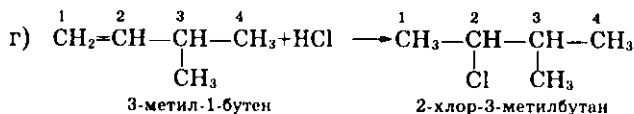
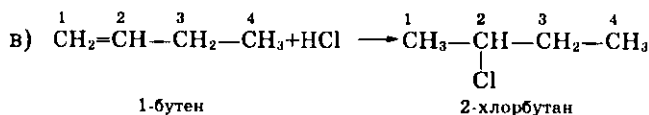


5-220. Лишь 2-бутен и 1-пентен, имеющие двойную связь, вступают в реакцию присоединения с HBr за счет разрыва π -связи:

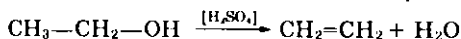
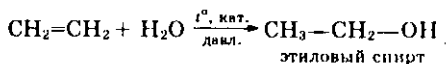
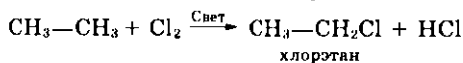
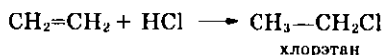
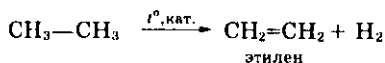
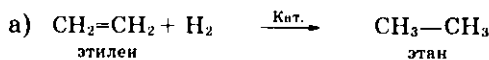


5-221.

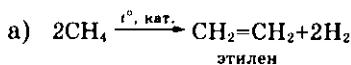




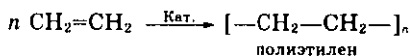
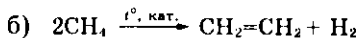
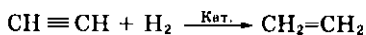
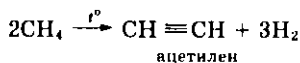
5-222.



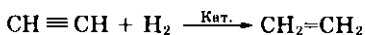
5-223.

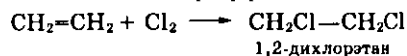
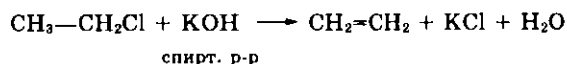
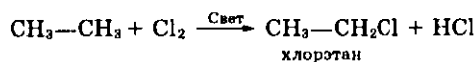
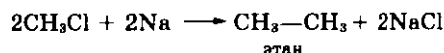
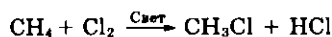
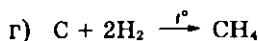
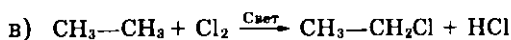
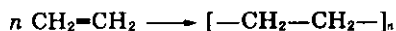


или

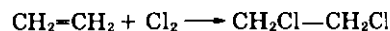
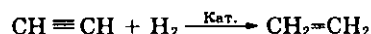
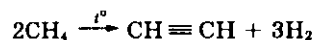
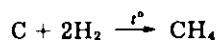


или



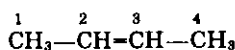


или

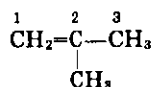


5-224.

а) Изомеры углеродной цепи:

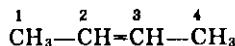


2-бутен

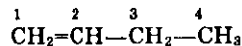


2-метил-1-пропен

б) изомеры положения двойной связи:

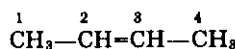


2-бутен

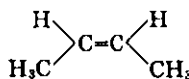


1-бутен

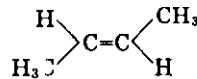
в) *цис-транс*-изомеры (рис. 44):



2-бутен



цис.



транс.

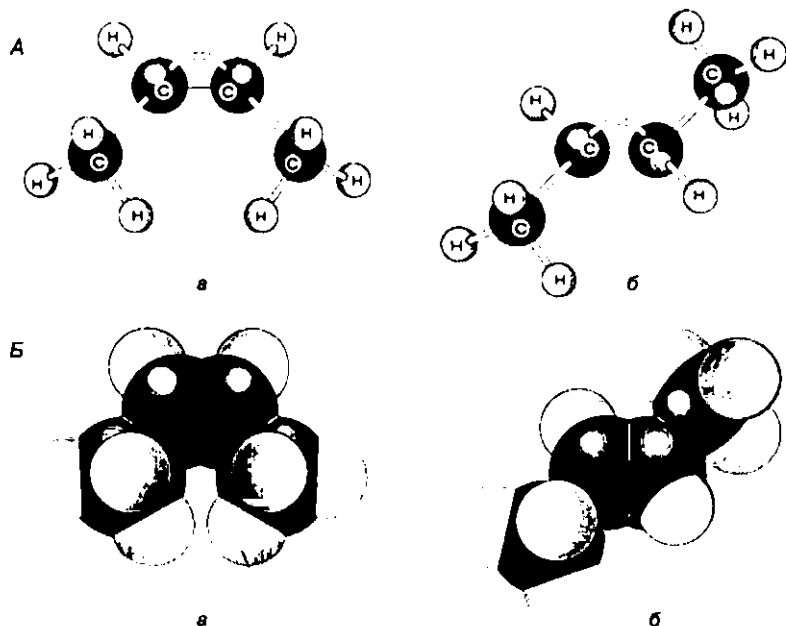
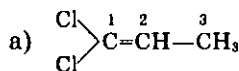


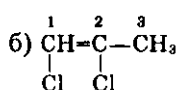
Рис. 44. Шаростержневые (А) и масштабные (Б) модели пространственных изомеров 2-бутена: а — *цис*-изомер; б — *транс*-изомер

5-225.

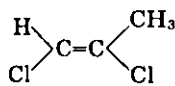


1,1-дихлор-1-пропен

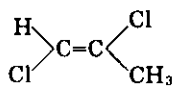
Для 1,1-дихлор-1-пропена *цис-транс*-изомерия невозможна из-за наличия одинаковых атомов хлора при атоме углерода, связанном двойной связью:



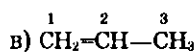
1,2-дихлор-1-пропен



цис

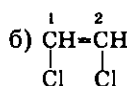


транс

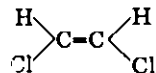


цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. п. а.

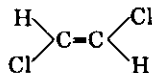
5-226. а) Ответ см. № 5-224, в.



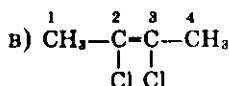
1,2-дихлорэтен



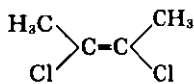
цис



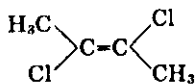
транс



2,3-дихлор-2-бутен



цис-



транс-

Для веществ с двойной связью характерна геометрическая (пространственная) изомерия, потому что свободное вращение атомов углерода, соединенных двойной связью, невозможно. При вращении отдалялись бы друг от друга *p*-электронные облака обоих атомов углерода, т. е. разрывалась бы π -связь. Не все вещества с двойной связью могут иметь пространственные изомеры. Кроме двойной связи имеется еще одно обязательное условие: у каждого атома углерода при двойной связи не должно быть одинаковых атомов или групп атомов.

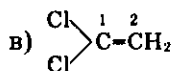
5-227.



Для этена *цис-транс*-изомерия невозможна, потому что у атомов углерода, соединенных двойной связью, имеются одни и те же атомы — атомы водорода.



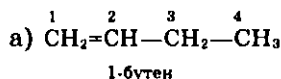
Ответ см. № 5-226, б.



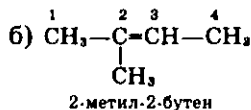
1,1-дихлорэтен

1,1-Дихлорэтен не может иметь *цис-транс*-изомеров. Ответ см. в п. а.

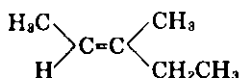
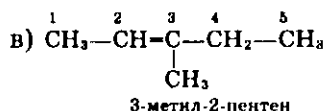
5-228.



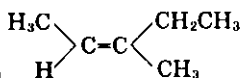
Для 1-бутена *цис-транс*-изомерия невозможна. Ответ см. № 5-227, а.



Не имеет *цис-транс*-изомеров. Ответ см. № 5-227, а.

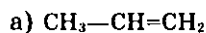


цис-



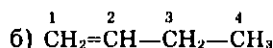
транс-

5-229.



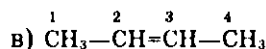
1-пропен

цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.



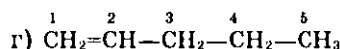
1-бутен

цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.



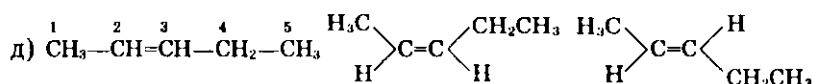
2-бутен

Ответ см. № 5-224, в.

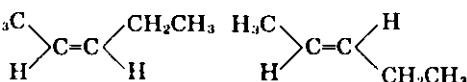


1-пентен

цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.

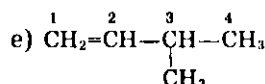


2-пентен



цис

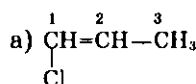
транс



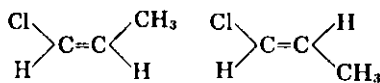
3-метил-1-бутен

цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.

5-230.

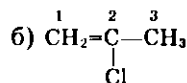


1-хлорпропен



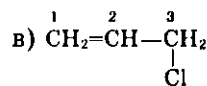
цис

транс



2-хлорпропен

цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.



3-хлорпропен

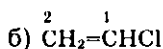
цис-транс-Изомеров не имеет. Ответ см. № 5-227, а.

Все три соединения (а, б, в) являются изомерами по положению заместителя — атома хлора, а 1-хлорпропен (а) может, кроме того, иметь и геометрические (*цис-транс*) изомеры.

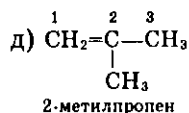
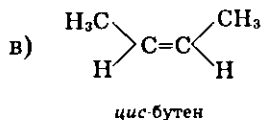
5-231.



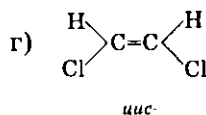
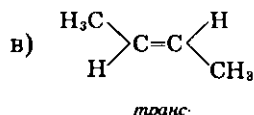
1,1,2,2-тетрафторэтен,
тетрафторэтилен



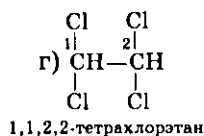
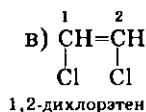
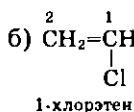
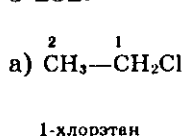
1-хлорэтен,
винилхлорид



Только соединения *в* и *г* имеют пространственные изомеры: *цис*-бутену соответствует *транс*-бутен, а *транс*-дихлорэтилену — *цис*-дихлорэтилен.

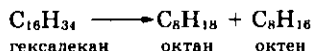


5-232.

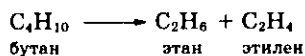
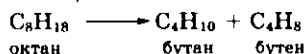


Соединения *а* и *г* являются галогенопроизводными предельных углеводородов, а *б* и *в* — галогенопроизводными этиленовых углеводородов.

5-233. В составе нефти отсутствуют непредельные углеводороды. Они образуются в достаточном количестве в процессе термического и каталитического крекинга. При крекинге происходит разрыв длинных углеродных цепей и образование более простых предельных и непредельных углеводородов. Например:



Получившиеся вещества частично могут разлагаться далее:



Газы термического крекинга содержат (по объему) до 27% этилена, 16% пропилена, 10% бутилена и других веществ. Много непредельных углеводородов содержится в бензине, полученном в процессе термического и каталитического крекинга.

5-234. В бензине термического крекинга содержится много непредельных (олефиновых) углеводородов наряду с предель-

ными, поэтому он обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Однако он менее устойчив при хранении вследствие окисления и полимеризации непредельных углеводородов. При его сгорании могут засориться различные части двигателя. Чтобы сделать бензин более стойким при хранении, добавляют антиокислители.

В бензине каталитического крекинга содержатся разветвленные углеводороды. В связи с этим он обладает еще большей детонационной стойкостью, чем бензин термического крекинга. Этот бензин более устойчив при хранении, потому что в нем содержится меньше непредельных углеводородов и процессы окисления и полимеризации не протекают.

5-235. 1) Находим молярную массу исследуемого вещества:

$$M = 63,5 \cdot 2 = 127 \text{ г/моль}; m = 127 \text{ г.}$$

2) Определяем молярную массу 1 моль хлора:

$$M_{\text{Cl}_2} = 35,5 \cdot 2 = 71 \text{ г/моль}; m_{\text{Cl}_2} = 71 \text{ г.}$$

3) Находим молярную массу 1 моль углеводорода C_xH_y :

$$M_{\text{C}_x\text{H}_y} = 127 - 71 = 56 \text{ г/моль}; m = 56 \text{ г.}$$

4) Определяем число атомов углерода в молекуле углеводорода C_xH_y :

12 г соответствуют А, 1 атома углерода

56 г • • x атомов •

$$x = \frac{56 \cdot 1}{12} = 4 \text{ атома углерода.}$$

5) Определяем массу 4 атомов углерода в молекуле C_xH_y :

1 атому углерода соответствует 12 г

4 атомам • • x г

$$x = \frac{4 \cdot 12}{1} = 48 \text{ г.}$$

6) Находим массу всех атомов водорода в молекуле углеводорода C_xH_y :

$$y = 56 \text{ г} - 48 \text{ г} = 8 \text{ г водорода.}$$

7) Определяем число атомов водорода в молекуле углеводорода C_xH_y :

1 г соответствует А, 1 атома водорода

8 г • • y атомов •

$$y = \frac{8 \cdot 1}{1} = 8 \text{ атомов водорода.}$$

б) водорода

1 г водорода соответствует A_r 1 атома

6 г • • • • • 4 атомов

$$y = \frac{6 \cdot 1}{1} = 6 \text{ атомов водорода;}$$

в) кислорода

16 г кислорода соответствует A_r 1 атома

16 г • • 2 атомов

$z = 1$ атом кислорода.

Итак, в молекуле вещества содержится 2 атома углерода, 6 атомов водорода и 1 атом кислорода.

Ответ. Молекулярная формула вещества C_2H_6O . Ей может соответствовать структурная формула или этилового спирта C_2H_5OH , или диметилового эфира CH_3OCH_3 .

5-237. Продукты горения этиленовых углеводов CO_2 и H_2O всегда находятся в четном соотношении. Значит, они могут соответствовать в одинаковой мере молекулам углеводов как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. В связи с этим необходимо обратить внимание на то, что по соотношению продуктов горения сначала определяют формулы углеводов с наибольшим содержанием атомов углерода в этих молекулах. Затем, уменьшая только в молекулах углеводов число атомов углерода и водорода в два раза, получают формулы гомологов углеводов с меньшим содержанием атомов углерода и водорода. По их составу окончательно устанавливают углеводы с четным и нечетным содержанием атомов углерода. Это объясняется тем, что для углеводов с нечетным содержанием атомов углерода четные соотношения коэффициентов продуктов горения постоянно отвечают не одной, а двум молекулам углеводорода.

Для решения задач используется алгоритмическое предписание для предельных углеводов, кроме п. 2.

1) Поставить стрелку, отступив от края строчки на несколько сантиметров, и справа от нее записать продукты горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:

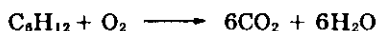


2) Составить молекулярные формулы углеводородов.

Четный коэффициент возле молекулы CO_2 постоянно соответствует числу атомов углерода в молекуле исходного углеводорода, а число атомов водорода в молекуле углеводорода — произведению коэффициента у молекулы воды на индекс водорода в ней:

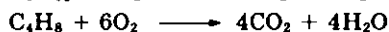
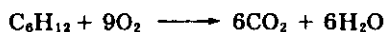


3) Написать знак плюс после формулы углеводорода, а затем и молекулу кислорода:



4) Уравнять число атомов углерода до и после реакции. Число атомов углерода до и после реакции одинаковое, поэтому коэффициенты не нужны.

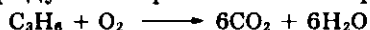
5) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции:



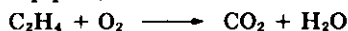
6) Определить гомологи этих молекул с меньшим содержанием атомов углерода.

Для этого число атомов углерода и водорода в молекуле углеводорода уменьшают вдвое и записывают новую формулу гомолога.

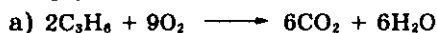
а) Если в новой молекуле нечетное число атомов углерода, то ее и молекулу кислорода записывают без коэффициента, а продукты горения — с коэффициентами:



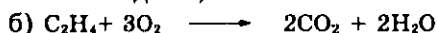
б) Если в новой молекуле четное число атомов углерода, то ее, молекулу кислорода и продукты реакции записывают без коэффициентов:



7) Уравнять число атомов углерода, водорода и кислорода в гомологах:



Этот гомолог может быть использован в качестве ответа, так как соотношение продуктов его горения соответствует условию задачи;

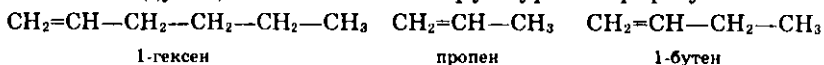


В связи с тем что продукты горения образуются в соотноше-

нии, не отвечающем условию задачи, данный гомолог нельзя рассматривать в качестве ответа.

8) Установить возможные структурные формулы углеводородов.

Молекулярным формулам гексена, пропена и бутена могут отвечать следующие возможные структурные формулы:



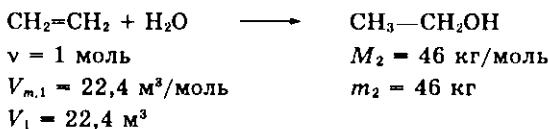
Гексен C_6H_{12} имеет 12 изомеров, пропен C_3H_6 их не имеет, а бутену C_4H_8 соответствуют 3 изомера.

Ответ. Продуктам горения в соотношении 6:6 отвечают две молекулярные формулы: гексен C_6H_{12} и пропен C_3H_6 . Их структурные формулы



Соотношению продуктов горения 4:4 соответствует только одна молекулярная формула: бутен C_4H_8 ; его структурная формула — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

5-238.



1) Находим теоретический выход спирта в соответствии с уравнением реакции:

Из $22,4 \text{ м}^3$ этилена получается 46 кг этилового спирта

• $5,6 \text{ м}^3$ • • • $x \text{ кг}$ • • •

$$x = \frac{46 \cdot 5,6}{22,4} = 11,5 \text{ кг этилового спирта.}$$

2) Находим 95%-ный выход спирта:

$11,5 \text{ кг}$ этилового спирта соответствует 100%-ному выходу

$x \text{ кг}$ • • • • 95%-ному •

$$x = \frac{95 \cdot 11,5}{100} = 10,93 \text{ кг этилового спирта.}$$

3) Вычисляем объем $10,93 \text{ кг}$ этилового спирта:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,93}{0,8} = 13,66 \text{ м}^3 \text{ этилового спирта.}$$

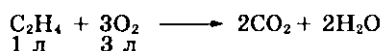
Ответ. Получено $10,93 \text{ кг}$, или $13,66 \text{ м}^3$, этилового спирта из этилена.

5-239. 1) Определяем объем этилена, пропилена, метана и этана, содержащихся в 10 л этиленовой фракции:

- а) этилена $10 \text{ л} \cdot 0,9 = 9 \text{ л},$
 б) пропилена $10 \text{ л} \cdot 0,02 = 0,2 \text{ л},$
 в) метана $10 \text{ л} \cdot 0,03 = 0,3 \text{ л},$
 г) этана $10 \text{ л} \cdot 0,05 = 0,5 \text{ л}.$

2) Определяем объем кислорода, необходимого для сжигания 9 л этилена, 0,2 л пропилена, 0,3 л метана и 0,5 л этана (при расчетах следует учитывать, что коэффициенты в уравнениях реакций показывают число объемов реагирующих и образовавшихся газообразных веществ):

а) этилена

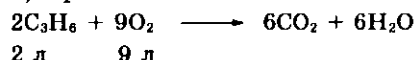


Для сжигания 1 л этилена расходуется 3 л кислорода

• • 9 л • • x_1 л •

$$x_1 = \frac{9 \cdot 3}{1} = 27 \text{ л кислорода};$$

б) пропилена

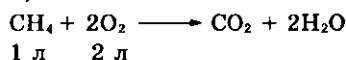


Для сжигания 2 л пропилена расходуется 9 л кислорода

• • 0,2 л • • x_2 л •

$$x_2 = \frac{0,2 \cdot 9}{2} = 0,9 \text{ л кислорода};$$

в) метана

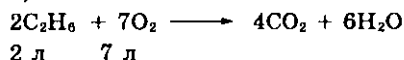


Для сжигания 1 л метана требуется 2 л кислорода

• • 0,3 л • • x_3 л •

$$x_3 = \frac{0,3 \cdot 2}{1} = 0,6 \text{ л кислорода};$$

г) этана



Для сжигания 2 л этана требуется 7 л кислорода

• • 0,5 л • • x_4 л •

$$x_4 = \frac{0,5 \cdot 7}{2} = 1,75 \text{ л кислорода.}$$

3) Вычисляем объем кислорода, необходимый для сжигания 10 л этиленовой фракции:

$$27 \text{ л} + 0,9 \text{ л} + 0,6 \text{ л} + 1,75 \text{ л} = 30,25 \text{ л кислорода.}$$

4) Определяем объем воздуха, необходимый для сжигания 10 л этиленовой фракции:

В 100 л воздуха содержится 20 л кислорода

• x л • • 30,25 л •

$$x = \frac{100 \cdot 30,25}{20} = 151,25 \text{ л воздуха.}$$

Ответ. Для сжигания этиленовой фракции объемом 10 л необходимо затратить 151,25 л воздуха.

5-210 Из числа фторпроизводных этилена наибольшее значение имеет *политетрафторэтилен* $[-CF_2-CF_2-]_n$, или фторпласт-4, который применяется в качестве смазочного масла в машиностроении, используемого при 250—300°C. Он обладает высокими диэлектрическими свойствами, поэтому его применяют для изготовления электро- и радиотехнических изделий, химически стойких труб, волокон и т. д.

Пленки из *поливинилфторида* $[-CF_2-CHF-]_n$ используются для антикоррозионных покрытий алюминиевых, оцинкованных и стальных листов.

Из *поливинилхлорида* $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array} \right]_n$ получают волокно и специальное медицинское белье. Он применяется в производстве искусственной кожи и пленочных материалов, для электроизоляции.

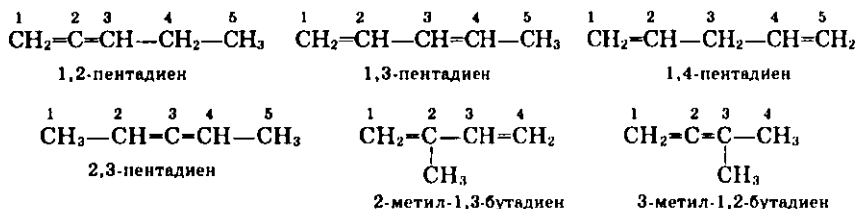
Полипропилен $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n$ широко используют для

изготовления пористых материалов — пенопластов, высокопрочной изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры, полипропиленового волокна, а из него делают канаты, рыболовные сети, фильтровальные ткани. Изделия из полипропилена могут использоваться при более высоких температурах (до 120—140°C), чем изделия из полиэтилена.

6. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

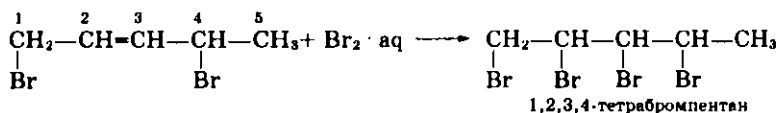
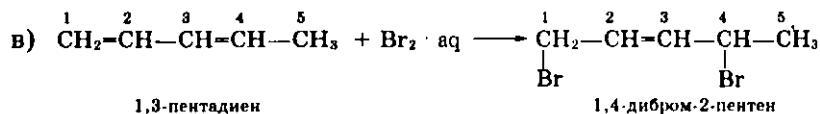
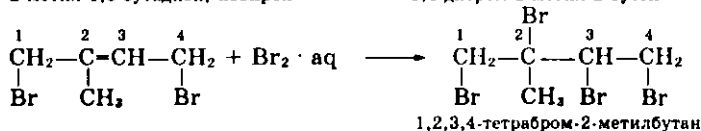
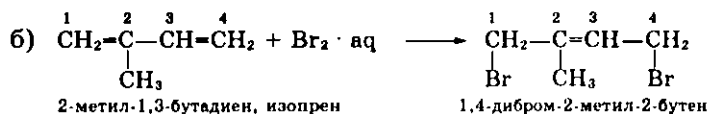
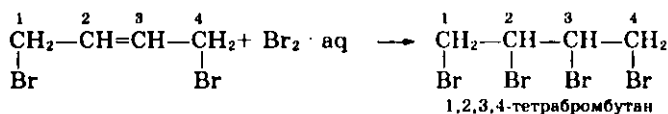
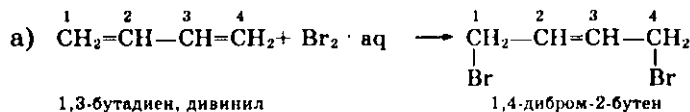
6-241. Общая формула диеновых углеводородов C_nH_{2n-2} .

6-242. Наряду с изомерией углеродного скелета, диеновым углеводородам свойственна изомерия положения двойных связей

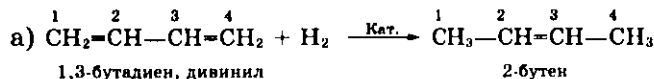


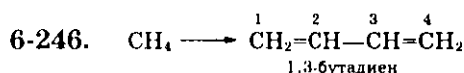
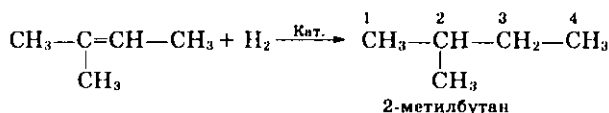
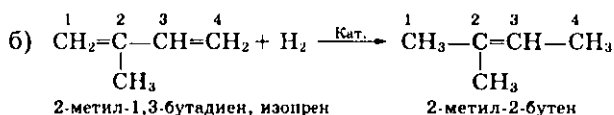
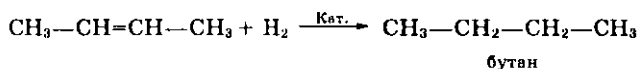
6-243. Ответ см. № 6-242.

6-244.

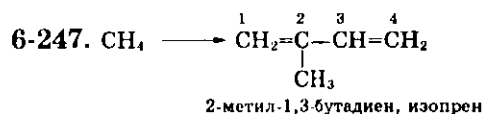
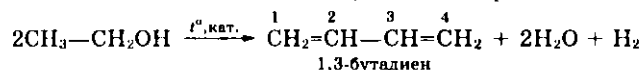
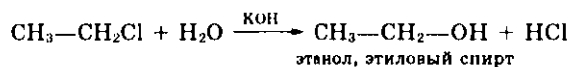
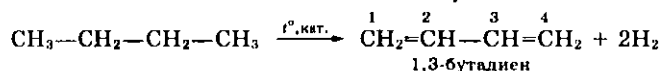
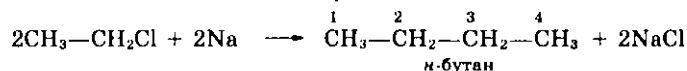
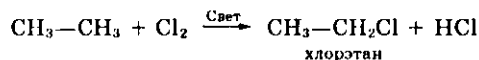
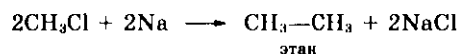
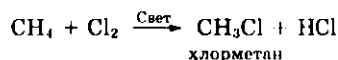
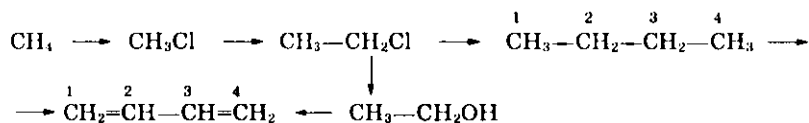


6-245.

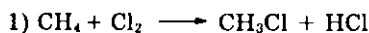
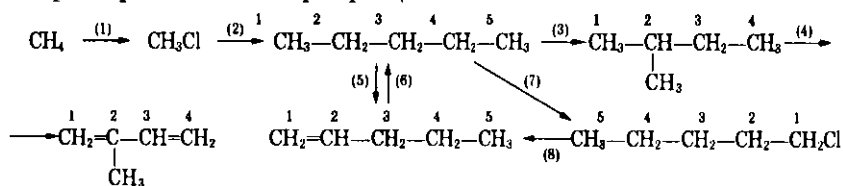




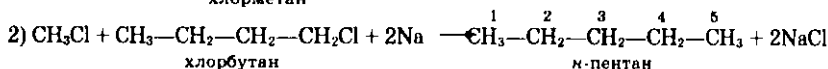
Примерная схема превращений:



Примерная схема превращений:

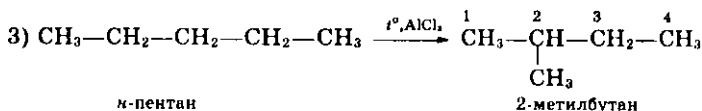


хлорметан



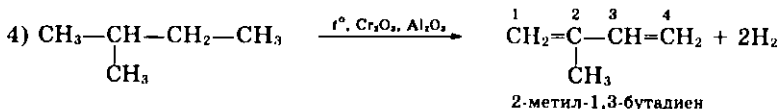
хлорбутан

н-пентан



н-пентан

2-метилбутан

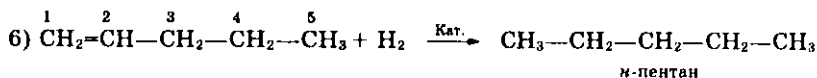


2-метил-1,3-бутадиен



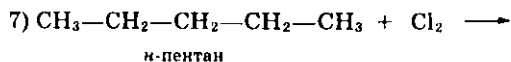
н-пентан

1-пентен

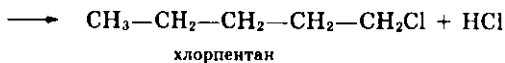


н-пентан

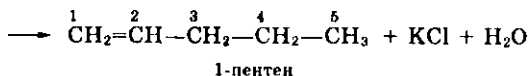
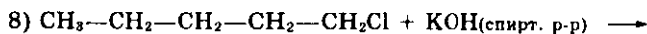
Далее см. п.п. 3, 4



н-пентан

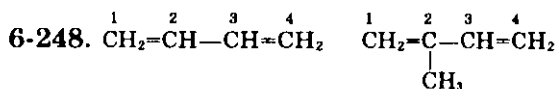


хлорпентан



1-пентен

Далее см. п.п. 6, 3, 4.

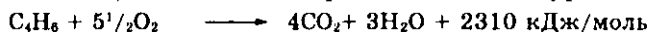


1,3-бутадиен,
дивинил

2-метил-1,3-бутадиен,
изопрен

Для диеновых углеводородов характерна изомерия положения двойных связей. Ответ см. № 6-243.

6-249. 1) Составляем термохимическое уравнение реакции:



$$\nu = 1 \text{ моль}$$

$$V_m = 22400 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ или } 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V = 22400 \text{ см}^3 \text{ или } 22,4 \text{ л}$$

$$M = 54 \text{ г/моль}; m = 54 \text{ г}$$

2) Вычисляем, сколько теплоты выделится при сжигании бутадиена:

а) 800 см^3

При сжигании 22400 см^3 бутадиена выделяется 2310 кДж

• • 800 см^3 • • $x_1 \text{ кДж}$

$$x_1 = \frac{800 \cdot 2310}{22400} = 82,5 \text{ кДж};$$

б) $0,4 \text{ моль}$

При сжигании 1 моль бутадиена выделяется 2310 кДж

• • $0,4 \text{ моль}$ • • $x_2 \text{ кДж}$

$$x_2 = \frac{0,4 \cdot 2310}{1} = 924 \text{ кДж};$$

в) 108 г

При сжигании 54 г бутадиена выделяется 2310 кДж

• • 108 г • • $x_3 \text{ кДж}$

$$x_3 = \frac{108 \cdot 2310}{54} = 4620 \text{ кДж}.$$

3) Находим объем и массу бутадиена, которые нужно сжечь, чтобы выделилось 462 кДж теплоты:

а) При сжигании $22,4 \text{ л}$ бутадиена выделяется 2310 кДж

• • $y_1 \text{ л}$ • • 462 кДж

$$y_1 = \frac{462 \cdot 22,4}{2310} = 4,48 \text{ л бутадиена};$$

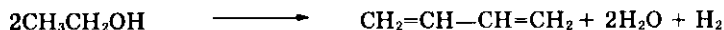
б) При сжигании 54 г бутадиена выделяется 2310 кДж

• • $y_2 \text{ г}$ • • 462 кДж

$$y_2 = \frac{462 \cdot 54}{2310} = 10,8 \text{ г бутадиена.}$$

Ответ. 1) При сжигании бутадиена: а) 800 см³ выделяется 82,5 кДж теплоты; б) 0,4 моль — 924 кДж теплоты; в) 108 г — 4620 кДж теплоты. 2) Для того чтобы выделилось 462 кДж теплоты, необходимо сжечь бутадиена: а) 4,48 л; б) 10,8 г.

6-250. 1) Составляем уравнение химической реакции получения дивинила:



$$M_1 = 46 \text{ т/моль}$$

$$V_{m,2} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$m_1 = 46 \text{ т} \cdot 2 = 92 \text{ т}$$

$$V_2 = 22,4 \text{ м}^3$$

2) Находим теоретический выход дивинила, если практический его выход (равный 5 м³) составляет 75%:

5 м³ дивинила соответствует 75%-ному выходу.

$x \text{ м}^3$ " " " " 100%-ному " "

$$x = \frac{5 \cdot 100}{75} = 6,7 \text{ м}^3.$$

3) Вычисляем массу этилового спирта, необходимую для получения 6,7 м³ дивинила:

Для получения 22,4 м³ дивинила необходимо 92 т спирта

" " " " 6,7 м³ " " " " у т "

$$y = \frac{6,7 \cdot 92}{22,4} = 27,5 \text{ т этилового спирта.}$$

4) Находим объем 27,5 т ($\rho = 0,8 \text{ т/м}^3$) этилового спирта:

$$V = \frac{m}{\rho}; V = \frac{27,5}{0,8} = 34,37 \text{ м}^3 \text{ этилового спирта.}$$

Ответ. Для получения 5 м³ дивинила (практический выход равен 75% от теоретического) необходимо взять 34,37 м³ этилового спирта.

7. АЦЕТИЛЕН

7-251.

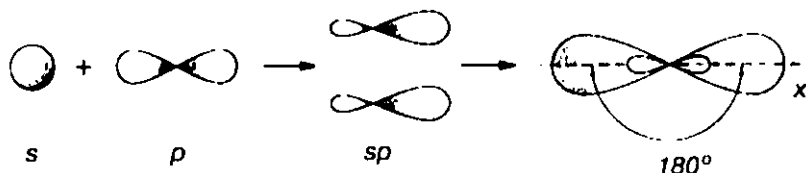


Рис. 45. Схема sp -гибридизации

7-252. Атомы углерода $C \equiv C$ в молекуле ацетилена соединены тройной связью, которая представляет собой две π -связи и одну σ -связь. π - и σ -Связи являются разновидностью ковалентной связи.

7-253. В молекуле ацетилена $H-C \equiv C-H$ принимают участие в образовании σ -связей $C-C$ по одной sp -гибридной орбитали от каждого атома углерода, а связей $C-H$ — одна sp -гибридная орбиталь атома углерода и одна s -орбиталь атома водорода. В образовании двух π -связей участвует по две негибридизированных p -орбитали от каждого атома углерода.

7-254. Атом углерода в возбужденном состоянии на внешнем энергетическом уровне имеет четыре валентных электрона — один s - и три p -электрона. В зависимости от природы веществ в образовании связи $C-C$ может участвовать разное число электронов. Рассмотрим это на примере этана, этилена и ацетилена.

Атомы углерода в молекуле этана находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый из них образует σ -связи с тремя атомами водорода и между собой. В этом случае в гибридизации участвуют орбитали всех четырех валентных электронов атома углерода — одного s - и трех p -электронов. В результате их смешивания образуются четыре sp^3 -гибридных орбитали. Все они направлены к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Атомы углерода $C-C$ в этане связаны между собой одной σ -связью, которая образуется в результате перекрывания sp^3 -орбитали одного атома углерода с sp^3 -орбиталью другого атома углерода. Она располагается на прямой, соединяющей ядра атомов углерода, и характеризуется высокой прочностью и низкой поляризуемостью. Эти особенности σ -связи определяют химические свойства этана. Он при обычных ус-

ловиях инертен, но при нагревании, или на свету, или в присутствии катализатора вступает в реакции замещения. Уравнения реакций, характерных для предельных углеводородов, приведены в табл. 5 приложения.

Атомы углерода в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Между ними имеется двойная связь, состоящая из одной σ -связи и одной π -связи. При таком виде гибридизации только один s - и два p -электрона принимают участие в образовании трех sp^2 -гибридных орбиталей. Все гибридные орбитали располагаются в плоскости равностороннего треугольника под углом 120° . Одна sp^2 -гибридизованная орбиталь от каждого атома углерода используется для образования σ -связи между ними. Оставшиеся две sp^2 -гибридизованных орбитали у каждого атома углерода идут на образование двух σ -связей с водородом. Четвертая, негибридизованная, p -орбиталь одного атома при боковом перекрывании взаимодействует с негибридизованной p -орбиталью другого атома углерода, образуя π -связь. Она располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат σ -связи. Для этилена характерны реакции присоединения и полимеризации, потому что π -связь легко поляризуется, непрочная и под влиянием реагентов легко разрывается. Уравнения реакций, собственных этиленовым углеводородам, приведены в табл. 5 приложения.

Атомы углерода в молекуле ацетиленов связаны тройной связью, которая состоит из одной σ - и двух π -связей. Оба они находятся в состоянии sp -гибридизации. В этом случае в образовании двух гибридных орбиталей участвуют один s - и один p -электрон. Две sp -гибридизованные орбитали располагаются на одной прямой, т. е. под углом 180° . Оставшиеся две негибридизованные p -орбитали располагаются перпендикулярно к этой прямой и во взаимно перпендикулярных плоскостях. Между атомами углерода образуется одна σ -связь вследствие перекрывания sp -гибридизованных орбиталей — по одной от каждого атома углерода. Оставшаяся одна sp -орбиталь идет на образование σ -связи с атомом водорода. Две π -связи формируются за счет бокового перекрывания двух негибридизованных p -орбиталей от каждого атома углерода.

Наличие в ацетилене тройной связи определяет его химические свойства. Для него, как и для этилена, характерны реакции присоединения. Но, в отличие от этилена, реакции с ацетиленом протекают в две стадии, т. е. сначала идет присо-

единение по одной, а затем по второй π -связи. Уравнения реакций, характерных для ацетиленовых углеводородов, приведены в табл. 5 приложения.

Следовательно, в ряду этан $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ ацетилен число электронов, принимающих участие в образовании связи углерод — углерод, уменьшается и достигает минимума в молекуле ацетилена, что влияет на структуру молекул и их свойства.

7-255. Тройная связь $C\equiv C$ состоит из одной σ - и двух π -связей, а двойная связь — из одной σ - и одной π -связи. Длина (0,120 нм) и энергия (810 кДж/моль) тройной связи больше, чем у двойной (0,132 нм и 620 кДж/моль). Тройная связь определяет линейную форму, а двойная — тригональную форму молекулы. Атомы углерода в тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации, а в двойной связи — в состоянии sp^2 -гибридизации. Вещества, в молекулах которых содержится тройная связь, вступают в реакции присоединения и замещения, а с двойной связью — лишь в реакции присоединения.

7-256.

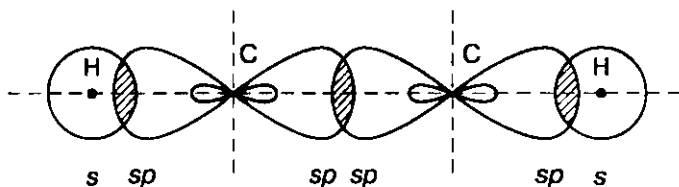


Рис. 46. Схема образования σ -связей в молекуле ацетилена

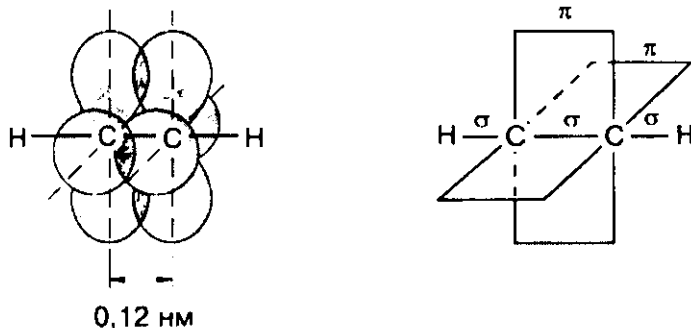


Рис. 47. Образование π -связей в молекуле ацетилена (схема)

В ацетилене атомы углерода находятся в третьем валентном состоянии, т. е. в состоянии sp -гибридизации, образуя две sp -гибридные орбитали, лежащие на одной прямой.

В sp -гибридизации участвуют лишь один s - и один p -электрон. Перекрывание sp -гибридных орбиталей от двух атомов углерода происходит в противоположных направлениях под углом 180° .

Оставшиеся две p -орбитали не участвуют в гибридизации и при боковом перекрывании с подобными p -орбиталями другого атома углерода образуют две π -связи, расположенные взаимно перпендикулярно. Площади перекрывания больше, чем при образовании двойной связи. Появление третьей связи приводит к тому, что ядра атомов углерода еще более сближаются между собой и расстояние между ними составляет $0,120$ нм.

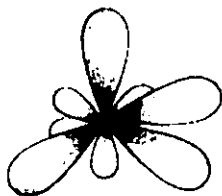


Рис. 48.
 sp^3 -Гибридное
состояние

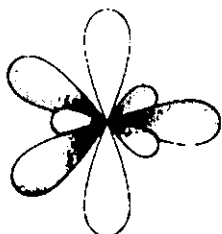


Рис. 49.
 sp^2 -Гибридное
состояние

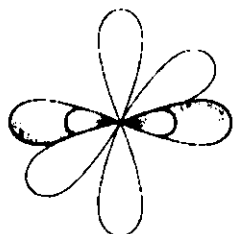


Рис. 50.
 sp -Гибридное
состояние

7-257. Гибридные орбитали с участием s - и p -электронов имеют вид деформированной восьмерки, сильно вытянутой в одну сторону от ядра. Благодаря вытянутой форме гибридных облаков (орбиталей) достигается более полное перекрывание взаимодействующих электронных облаков, а значит — образуются более прочные химические связи. sp^3 -Гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра под углом друг к другу $109^\circ 28'$.

sp^2 -Гибридные облака расположены в одной плоскости и направлены к углам правильного треугольника, угол между ними равен 120° .

sp -Гибридные орбитали находятся на одной прямой, и угол между ними составляет 180° .

7-258. Межъядерное расстояние (длина связи) между атомами углерода в состоянии sp^3 -гибридизации равно $0,154$ нм. Гибридные облака, будучи вытянутыми к вершинам тетраэдра, могут максимально перекрываться с электронными облаками других атомов, образуя прочные, одинаковые по свойствам σ -связи.

Длина двойной связи $C=C$ (состояние sp^2 -гибридизации) равна $0,134$ нм. Уменьшение ее длины по сравнению с $C-C$ свя-

зью связано с появлением π -связи, что приводит к некоторому сближению ядер атомов углерода.

И, наконец, межъядерное расстояние между атомами углерода с тройной связью $C \equiv C$ (в состоянии sp -гибридизации) достигает 0,120 нм. Появление третьей связи (второй π -связи) вызывает дальнейшее сближение ядер атомов углерода.

7-259. Из предложенных трех веществ — этана, этилена и ацетилен — лишь в последнем атомы углерода находятся в состоянии sp -гибридизации. Это объясняется тем, что ацетилен — неопределенный углеводород, в молекуле которого между атомами углерода имеется тройная связь, состоящая из одной σ - и двух π -связей. Атомам углерода, связанным тройной связью, как правило, свойственна sp -гибридизация.

7-260. На схеме А изображено направление орбиталей, при котором валентный угол равен $109^{\circ}28'$, что соответствует предельным углеводородам. Четыре sp^3 -гибридных одноименно заряженных орбитали, достигают максимального удаления друг от друга именно при таком значении валентного угла.

На схеме В валентный угол равен 120° ; он свойствен этиленовым углеводородам. Три sp^2 -гибридных орбитали при образовании химических связей расходятся на максимальное расстояние друг от друга, которое достигается при значении валентного угла 120° . Все sp^2 -гибридные орбитали лежат в одной плоскости.

На схеме В изображен валентный угол, равный 180° ; он характерен для ацетиленовых углеводородов. Две sp -гибридных орбитали максимально удаляются друг от друга, пока валентный угол между ними не будет равен 180° . sp -Гибридные орбитали располагаются вдоль оси, соединяющей ядра атомов углерода.

7-261. На схеме А правильно изображен валентный угол σ -связи 180° , но не показано перекрывание s -орбитали с sp -гибридной орбиталью. В схеме В не соблюдается валентный угол σ -связи, но правильно выдержано перекрывание s -орбитали с sp -гибридной орбиталью. И, наконец, в схеме В правильно показаны и валентный угол, и перекрывание орбиталей, характерные для молекулы ацетилена.

7-262. Из трех предложенных схем только схема А правильно передает образование π -связей в молекуле ацетилена. На схеме верно показано боковое перекрывание четырех p -электронных облаков и их расположение во взаимно перпендикулярных плоскостях.

7-263. Лишь модель *В* полностью соответствует строению молекулы ацетилена, так как в ней правильно показаны валентный угол σ -связи 180° и наличие двух π -связей в молекуле.

7-264. Только схема *А* правильно передает строение молекулы ацетилена, так как на ней верно показаны взаимно перпендикулярное расположение плоскостей двух π -связей и σ -связей, расположенных под углом 180° .

7-265. 1) В молекуле этана (*а*) ядра атомов связи C—C находятся на одной прямой (σ -связь), а углы между связями C—H (σ -связь) равны $109^\circ 28'$. Молекула этана представляет собой два радикала — CH_3 , имеющих тетраэдрическое строение и соединенных между собой σ -связью C—C . Длина σ -связи C—C $0,154$ нм.

2) В молекуле этилена (*б*) ядра атомов C—C и C—H σ -связей находятся в одной плоскости под углом 120° . Одна π -связь

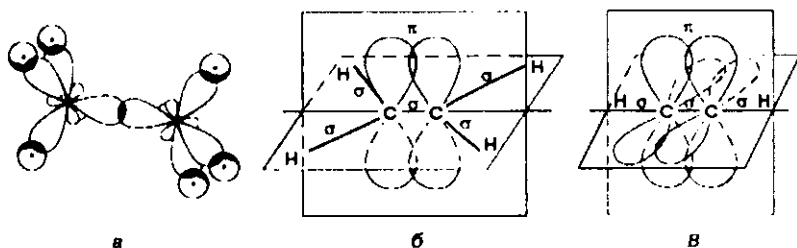


Рис. 51. Пространственное расположение электронных облаков в молекулах этана (*а*), этилена (*б*) и ацетилена (*в*)

между атомами углерода расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат все σ -связи. Длина двойной связи C=C меньше, чем длина σ -связи в этане, и составляет $0,134$ нм.

3) Ядра атомов углерода и водорода (σ -связи) в молекуле ацетилена (*в*) расположены на одной прямой (т. е. под углом 180°), а две π -связи между атомами углерода расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Длина тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ меньше двойной связи и равна $0,120$ нм.

Таким образом, молекула этана имеет тетраэдрическое строение, молекула этилена — плоское тригональное и молекула ацетилена — линейное. Длина связи C—C от этана к ацетилену уменьшается. Появление одной, а затем второй π -связи влияет на концентрацию электронной плотности между ядрами атомов углерода, что способствует их большему сближению в молекуле этилена и ацетилена.

7-266. 1) Молекула этилена, если отнять от каждого атома углерода по одному атому водорода, приобретает две свободные валентности, к которым могут присоединяться атомы или группы атомов в процессе реакции или они могут соединяться между собой.

2) За счет освободившихся валентностей в молекуле этилена образуется вторая π -связь.

3) В образовании второй π -связи участвуют два p -электрона — по одному от каждого атома углерода.

4) Вторая π -связь располагается в плоскости, перпендикулярной той в которой лежит первая π -связь.

5) Длина образовавшейся связи $C \equiv C$ уменьшится по сравнению с двойной связью $C=C$, потому что появление второй π -связи вызывает сближение ядер атомов углерода.

6) Валентный угол между σ -связями изменится и будет равен 180° .

7) Молекула ацетилена имеет линейное строение, так как атомы углерода и водорода в ней расположены на одной прямой.

7-267.



Рис. 52. Масштабные модели молекул этана (а), этилена (б) и ацетилена (в)

Ответ. См. № 7-265 и 7-266.

7-268.

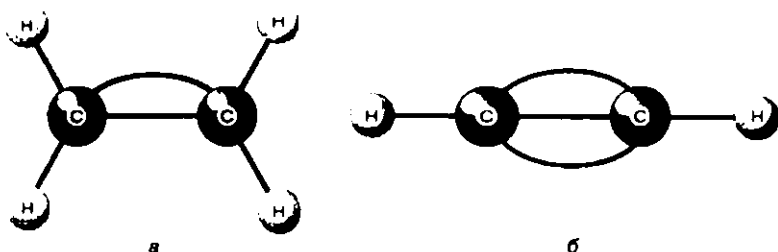


Рис. 53. Шаростержневые модели молекул этилена (а) и ацетилена (б)

1) Ответ см. № 7-253, 7-256.

2) Ответ см. № 7-258,

3) Разрыв двойной связи в молекуле этилена приводит к изменению пространственного строения молекулы из плоского тригонального в тетраэдрическое. Если разрыв π -связей в молекуле ацетиленов происходит постепенно, то ее пространственное строение сначала из линейного становится плоским, а затем из плоского — тетраэдрическим.

4) Ответ см. № 7-253.

5) Ответ см. № 7-253.

6) В молекуле ацетиленов имеется три σ -связи, из которых одна $C-C$ и две $C-H$, а в молекуле этилена — пять σ -связей, из них одна связь $C-C$ и четыре $C-H$.

7-269. 1) У каждого из двух атомов углерода в молекуле ацетиленов после образования σ -связей $C-C$ и $C-H$ остается еще по два негибридизованных p -электрона, которые сохраняют форму симметричных объемных восьмерок. Так как обе пары негибридизованных p -электронов имеют одноименный заряд и области их перекрывания находятся вне линии связи ядер атомов, они расходятся на максимальное расстояние, располагаясь взаимно перпендикулярно друг к другу. Это способствует образованию двух π -связей, также лежащих во взаимно перпендикулярных плоскостях.

2) Оставшиеся у каждого атома углерода по два p -электрона, которые не участвуют в гибридизации, при боковом перекрывании образуют плоскости π -связей, расположенных взаимно перпендикулярно вне линии связи ядер атомов. Перекрывание p -электронных облаков происходит на большей площади, чем при образовании двойной связи.

3) Два sp -гибридных облака, взаимно отталкиваясь, максимально удаляются друг от друга, лежат на одной прямой, т. е. угол между ними равен 180° .

7-270. Модель молекулы ацетиленов, см. рис. 53, № 7-268.

1) Наличие двух π -связей между атомами углерода в молекуле ацетиленов, как и одной π -связи в молекуле этилена, делает невозможным свободное вращение атомов углерода вокруг тройной связи.

2) При разрыве одной π -связи в молекуле ацетиленов образуется двойная углерод-углеродная связь $C=C$ с одной π -связью, характерная для молекулы этилена. Если разрывается вторая π -связь в молекуле этилена, то между атомами углерода происходит образование одинарной связи (σ -свя-

зи), которая свойственна молекуле этана. Ответ см. № 7-268, п. 3.

3) Из молекулы ацетилена сначала образуется молекула этилена, а из последней — молекула этана.

4) Ответ см. № 7-265.

7-271. Модель молекулы ацетилена см. рис. 53, № 7-268.

1) Ответ см. № 7-269, п. 1, 2.

2) В тройной связи углерод — углерод в образовании σ -связи участвуют sp -гибридные орбитали — по одной от каждого атома углерода, а σ -связи C—H образуют sp -гибридные орбитали, по одной от каждого атома углерода, и s -электроны двух атомов водорода. В молекуле ацетилена все четыре атома находятся на одной прямой. Далее см. № 7-269, п. 2.

3) Облака двух взаимно перпендикулярных π -связей ацетилена в сумме создают «цилиндрическое» электронное облако, подобное облаку σ -связи, нарушение которого требует дополнительной затраты энергии. Это снижает активность π -связей ацетилена по сравнению с π -связью этилена (см. рис. 47). Электронная плотность π -связей смещается под воздействием внешних факторов, и на атомах углерода возникают частичные разноименные заряды, поэтому ацетилен, хотя и менее активно, чем этилен, вступает в реакции присоединения. Кроме того, наличие двух π -связей в молекуле ацетилена не допускает свободного вращения атомов или групп атомов вокруг связей.

7-272.

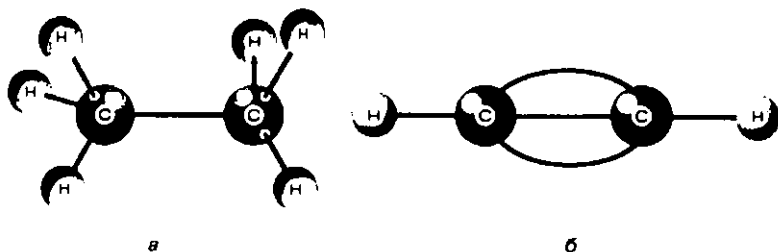


Рис. 54. Шаростержневые модели молекул этана (а) и ацетилена (б)

1) Ответ см. № 7-265, п. 1, 2.

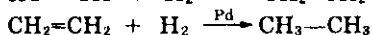
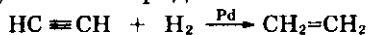
2) Ответ см. № 7-265, п. 3.

3) Ответ см. № 7-270, п. 2, 3.

7-273. См. рис. 52, № 7-267. Ответ см. № 7-265, п. 1, 2, 3.

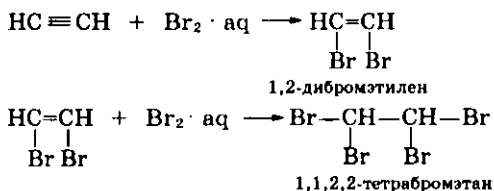
Следовательно, по длине связи С—С можно определить модели этана, этилена и ацетилен.

7-274. В результате *sp*-гибридизации атомы углерода в молекуле ацетилен сильно сближены, поэтому π -электроны ацетилен менее подвижны, чем π -электроны этилена. Это снижает активность π -связей ацетилен, поэтому реакция гидрирования ацетилен идет с меньшей скоростью, чем этилена, и ступенчато: сначала образуется этилен, а затем этан. И все же взаимодействие ацетилен с водородом протекает легче, чем с этиленом. Это объясняется тем, что в смеси этилена с ацетиленом в первую очередь гидрируется ацетилен, так как он легче адсорбируется на поверхности катализатора и не допускает на нее молекулы этилена. Это позволяет остановить реакцию на стадии образования этилена. Такое поведение ацетилен приводит к тому, что на второй стадии, когда этилена в продуктах реакции становится все больше, его гидрирование протекает с большей скоростью, чем ацетилен на первой стадии. Такой ступенчатый характер гидрирования используют в промышленности для получения этиленовых углеводородов из ацетиленовых, а затем, если это необходимо, гидрируют их в предельные:



Таким образом, скорость реакции гидрирования ацетилен идет по нарастающей: на первой стадии — медленно, а на второй — очень быстро.

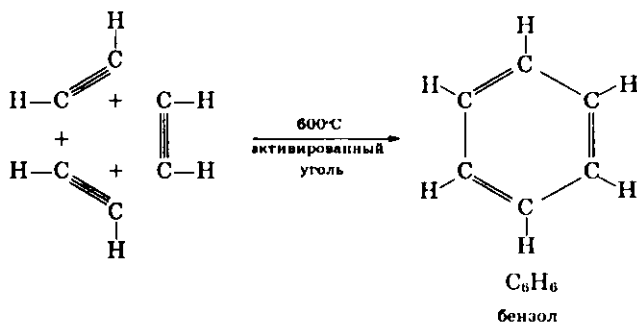
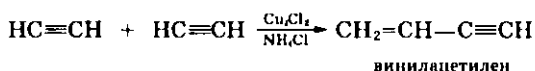
7-275. Реакция взаимодействия ацетилен с галогенами протекает медленнее, чем этилена, и в две стадии. Сначала идет присоединение по тройной связи с образованием галогенопроизводных этиленовых углеводородов, а затем — по двойной связи с образованием галогенопроизводных предельных углеводородов. Например:



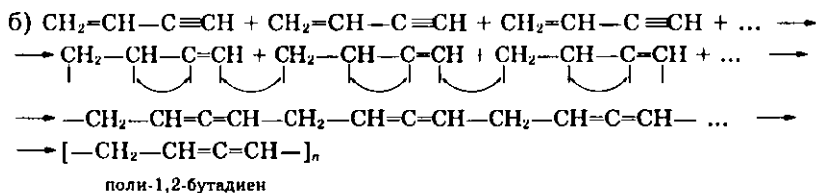
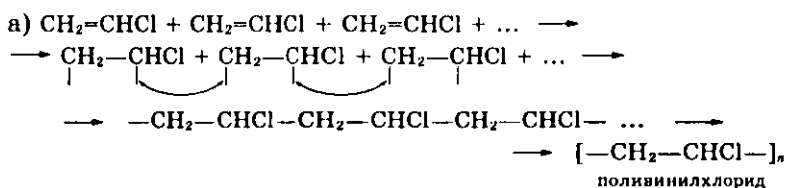
Это объясняется особенностью строения тройной связи. При *sp*-гибридизации доля *s*-электронов в образовании *sp*-гибридных электронных облаков больше, чем доля *p*-электронов.

Поэтому электроны связей, образованных *sp*-гибридными электронными облаками, находятся ближе к ядру и труднее вступают в химические реакции с галогенами и с другими веществами. Скорость реакции еще больше замедляется на второй стадии после образования дигалогенопроизводного этилена. Его можно выделить в свободном виде, так как дальнейшее присоединение к нему галогена идет с большим трудом. Таким образом, скорость реакции галогенирования ацетилена постепенно уменьшается, особенно она замедляется на второй стадии.

7-276. В зависимости от катализаторов и температуры в процессе полимеризации ацетилена образуются димеры (винилацетилен) или тримеры (бензол)

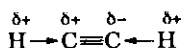


7-277.

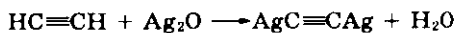


7-278. Электроотрицательность атома углерода зависит от вида гибридизации. Она возрастает в ряду: sp^3 -, sp^2 -, sp -гибри-

дизация, т. е. в ряду этан—этилен—ацетилен. Из-за повышенной электроотрицательности атома углерода в молекуле ацетилена



атомы водорода при тройной связи становятся подвижными и способны замещаться на металлы (этан и этилен этим свойством не обладают)

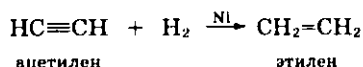


ацетиленид серебра



ацетиленид натрия

7-279. Гидрирование ацетилена протекает легче, чем этилена, и в две стадии. Первая стадия:

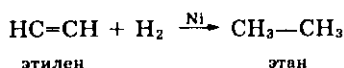


ацетилен

этилен

Разрыв одной из двух π -связей в молекуле ацетилена приводит к образованию соединения с двойной связью — этилена. Молекула ацетилена имеет линейную форму. Естественно, что молекула этилена, образовавшегося в процессе гидрирования ацетилена, имеет плоскую тригональную форму.

Вторая стадия:



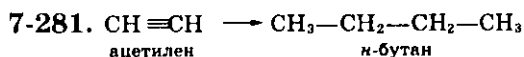
этилен

этан

Разрыв π -связи в молекуле этилена приводит к образованию этана, молекула которого имеет только одинарные, или σ -связи. Этан, образовавшийся на второй стадии гидрирования ацетилена, имеет тетраэдрическое строение.

Таким образом, преобразование вида связи $\text{C}\equiv\text{C}$ на $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ приводит к видоизменению пространственного строения молекул.

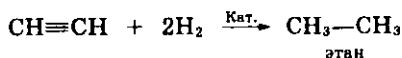
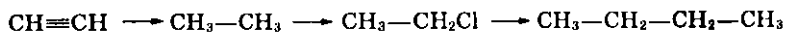
7-280. Ответ см. № 7-265, п. 1, 2, 3.



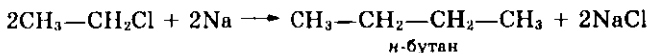
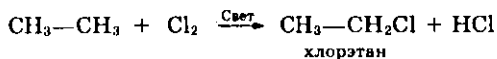
ацетилен

н-бутан

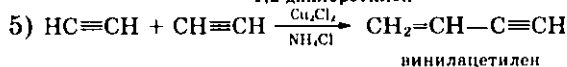
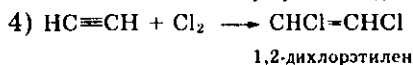
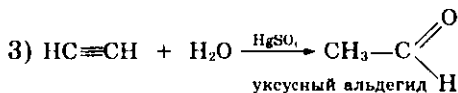
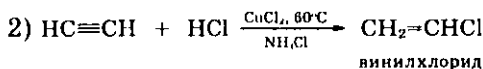
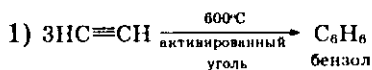
Примерная схема превращения:



этан



7-282.

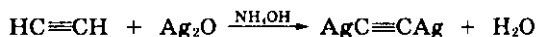


7-283. По теплоте сгорания вещества можно судить об энергиях связи, а соответственно и о химической активности веществ. Теплота сгорания в ряду этан—этилен—ацетилен уменьшается. Следовательно, можно предположить, что в молекуле этана химические связи между атомами (σ -связи) наиболее прочные. Для того чтобы их разорвать, необходимо затратить много энергии. Поэтому этан химически мало активен, трудно вступает при обычных условиях в реакции замещения.

Уменьшение теплот сгорания этилена и ацетилена связано с наличием в молекулах этилена двойной, а у ацетилена — тройной связи. У этилена появляется одна π -связь, а у ацетилена — две π -связи, которые менее прочные, чем σ -связи, для их разрыва необходимо меньше энергии по сравнению с σ -связями. Молекулы, имеющие π -связи, более реакционно-способны, чем те, которые имеют только σ -связи. Как следствие, этилен более химически активен, чем этан, легко вступает в реакции присоединения и полимеризации. Ацетилен имеет две π -связи, поэтому для него, как и для этилена, характерны реакции присоединения за счет разрыва этих связей. Но его реакционная способность по сравнению с этиленом в отдельных реакциях ниже. Ответ см. № 7-274, 7-275, 7-278.

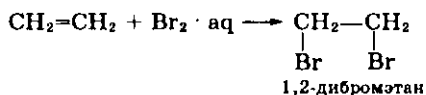
7-284. а) Если пропустить ацетилен и этилен в пробирку с бесцветным прозрачным аммиачным раствором оксида сереб-

ра, то желтоватый осадок ацетиленида серебра образуется только в том случае, если это будет ацетилен:

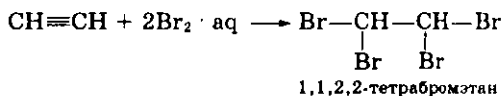


Аммиачный раствор Cu_2Cl_2 дает красно-бурый осадок ацетиленида меди $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$. С этиленом никакой реакции не наблюдается.

б) Если взять бром, этилен и ацетилен в мольном соотношении 2:1:1, а затем пропустить этилен и ацетилен в две пробирки с бромной водой (раствор брома в воде), то она обесцветится лишь от ацетилена. Этилен бромную воду не обесцветит полностью, она по-прежнему будет иметь коричневый цвет. При разрыве одной π -связи в молекуле этилена образуется две свободные валентности, которые затратятся на присоединение лишь двух атомов брома (1 моль). В результате второй моль брома остается неизрасходованным и бромная вода остается окрашенной:

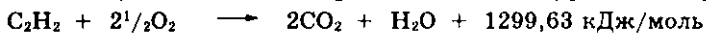


В молекуле ацетилена имеется две π -связи, и при их разрыве образуются четыре свободных валентности. Для их насыщения требуется не два атома брома, как для этилена, а четыре (2 моль). Естественно, что весь бром, имеющийся в бромной воде, расходуется и она становится бесцветной:



Значит, по обесцвечиванию бромной воды этиленом и ацетиленом можно определить их наличие.

7-285. 1) Составляем термохимическое уравнение реакции:



$\nu=1$ моль

$V_m=22,4$ л/моль

$V=22,4$ л

$M=26$ г/моль

$m=26$ г

2) Находим, сколько выделится теплоты, если в реакцию вступит ацетилена

а) 33,6 л

При взаимодействии 22,4 л ацетилена выделяется 1299,63 кДж

• • 33,6 л • • x_1 кДж

$$x_1 = \frac{33,6 \cdot 1299,63}{22,4} = 1949,45 \text{ кДж};$$

б) 0,2 моль

При взаимодействии 1 моль ацетилена выделяется 1299,63 кДж

• • 0,2 моль • • x_2 кДж

$$x_2 = \frac{0,2 \cdot 1299,63}{1} = 259,93 \text{ кДж};$$

в) 6,5 г

При взаимодействии 26 г ацетилена выделяется 1299,63 кДж

• • 6,5 г • • x_3 кДж

$$x_3 = \frac{6,5 \cdot 1299,63}{26} = 324,91 \text{ кДж}.$$

3) Вычисляем объем и массу израсходованного ацетилена, если выделилось 324,9 кДж теплоты:

а) объем

При расходовании 22,4 л ацетилена выделяется 1299,63 кДж

• • x л • • 324,9 кДж

$$x_4 = \frac{22,4 \cdot 324,9}{1299,63} = 5,6 \text{ л ацетилена};$$

б) масса

При расходовании 26 г ацетилена выделяется 1299,63 кДж

• • x г • • 324,9 кДж

$$x_5 = \frac{26 \cdot 324,9}{1299,63} = 6,5 \text{ г ацетилена}.$$

Ответ. 1. При сжигании ацетилена: а) 33,3 л выделяется 1949,45 кДж; б) 0,2 моль — 259,93 кДж; в) 6,5 г — 324,91 кДж. 2. Для выделения 324,9 кДж теплоты необходимо взять 5,6 л или 6,5 г ацетилена.

7-286. 1) Находим молярную массу вещества, исходя из того, что 1 моль газообразного вещества занимает объем 22,4 л:

Масса 1 л вещества — 1,16 г

• 22,4 л • x_1 г

$$x_1 = \frac{22,4 \cdot 1,16}{1} = 26 \text{ г/моль; } m = 26 \text{ г.}$$

2) Находим массу оксида углерода (IV), имеющего объем 8,96 л:
 CO_2

$\nu = 1$ моль

$V_m = 22,4$ л/моль; $V = 22,4$ л

$M = 44$ г/моль; $m = 44$ г

22,4 л оксида углерода (IV) имеет массу 44 г

8,96 л • • • • x_2 г

$$x_2 = \frac{44 \cdot 8,96}{22,4} = 17,6 \text{ г оксида углерода (IV).}$$

3) Определяем массу углерода, содержащегося в 17,6 г оксида углерода (IV) CO_2 ($M_{\text{CO}_2} = 44$ г/моль; $m_{\text{CO}_2} = 44$ г):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода

• 17,6 г • • • • x_3 г •

$$x_3 = \frac{17,6 \cdot 12}{44} = 4,8 \text{ г углерода.}$$

4) Определяем массу водорода, содержащегося в 3,6 г воды H_2O ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ г/моль; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ г):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

• 3,6 г • • x_4 г •

$$x_4 = \frac{3,6 \cdot 2}{18} = 0,4 \text{ г водорода.}$$

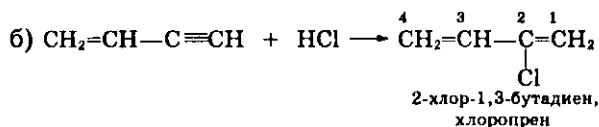
5) Устанавливаем, содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе.

Сумма масс углерода и водорода составляет

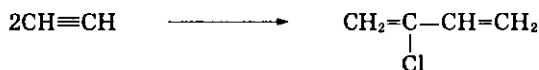
4,8 г + 0,4 г = 5,2 г.

Значит, если сгорело 5,2 г вещества, то разность (5,2 – 5,2) показывает, что вещество состоит лишь из двух элементов — углерода и водорода.

6) Определяем массу углерода, содержащуюся в 26 г вещества:



2) На основании уравнений реакций (а) и (б) составляем для расчета стехиометрическую схему получения хлоропрена из ацетилен:



$$\nu = 2 \text{ моль}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л} \cdot 2 = 44,8 \text{ л}$$

$$\nu = 1 \text{ моль}$$

3) Вычисляем объем ацетилен, необходимый для получения 2 моль хлоропрена:

Для получения 1 моль хлоропрена необходимо 44,8 л ацетилен

• • • 2 моль • • • х л •

$$x = \frac{2 \cdot 44,8}{1} = 89,6 \text{ л ацетилен.}$$

Ответ. Для получения 2 моль хлоропрена необходимо 89,6 л ацетилен.

7-288. При сжигании ацетилен в кислороде температура его пламени достигает 3150°C. На этом основано его применение для автогенной сварки. Ацетилен является исходным веществом для получения уксусного альдегида, который затем переводят или в уксусную кислоту, или в этиловый спирт. Получаемые из ацетилен жидкие тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ и трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ являются хорошими растворителями серы и жиров. Они трудно воспламеняемы и поэтому безопасны в пожарном отношении. Их используют при извлечении масел и при вулканизации каучука. Очень большие количества ацетилен применяют для синтеза каучука и получения поливинилхлоридных пластмасс и ряда других химических соединений.

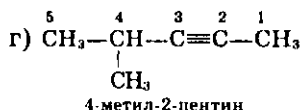
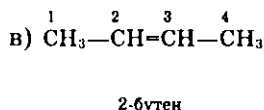
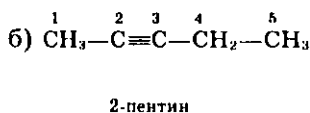
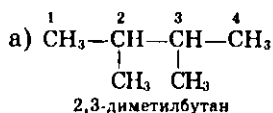
Винилацетилен применяется для получения полихлоропренового каучука.

Необходимо отметить, что ацетилен лежит в основе многих органических синтезов.

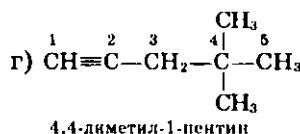
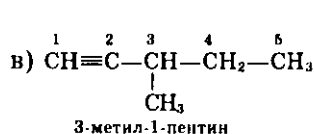
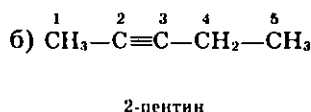
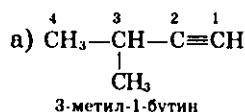
8. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

8-289. Общая формула ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} .

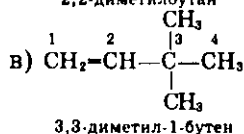
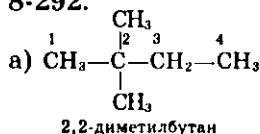
8-290.



8-291.

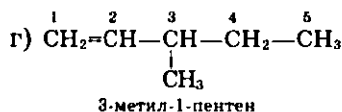
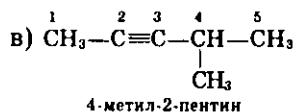
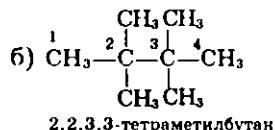
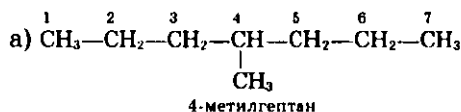


8-292.

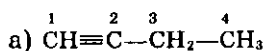


Соединение «а» относится к гомологическому ряду предельных углеводородов, соединение «б» — ацетиленовых углеводородов, а соединение «в» — этиленовых углеводородов.

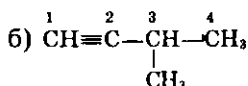
8-293.



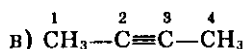
8-294.



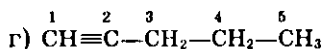
1-бутин



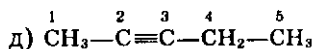
3-метил-1-бутин



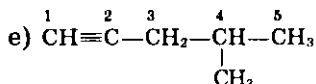
2-бутин



1-пентин

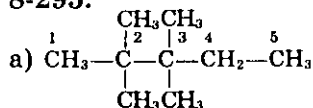


2-пентин

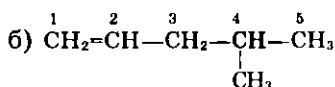


4-метил-1-пентин

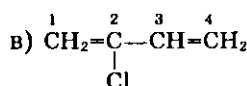
8-295.



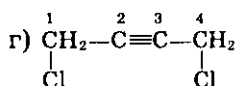
2,2,3,3-тетраметилпентан



4-метил-1-пентен

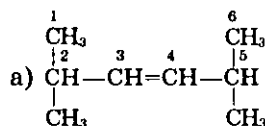


2-хлор-1,3-бутадиен

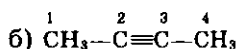


1,4-дихлор-2-бутин

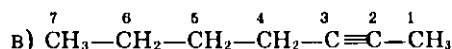
8-296.



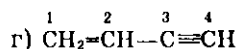
2,5-диметил-3-гексен



2-бутин

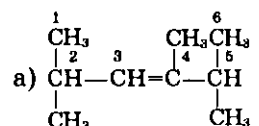


2-гептин

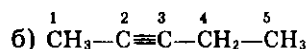


1-бутен-3-ин

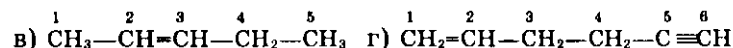
8-297.



2,4,5-триметил-3-гексен



2-пентин



2-пентен

1-гексен-5-ин

Соединения «а» и «в» принадлежат к гомологическому ряду этиленовых, соединение «б» — ацетиленовых, а соединение «г» — и этиленовых и ацетиленовых углеводов.

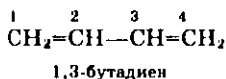
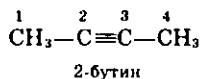
8-298.

$\text{HC}\equiv\text{CH}$	ацетилен, этин
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	метилацетилен, пропин

$\overset{1}{\text{HC}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}}$	этилацетилен, 1-бутин

$\overset{1}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}\equiv\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$	диметилацетилен, 2-бутин

8-299. Ацетиленовые углеводороды изомерны бутадиеновым углеводородам. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.



8-300. Несмотря на то что в ацетиленовых углеводородах отсутствует свободное вращение атомов вокруг тройной связи из-за наличия в ней двух π -связей, *цис-транс*-изомерия у ацетиленовых углеводородов невозможна. Причина этого в том, что в молекулах гомологов ацетилена у каждого атома углерода при тройной связи остается лишь одна свободная валентность, поэтому он может быть соединен лишь с о д н и м другим атомом или группой атомов. А одним из обязательных условий возможности существования *цис-транс*-изомерии является наличие у каждого атома углерода при двойной связи д в у х разных атомов (или групп атомов).

8-301. Ответ см. № 8-300.

8-302. Углеводороды этиленового и ацетиленового гомологического ряда с одинаковым числом атомов углерода имеют неодинаковое число изомеров, потому что для этиленовых углеводородов, кроме изомерии углеродного скелета, положения двойной связи и изомерии между классами органических соединений, свойственна еще *цис-транс*-изомерия. Последний вид изомерии для ацетиленовых углеводородов невозможен.

Примеры см. № 8-303.

8-303. Предельные, этиленовые и ацетиленовые углеводороды, содержащие одинаковое число атомов углерода, имеют неодинаковое число изомеров. Предельные углеводороды имеют один вид изомерии — изомерию углеродного скелета, этиленовые углеводороды — четыре вида изомерии: изомерию углеродного скелета, положения двойной связи, *цис-транс*-изомерию и изомерию между классами органических веществ

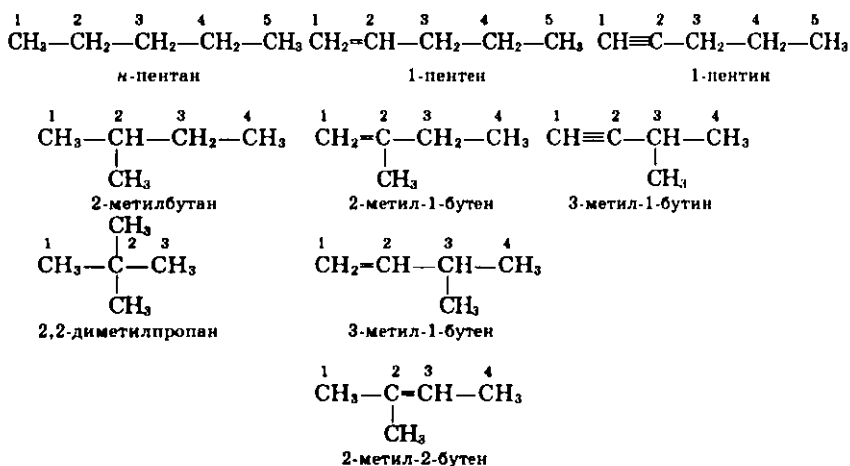
(изомерны циклопарафинам), ацетиленовые углеводороды — три вида изомерии: изомерию углеродного скелета, положения тройной связи и между классами органических соединений (изомерны диеновым углеводородам).

C_5H_{12}
пентан

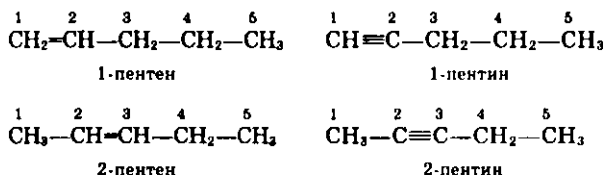
C_5H_{10}
пентен

C_5H_8
пентин

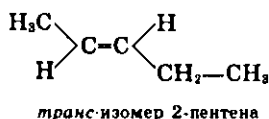
А. Изомерия углеродного скелета:



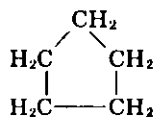
Б. Изомерия положения кратных связей (двойной и тройной):



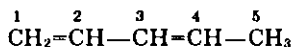
В. Цис-транс-изомерия:



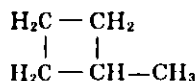
Г. Изомерия между классами органических веществ:



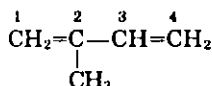
циклопентан



1,3-пентадиен



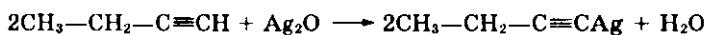
метилциклобутан



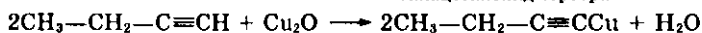
2-метил-1,3-бутадиен

Следовательно, пентан как представитель предельных углеводородов имеет три изомера, пентен — этиленовый углеводород — десять изомеров и пентин — ацетиленовый углеводород — шесть изомеров.

8-304. Различить данные изомеры $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (2-бутин) и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (1-бутин) можно с помощью качественной реакции на тройную связь. Если пропускать изомеры через раствор аммиачного серебра или хлорида меди (I), то вещества с тройной связью в конце углеродной цепи, а не в середине образуют в первом случае желтый осадок ацетиленида серебра, а во втором — красный осадок ацетиленида меди. В упрощенном виде уравнения реакций можно записать:



этилацетиленид серебра

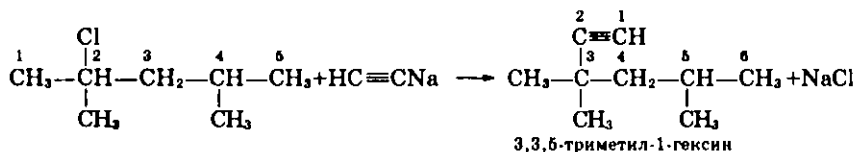
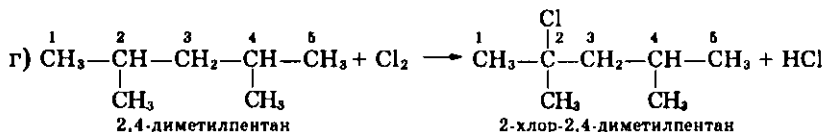
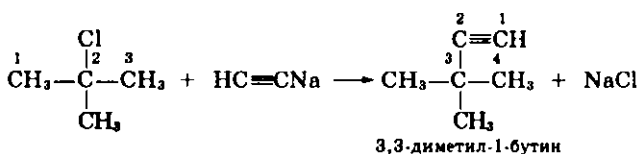
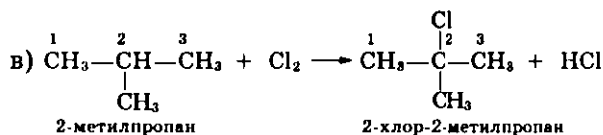
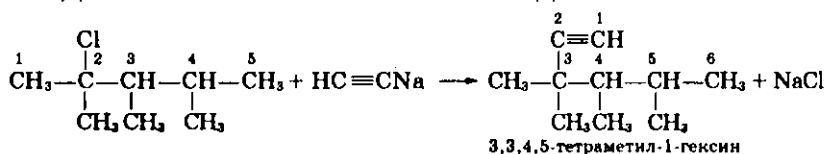
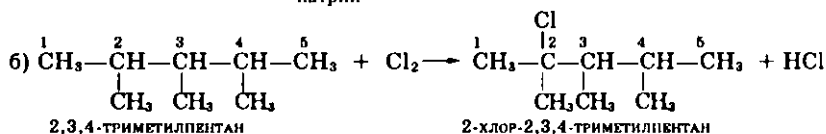
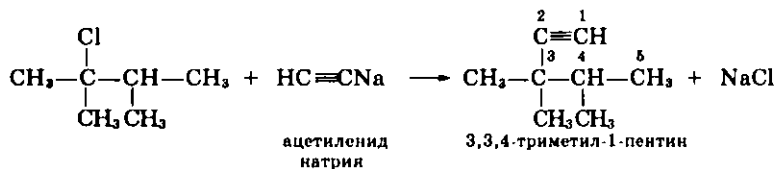
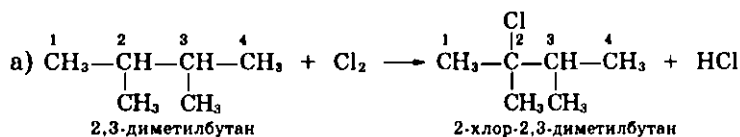


этилацетиленид меди

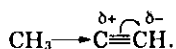
Исходя из структурных формул изомеров, можно предположить, что только один из них (1-бутин) будет взаимодействовать с аммиачными растворами серебра или хлорида меди (I) и образовывать осадок с характерной окраской.

8-305. Все приведенные вещества представляют собой разветвленные молекулы, в основном из третичных атомов углерода, соединенных непосредственно с первичными, поэтому преобразовать их в ацетиленовые углеводороды с сохранением числа атомов углерода в молекулах не представляется возможным. Это связано с тем, что при их галогенировании получают полигалогенопроизводные углеводородов, при отнятии от которых в дальнейшем молекул галогеноводородов не образуется тройная связь между соседними атомами углерода. Но их можно преобразовать в ацетиленовые углеводороды путем увеличения числа атомов углерода в углеродной цепи.

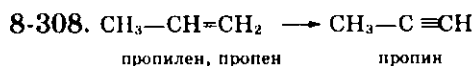
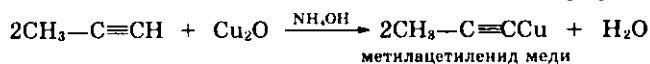
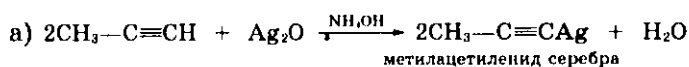
При галогенировании предельных углеводородов с разветвленной цепью следует придерживаться правила, что легче всего замещение идет у третичного атома углерода, затем — у вторичного и в последнюю очередь — у первичного:



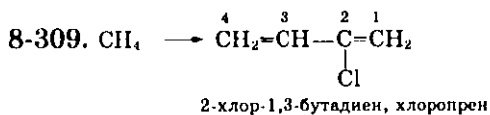
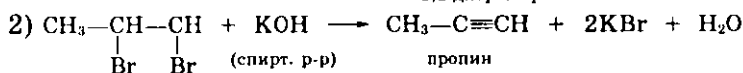
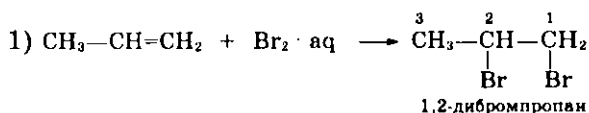
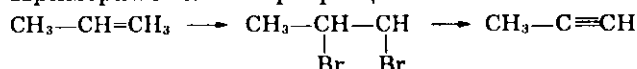
8-306. Из всех гомологов ацетилена наиболее сильно проявляются свойства, типичные для ацетиленовых углеводородов, у пропина. Это объясняется его составом и строением. В молекуле пропина имеется радикал метил —CH_3 , который расположен рядом с тройной связью и оказывает на нее непосредственное влияние. Метильный радикал смещает электронную плотность к крайнему атому углерода тройной связи. Поэтому на нем появляется частичный отрицательный, а на соседнем атоме углерода — положительный заряд, молекула становится полярной, что способствует активному протеканию реакций присоединения:



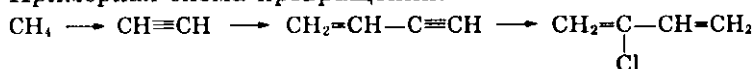
8-307. Ацетилениды могут образовывать лишь те вещества, у которых тройная связь расположена в конце углеродной цепи. Исходя из этого, можно сказать, что соединение «а» образует ацетиленид, а соединение «б» не образует.

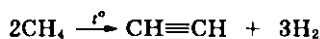


Примерная схема превращений:

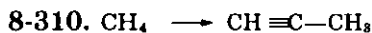


Примерная схема превращений:



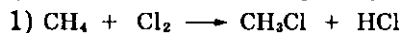
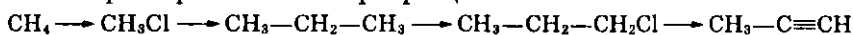


Далее см. № 8-311, д.



пропин

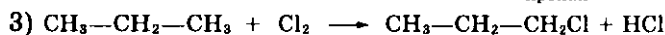
Примерная схема превращений:



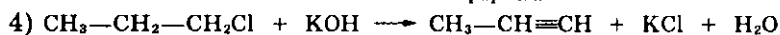
хлорпропан



пропан



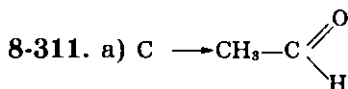
хлорпропан



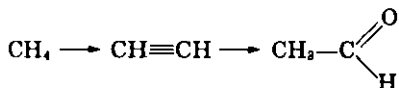
(спирт. р-р)

пропен, пропилен

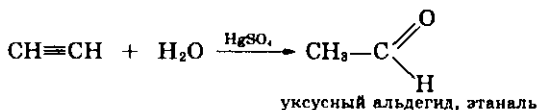
Далее см. ответ № 8-308.



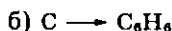
Примерная схема превращений:



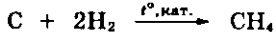
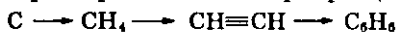
ацетилен



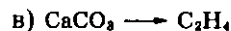
уксусный альдегид, этаналь



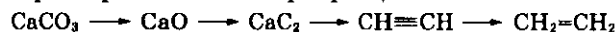
Примерная схема превращений:

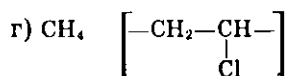
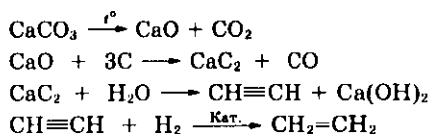


бензол

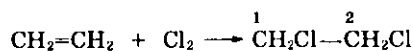
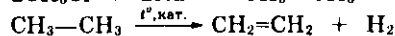
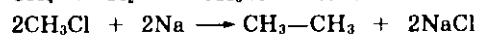
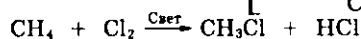
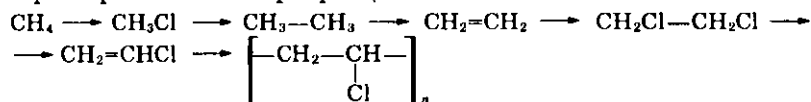


Примерная схема превращений:

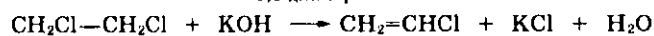




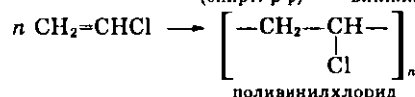
Примерная схема превращений:



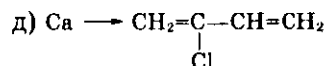
1,2-дихлорэтан



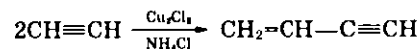
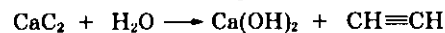
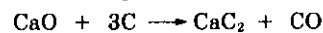
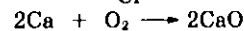
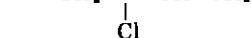
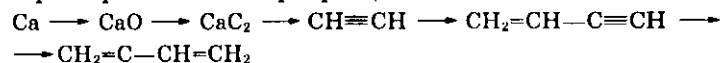
(спирт. р-р) винилхлорид



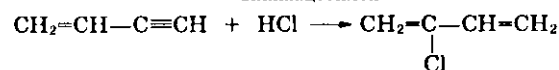
поливинилхлорид



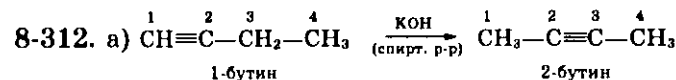
Примерная схема превращений:



винилацетилен

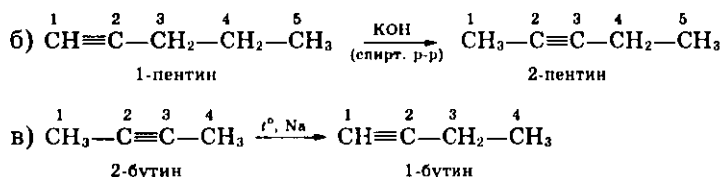


хлоропрен, 2-хлор-1,3-бутадиен



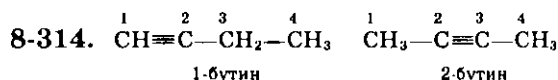
1-бутин

2-бутин



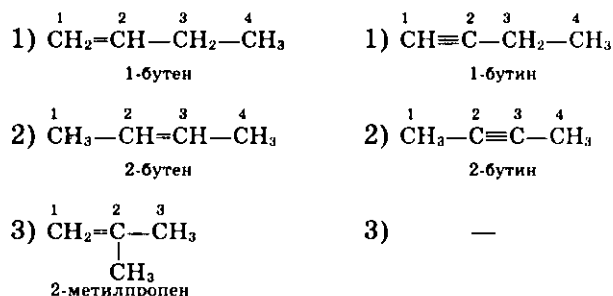
8-313. Для распознавания этих газов нужно иметь бромную воду и аммиачный раствор серебра. Вначале в каждую пробирку приливают аммиачный раствор серебра. В той пробирке, в которой появится желтый осадок, находится ацетилен. Затем в оставшиеся две пробирки с газами наливают бромной воды. Коричневая окраска бромной воды в пробирке, где содержится метан, останется без изменений. В пробирке с этиленом бромная вода обесцветится.

Еще один способ распознавания этилена и ацетилена см. № 7-284, б.



Это изомерия положения кратной (тройной) связи.

8-315.

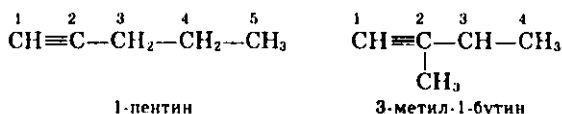


Ацетиленовый углеводород 1-бутин менее насыщенный, чем этиленовый углеводород 1-бутен, поэтому 1-бутин имеет меньше изомеров, чем 1-бутен.

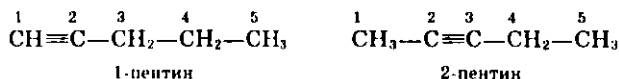
8-316. Построение предлагаемых геометрических изомеров для ацетиленовых углеводородов невозможно. Причина кроется в том, что в их молекулах оба атома углерода при тройной связи имеют только по одному заместителю. Тогда как *цис-транс*-изомерия возможна лишь при соблюдении двух условий: 1) отсутствие свободного вращения атомов, соединенных двойной или тройной связью; 2) оба атома углерода

при двойной или тройной связи должны быть соединены каждый с двумя различными атомами или группами атомов.

8-317. а) Изомеры углеродной цепи:



б) изомеры положения тройной связи:



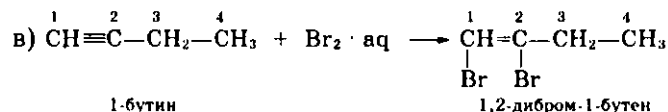
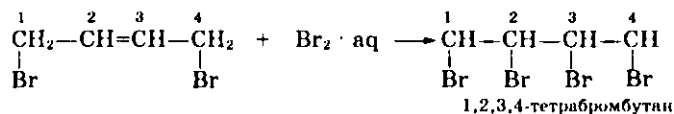
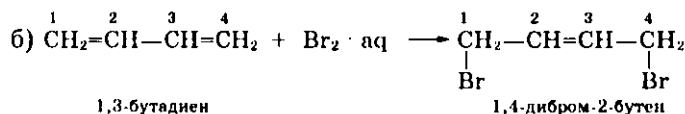
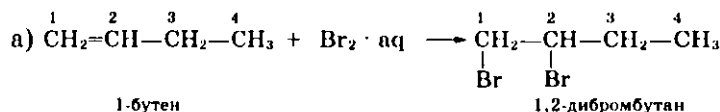
8-318. См. табл. 1 в приложении.

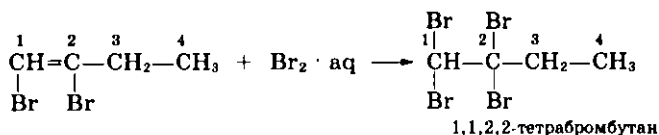
8-319. См. табл. 2 в приложении.

8-320. 1) Более полярна молекула пропина $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH}$ по сравнению с ацетиленом из-за наличия в ней метильного радикала $-\text{CH}_3$. Он смещает электронную плотность по направлению углеродной цепи к крайнему атому углерода. В результате на нем появляется частичный отрицательный, а на среднем атоме углерода — частичный положительный заряд.

2) Так как молекула пропина от природы полярна, то она химически активнее ацетилена. Это объясняется тем, что π -связь становится более подвижной, π -электроны менее прочно удерживаются ядрами атомов углерода и легче вступают во взаимодействие с химическими реагентами.

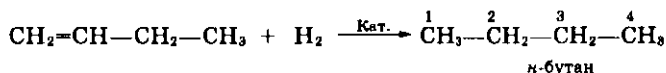
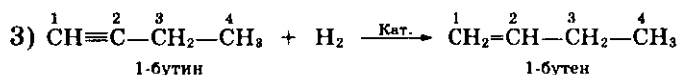
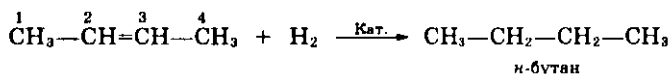
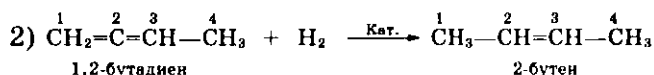
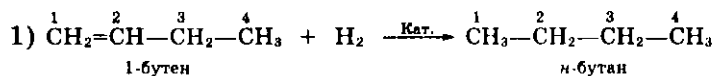
8-321.



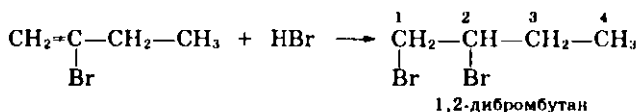
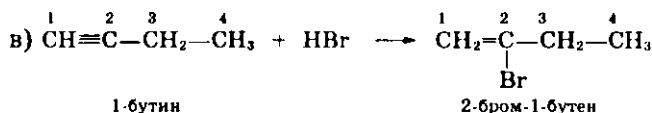
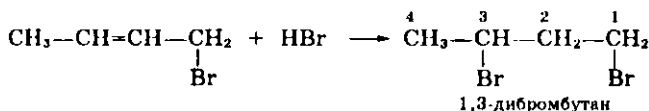
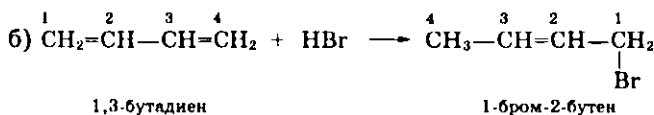
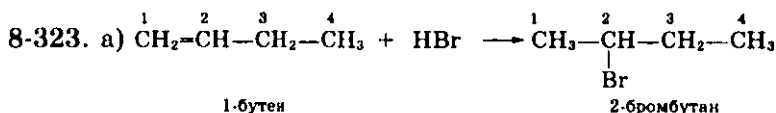


Сходство реакций бромирования бутена, бутадиена и бутина состоит в том, что все они, имея в своем составе кратные связи, взаимодействуют с бромной водой при обычных условиях с образованием бромопроизводных предельных углеводородов. В то же время бутен, бутадиен и бутин отличаются друг от друга качеством и количеством кратных связей: в бутене имеется одна двойная связь, в бутадиене — две двойные связи и в бутине — тройная связь. Вследствие этого реакции бромирования протекают по-разному: бутена — в одну стадию, а бутадиена и бутина — в две стадии. Кроме того, бутадиен сначала присоединяет атомы брома к крайним атомам углерода с одновременным образованием двойной связи на месте простой связи между вторым и третьим атомами углерода, т. е. вместо двух двойных связей образуется одна в центре молекулы. Затем при избытке брома по месту этой двойной связи к этим атомам углерода присоединяются еще два атома брома.

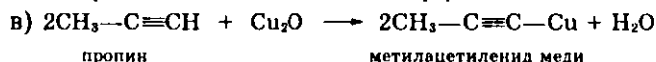
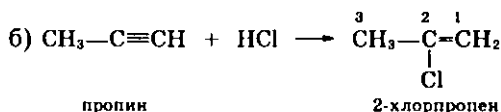
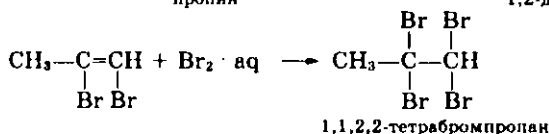
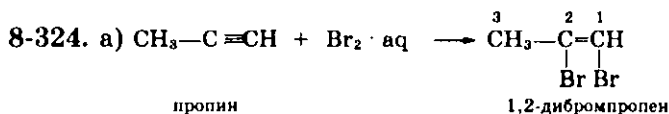
8-322.



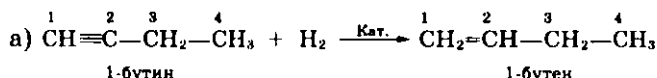
Сходство и различие протекания реакций гидрогенизации углеводородов см. по аналогии № 8-321.

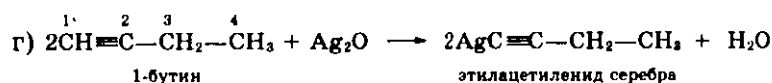
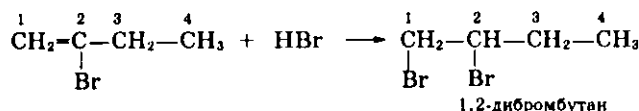
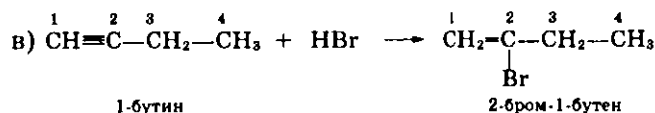
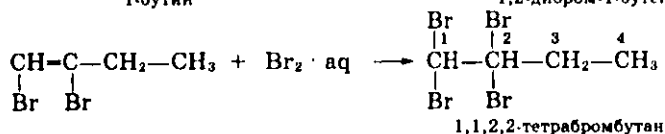
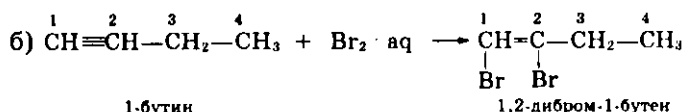
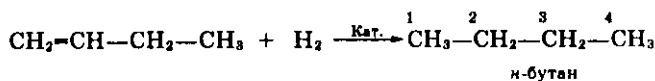


Сходство и различие реакций взаимодействия углеводородов с бромоводородом, применяя правило Марковникова, см. по аналогии № 8-321.

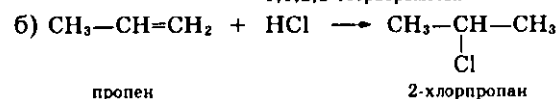
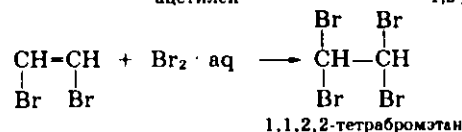
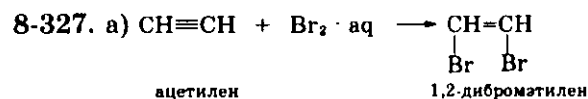
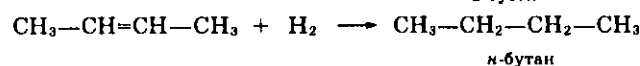
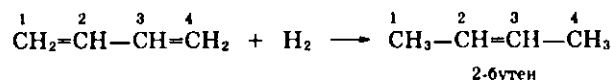
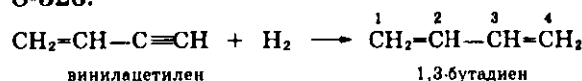


8-325.

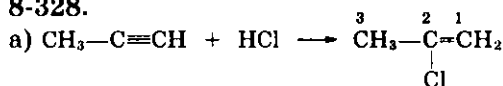




8-326.

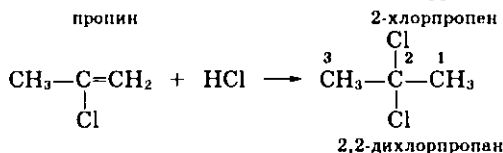


8-328.

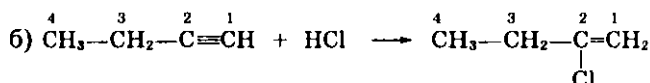


пропин

2-хлорпропен

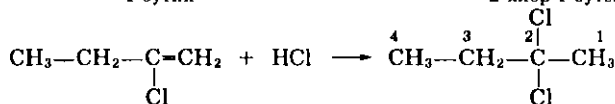


2,2-дихлорпропан



1-бутин

2-хлор-1-бутен



2,2-дихлорбутан

8-329. 1) Составляем уравнение реакции получения ацетилена из карбида кальция:



$M_1 = 64$ г/моль

$V_{m,2} = 22,4$ /моль

$m_1 = 64$ г

$V_2 = 22,4$ л

2) В смеси 20% примесей, следовательно, чистый карбид кальция составляет

$$100\% - 20\% = 80\%.$$

3) Определяем массу чистого карбида кальция в 10 г смеси

$$10 \text{ г} \cdot 0,8 = 8 \text{ г CaC}_2.$$

4) Определяем объем ацетилена, который можно получить из 8 г карбида кальция:

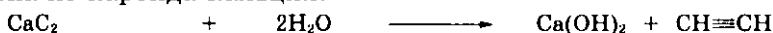
Из 64 г карбида кальция получается 22,4 л ацетилена

• 8 г • • • • • x л •

$$x = \frac{8 \cdot 22,4}{64} = 2,8 \text{ л ацетилена.}$$

Ответ. Из 8 г карбида кальция можно получить 2,8 л ацетилена.

8-330. 1) Составляем уравнение реакции получения ацетилена из карбида кальция:



$M_1 = 64$ г/моль

$M_2 = 18$ г/моль

$M_3 = 74$ г/моль

$m_1 = 64$ г

$m_2 = 36$ г

$m_3 = 74$ г

2) Находим массу карбида кальция в 20 г технического карбида кальция с массовой долей карбида кальция в нем 80%:

$$20 \text{ г} \cdot 0,8 = 16 \text{ г CaC}_2.$$

3) Вычисляем массу воды, необходимую для разложения 16 г карбида кальция:

Для разложения 64 г карбида кальция необходимо 36 г воды

$$\begin{array}{ccccccc} & * & & * & & * & & * \\ & 16 \text{ г} & & & & & & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{16 \cdot 36}{64} = 9 \text{ г воды.}$$

4) Вычисляем объем воды, необходимый для разложения 16 г карбида кальция:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9}{1} = 9 \text{ см}^3 \text{ воды.}$$

5) Находим массу гидроксида кальция, образовавшуюся при разложении водой 16 г карбида кальция:

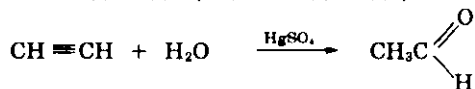
Из 64 г карбида кальция образуется 74 г гидроксида кальция

$$\begin{array}{ccccccc} & * & & * & & * & & * \\ & 16 \text{ г} & & & & & & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{16 \cdot 74}{64} = 18,5 \text{ гидроксида кальция.}$$

Ответ. Для разложения 20 г карбида кальция необходимо 9 см³ воды, и при этом образуется 18,5 г гидроксида кальция.

8-331. 1) Составляем уравнение реакции получения уксусного альдегида (ацетальдегида) из ацетилен:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$M_2 = 44 \text{ г/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л}$$

$$m_2 = 44 \text{ г}$$

2) Находим теоретический выход уксусного альдегида из 83,6 л ацетилен:

Из 22,4 л ацетилена получается 44 г уксусного альдегида

$$\begin{array}{ccccccc} & * & & * & & * & & * \\ & 83,6 \text{ л} & & & & & & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{83,6 \cdot 44}{22,4} = 164,2 \text{ г уксусного альдегида.}$$

3) Вычисляем практический выход уксусного альдегида:

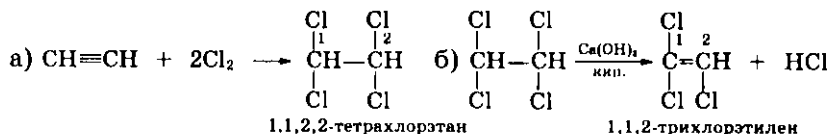
164,2 г уксусного альдегида соответствует 100%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccccc} & * & & * & & * & & * \\ & x \text{ г} & & & & & & 80\% \text{-ному} \end{array}$$

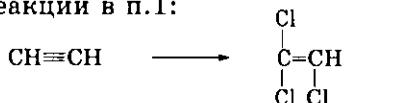
$$x = \frac{164,2 \cdot 80}{100} = 131,36 \text{ г уксусного альдегида.}$$

Ответ. Из 83,6 л ацетилена получили 131,6 г уксусного альдегида.

8-332. 1) Составляем уравнения реакций получения тетрахлорэтана и трихлорэтилена:



2) Записываем стехиометрическую схему получения трихлорэтилена для расчета, исходя из уравнений химических реакций в п.1:



$$\nu = 1 \text{ моль}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л}$$

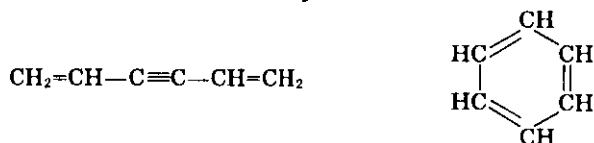
$$\nu = 1 \text{ моль}$$

3) Находим объем ацетилена, необходимый для получения 1 моль трихлорэтилена. Из стехиометрической схемы видно, что для получения 1 моль трихлорэтилена необходимо взять 22,4 л ацетилена.

Ответ. Для получения 1 моль трихлорэтилена необходимо взять 22,4 л ацетилена.

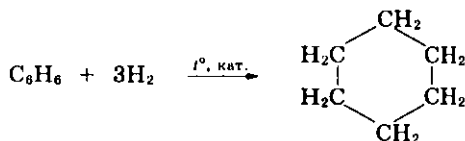
9. БЕНЗОЛ

9-333. Для вещества состава C_6H_6 можно составить две структурные формулы: одну — с открытой углеродной цепью, другую — циклического строения:

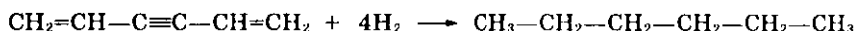


Какая из них принадлежит бензолу? Доказать это можно с помощью эксперимента. В процессе гидрирования бензола к

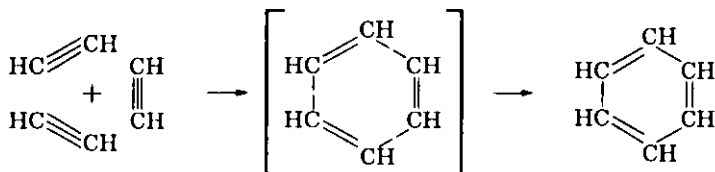
каждой его молекуле присоединяется три молекулы водорода и в результате образуется циклогексан:



Этот опыт доказывает, что бензол имеет циклическое строение. В противном случае молекула его до полного насыщения присоединяла бы не три, а четыре молекулы водорода:



Образование бензола из трех молекул ацетилена тоже доказывает, что молекула бензола имеет циклическое строение:



Следовательно, в молекуле бензола все шесть атомов углерода образуют замкнутую углеродную цепь, потому что она может присоединить лишь шесть атомов водорода.

9-334. В молекуле бензола между углеродными атомами нет ни обычных простых, одинарных связей, ни обычных двойных связей. Атомы углерода образуют плоский шестиугольник со сторонами 0,140 нм, т. е. длина связи С—С в бензоле меньше одинарной связи С—С (0,154 нм) и больше типичной двойной связи (0,134 нм). Таким образом, в бензоле атомы углерода соединены между собой при помощи равноценных связей, которые названы *ароматической связью*.

9-335. Каждый атом углерода в молекуле бензола имеет три σ -связи, две из которых направлены к соседним атомам углерода, а третья — к атому водорода. Всего в молекуле бензола 12 σ -связей.

9-336. В бензоле все шесть атомов углерода совершенно одинаковы, они соединены между собой σ -связями и лежат в одной плоскости. В их образовании участвуют три sp^2 -гибридных орбитали каждого атома углерода. Каждая четвертая негибридизованная p -орбиталь располагается перпендикулярно к плоскости σ -связей. Каждая такая p -электронная орбиталь перекрывается с p -орбиталями двух соседних атомов углерода.

да. В результате образуется не три отдельных π -связи, а единая π -электронная система из шести электронов, общая для всех атомов углерода. Влиянием этого π -электронного облака и объясняется сокращение длины связи $C-C$ с 0,154 нм до 0,140 нм. Это и позволяет говорить о ней как о промежуточной связи между одинарной и двойной связями.

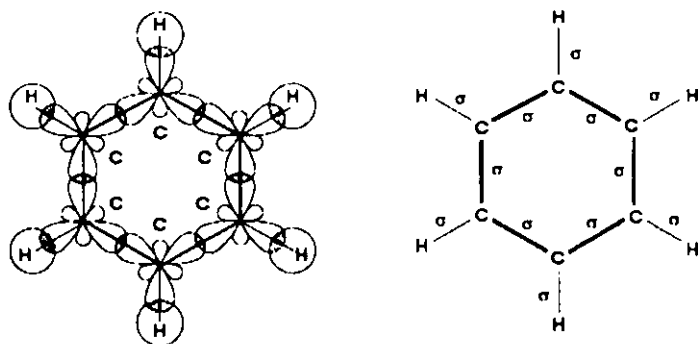
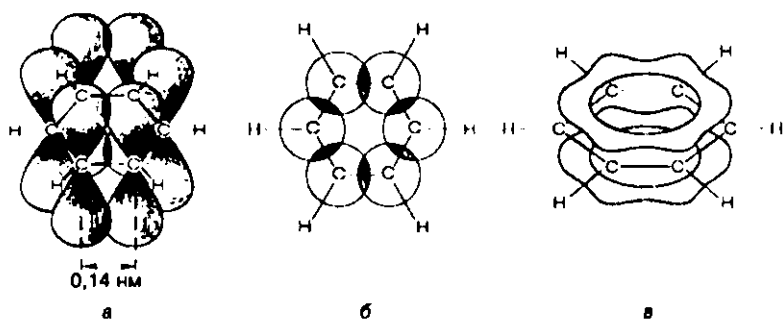
9-337. В молекуле бензола нет обычных π -связей, сосредоточенных между двумя определенными атомами углерода. Негибризованные p -орбитали π -связей всех атомов углерода располагаются перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Их плотность равномерно распределена между всеми связями $C-C$. Таким образом, π -электроны как бы обобщены всеми углеродными атомами бензольного кольца, образуя единое π -электронное облако шести электронов.

9-338. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В этом случае гибризованные облака при образовании связей расходятся на максимальное расстояние, когда угол между осями будет равен 120° . Атомы углерода образуют правильный плоский шестиугольник со сторонами 0,140 нм. Все шесть атомов углерода и шесть атомов водорода лежат в одной плоскости.

9-339. В молекуле бензола валентный угол составляет 120° . Он соответствует атому углерода, находящемуся в sp^2 -гибридном состоянии. Эта взаимосвязь позволяет по валентному углу молекулы определить валентное состояние атома углерода и наоборот.

9-340. Образование и положение σ -связей в молекуле бензола показывает правильно схема А. На ней верно изображены правильный плоский шестиугольник, в котором выдержаны валентный угол σ -связей 120° и перекрывание sp^2 -гибридных орбиталей каждого атома углерода с sp^2 -орбиталями двух соседних атомов углерода (связи $C-C$) и s -орбиталями атома водорода (связи $C-H$). В схеме Б показано лишь соприкосновение, а не перекрывание sp^2 - и s -орбиталей между атомами углерода и водорода, но соблюден валентный угол σ -связи 120° . В схеме В не соответствуют действительному размеру валентные углы, но правильно показано перекрывание электронных орбиталей σ -связей.

9-341. Наиболее правильно боковое перекрывание облаков p -электронов в едином π -электронном облаке отображает схема А. В схеме Б некоторые p -электроны разъединены, в схеме В они только соприкасаются.

Рис. 55. Схема образования σ -связей в молекуле бензолаРис. 56. Схема образования π -связей в молекуле бензола: а и б — боковое перекрывание орбиталей p -электронов в двух проекциях; в — распределение электронной плотности π -облака над плоскостью и под плоскостью бензольного ядра

9-343. См. табл. 3 в приложении.

9-344. В бензоле и графите (см. рис. 38, № 4-136 и рис. 55, 56) все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Две sp^2 -гибридных орбитали каждого атома затрачиваются на образование двух связей С—С. Все σ -связи расположены в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник, углы которого равны 120° . В молекуле бензола третья sp^2 -гибридная орбиталь идет на образование связи С—Н, а в графите с ее помощью атомы углерода объединяются в макромолекулу, имеющую слоистую структуру. В ней одноатомные слои образованы шестичленными углеродными кольца-

ми. В бензоле негибридизованные p -электроны шести углеродных атомов образуют единое сплошное π -электронное облако, расположенное над и под плоскостью правильного шестиугольника и принадлежащее только одной молекуле. В результате этого все связи между атомами углерода равноценны и одинаковы. В отличие от бензола в графите негибридизованные p -электроны образуют π -связь, которая рассредоточена в пределах всей макромолекулы и придает ей стабильность. Расстояние между атомами в одной плоскости (0,140 нм) меньше расстояния между атомами, расположенными в разных плоскостях (0,335 нм). Одноатомные слои графита связаны слабыми межмолекулярными силами.

Различие строения бензола и графита сказывается на их свойствах. Бензол — неполярная жидкость, кипящая при 80°C и кристаллизующаяся при 5,5°C. Графит имеет кристаллическую решетку, состоящую из углеродных слоев, довольно мягок, легко расслаивается, серого цвета, электропроводен, имеет металлический блеск.

9-345. Наиболее точно изображение π -электронного облака молекулы бензола передает схема А, в которой все шесть p -орбиталей перекрываются между собой в правильном шестиугольнике. В схеме В нет полного перекрывания, а в схеме В они лишь соприкасаются, а не перекрываются.

9-346. По валентному углу 120° в молекуле бензола можно предположить ее строение. Все шесть атомов углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. У каждого из них два sp^2 -гибридизованных электрона идут на образование двух σ -связей С—С, а один — на образование одной σ -связи С—Н. Все σ -связи располагаются в одной плоскости правильного шестиугольника с углом 120°. Все шесть негибридизованных p -орбиталей — по одному от каждого атома углерода — образуют единое цельное π -электронное облако, располагающееся над и под плоскостью σ -связей в шестиугольнике.

Длина связи С—С в бензоле (0,140 нм) позволяет утверждать, что в молекуле бензола отсутствуют одинарные и двойные связи, а имеются промежуточные связи между ними, называемые иногда «полуторными» и характерные только для бензольного ядра. Поэтому бензолу свойственны реакции замещения и присоединения, однако реакции замещения протекают значительно легче по сравнению с предельными углеводородами, а реакции присоединения, наоборот, труднее, чем у этиленовых углеводородов. В присутствии катализатора проходят реакции окисления бензольного ядра.

Таким образом, знание валентного угла и длины связи в молекуле дает возможность предвидеть строение и свойства вещества.

9-347. Ароматический характер свойств бензола, например легкость замещения водорода в реакциях нитрования, галогенирования и т. д., трудность протекания реакций присоединения, а также окисления бензольного ядра объясняются наличием в молекуле бензола специфической связи атомов углерода — так называемой ароматической связи. В ее основе лежит образование единой сплошной π -электронной системы шестью p -электронами, обуславливающей специфику связи атомов углерода. Равноценность ароматической связи и придает бензольному ядру характерные ароматические свойства.

Таким образом, ароматический характер бензола проявляется в химических свойствах и определяется его химическим строением.

9-348. В процессе реакции замещения одного атома водорода в молекуле бензола галогеном (хлором, бромом) получается только один — или монохлорбензол или монобромбензол. Известно, что у однозамещенных производных бензола отсутствуют изомеры. Это доказывает, что все атомы водорода в бензоле равноценны и не имеет значения, какой из них замещается.



Так как электронная плотность в молекуле бензола распределяется равномерно, все связи между атомами углерода являются совершенно одинаковыми.

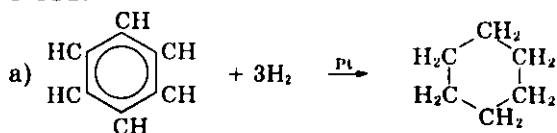
Чтобы показать равномерность распределения электронной плотности в молекуле бензола, ее структурную формулу часто изображают в виде шестиугольника, в каждой вершине которого подразумевается группа CH , с окружностью внутри, отражающей выравненность связей.

9-349. Оси негибридизованных p -электронов в молекуле этилена при образовании π -связи перпендикулярны плоскости, в которой находятся σ -связи; в молекуле ацетилена при образовании двух π -связей оси негибридизованных p -электронов расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях; в молекуле бензола при образовании сплошного π -электронного облака оси негибридизованных p -электронов расположены перпендикулярно плоскости шестиугольника, в которой помещаются σ -связи.

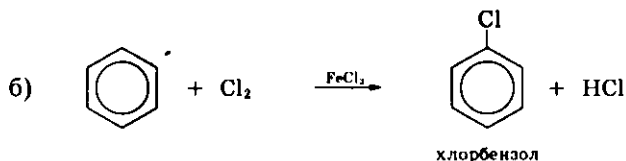
9-350. Единое π -электронное облако придает бензолу высокую устойчивость и характеризует его свойства. Несмотря на

непредельность бензола, он не проявляет типичных качественных реакций, характерных для непредельных соединений, — не обесцвечивает бромную воду, раствор перманганата калия, т. е. в обычных условиях он не вступает в реакции присоединения, не окисляется. Наоборот, он больше склонен к реакциям замещения водорода в ядре. В отличие от предельных углеводородов в бензоле атомы водорода более подвижны, поэтому реакции галогенирования, нитрования и другие уже протекают в более мягких условиях. Все же в присутствии катализаторов, при освещении и других условиях бензол вступает в реакции присоединения с водородом, хлором. Это лишний раз доказывает, что в обычных условиях свойства непредельных веществ в бензоле ослаблены. Бензольное ядро более устойчиво к окислению, чем предельные углеводороды.

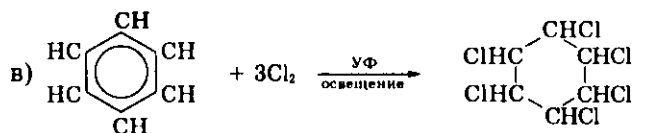
9-351.



циклогексан

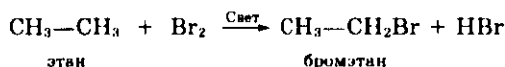


хлорбензол



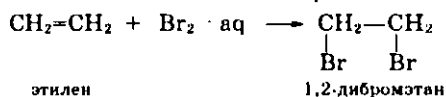
гексахлорциклогексан
(гексахлоран)

9-352.



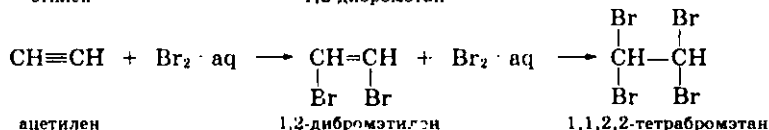
этан

бромэтан



этилен

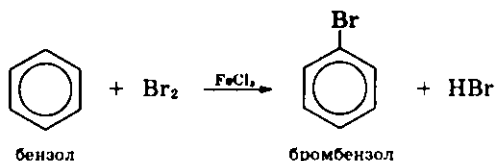
1,2-дибромэтан



ацетилен

1,2-дибромэтилен

1,1,2,2-тетрабромэтан



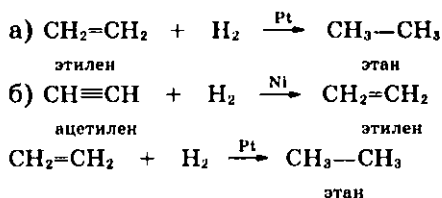
Сходство этих реакций состоит в том, что все вещества, несмотря на их принадлежность к различным классам органических соединений, взаимодействуют с бромом. Различие между этими реакциями значительно. Так, этан как предельный углеводород вступает в реакцию замещения с бромом. Ввиду прочности σ -связи $\text{C}-\text{H}$ бром реагирует с этаном только под действием света или температуры или в присутствии катализатора.

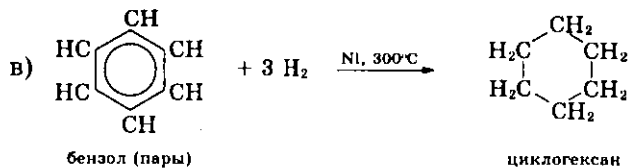
Этилен и ацетилен как представители непредельных углеводородов вступают в реакцию присоединения с бромной водой. Этилен из-за разрыва π -связи легко вступает в реакцию присоединения с бромом при обычных условиях. Ацетилен также вступает в реакцию присоединения с бромом, но в две последовательные стадии. Вначале разрывается одна π -связь, а затем другая. Это говорит о том, что реакция бромирования ацетилена идет медленнее, чем этилена (см. №7-275).

И, наконец, бензол вступает в реакцию замещения с бромом легче, чем этан, из-за подвижности атомов водорода в бензольном ядре.

9-353. В бензоле атомы углерода соединены между собой сплошным π -электронным облаком без образования концевых зарядов. В результате все связи между атомами углерода равноценны и не являются ни одинарными, ни двойными. Бензольное ядро больше склонно к реакциям замещения, чем присоединения, поэтому бензол не обесцвечивает бромную воду. Оно более устойчиво к действию окислителей, чем предельные углеводороды, поэтому бензол не окисляется раствором перманганата калия.

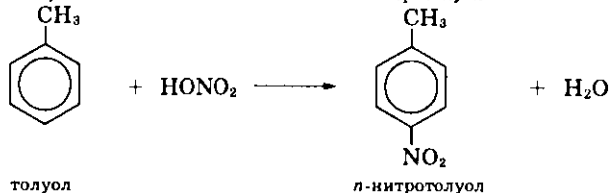
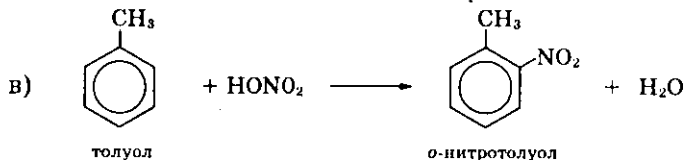
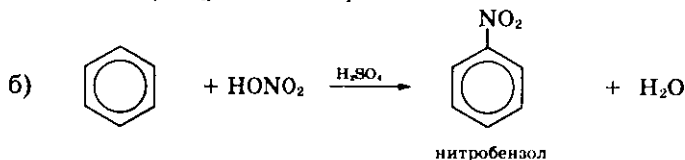
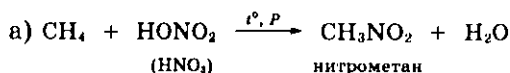
9-354.





Сходство всех реакций заключается в том, что все три соединения — этилен, ацетилен и бензол — взаимодействуют с водородом, несмотря на то что они являются представителями различных классов органических соединений. Но реакции гидрирования (присоединения) протекают по-разному. Этилен при обычных условиях не взаимодействует с водородом, но в присутствии катализаторов реакция протекает. Тройная связь легче гидрируется, чем двойная, поэтому ацетилен взаимодействует с водородом при обычных условиях и в две стадии. Присоединение водорода к бензолу происходит только в присутствии катализаторов и при нагревании.

9-355.

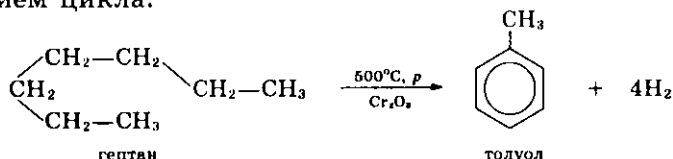


Все три соединения (метан, бензол и толуол) взаимодействуют с азотной кислотой HONO_2 (HNO_3) — реакция нитрования. Она для них является общей и относится к реакциям замещения. Но протекает она с разными реагентами по-разному. Реакция нитрования метана осуществляется в жестких услови-

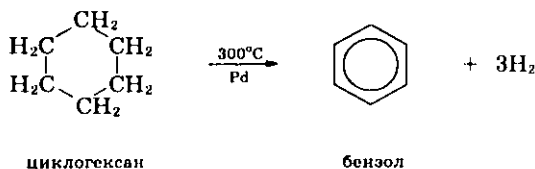
ях при нагревании и давлении, так как σ -связь $C-H$ в нем очень прочная. Бензол реагирует с азотной кислотой значительно легче, чем метан. Атомы водорода в нем более подвижны и для протекания реакции уже достаточно лишь водоотнимающего вещества H_2SO_4 . Еще легче происходит реакция нитрования толуола (при нормальных условиях). Это связано с тем, что под влиянием заместителя первого рода $-CH_3$ электронная плотность повышается в *орто*- и *пара*-положениях в бензольном ядре. Поэтому туда преимущественно и направляется нитрогруппа $-NO_2$. Вследствие этого при нитровании толуола образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров.

9-356. Ароматические углеводороды могут быть получены из предельных углеводородов и циклопарафинов в результате ароматизации или каталитического риформинга нефти. В ее основе лежат следующие реакции.

1) Каталитическая дегидроциклизация предельных углеводородов, т. е. отщепления водорода с одновременным замыканием цикла:

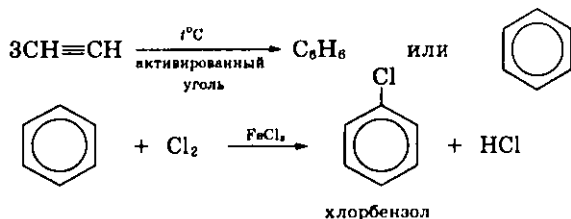
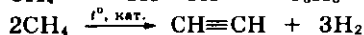


2) Каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных:



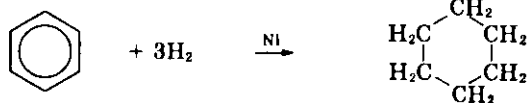
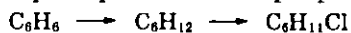
9-357. а) $CH_4 \longrightarrow C_6H_5Cl$

Примерная схема превращения:





Примерная схема превращения:



циклогексан



моноклорциклогексан

9-358. Теплоты сгорания уменьшаются в ряду *n*-гексан — циклогексан — бензол. Все они имеют одинаковое число атомов углерода — 6, но разное число атомов водорода — 14, 12 и 6 соответственно. Поэтому они представляют разные классы органических веществ: *n*-гексан — предельный углеводород, циклогексан — циклопарафин, а бензол — ароматический углеводород.

По теплоте сгорания можно судить о химической активности веществ. Самая большая теплота сгорания у *n*-гексана, в молекуле которого имеется 19 σ -связей. Они очень прочные, и для их разрыва необходима большая энергия, что и подтверждает теплота сгорания. Вследствие этого *n*-гексан мало активен и вступает лишь в реакции замещения.

Циклогексан имеет циклическое строение, все связи насыщены, поэтому он имеет много общего с *n*-гексаном. Для разрыва 18 σ -связей, имеющих в молекуле циклогексана, требуется меньше энергии. Он химически активнее *n*-гексана, вступает не только в реакции замещения, но и из-за разрыва цикла вступает, хотя и с трудом, в реакции присоединения.

Бензол имеет циклическое строение, атомы углерода в нем соединены ароматической связью. По своей природе она отличается от двойных и одинарных связей, поэтому для ее разрыва требуется меньше энергии, чем для разрыва σ -связей циклогексана и *n*-гексана. Бензол легче вступает в реакцию замещения, чем *n*-гексан, но с трудом — в реакции присоединения, как и циклогексан.

Следовательно, в ряду *n*-гексан — циклогексан — бензол, построенном по уменьшению теплот сгорания, химическая активность их возрастает.

9-359.

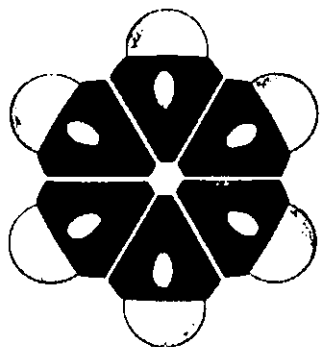


Рис. 57. Масштабная модель молекулы бензола

Молекула бензола представляет собой плоский правильный шестиугольник с длиной связи $C-C$, равной $0,140$ нм. Она меньше одинарной ($0,154$ нм) и больше двойной связи ($0,134$ нм). Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все три гибризованных sp^2 -орбитали идут на образование σ -связей $C-C$ и $C-H$. Шесть негибризованных p -орбиталей шести атомов углерода перпендикулярны плоскости кольца и образуют π -связи в виде замкнутого по контуру шестиугольника

сплошного π -электронного облака. Под его влиянием и сокращаются расстояния между атомами углерода с $0,154$ нм до $0,140$ нм. Все связи $C-C$ становятся одинаковыми и равноценными и не являются ни одинарными, как у предельных, ни двойными, как у этиленовых углеводородов. Такая связь носит название ароматической.

9-360. 1) В молекуле бензола имеется 12 σ -связей, из них 6 связей $C-C$ и 6 связей $C-H$.

2) Ароматическая связь — это устойчивая циклическая группировка с особым характером связи, при которой шесть негибризованных p -орбиталей, расположенных перпендикулярно плоскости шестиугольника, образуют единую сплошную π -электронную систему (см. рис. 56).

9-361. См. табл. 4 в приложении.

9-362. 1) Валентный угол между σ -связями в молекуле бензола равен 120° .

2) Молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник.

3) π -Электронное облако в молекуле бензола располагается по обе стороны плоского шестиугольника.

4) Ароматическая связь предопределяет химические свойства бензола: ему свойственны реакции замещения и присоединения. Но он больше склонен к реакциям замещения, которые протекают легче, чем у предельных углеводородов, тогда как реакции присоединения проходят у бензола труднее, чем у непредельных углеводородов.

9-363. 1) Находим относительную молекулярную массу исследуемого вещества:

$$M_{r(\text{исл.})} = 39 \cdot 2 = 78.$$

2) Определяем число у.е., соответствующее массовой доле 1% в веществе с относительной молекулярной массой 78:

$$\begin{array}{ll} 100\% \text{ составляет } 78 \text{ у.е.} & x = 0,78 \text{ у.е.} \\ 1\% & \cdot \quad x \end{array}$$

3) Находим число у.е., соответствующее массовым долям каждого элемента в веществе:

а) массовой доле углерода 92,31%

$$\begin{array}{ll} 1\% \text{ составляет } 0,78 \text{ у.е.} & \\ 92,31\% & \cdot \quad x \end{array}$$

$$x = \frac{92,31 \cdot 0,78}{1} = 72 \text{ у.е.}$$

б) массовой доле водорода 7,69%

$$\begin{array}{ll} 1\% \text{ составляет } 0,78 \text{ у.е.} & \\ 7,69\% & \cdot \quad x \text{ у.е.} \end{array}$$

$$x = \frac{7,69 \cdot 0,78}{1} = 6 \text{ у.е.}$$

4) Определяем число атомов углерода и водорода, содержащихся в составе молекулы вещества:

а) углерода

$$\begin{array}{llll} 12 \text{ у.е. соответствуют } A, 1 \text{ атома углерода} & & & \\ 72 \text{ у.е.} & \cdot & & \cdot \quad x \text{ атомов} \end{array}$$

$$x = \frac{72 \cdot 1}{12} = 6 \text{ атомов.}$$

б) водорода

$$\begin{array}{llll} 1 \text{ у.е. соответствует } A, 1 \text{ атому водорода} & & & \\ 6 \text{ у.е.} & \cdot & & \cdot \quad x \end{array}$$

$$x = \frac{6 \cdot 1}{1} = 6 \text{ атомов.}$$

В молекуле вещества содержится 6 атомов углерода и 6 атомов водорода.

$$x = \frac{0,5 \cdot 3267,7}{1} = 1633,85 \text{ кДж теплоты.}$$

в) 18 г

При сжигании 78 г бензола выделяется 3267,7 кДж теплоты
 * * 18 г * * x кДж *

$$x = \frac{18 \cdot 3267,7}{78} = 754,08 \text{ кДж теплоты.}$$

3) Находим массу и объем бензола, необходимые для сжигания, чтобы выделилось 816,925 кДж теплоты:

а) масса

При сжигании 78 г бензола выделяется 3267,7 кДж теплоты
 * * x г * * 816,925 кДж *

$$x = \frac{78 \cdot 816,925}{3267,7} = 19,5 \text{ г бензола;}$$

б) объем

$$V = \frac{m}{\rho}; V = \frac{19,5}{0,879} = 22,18 \text{ см}^3 \text{ бензола.}$$

Ответ. 1. При сжигании бензола: а) 1 кг выделяется 41893,59 кДж теплоты; б) 0,5 моль — 1633,85 кДж теплоты; в) 18 г — 754,08 кДж теплоты.

2. Для того чтобы выделилось 816,925 кДж теплоты, необходимо сжечь 19,5 г, или 22,18 см³, бензола.

9-367. 1) Находим молярную массу вещества, исходя из того, что 1 моль вещества в газообразном состоянии занимает объем 22,4 л:

Масса 1 л вещества — 3,5 г
 * 22,4 л * x г

$$x = \frac{22,4 \cdot 3,5}{1} = 78,4 \text{ г/моль; } m = 78 \text{ г.}$$

2) Определяем массу углерода, содержащуюся в 8,46 мг, или 0,846 г, оксида углерода (IV) (CO₂: M = 44 г/моль, m = 44 г):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода
 * 0,846 г * * * x г *

$$x = \frac{0,846 \cdot 12}{44} = 0,23 \text{ г углерода.}$$

3) Определяем массу водорода, содержащуюся в 1,73 мг, или 0,173 г, воды (H_2O : $M = 18 \text{ г/моль}$, $m = 18 \text{ г}$):

В 18 г воды содержится 2 г водорода
 • 0,173 г • • x г •

$$x = \frac{0,173 \cdot 2}{18} = 0,02 \text{ г водорода.}$$

4) Устанавливаем, содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе. Сумма масс углерода и водорода составляет $0,23 + 0,02 = 0,25 \text{ г}$, или 2,5 мг.

Значит, если сгорело вещество массой 2,5 мг, то разность $(0,25 - 0,25)$ показывает, что вещество состоит лишь из двух элементов — углерода и водорода.

5) Определяем массу углерода, содержащуюся в 78 г вещества:

В 0,25 г вещества содержится 0,23 г углерода
 • 78 г • • x г •

$$x = \frac{78 \cdot 0,23}{0,25} = 72 \text{ г углерода.}$$

6) Находим число атомов углерода, содержащееся в молекуле вещества:

12 г углерода соответствует А, 1 атома углерода
 72 г • • x атомов •

$$x = \frac{72 \cdot 1}{12} = 6 \text{ атомов углерода.}$$

7) Определяем массу водорода, содержащуюся в 78 г вещества:

В 0,25 г вещества содержится 0,02 г водорода
 • 78 г • • x г •

$$x = \frac{78 \cdot 0,02}{0,25} = 6,24 \text{ г водорода.}$$

8) Находим число атомов водорода, содержащееся в молекуле вещества:

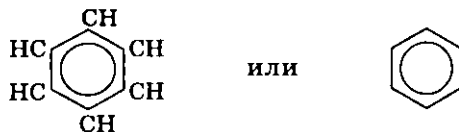
1 г водорода соответствует А, 1 атома водорода

6,24 г * * * х атомов *

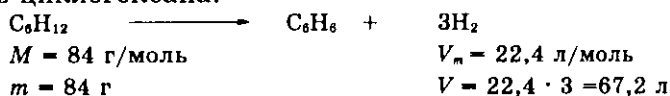
$$x = \frac{6,24 \cdot 1}{1} = 6 \text{ атомов водорода.}$$

В веществе содержится 6 атомов углерода и 6 атомов водорода.

Ответ. Молекулярная формула вещества C_6H_6 . Состав вещества соответствует общей формуле ароматических углеводородов C_nH_{2n-6} . Исходя из этого, можно предположить, что молекулярная формула принадлежит бензолу, структурная формула которого имеет вид



9-368. 1) Составляем уравнение реакции получения бензола из циклогексана:



2) Определяем объем водорода, образовавшийся при дегидрировании 42 г циклогексана:

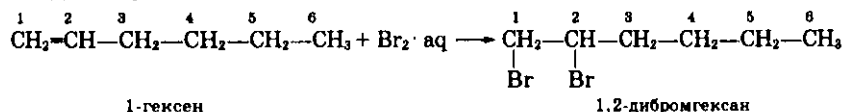
Дегидрирование 84 г циклогексана дает 67,2 л H_2

* 42 г * * х л *

$$x = \frac{42 \cdot 67,2}{84} = 33,6 \text{ л водорода.}$$

Ответ. При дегидрировании 42 г циклогексана образуется 33,6 л водорода.

9-369. Все три вещества (гексан, гексен и бензол) при обычных условиях — жидкости. Они принадлежат к разным классам органических соединений. Гексан — предельный углеводород, гексен — этиленовый, а бензол — ароматический. Если прилить в три пробирки, в которых содержатся эти три вещества, бромную воду, то она обесцветится в той пробирке, в которой находится гексен. Бромная вода является реактивом на двойную связь:



Если в оставшиеся две пробирки прилить бром с катализатором (FeBr_3 , AlCl_3), то в той пробирке, где находится бензол, образуется тяжелая жидкость — бромбензол и выделяется бромоводород («дымок» над пробиркой).



Если поднести к отверстию пробирки универсальную индикаторную бумагу, смоченную в воде, то ее желтый цвет переходит в красный. Газообразный HBr , растворяясь в воде, дает раствор бромоводородной кислоты, которая и изменяет цвет универсальной индикаторной бумаги.

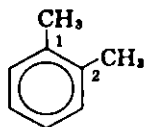
В третьей пробирке находится гексан. В обычных условиях молекулярный бром практически не реагирует с насыщенными углеводородами, к которым относится гексан.

10. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА

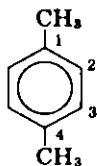
10-370. Общая формула ароматических углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

10-371. Если сравнить общую формулу гомологического ряда бензола $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ с общей формулой гомологического ряда предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, то можно прийти к выводу о значительной неопределенности бензола. В его молекуле недостает восемь атомов водорода до состава предельного углеводорода с таким же числом атомов углерода, например, гексаном C_6H_{14} . Однако опыты показывают, что бензол не взаимодействует с бромной водой, а хромовая кислота и раствор перманганата калия его не окисляют. Это объясняется наличием в бензоле ароматической связи. По природе своей она отличается от двойной и простой связей. В бензоле атомы углерода связаны между собой σ -связями и единым замкнутым π -электронным облаком без концевых зарядов, поэтому все связи между атомами углерода одинаковы и равноценны. Наличие ароматической связи обуславливает характерные свойства бензола. По химическим свойствам он похож больше на предельные углеводороды, чем непредельные. Реакции замещения у бензола протекают легче, чем у предельных углеводородов и, наоборот, реакции присоединения — труднее, чем у непредельных углеводородов.

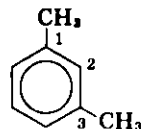
10-372. C_8H_{10} ксилол:



о-ксилол,
1,2-диметилбензол

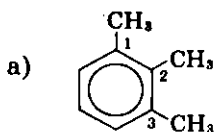


п-ксилол,
1,4-диметилбензол

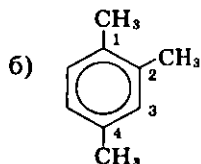


м-ксилол,
1,3-диметилбензол

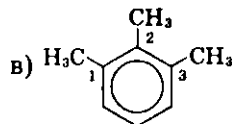
10-373.



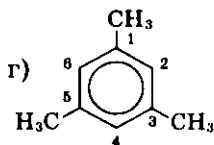
1,2,3-триметилбензол



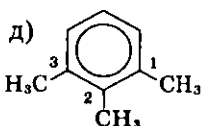
1,2,4-триметилбензол



1,2,3-триметилбензол



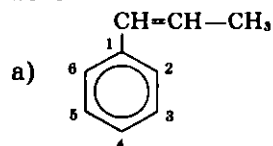
1,3,5-триметилбензол



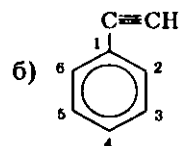
1,2,3-триметилбензол

Только пронумеровав заместители в бензольном ядре и дав им название, можно прийти к выводу, что формулы а, в и д принадлежат одному и тому же соединению — 1,2,3-триметилбензолу, т. е. они идентичны. Формулы б и г принадлежат разным соединениям.

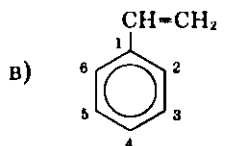
10-374.



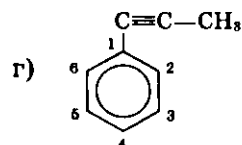
1-пропенилбензол,
фенилпропен



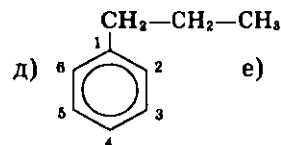
1-этинилбензол,
фенилацетилен



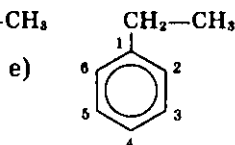
1-этинилбензол,
винилбензол, стирол



1-пропаргилбензол,
фенилпропин



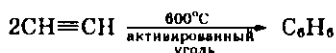
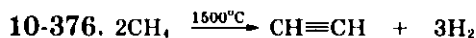
1-пропилбензол,
фенилпропан



1-этилбензол,
фенилэтан

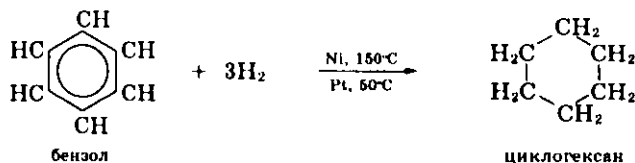
В приведенных производных бензола имеются заместители — радикалы предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Они смещают электронную плотность в сторону бензольного кольца, активируют его, направляя новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения. Реакции замещения протекают легко, так как эти заместители облегчают вхождение в бензольное кольцо реагентов. Но ароматический радикал фенил C_6H_5- в свою очередь влияет на радикалы углеводородов, тем самым повышая их реакционную способность. В радикалах непредельных углеводородов по месту кратных связей легко протекают реакции присоединения, а в радикалах предельных углеводородов реакции замещения. Эти примеры наглядно демонстрируют взаимное влияние атомов: бензольное ядро влияет на радикалы углеводородов, а радикалы влияют на бензольное ядро.

10-375. Ароматический характер связей в бензоле и его гомологах предопределяет их свойства и высокую устойчивость бензольного ядра. Эти свойства обусловлены равномерным распределением π -электронной плотности в бензольном кольце и плоским строением молекулы. Бензол и его гомологи, несмотря на их насыщенность, более предрасположены к реакциям замещения, чем присоединения.



10-377. См. табл. 5 в приложении.

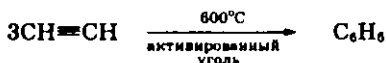
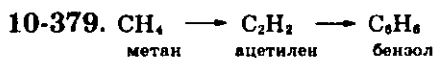
10-378.



Присоединение водорода к бензолу происходит без затруднений в присутствии никелевых (при $150^\circ C$) и платиновых (при $50^\circ C$) катализаторов. Бензол представляет собой плоский шестиугольник с длиной связи $0,140$ нм и валентным углом 120° . Все шесть атомов углерода равноценны и находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Боковое перекрывание негибридизованных шести p -электронов над и под плоскостью шестиугольника приводит к образованию единого замкнутого π -электронного облака. Электронная плотность в молекуле распре-

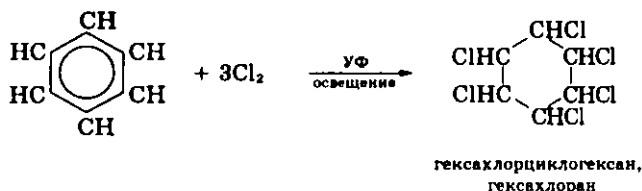
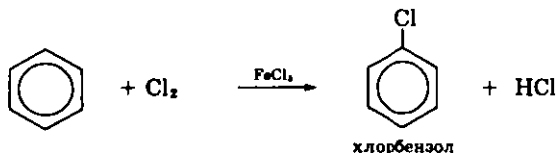
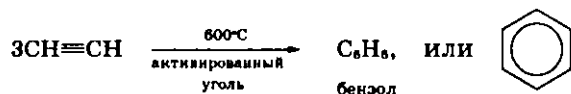
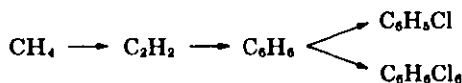
деляется равномерно, и все связи становятся совершенно одинаковыми. Бензольное ядро очень прочное.

В процессе взаимодействия бензола с водородом одновременно с образованием новых связей С—Н происходит изменение валентного состояния атомов углерода в бензоле из sp^2 -гибридизации в sp^3 -гибридизацию. Бензольное ядро не разрушается, разрушается лишь π -электронное облако. К каждому из шести атомов углерода присоединяются по одному шесть атомов водорода, образуя шесть новых связей С—Н. Появляется новая устойчивая молекула, имеющая циклическое, но не плоское строение, — циклогексан. В его шестичленном цикле атомы могут свободно располагаться не в одной, а в разных плоскостях в пространстве. В молекуле циклогексана отсутствует единое π -электронное облако, а все связи С—С и С—Н являются σ -связями, валентный угол их равен $109^\circ 28'$. Весь цикл построен из недеформированных тетраэдров, соединенных между собой, и связи в нем достаточно прочные.

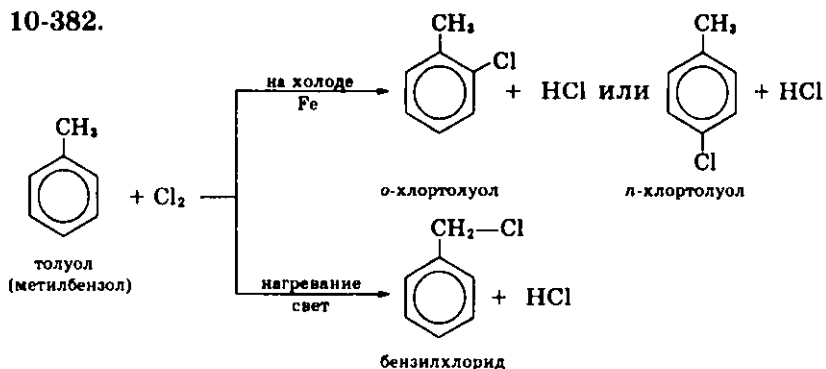


10-380. См. табл. 5 в приложении.

10-381.

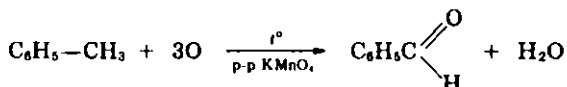


10-382.



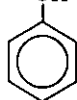
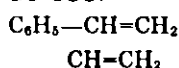
10-383. В молекулах галогенопроизводных углеводов имеется взаимное влияние углеводородных радикалов и атомов галогенов. В результате атомы галогенов не отщепляются в виде галогенид-ионов. Отсутствием ионов галогенов и объясняется то, что при действии раствора AgNO_3 на галогенопроизводные углеводов осадок хлорида серебра не образуется.

10-384. Бензол при обычных условиях более устойчив, чем предельные углеводороды, к действию окислителей. Гомологи бензола окисляются значительно легче. Так, если к толуолу $C_6H_5-CH_3$ прилить раствор перманганата калия и смесь нагреть, то через некоторое время фиолетовый раствор обесцвечивается. Продуктами окисления всегда являются ароматические кислоты. В данном случае с толуолом образуется бензойная кислота:



Как правило, у гомологов бензола окисляются боковые цепи (заместители), а бензольное ядро не изменяется. Легкость окисления гомологов бензола объясняется влиянием бензольного ядра на радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др.), обуславливая их меньшую устойчивость к действию окислителей.

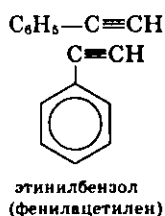
10-385.



винилбензол
(стирол,
Фенилэтилен)

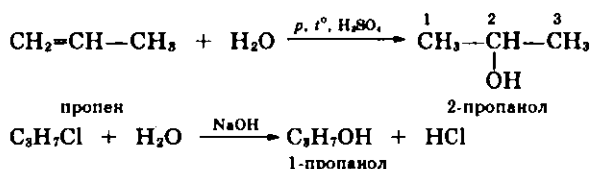
а) Винилбензол, или стирол, является производным бензола, в молекуле которого один атом водорода замещен на радикал винил $-\text{CH}=\text{CH}_2$, у которого имеется одна двойная связь. В связи с тем что стирол содержит двойную связь, которая химически активнее ароматической связи, он будет проявлять типичные свойства этиленовых

углеводородов. Ему свойственны реакции присоединения и полимеризации по месту двойной связи. Полимеризация стирола протекает при обыкновенной температуре, нагревание лишь значительно ее ускоряет. Полученный полистирол имеет промышленное значение.



б) Этинилбензол также является производным бензола. В его молекуле имеется ненасыщенный радикал этинил $-\text{C}\equiv\text{CH}$ с тройной связью. Из-за того, что она активнее ароматической связи, этинилбензол проявляет характерные свойства ацетиленовых углеводородов: вступает в реакции присоединения по месту тройной связи.

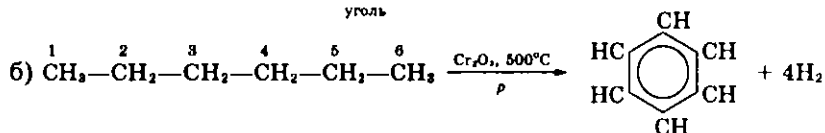
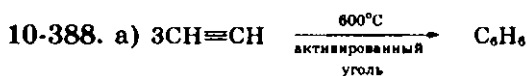
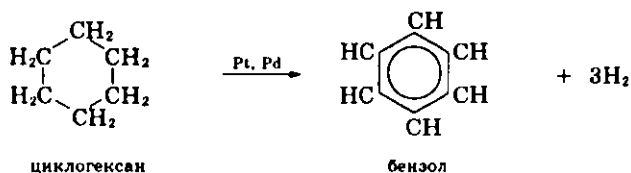
10-386. Из предложенных соединений только пропен C_3H_6 и хлорпропан $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ взаимодействуют с водой:

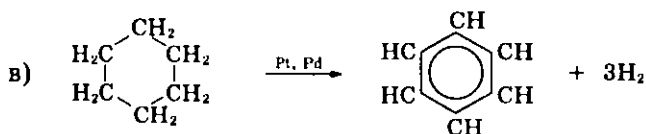


Пропан и бензол как представители предельных и ароматических углеводородов с водой не взаимодействуют.

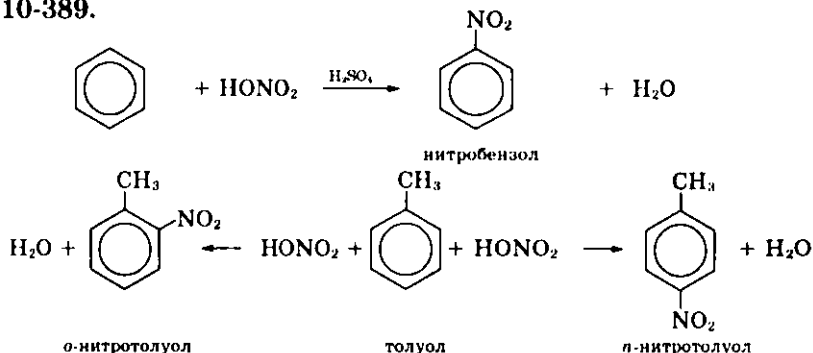
10-387. Реакция каталитического отщепления водорода от циклогексана с получением бензола относится к реакциям дегидрирования.

Циклопарафины различных нефтей — это в основном циклопентан C_5H_{10} , циклогексан C_6H_{12} и их гомологи. Циклогексан используется в больших количествах для получения бензола:





10-389.



Гомолог бензола толуол нитруется легче, чем бензол, так как в нем содержится предельный радикал $-\text{CH}_3$. Под его влиянием электронная плотность в бензольном ядре повышается в *орто*- и *пара*-положениях, поэтому туда и направляется нитрогруппа $-\text{NO}_2$. Образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров. Благодаря влиянию метильного радикала $-\text{CH}_3$ на бензольное ядро толуол становится более реакционноспособным, поэтому реакция нитрования у него протекает легче, чем у бензола.

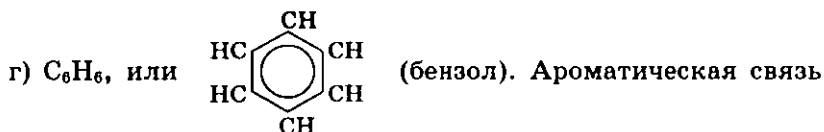
10-390. По общим формулам классов углеводородов можно определить принадлежность всех пяти веществ к их гомологическим рядам. Так, C_2H_6 отвечает общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и относится к предельным углеводородам; C_2H_2 — общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и относится к ацетиленовым углеводородам; C_2H_4 — общей формуле C_nH_{2n} и относится к этиленовым углеводородам, C_6H_6 — общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ и относится к ароматическим углеводородам и, наконец, C_6H_{12} — общей формуле C_nH_{2n} , которая принадлежит и этиленовым углеводородам, и циклопарафинам. Условно будем считать, что вещество состава C_6H_{12} относится к циклопарафинам, так как представитель этиленовых углеводородов уже имеется — C_2H_4 .

а) C_2H_6 , или CH_3-CH_3 (этан). В молекуле этана все связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ являются σ -связями, они неполярны. Вследствие прочности σ -связей ему свойственны реакции замещения водорода (галогенирование, нитрование), расщепления и окис-

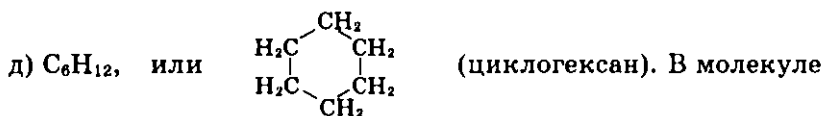
ления. Они протекают или при нагревании, или на свету, или с применением катализатора.

б) C_2H_2 , или $CH \equiv CH$ (ацетилен). В молекуле ацетилена имеется тройная связь (состоящая из одной σ -связи и двух π -связей). Большая ненасыщенность связей в молекуле обуславливает ее способность к реакциям присоединения, замещения, полимеризации и окисления.

в) C_2H_4 , или $CH_2 = CH_2$ (этилен). В молекуле этилена имеется одна двойная связь (состоящая из одной σ -связи и одной π -связи). Ненасыщенность связи в молекуле этилена предопределяет ее склонность к реакциям присоединения, полимеризации и окисления.



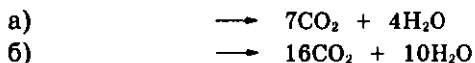
(наличие единого π -электронного облака) характеризует химические свойства бензола. В реакции замещения он вступает значительно легче и при более мягких условиях, чем предельные углеводороды. В то же время реакции присоединения протекают труднее, чем у этиленовых углеводородов. В обычных условиях бензол не окисляется.



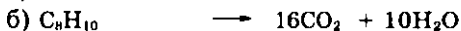
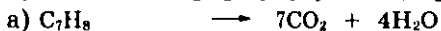
циклогексана имеются только σ -связи. Проявляет небольшую химическую активность, как и все предельные углеводороды. Для него характерны преимущественно реакции замещения, дегидрирования и окисления.

10-391. Данный тип задач для ароматических углеводородов решается по алгоритмическому предписанию для предельных углеводородов (см. № 2-94). В связи с этим здесь укажем лишь нумерацию и перечень шагов алгоритма, не переписывая их содержания.

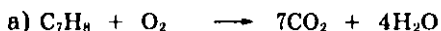
1) Поставить стрелку, отступив от края строчки на несколько сантиметров, и справа от нее записать продукты горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:



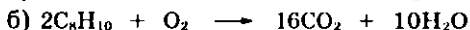
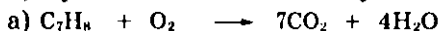
2) Составить фирмулу углеводорода:



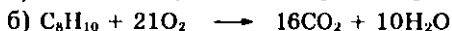
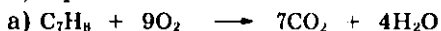
3) Написать знак плюс после формулы углеводорода, а затем молекулу кислорода:



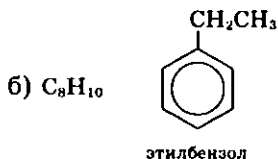
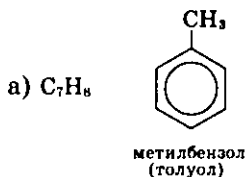
4) Уравнять число атомов углеводорода до и после реакции:



5) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции:

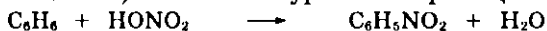


6) Определить возможную структурную формулу углеводорода:



Ответ. Соотношению продуктов горения 7:4 отвечает молекулярная формула C_7H_8 (толуол, метилбензол), а соотношению 16:10 — молекулярная формула C_8H_{10} (этилбензол).

10-392. 1) Составляем уравнение реакции нитрования бензола:



$M_1 = 78 \text{ г/моль}$

$M_2 = 123 \text{ г/моль}$

$m_1 = 78 \text{ г}$

$m_2 = 123 \text{ г}$

2) Определяем, исходя из уравнения реакции, теоретический выход нитробензола

Из 78 г бензола получается 123 г нитробензола

• 46,8 г • • • x г •

$$x = \frac{46,8 \cdot 123}{78} = 73,8 \text{ г нитробензола.}$$

3) Находим практический выход нитробензола

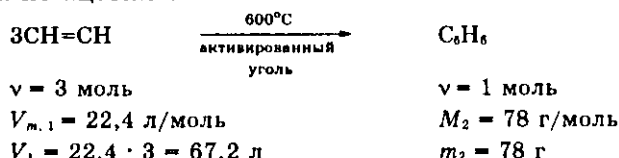
73,8 г нитробензола составляет 100%

66,42 г • • • x%

$$x = \frac{66,42 \cdot 100}{73,8} = 90\% \text{ (практический выход).}$$

Ответ. Практический выход нитробензола 90%.

10-393. 1) Составляем уравнение реакции получения бензола из ацетилена:



2) Определяем, исходя из уравнения реакции, теоретический выход бензола:

Из 67,2 л ацетилена получается 78 г бензола

• 22,4 л • • • • • х г •

$$x = \frac{22,4 \cdot 78}{67,2} = 26 \text{ г бензола.}$$

3) Находим практический выход бензола:

26 г бензола соответствует 100%-ному выходу

х г • • • • • 40%-ному •

$$x = \frac{26 \cdot 40}{100} = 10,4 \text{ г бензола (практический выход).}$$

Ответ. Практический выход бензола 10,4 г.

10-394. 1) Составляем уравнение реакции получения нитробензола из бензола



2) Находим теоретический выход нитробензола

30,75 г нитробензола соответствует 90%-ному выходу

х г • • • • • 100%-ному •

$$x = \frac{100 \cdot 30,75}{90} = 34,17 \text{ г нитробензола.}$$

3) Определяем массу бензола, необходимую для получения 34,17 г нитробензола

Для получения 123 г нитробензола необходимо 78 г бензола

• • • • • 34,17 г • • • • • х г •

$$x = \frac{34,17 \cdot 78}{123} = 21,67 \text{ г бензола.}$$

4) Определяем объем 21,67 г бензола ($\rho=0,9$ г/см³):

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{21,67}{0,9} = 24,08 \text{ см}^3 \text{ бензола.}$$

Ответ. Для получения 30,75 г нитробензола необходимо 24,08 см³ бензола.

10-395. 1) Находим молярные массы веществ по их относительной плотности по водороду:

а) $M = 39 \cdot D_{H_2} = 39 \cdot 2 = 78$ г/моль;

б) $M = 13 \cdot D_{H_2} = 13 \cdot 2 = 26$ г/моль.

2) Определяем отношение числа атомов элементов углерода и водорода в молекулах:

$$\frac{92,31}{12} : \frac{7,69}{1} = 7,69 : 7,69 = 1:1.$$

Следовательно, простейшая формула обоих веществ СН.

3) Находим молярную массу, соответствующую простейшей формуле СН:

$$M_{CH} = 12 + 1 = 13 \text{ г/моль.}$$

4) Устанавливаем, во сколько раз необходимо увеличить число атомов всех элементов, чтобы формула соответствовала молярной массе соединения (78 г/моль):

$$78 \text{ г/моль} : 13 \text{ г/моль} = 6.$$

Число 6 (частное) показывает, что молярная масса, найденная по простейшей формуле, в 6 раз меньше молекулярной.

5) Подставляя число 6 как индексы в простейшую формулу, получаем C₆H₆.

Следовательно, молекулярная формула соединения C₆H₆ (78 г/моль).

Данная молекулярная масса 78 г/моль равна молекулярной массе соединения 78 г/моль, найденной по его относительной плотности по водороду. Значит, это вещество — бензол C₆H₆.

6) Устанавливаем, во сколько раз нужно увеличить число атомов всех элементов, чтобы формула соответствовала молярной массе соединения (26 г/моль).

$$26 \text{ г/моль} : 13 \text{ г/моль} = 2.$$

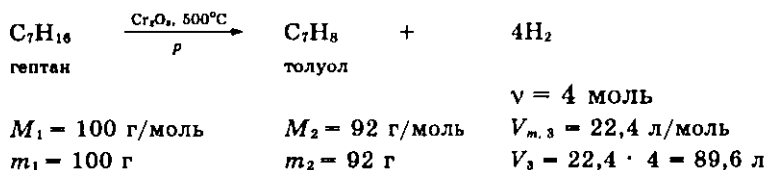
Число 2 (частное) показывает, что молярная масса по простейшей формуле в 2 раза меньше молекулярной.

7) Подставляем число 2 (частное) как индексы в простейшую формулу СН. Следовательно, молекулярная формула соединения C₂H₂ (26 г/моль).

Полученная молярная масса 26 г/моль равна молярной массе соединения 26 г/моль, найденной по его относительной плотности по водороду. Значит, это соединение — ацетилен C_2H_2 .

Ответ. Молекулярная формула соединения с плотностью $D_{H_2} = 39$ C_6H_6 (бензол) и соединения с $D_{H_2} = 13$ — C_2H_2 (ацетилен).

10-396. 1) Составляем уравнение реакции получения толуола из гептана:



2) Находим массу толуола, полученного из 50 г гептана:

Из 100 г гептана получается 92 г толуола

• 50 г • • • x г •

$$x = \frac{50 \cdot 92}{100} = 46 \text{ г толуола.}$$

3) Определяем объем водорода, полученного из 50 г гептана:

Из 100 г гептана получается 89,6 л водорода

• 50 г • • • x л •

$$x = \frac{50 \cdot 89,6}{100} = 44,8 \text{ л водорода.}$$

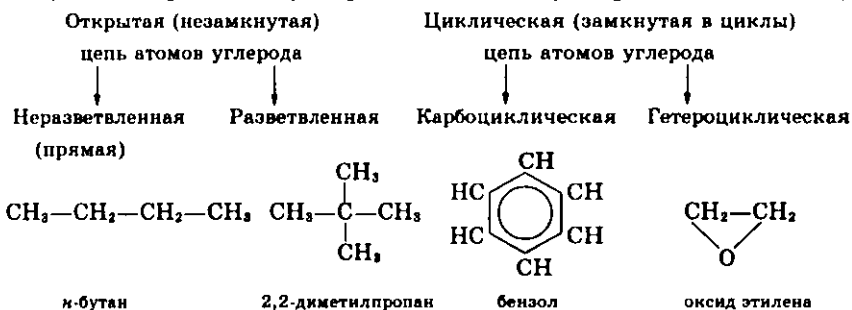
Ответ. Из 50 г гептана можно получить 46 г толуола и 44,8 л водорода.

10-397. Бензол C_6H_6 как сырье используется для получения красителей, медикаментов, взрывчатых веществ, средств защиты растений, пластмасс и синтетических волокон. Он является также хорошим растворителем многих органических веществ. Толуол $C_6H_5-CH_3$ в большом количестве применяется как сырье для получения красителей, медицинских препаратов и взрывчатых веществ (тринитротолуол, или тротил). Изопропилбензол (кумол) $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ применяется для синтеза фенола и ацетона. Винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ используется для получения полимерного материала — полистирола.

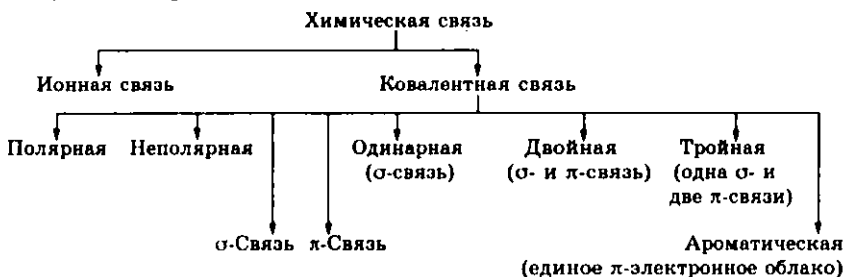
11. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ

11-398.

1) Классификация углеродных цепей (углеродных скелетов)



2) Классификация химических связей



3) Определение предельных, непредельных и ароматических углеводородов и циклопарафинов.

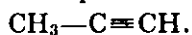
а) Предельными углеводородами называются углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются простые (одинарные, или σ -) связи, а все свободные от взаимной связи валентности идут на присоединение атомов водорода: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

б) Этиленовыми углеводородами называются углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь, а все свободные от взаимной связи валентности тратятся на присоединение атомов водорода: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

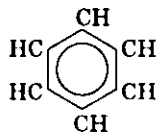
в) Диеновыми углеводородами называются углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи, а все свободные от взаимной связи валентности идут на присоединение атомов водорода: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

г) Ацетиленовыми углеводородами называются углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна тройная связь, а все свободные от взаимной связи валент-

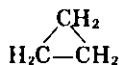
ности тратятся на присоединение атомов водорода:



д) Ароматическими углеводородами называются углеводороды, в молекулах которых имеется устойчивая циклическая группировка из шести атомов углерода (бензольное кольцо):



е) Полиметиленовыми углеводородами (циклопарафинами) называются углеводороды, состоящие из метиленовых групп $-\text{CH}_2-$, образующих цикл.



11-399. При образовании ковалентной связи электронная плотность связывающихся атомов может взаимодействовать по-разному. В одних случаях область перекрывания орбиталей $s-s$, $s-p$ и $p-p$ -электронов находится на линии, связывающей ядра атомов, и такая связь называется σ -связью. Такие связи образуют и гибридные электроны. σ -Связь обладает большой прочностью, потому что основная масса электронной плотности сосредоточена в небольшом пространстве между ядрами атомов. В других случаях при взаимодействии двух p -электронов соседних атомов их орбитали образуют две области максимальной электронной плотности, расположенные выше и ниже плоскости σ -связи между ядрами атомов. Такая связь называется π -связью. Она менее прочная, чем σ -связь, но более подвижная. Ее электроны могут легче смещаться в сторону одного из атомов. Таким образом, σ - и π -связи являются разновидностью ковалентной связи.

Простые (одинарные) связи $\text{C}-\text{C}$ все являются σ -связями. Они прочные и неполярные. Между двумя атомами может быть только одна σ -связь. Атомы углерода при ней в молекулах предельных углеводородов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Валентный угол связи $\text{C}-\text{C}$ (σ -связь) равен $109^\circ 28'$, длина связи 0,154 нм. Их молекулы со связями $\text{C}-\text{C}$ имеют тетраэдрическое строение, поэтому углеродная цепь, содержащая более двух атомов углерода, принимает зигзагообразную форму. Зигзагообразная цепь может принимать различные пространственные конфигурации, так как атомы или группы атомов в молекуле могут вращаться вокруг σ -связей. Предельные углеводороды, имеющие σ -связи, трудно вступают в реакции при обычных температурах. Для таких веществ характерны реакции замещения.

Двойная связь представляет собой сочетание одной σ - и одной π -связи. Атомы углерода, образующие связь $\text{C}=\text{C}$, находятся в

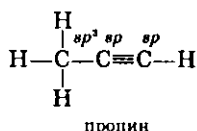
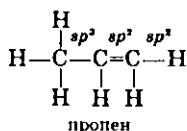
состоянии sp^2 -гибридизации. Все σ -связи расположены в одной плоскости под углом 120° одна к другой, а негибридизованные p -орбитали, образующие π -связь, — перпендикулярно к этой плоскости. Длина двойная связи составляет 0,134 нм. Двойная связь не допускает вращения атомов вокруг химических связей. Соединения, содержащие двойную связь, называются ненасыщенными или непредельными. При разрыве π -связи происходит присоединение атомов или групп атомов к освободившимся валентностям и соединение становится насыщенным. Для непредельных соединений характерны реакции присоединения.

Тройная связь является сочетанием одной σ -связи и двух π -связей. Атомы углерода в связи $C\equiv C$ находятся в состоянии sp -гибридизации. Все σ -связи в ней расположены на одной линии. Валентные углы равны 180° . Две π -связи, образованные двумя парами негибридизованных p -электронов, находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Тройная связь не допускает вращения атомов вокруг химических связей. Длина тройной связи составляет 0,120 нм. Соединения с тройной связью в большей степени ненасыщены по сравнению с двойной. Они вступают в реакции присоединения, при этом тройная связь сначала превращается в двойную, а затем двойная — в простую, т. е. присоединение может протекать в две стадии.

Ароматическая связь — это связь, при которой во всех связях $C-C$ молекулы бензола электронная плотность распределена равномерно и атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все атомы углерода располагаются в плоском шестиугольнике, длина связей $C-C$ 0,140 нм, валентные углы 120° . Каждый атом углерода образует три обычные σ -связи. Четвертая, негибридизованная орбиталь (p -орбиталь) каждого атома углерода располагается перпендикулярно над и под плоскостью кольца, образуя единое π -электронное облако. Для ароматической связи в большей степени характерны реакции замещения, чем присоединения.

11-400. См. табл. 6 в приложении.

11-401.



Здесь схема образования σ - и π -связей рассмотрена на примере молекул пропена и пропина. Схема для молекулы пропана приведена на рис. 26 (№1-8).

2)

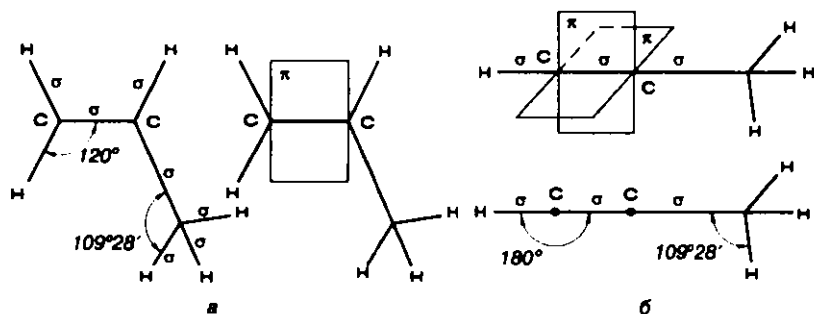
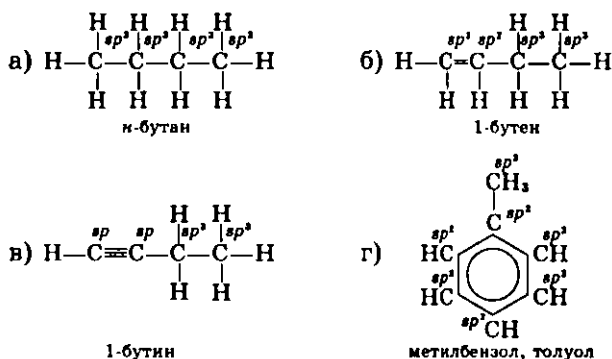


Рис. 58. Схема σ - и π -связей в молекуле пропена (а) и пропина (б)

11-402.



11-403. Валентное состояние атома углерода при sp^3 -гибридизации соответствует тетраэдрической форме расположения σ -связей. Например, молекула метана имеет форму тетраэдра. У атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации все σ -связи располагаются в одной плоскости, а одна π -связь между атомами углерода лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи. Например, молекула этилена имеет плоское строение.

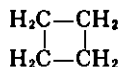
У атома углерода в состоянии sp -гибридизации все σ -связи располагаются на одной прямой линии, а две π -связи лежат в двух взаимно перпендикулярных областях. Например, молекула ацетилена имеет линейное строение. Таким образом,

между валентным состоянием атомов углерода и пространственным расположением его связей имеется тесная взаимосвязь.

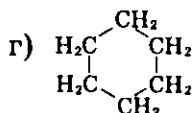
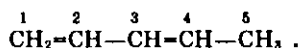
11-404. В ряду $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ -гибридизация длина связи $C-C$, $C=C$ и $C \equiv C$ уменьшается (0,154, 0,134 и 0,120 нм соответственно), а прочность, наоборот, увеличивается (350, 620 и 810 кДж/моль соответственно). Такую зависимость подтверждают строение и свойства этана, этилена и ацетилена.

11-405. а) $CH_3-CH_2-CH_3$ (пропан) по составу соответствует общей формуле предельных углеводородов C_nH_{2n+2} .

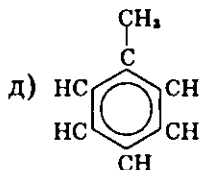
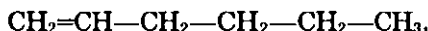
б) $CH_3-CH=CH-CH_3$ (2-бутен) по составу соответствует общей формуле этиленовых углеводородов C_nH_{2n} , но такую же общую формулу имеют и циклопарафины, поэтому соединение C_4H_8 может быть и циклобутаном:



в) $CH \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ (1-пентин) по составу соответствует общей формуле ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} , но такую же общую формулу имеют и диеновые углеводороды, поэтому соединение C_5H_8 может быть и 1,3-пентадиеном



циклогексан по составу соответствует общей формуле циклопарафинов C_nH_{2n} , но такую же формулу имеют и этиленовые углеводороды, поэтому соединение C_6H_{12} может быть и 1-гексеном

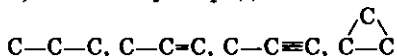


метилбензол, или толуол, по своему составу соответствует общей формуле ароматических углеводородов C_nH_{2n-6} .

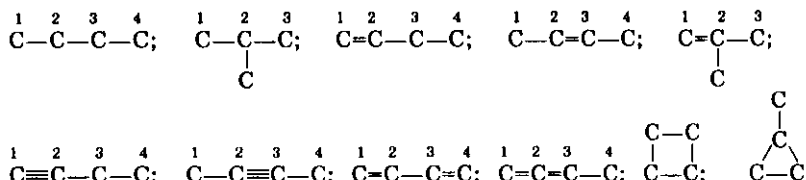
11-406. Радикал $-CH_3$ называется метил, $-C_2H_5$, или $-CH=CH_2$ — винил (этинил) и $-C_6H_5$ — фенил.

11-407. а) 2 атома углерода: $C-C$, $C=C$, $C \equiv C$

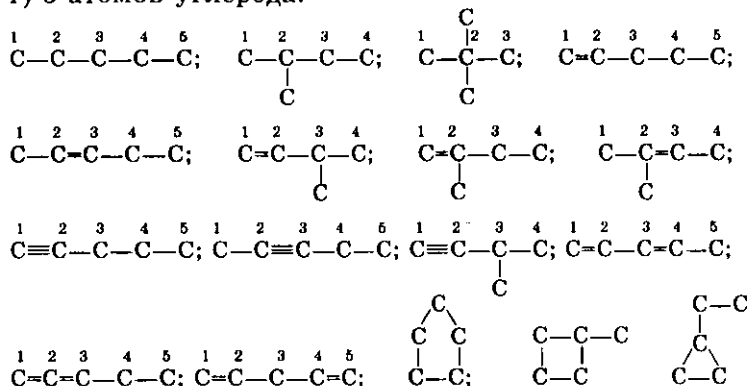
б) 3 атома углерода:



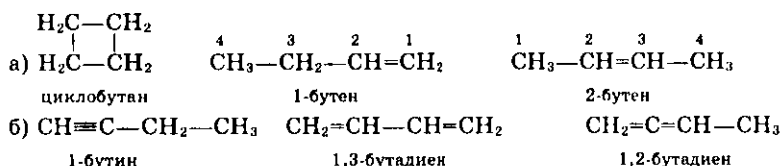
в) 4 атома углерода:



г) 5 атомов углерода:

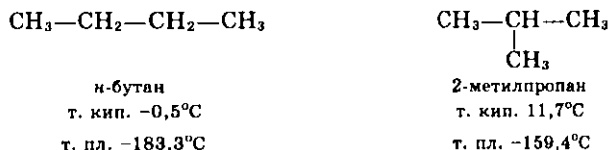


11-408. Циклопарафины и этиленовые углеводороды имеют одинаковую общую формулу C_nH_{2n} , а общая формула ацетиленовых и диеновых углеводородов $-\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Это пример изомерии между классами органических веществ. Например:

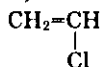


Таким образом, по общей формуле гомологического ряда можно определить изомерию между классами органических веществ.

11-409. 1) Изомерия углеродного скелета:



2) Изомерия положения атомов галогенов:

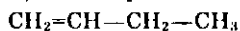


1-хлорэтилен
т. кип. -14°C
т. пл. $-153,8^{\circ}\text{C}$

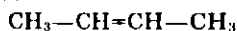


1,2-дихлорэтилен
т. кип. 37°C
т. пл. $-122,1^{\circ}\text{C}$

3) Изомерия положения двойной связи:

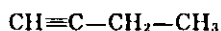


1-бутен
т. кип. $-6,3^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-185,3^{\circ}\text{C}$



2-бутен
т. кип. $3,5^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-138,9^{\circ}\text{C}$

4) Изомерия положения тройной связи:

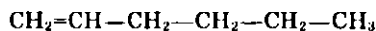


1-бутин
т. кип. $8,5^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-122,5^{\circ}\text{C}$



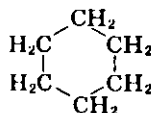
2-бутин
т. кип. 27°C
т. пл. $-32,3^{\circ}\text{C}$

5) Изомерия между гомологическими рядами:



1-гексен

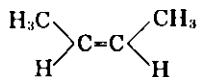
т. кип. $63,5^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-139,8^{\circ}\text{C}$



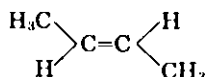
циклогексан

т. кип. $80,74^{\circ}\text{C}$
т. пл. $6,55^{\circ}\text{C}$

6) *цис-транс*-Изомерия



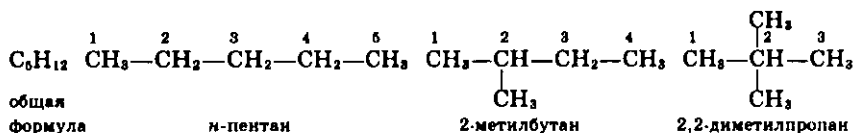
цис изомер
т. кип. $3,7^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-139,3^{\circ}\text{C}$



транс-изомер
т. кип. $0,96^{\circ}\text{C}$
т. пл. $-105,8^{\circ}\text{C}$

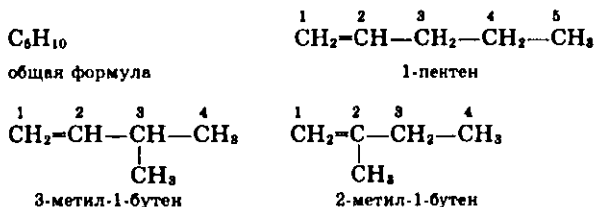
11-410. Так как ацетиленовым углеводородам не свойственна *цис-транс*-изомерия, то при одинаковом числе атомов углерода у них изомеров меньше, чем у этиленовых углеводородов. В то же время у этиленовых углеводородов изомеров больше, чем у предельных углеводородов, потому что для них характерна изомерия положения двойной связи, *цис-транс*-изомерия и возможно существование изомеров, принадлежащих к разным классам органических соединений.

1) Предельные углеводороды — изомерия углеродного скелета

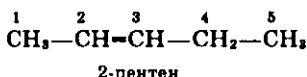


2) Этиленовые углеводороды:

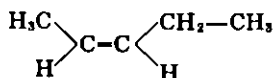
а) изомерия углеродного скелета



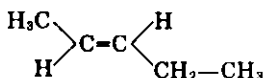
б) изомерия положения двойной связи (см. выше)



в) *цис-транс*-изомерия

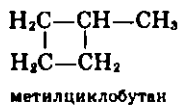
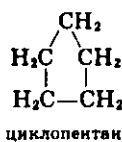
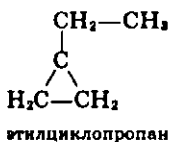
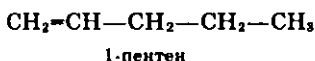


цис-изомер



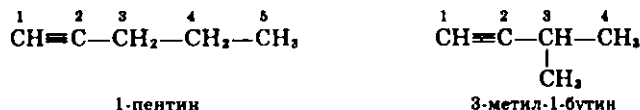
транс-изомер

г) изомерия между классами органических веществ: 1-пентен относится к этиленовым углеводородам, а остальные — к циклопарафинам

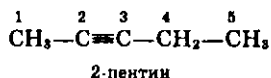


3) Ацетиленовые углеводороды:

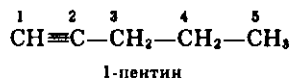
а) изомерия углеродного скелета



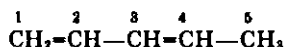
б) изомерия положения тройной связи (см. выше, п. (а) и (б)):



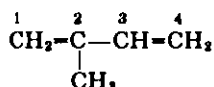
в) изомерия между классами органических веществ: соединение



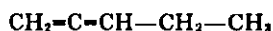
относится к ацетиленовым, а остальные — к диеновым углеводородам:



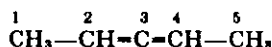
1,3-пентадиен



2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)



1,2-пентадиен



2.3-пентадиен

Следовательно, при одинаковом числе атомов углерода у предельных углеводородов всего 3 изомера, у этиленовых углеводородов — 10, а у ацетиленовых — 8.

11-411. См. табл. 7 в приложении.

11-412.

Валентное состояние атома углерода	Доля s -орбитали, %	Относительная электроотрицательность атомов углерода
sp^3	25	2,51
sp^2	33,3	2,59
sp	50	2,75

Из таблицы видно, что существует зависимость между валентным состоянием атома углерода и его относительной электроотрицательностью. Чем больше доля s -орбитали в образовании гибридных орбиталей, тем выше электроотрицательность атома углерода.

В предельных углеводородах электроотрицательность атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации отличается незначительно от электроотрицательности водорода (2,5 и 2,1 соответственно). Поэтому связи С—С и С—Н обладают малой полярностью и высокой прочностью. Характер связи предопределяет химические свойства этана. Для σ -связей возможен

лишь радикальный разрыв связей, и этан вступает в реакции замещения, разложения, окисления. Вследствие прочности связей С—С и С—Н эти реакции протекают или при нагревании, или при ультрафиолетовом освещении, или в присутствии катализатора.

В этиленовых углеводородах электроотрицательность атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации немного больше электроотрицательности водорода (2,59 и 2,1 соответственно), чем при sp^3 -гибридизации. И все же σ -связи в этилене С—С и С—Н еще обладают малой полярностью и высокой прочностью. Химические свойства этилена определяются наличием в молекуле двойной связи. В ней σ -связь более прочна, чем π -связь. Поэтому последняя более подвижна, легче подвергается воздействию внешних условий. Вследствие этого этиленовые углеводороды легко вступают в химические реакции: происходит разрыв π -связи с образованием двух новых σ -связей, к которым и присоединяются атомы или группы атомов. Следовательно, для этилена характерны реакции присоединения, полимеризации и окисления.

В ацетиленовых углеводородах электроотрицательность атома углерода в состоянии sp -гибридизации заметно больше электроотрицательности водорода (2,75 и 2,1 соответственно). Это сказывается на том, что в молекуле ацетилена электронная пара связи С—Н находится ближе к ядру атома углерода. Связь С—Н становится полярной, и на атоме водорода возникает частичный положительный заряд, поэтому он легче отрывается в виде протона. Вследствие того что имеется большая доля s -электронов (50%) в sp -гибридном состоянии атома углерода по сравнению с долей p -электронов, s -электроны находятся ближе к ядру, а это приводит к тому, что они труднее вступают в химические реакции, например, с H^+ , Cl^+ и др. В то же время линейное строение молекулы делает π -связь

более доступной для реакций с Cl^- , OH^- , H_2O и др. Из всего этого следует, что в ацетилене самым реакционным местом является тройная связь, благодаря чему он вступает в реакции присоединения, полимеризации и окисления. Полярность связи С—Н приводит к тому, что он проявляет слабые кислотные свойства, вступая в реакции замещения. По сравнению с этиленом реакции присоединения протекают ступенчато и в более жестких условиях (температура, катализатор и др.).

В ароматических углеводородах доля s -электронов в образовании sp -гибридных орбиталей сравнительно невелика и электроотрицательность атома углерода превышает незначительно электроотрицательность водорода, поэтому электронная пара с связи $C-H$ сдвинута в сторону углерода очень мало и связь является малополярной. Наибольшая электронная плотность — в едином π -электронном облаке. Оно больше удалено от ядер углерода и удерживается ими менее прочно, чем σ -электроны, поэтому и доступнее для атаки химических реагентов. Характерные особенности единой π -электронной системы обуславливают химические свойства бензола. Для него наиболее важны реакции замещения, протекающие с сохранением бензольного ядра. Менее свойственны для него реакции присоединения, идущие с разрушением бензольного ядра, они проходят в более жестких условиях. Бензол при обычных условиях не окисляется.

Таким образом, при переходе от sp^3 - к sp^2 - к sp -гибридизации участие s -электронов в образовании гибридных электронов возрастает, что приводит к увеличению относительной электроотрицательности атомов углерода и, соответственно, к увеличению полярности связей $C-H$. В результате химическая активность веществ усиливается.

11-413. Существует тесная взаимосвязь между строением молекул и свойствами веществ и наоборот. Рассмотрим зависимость свойств предельных, этиленовых, ацетиленовых и ароматических углеводородов от химического и электронного строения молекул этих веществ.

Химическое строение. Химическое строение выражает порядок соединения и взаимного влияния атомов в молекулах. Этот порядок может быть изображен при помощи структурных формул, или формул строения. Они отражают лишь последовательность соединения атомов, но не показывают их пространственного расположения. Каждое органическое соединение имеет одну структурную формулу, отражающую как строение, так и, в определенной степени, его свойства.

Химическое строение определяет свойства соединений. Они зависят от количественного и качественного состава молекул, последовательности соединения атомов, характера связей и взаимного влияния атомов друг на друга. В результате каждое вещество имеет свои специфические физические и химические свойства.

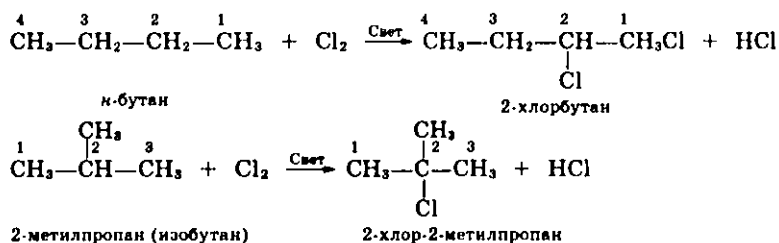
Таким образом, знание структурной формулы вещества,

которая выражает порядок соединения атомов и их связи, позволяет дать ему характеристику.

I. *Предельные углеводороды (алканы)* — это соединения, в которых все валентности атомов углерода насыщены водородом.

Реакционная способность предельных углеводородов из-за прочных одинарных связей при обычных условиях довольно невелика. На них не действуют концентрированные кислоты и щелочи, окислители. В реакции присоединения они не могут вступать и с трудом вступают в реакции замещения. Но при высокой температуре, особенно в присутствии катализаторов и на свету, реакции замещения протекают легко.

Наиболее энергично предельные углеводороды вступают во взаимодействие с галогенами, особенно с хлором (реакция галогенирования). Например:



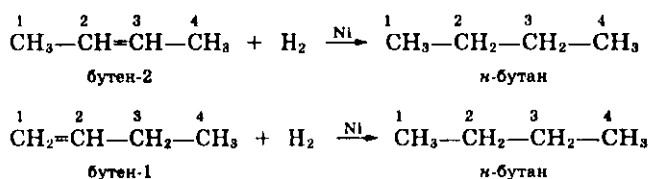
Как можно видеть из этих примеров, реакция хлорирования протекает с производными бутана по-разному. Это зависит не только от порядка соединения атомов в молекуле, но и от их взаимного влияния (в данном случае от влияния метильных радикалов). В составе молекулы *n*-бутана имеются лишь первичные и вторичные атомы водорода. В то же время в изобутане один третичный и три первичных атома водорода. Установлено, что наиболее реакционноспособными являются третичные атомы водорода. Следовательно, при хлорировании *n*-бутана образуется преимущественно 2-хлорбутан, а 2-метилпропана (изобутана) — преимущественно 2-хлор-2-метилпропан. Это происходит потому, что вторичные, а тем более третичные атомы водорода более реакционноспособны, чем первичные. На течение реакции влияют в *n*-бутане два, а в 2-метилпропане (изобутане) три метильных радикала на соседние атомы углерода.

Однако надо иметь в виду, что наряду с названными галогенопроизводными предельных углеводородов одновременно образуются также и галогенопроизводные с атомом галогена у первичных атомов углерода. Примеры уравнений реакций химических свойств см. в табл. 5 в приложении.

II. *Этиленовые углеводороды* (алкены, олефины) содержат в молекуле одну двойную связь, а следовательно, и меньшее число атомов водорода по сравнению с предельными углеводородами с тем же числом углеродных атомов. Поэтому их называют также ненасыщенными (непредельными) углеводородами.

Химические свойства этиленовых углеводородов зависят от наличия в них двойной связи. Она неустойчива, может разрываться и превращаться в одинарную (простую). В результате к углеродным атомам, у каждого из которых появляется по одной свободной валентности, присоединяются атомы или группы атомов.

Непрочная двойная связь является причиной того, что для этиленовых углеводородов характерны реакции присоединения. Они взаимодействуют с водородом (реакция гидрирования), галогенами, галогеноводородами, водой (реакция гидратации) и другими веществами. Например:



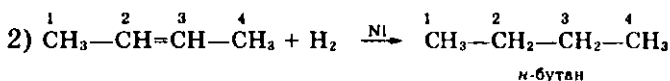
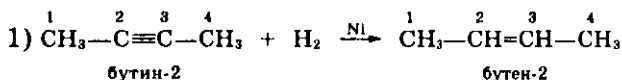
Из двух изомеров бутена более реакционноспособен бутен-1. В молекуле бутена-2 имеется два одинаковых этильных радикала, которые не оказывают никакого действия на разрыв двойной связи, поскольку она расположена в центре молекулы, т. е. молекула симметрична. В отличие от бутена-2 молекула бутена-1 асимметрична: она содержит один радикал — этил, который заметно влияет на прочность двойной связи, вследствие чего реакция присоединения происходит более энергично.

Реакция с бромной водой служит для обнаружения в молекуле двойной связи. Бромная вода, имеющая коричневую окраску, при взаимодействии с соединением, молекула которого содержит двойную связь, становится прозрачной. Уравнения реакций химических свойств см. в табл. 5 в приложении.

III. *Ацетиленовые углеводороды* (алкины) — углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь. Они являются еще более ненасыщенными, чем этиленовые углеводороды (на два атома водорода меньше).

Они являются типичными непредельными углеводородами, поэтому для них, как и для этиленовых углеводородов, ха-

рактены реакции присоединения. Они происходят за счет разрыва двух связей, которые являются не очень прочными. У каждого из углеродных атомов, связанных кратной связью, освобождается по две валентности, к ним и присоединяются атомы или группы атомов. Реакция, в отличие от этиленовых углеводов, как правило, протекает в две последовательные стадии. Вначале образуются этиленовые углеводороды, а затем — предельные углеводороды. Например:



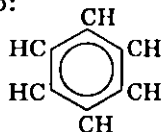
Реакция гидрирования бутина-1 $\overset{1}{\text{CH}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ идет более энергично по сравнению с бутином-2, так как в бутине-1 как несимметричном углеводороде взаимное влияние атомов в молекуле оказывает более сильное влияние на разрыв двух менее прочных связей.

Из-за природы тройной связи и взаимного влияния атомов в молекулах реакция способность ацетиленовых углеводов по сравнению с этиленовыми несколько ниже. Так, реакция галогенирования протекает с меньшей скоростью, а присоединение галогеноводородов происходит труднее, чем у этиленовых углеводов.

Обесцвечивание бромной воды ацетиленовыми углеводородами, как и для этиленовых углеводов, служит качественной реакцией на кратную связь.

Примеры уравнений реакций химических свойств в табл. 5 в приложении.

IV. *Ароматические углеводороды* (арены) — углеводороды, в составе молекул которых содержится бензольное ядро. Оно представляет собой замкнутый плоский правильный шестиугольник, в углах которого находятся группы атомов СН. Например:



Бензол C_6H_6 по составу является ненасыщенным углеводородом. Но тем не менее ему более свойственны реакции

замещения при большой прочности бензольного ядра, что характерно для предельных углеводов. В то же время бензол лишь в жестких условиях вступает в реакции присоединения, что резко отличает его в этом отношении от этиленовых углеводов. Все это позволяет утверждать, что в бензольном ядре нет настоящих двойных связей, а имеются специфические химические связи.

По-видимому, бензол частично сходен с предельными, частично с этиленовыми (непредельными) углеводородами и в то же время отличается и от тех и от других. Поэтому приведенная выше структурная формула не объясняет полностью строение и свойства бензола. Из этого следует, что учение о химическом строении веществ не может все объяснить и имеет свои границы применимости. Строение молекулы бензола и его свойства, как и его производных, объясняет учение об электронном строении атома и о пространственном строении молекул (см. с 293).

Примеры уравнений химических реакций см. в табл. 5 в приложении.

Таким образом, теория химического строения А.М. Бутлерова позволила глубже понять внутреннее строение вещества, установить зависимость свойств веществ от строения, создала предпосылки для объяснения и прогнозирования новых органических веществ и пути их синтеза. Позднее она была дополнена учением об электронном строении атомов и учением о пространственном строении молекул.

Электронное строение. Электронное строение соединений помогает раскрыть природу химических связей, установить сущность взаимного влияния атомов в молекулах, определить реакционную способность соединений, выяснить направление и механизм протекания реакций. Для характеристики соединения необходимо еще знать его пространственное строение. Все представления о строении, о различных типах связи основываются на знании химического строения как порядка соединения атомов в молекулах. В настоящее время выяснена природа химической связи, поэтому имеется возможность дать ей численную характеристику. В нее входят длина связей, валентные углы, энергия связи, полярность и поляризуемость.

Химические свойства предельных углеводов определяются уже их названиями — предельные, насыщенные, парафины. В чем причина их низкой химической активности?

Молекулы предельных углеводов содержат только σ -связи между атомами С—С и С—Н.

Химические свойства предельных углеводов определяются свойствами σ -связей в их молекулах.

Связи С—С и С—Н в молекулах — это σ -связи, почти неполярные, очень прочные, имеют низкую поляризуемость (смещение электронов относительно ядер под действием внешнего электрического поля). По сравнению с другими углеводородами они отличаются невысокой реакционной способностью. Они неспособны к реакциям присоединения, а в реакции замещения вступают с трудом, так как водородные атомы связаны с атомами углерода σ -связью и малоподвижны, прочно удерживаются углеродом и тяжело замещаются на другие атомы или группы атомов. Реакции замещения протекают по радикальному механизму.

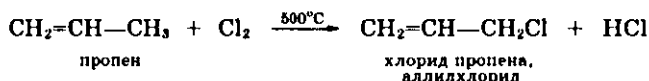
Для предельных углеводов характерны реакции замещения водородных атомов, дегидрирования, окисления и изомеризации. В связи с тем, что σ -связи очень прочные, реакции происходят при нагревании, или освещении, или с применением катализаторов. См. № 11-412. Примеры уравнений реакций см. в табл. 5 в приложении.

Химические свойства этиленовых углеводов обусловлены наличием в их молекулах одной двойной связи между двумя атомами углерода. Она состоит из одной σ - и одной π -связи. π -Связь легко поляризуется. Она пространственно более доступна, чем σ -связь, для атаки реагентов. Ее электроны более подвижны и легко вступают в химические реакции.

Для двойной связи из-за наличия в ней π -связи характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации и изомеризации. Реакции присоединения протекают в основном по ионному механизму. При разрыве одной π -связи происходят реакции присоединения, что приводит к образованию двух новых σ -связей в продуктах реакции. При этом молекула из плоского тригонального строения приобретает тетраэдрическую или близкую к ней форму, характерную для предельных углеводов. См. № 11-412. Примеры уравнений реакций см. в табл. 5 в приложении.

Естественно, возникает вопрос, как ведет себя в составе молекулы этиленовых углеводов та ее часть, которая состоит только из σ -связей. Оказывается, что в зависимости от условий, в которых протекает реакция, наряду с продуктами присоединения галогенов к этиленовым углеводородам могут

образоваться и продукты замещения. Установлено, что они получаются в тем больших количествах, чем выше температура. Вероятно, реакция замещения протекает с большей скоростью, чем реакция присоединения. Опыт показывает, что можно подобрать оптимальную температуру, ниже которой происходит реакция присоединения, а выше ее — главным образом замещение:



Тройная связь между двумя атомами углерода в ацетиленовых углеводородах предопределяет их химические свойства. Она состоит из одной σ - и двух π -связей. Атомы углерода, соединенные тройной связью, отличаются своей электроотрицательностью от электроотрицательности атомов водорода, поэтому связь $\text{C}-\text{H}$ является полярной. Ацетиленовым углеводородам, как и этиленовым, свойственны реакции присоединения, окисления, полимеризации, изомеризации и замещения. В процессе реакции присоединения тройная связь сначала превращается в двойную, а затем двойная — в простую. Значит, присоединение может происходить в две стадии. При этом происходит постепенное изменение пространственного строения молекулы сначала из линейной формы в плоскую треугольную и, наконец, в тетраэдрическую. Наиболее точно это соблюдается на примере присоединения водорода.

Несмотря на большую ненасыщенность ацетиленовых углеводородов реакции присоединения и окисления протекают менее активно, чем у этиленовых углеводородов, так как требуется дополнительная энергия для разрушения π -связей. Реакции замещения свойственны лишь 1-алкинам. Более подробно см. № 11-412. Примеры уравнений реакций см. в табл. 5 в приложении.

Как указано выше (с. 291), классическая теория строения органических соединений не может объяснить взаимосвязь между химическим строением и свойствами бензола. Рассмотрим молекулу бензола с точки зрения электронного и пространственного строения органических соединений.

Специфическое электронное строение молекулы бензола влияет на химические свойства ароматических углеводородов. В молекуле бензола все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый из них, затрачивая по три sp^2 -гибридных орбитали, образует три простых σ -связи с

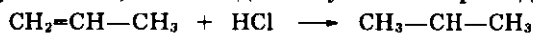
валентным углом между ними 120° . Все σ -связи расположены в одной плоскости правильного шестиугольника. Длина всех σ -связей одинакова и равна 0,140 нм. Шесть негибризованных p -электронов, по одному от каждого атома углерода, образуют путем бокового перекрывания друг с другом единое общее π -электронное облако. Оно принадлежит в одинаковой мере каждому атому углерода, поэтому все связи одинаковы. Таким образом, молекула бензола представляет собой устойчивое шестичленное кольцо из одинаковых групп C—H, лежащих в одной плоскости, которые связаны ароматической π -системой связи.

Такое строение молекулы бензола обуславливает его химические свойства. Для него и для других ароматических соединений наиболее характерны реакции замещения, которые протекают значительно легче, чем у предельных углеводородов. Но бензол и другие ароматические соединения вступают и в реакции присоединения, происходящие труднее, чем у этиленовых углеводородов, так как необходима дополнительная энергия для разрушения ароматической π -системы. Бензол устойчив к действию окислителей. Химические свойства гомологов бензола зависят от взаимного влияния радикалов-заместителей на бензольное ядро, и наоборот. См. № 11-412. Примеры уравнений реакций см. в табл. 5 в приложении.

11-414. См. № 11-412 и в табл. 5 в приложении.

11-415. См. ответ № 11-412 и в табл. 5 в приложении.

11-416. Из предложенных веществ только пропилен и метилацетилен, содержащие, соответственно, двойную и тройную связь, взаимодействуют с хлороводородом:



пропилен,
пропен

2-хлорпропан



метилацетилен,
пропин

2-хлорпропен

Пропан как предельный, а метилбензол как ароматический углеводород с хлороводородом не взаимодействуют.

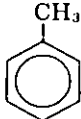
11-417. Прежде чем описывать свойства предложенных веществ, необходимо определить по структурной формуле, к какому классу веществ каждое из них принадлежит.

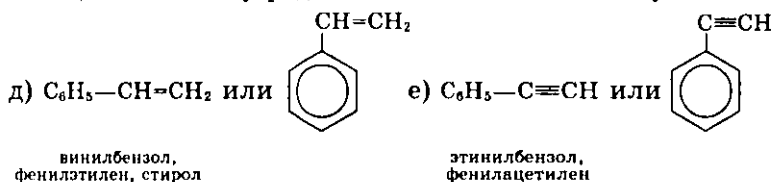
а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (пропан). В его молекуле имеются только одинарные, σ -связи, он является предельным углеводородом. Поэтому для него характерны реакции замещения, расщепления и окисления.

б) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ (пропен) является этиленовым углеводородом, потому что в его молекуле имеется одна двойная связь. Она определяет химические свойства пропена, для которого свойственны реакции присоединения, полимеризации и окисления.

в) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ (пропин, метилацетилен) относится к ацетиленовым углеводородам, так как в его молекуле имеется тройная связь. Она и обуславливает его свойства. Он будет вступать в реакции присоединения, полимеризации, окисления и замещения.

Остальные три соединения (*г*, *д* и *е*) принадлежат к ароматическим углеводородам, так как в их молекулах имеется радикал фенил C_6H_5 . Химические свойства этих гомологов бензола будут зависеть от взаимного влияния бензольного ядра на радикалы и наоборот. Если в бензольном ядре уже содержится какой-либо замещающий атом или группа атомов (радикал), то второй атом или группа атомов вступают в определенное положение в зависимости от характера первого заместителя.

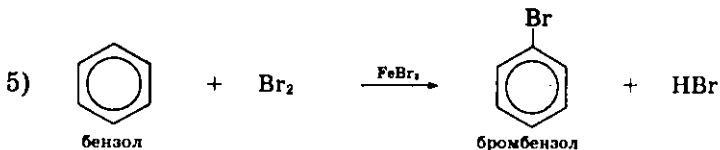
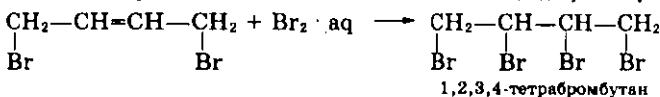
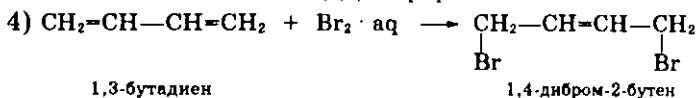
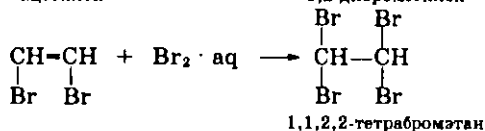
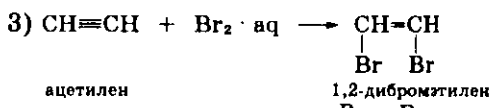
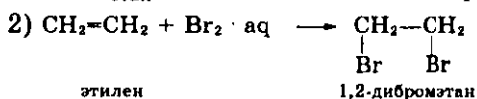
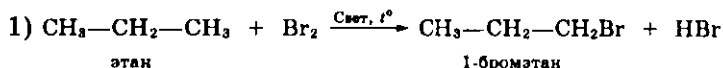
г) В соединении $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$, или  (метилбензол, толуол), имеется заместитель —  радикал —CH_3 . Он будет направлять последующие вводимые атомы или группы атомов в *орто*- и *пара*-положения (2, 4, 6). Метилбензол (толуол) будет вступать преимущественно в реакции замещения по месту бензольного ядра в *орто*- и *пара*-положениях. Но реакции замещения и окисления могут протекать и в боковой цепи по месту радикала в зависимости от условий.



В этих соединениях заместители —CH=CH_2 и $\text{—C}\equiv\text{CH}$ содержат двойную и тройную связи, поэтому они направляют последующие заместители в *мета*-положение (3, 5). Оба эти соединения будут вступать в реакции замещения, и атомы или группы атомов будут сосредоточиваться в этом положении. Но, учитывая наличие в радикалах очень реакционных кратных связей, можно утверждать, что оба эти вещества будут легко вступать в

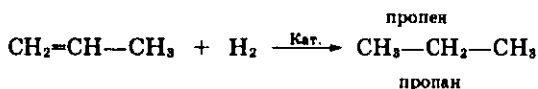
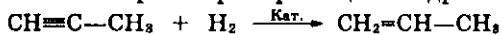
реакции присоединения, полимеризации и окисления по месту заместителей, т. е. они будут вести себя как типичные этиленовые и ацетиленовые углеводороды соответственно.

11-418.

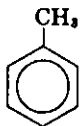


11-419. а) C_2H_6 , или CH_3-CH_3 (этан), — предельный углеводород, в молекуле которого имеются лишь σ -связи, и поэтому ему не свойственна реакция гидрогенизации.

б) C_3H_4 , или $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (пропин), — ацетиленовый углеводород, в молекуле которого имеется тройная связь, поэтому для него характерна реакция гидрогенизации:

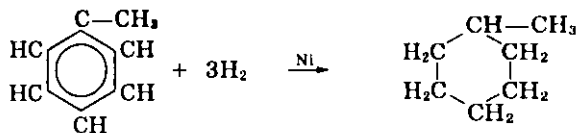


в) C_7H_8 , или
кий углеводород,
зольное ядро.



(метилбензол, толуол), — ароматический углеводород, так как в его молекуле имеется бензольное кольцо. Наличие ароматической связи и ра-

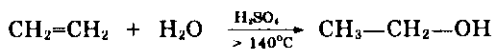
дикала $-\text{CH}_3$ в метилбензоле предполагает, что он вступает в реакцию присоединения с водородом (гидрогенизация):



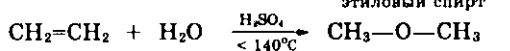
метилциклогексан

11-420. а) C_2H_6 , или CH_3-CH_3 (этан), как предельный углеводород, имеющий в своем составе лишь σ -связи, в реакцию гидратации не вступает.

б) C_2H_4 , или $CH_2=CH_2$ (этилен), как непредельный углеводород (этиленовый), в молекуле которого имеется двойная связь, вступает в реакцию гидратации:

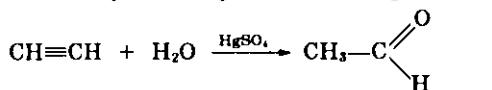


этиловый спирт



диметиловый эфир

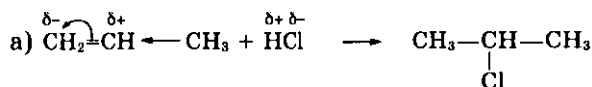
в) C_2H_2 , или $CH \equiv CH$ (ацетилен), как непредельный (ацетиленовый) углеводород, в молекуле которого имеется тройная связь, вступает в реакцию гидратации:



уксусный альдегид

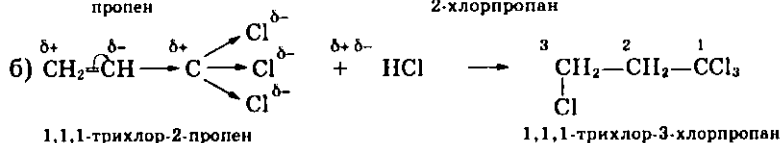
г) C_6H_6 , или  (бензол), — ароматический углеводород, поэтому он не вступает в реакции присоединения, в частности в реакцию гидратации.

11-421.



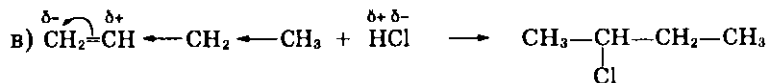
пропен

2-хлорпропан



1,1,1-трихлор-2-пропен

1,1,1-трихлор-3-хлорпропан

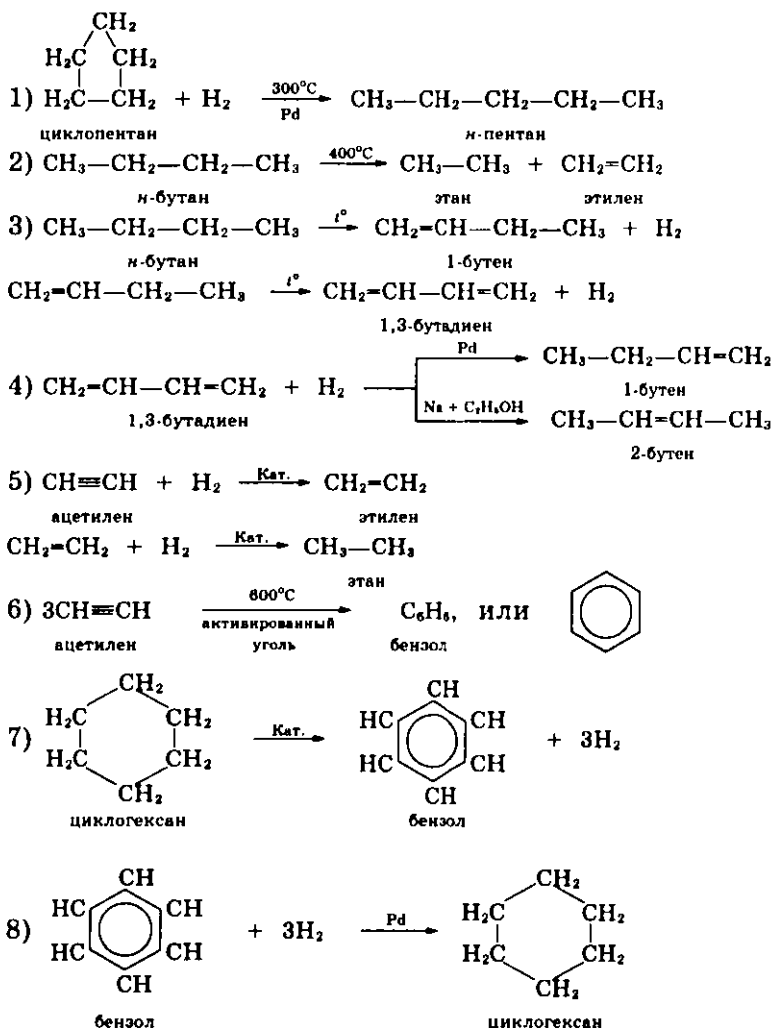


1-бутен

2-хлорбутан

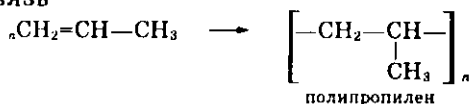
В реакциях *a* и *в* присоединение хлороводорода идет в соответствии с правилом Марковникова. В соединении *б* содержится три атома сильно электроотрицательного элемента хлора и порядок присоединения хлороводорода по правилу Марковникова не соблюдается. Таким образом, правило Марковникова не абсолютно, в ряде случаев оно неприменимо.

11-422.

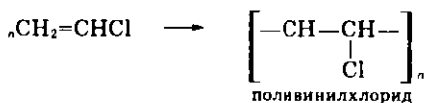


11-423. а) C_3H_8 , или $CH_3-CH_2-CH_3$ (пропан). В молекуле пропана отсутствуют кратные (двойные и тройные) связи, поэтому он не подвергается полимеризации.

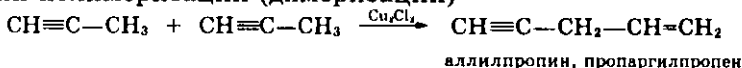
б) C_3H_6 , или $CH_2=CH-CH_3$ (пропен). Пропен подвергается полимеризации, так как в его молекуле содержится двойная связь



в) C_2H_3Cl , или $CH_2=CHCl$ (винилхлорид). Винилхлориду также свойственна реакция полимеризации, потому что в его молекуле имеется двойная связь:



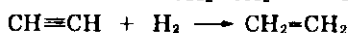
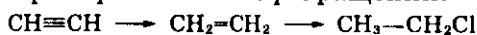
г) C_3H_4 , или $CH \equiv C-CH_3$ (пропин). Наличие в молекуле пропина тройной связи обуславливает его способность к реакции полимеризации (димеризации)



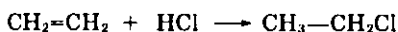
ацетилен

хлорэтан

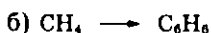
Примерная схема превращений:



этилен



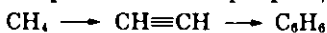
хлорэтан



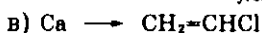
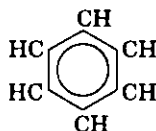
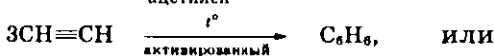
метан

бензол

Примерная схема превращений:

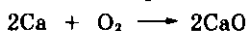
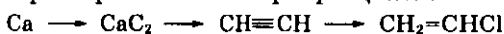


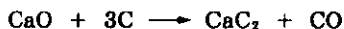
ацетилен



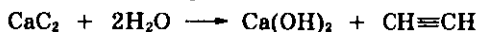
винилхлорид

Примерная схема превращений:

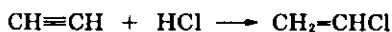




карбид кальция



ацетилен



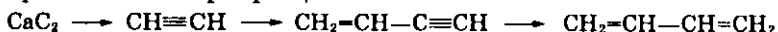
винилхлорид



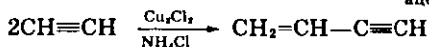
карбид кальция

дивинил

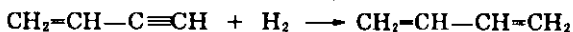
Примерная схема превращений:



ацетилен

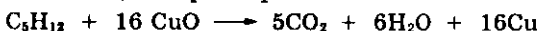


винилацетилен



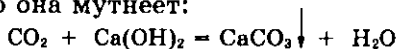
дивинил

11-425. 1) Установить содержание углерода и водорода в составе предельных углеводородов можно по продуктам их окисления, например:



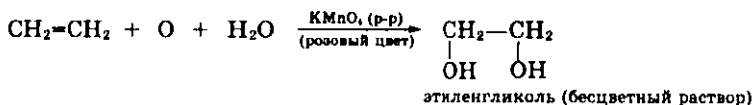
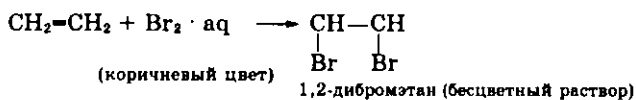
Вода, в состав которой входит выделившийся водород, конденсируется на стенках пробирки. Оксид меди CuO черного цвета превращается в медь Cu красного цвета.

Доказательством наличия углерода является образование CO_2 . Если этот газ пропускать через известковую воду Ca(OH)_2 , то она мутнеет:



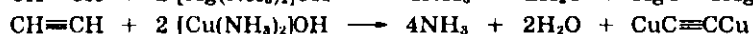
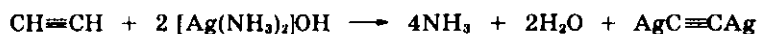
2) Наличие хлора в органическом веществе можно установить при нагревании галогеносодержащего вещества на прокаленной медной пластинке или проволоке. Образуется летучая соль меди, которая окрашивает пламя в зеленый цвет.

3) Качественной реакцией на двойную связь является взаимодействие этиленовых углеводородов с бромной водой или раствором перманганата калия, в результате чего происходит их обесцвечивание:



4) Та же реакция с бромной водой или разбавленным раствором перманганата калия служит для обнаружения тройной связи в ацетиленовых углеводородах. Однако, в отличие от этиленовых углеводородов, с ацетиленовыми углеводородами обесцвечивание растворов происходит медленнее с образованием промежуточных продуктов.

Качественной реакцией только на тройную связь ацетилена и его гомологов 1-алкинов является образование ацетиленида серебра (желтого цвета) и ацетиленида меди (I) (красного цвета), если пропустить их через аммиачные растворы нитрата серебра или хлорида меди (I).



11-426. Содержание углерода в метане, этилене и ацетилене 75%, 85,7% и 92,3% соответственно. В зависимости от содержания углерода в молекулах изменяется и цвет его пламени. Наиболее бедный углеродом метан горит почти бесцветным несветящимся пламенем, более богатый углеродом этилен горит слабо коптящим пламенем, ацетилен, наиболее богатый углеродом, горит ярко светящимся и сильно коптящим пламенем.

Различие в окраске пламени объясняется тем, что только в метане для полного сгорания углерода достаточно кислорода воздуха (21%) и поэтому пламя его почти бесцветное. В этилене и ацетилене для сжигания углерода, содержащегося в их молекулах, кислорода воздуха уже недостаточно. При их сжигании часть углерода сгорает полностью, часть только накаляется (именно она обуславливает свечение) и какая-то часть не сгорает и выделяется в виде копоти. В этилене большее содержание углерода, чем в метане, он и горит слабо коптящим пламенем, а в ацетилене наибольшее содержание углерода, поэтому он и горит сильно светящимся и сильно коптящим пламенем. Если вдуть в пламя горящего этилена и ацетилена кислород или воздух, то оно становится бесцветным, как и у метана.

12. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

12-427. Соединению состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ соответствуют две структурные формулы: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ и $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$.

1) Если в пробирке с этиловым спиртом (безводным) и диметиловым эфиром поместить мелкие кусочки натрия, то в

первой из них будет выделяться водород, который можно собрать и поджечь. При поджигании будет слышен хлопок. Во второй пробирке никаких признаков реакции не наблюдается. Значит, этиловому спирту соответствует первая формула, в которой водород соединен с атомом углерода через кислород. Он менее прочно связан и вытесняется натрием. Во второй формуле атомы водорода все равноценны, и поэтому эфир не вступает во взаимодействие с натрием.

2) Истинную, или молекулярную, формулу этилового спирта C_2H_5OH можно доказать экспериментальным путем.

Количественный опыт получения водорода из этилового спирта показывает, что из 1 моль (46 г) спирта натрий вытесняет 11,2 л водорода. Опыт подтверждает, что из каждой молекулы спирта натрием вытесняется лишь один атом водорода. Следовательно, этиловому спирту принадлежит формула CH_3CH_2OH , в которой атом водорода связан с кислородом не прочно и поэтому он вытесняется натрием.

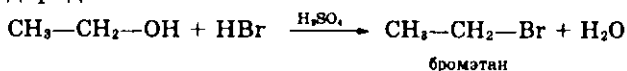
12-428. C_2H_5OH , или CH_3-CH_2-OH .

1) Этиловый спирт можно рассматривать как молекулу этана CH_3-CH_3 , в которой один атом водорода замещен на гидроксильную группу $-OH$. Значит, этиловый спирт является производным предельных углеводородов. С другой стороны, этиловый спирт можно рассматривать как молекулу воды $H-OH$, в которой один атом водорода замещен на радикал этила C_2H_5- .

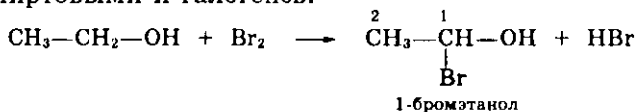
2) Атом кислорода имеет более высокую электроотрицательность по сравнению с атомом водорода (3,5 и 2,1 соответственно). Электронная плотность смещена от атома водорода к атому кислорода как более электроотрицательному элементу и

связь $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ становится полярной. Атом водорода слабо связан с молекулой и может сравнительно легко замещаться атомом натрия. Таким образом, атом водорода в гидроксильной группе $-OH$ проявляет определенную активность.

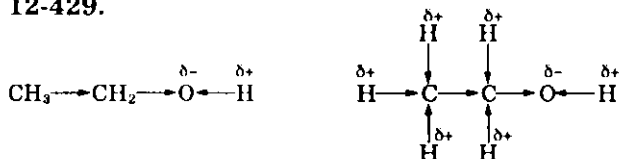
3) В молекуле этилового спирта наблюдается взаимное влияние радикала C_2H_5- на гидроксильную группу $-OH$ и наоборот. Экспериментально доказать влияние углеводородного радикала C_2H_5- на гидроксильную группу $-OH$ можно с помощью реакции взаимодействия этилового спирта с галогеноводородом:



Влияние гидроксильной группы —ОН на радикал $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ проявляется при взаимодействии этилового спирта с галогенами. Атомы водорода замещаются на атомы галогенов, и образуются вещества со смешанными функциями — спиртовыми и галогенов:



12-429.



В молекуле этилового спирта атомы соединены между собой ковалентными σ -связями. Неравноценность атомов водорода в молекуле объясняется взаимным влиянием атомов. Из схемы распределения электронной плотности видно, что связь

$\overset{\delta^-}{\text{O}}\text{—}\overset{\delta^+}{\text{H}}$ полярна. Атом кислорода обладает большей электроотрицательностью, чем водород, он оттягивает к себе электронную плотность от атома водорода и приобретает частичный отрицательный заряд, а атом водорода — частичный положительный заряд. Атом водорода в группе —ОН оказывается слабее связанным с молекулой и поэтому может относительно легко замещаться натрием. В свою очередь, метильный радикал — CH_3 смещает от себя электронную плотность в сторону атома кислорода, что приводит к увеличению частичного положительного заряда на атоме углерода и повышению частичного отрицательного заряда на атоме кислорода. Атомы водорода в этильном радикале $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$ вследствие появления на них незначительного положительного заряда будут замещаться атомами галогенов и другими реагентами. В первую очередь будут замещаться атомы водорода в метиленовом радикале — $\text{CH}_2\text{—}$, так как они более подвижны. Следовательно, атомы водорода в молекуле этилового спирта отличаются относительной величиной заряда, а соответственно и активностью.

12-430. Химическую активность предложенных веществ можно определить по степени их диссоциации.

а) У воды степень диссоциации выше, чем у спиртов, поэтому она наиболее химически активная из этих трех соединений. Для

нее характерны амфотерные свойства, т. е. она взаимодействует и со щелочными металлами, и с сильными кислотами.

Спирты почти не диссоциируют на ионы, поэтому они не изменяют окраску индикаторов и практически не проводят электрический ток. Степень диссоциации спиртов, хотя связь

кислород—водород и поляризована ($\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$), ниже степени диссоциации воды, поэтому кислотные свойства у спиртов выражены слабее, чем у воды. Влияние радикалов CH_3- и C_2H_5- , отталкивающих от себя электроны, снижает легкость отщепления катиона водорода H^+ по сравнению с водой. Метильный радикал CH_3- слабее влияет на гидроксильную группу OH , чем радикал C_2H_5- . В этиловом спирте под действием радикала C_2H_5- частичный отрицательный заряд на атоме кислорода больше, чем в метиловом спирте, а следовательно, к нему сильнее притягивается атом водорода, несущий частичный положительный заряд. Атом водорода в этиловом спирте менее подвижен (активен) по сравнению с метиловым, поэтому метиловый спирт химически более активен, чем этиловый спирт. Значит, химическая активность их убывает в следующем порядке: вода > метиловый спирт > этиловый спирт.

б) Кислотные свойства спиртов уменьшаются от первичных к третичным. Но если в радикал спирта ввести атом, имеющий высокую электроотрицательность, то кислотные свойства спирта усиливаются. Оба спирта — 2-метил-2-пропанол и 1,1,1-трифтор-2-метил-2-пропанол — являются третичными спиртами. Но у второго спирта в составе молекулы имеется три сильно электроотрицательных атома фтора, которые оттягивают электронную плотность на себя и тем самым ослабляют связь атома водорода в гидроксиле, поэтому он может легко отщепляться. Кислотные свойства у него выражены значительно сильнее, чем у первого. Он может разлагать соли угольной кислоты. Таким образом, второй спирт более химически активен, чем первый.

12-431. По усилению способности радикалов отталкивать электроны связей они могут быть расположены в ряд:



Водород является условным нулем шкалы, т. е. заместителем, с которым сравнивается влияние всех других.

12-432. Молекула воды имеет симметричную нелинейную структуру. Атом кислорода в ней находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Валентный угол HOH составляет 105° . Две

sp^3 -гибридных орбитали атома кислорода участвуют в образовании двух связей $O-H$. Связывающие электронные пары в этой связи смещены к атому кислорода, так как он более электроотрицателен, чем атом водорода. В результате атом кислорода имеет частичный отрицательный, а атомы водорода — частичный положительный заряд и молекула воды в целом является полярной. На двух других sp^3 -гибридных орбиталях расположены две неподеленные электронные пары электронов. Это оказывает влияние на геометрию молекулы. Эти две неподеленные пары значительно сильнее отталкивают связывающие электронные пары, чем друг друга. В результате два атома водорода и один атом кислорода образуют равнобедренный треугольник, в котором валентный угол не 90° , а 105° , что ближе к углам тетраэдра.

При замене в молекуле воды одного атома водорода на радикал этила CH_3-CH_2- в результате взаимного отталкивания друг от друга радикала и оставшегося атома водорода валентный угол $C-O-H$ будет немного больше, чем в молекуле воды $H-O-H$ и составит не 105° , а 110° .

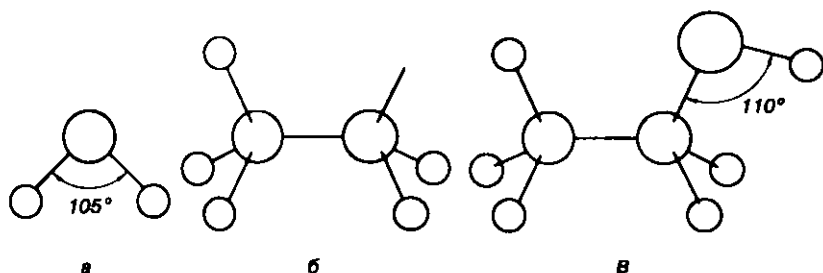


Рис. 59. Шаростержневые модели молекулы воды (а), радикала CH_3-CH_2- (б) и молекулы этилового спирта (в)

12-433.

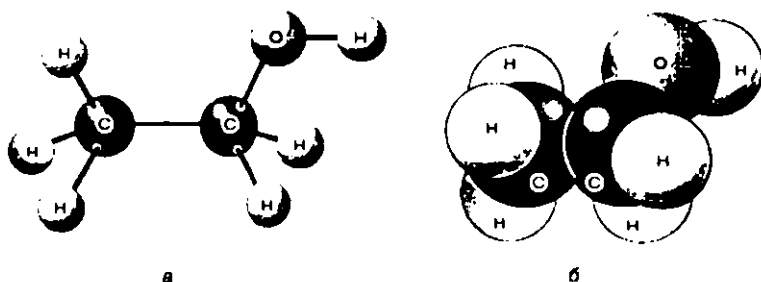
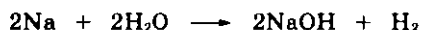


Рис. 60. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы этилового спирта

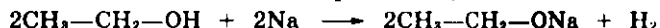
а) На пространственное строение молекулы этилового спирта влияет тетраэдрическая направленность связей углеродного атома и электронное строение атома кислорода. На внешнем энергетическом уровне атома кислорода имеется два спаренных s -электрона, два спаренных p -электрона и два неспаренных p -электрона. Именно неспаренные p -электроны и участвуют в образовании ковалентных связей с атомом углерода ($—C—O—$) и с атомом водорода ($—O—H$). Образуется валентный угол $C—O—H$ больше 90° — он равен 110° .

б) В молекулах спирта и воды имеется одна и та же гидроксильная группа $\overset{\delta-}{O} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$, в которой на атоме кислорода имеется частичный отрицательный, а на атоме водорода — частичный положительный заряд. Сходство в строении гидроксильной группы сказывается на проявлении этими веществами свойств очень слабых кислот и оснований, т. е. амфотерных свойств.

Вода энергично взаимодействует со щелочными металлами, тем самым проявляя кислотные свойства:



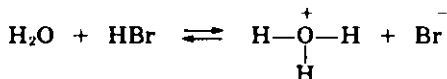
Реакция этилового спирта со щелочными металлами



этилат натрия

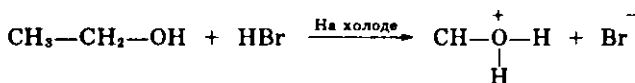
протекает медленнее, чем с водой. Радикал этил C_2H_5 — отталкивает электронную плотность от себя в сторону атома кислорода, и на нем происходит увеличение частичного отрицательного заряда. Вследствие этого атом кислорода прочнее удерживает атом водорода, тем самым снижая возможность отщепления его в виде катиона. Следовательно, кислотные свойства у этилового спирта проявляются немного слабее, чем у воды.

Вода при взаимодействии с сильными кислотами проявляет основные свойства, образуя соли гидроксония:



бромид гидроксония

Этиловый спирт, как и вода, проявляет основные свойства, образуя соли оксония:

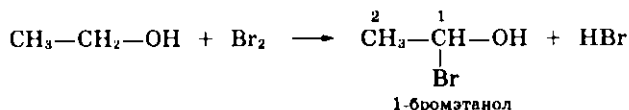


бромид этилоксония

Таким образом, этиловый спирт и вода проявляют амфотерные свойства, связанные с наличием в них поляризованных гидроксильных групп OH .

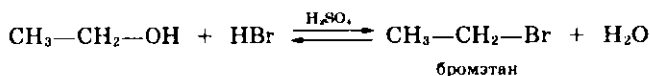
12-434. Ответ см. № 12-433.

12-435. Атомы водорода в радикале C_2H_5 — этилового спирта под влиянием гидроксильной группы $-\text{OH}$, как и атомы водорода в углеводородах, способны замещаться на атомы галогенов. Образуются вещества, проявляющие двойственные свойства — свойства спиртов и свойства галогенопроизводных:

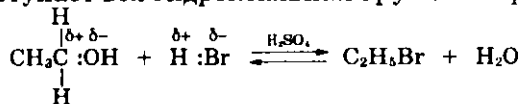


Сущность влияния гидроксильной группы на радикал этил C_2H_5 — см. № 12-429.

12-436. Спирты не диссоциируют на гидроксид-ионы OH^- , поэтому они не имеют щелочной реакции. И все же в некоторых реакциях гидроксильная группа OH обладает активностью, целиком замещаясь или отщепляясь. При взаимодействии с сильными галогеноводородными кислотами образуется галогенопроизводное соединение и вода:



В результате разрыва полярной связи $\overset{\delta+}{\text{C}} \longrightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ в реакцию вступает вся гидроксильная группа спирта:



Реакция взаимодействия галогеноводородных кислот со спиртами — обратимая реакция, и проводят ее в присутствии водоотнимающих веществ (серной кислоты, хлорида кальция и др.). Роль кислоты — передача протона атому кислорода спирта, вследствие чего легче отщепляется вся гидроксильная группа.

В реакцию замещения с разрывом связи $\text{C}-\text{O}$ легче всего вступают третичные спирты, затем вторичные и только потом первичные спирты. Это связано с влиянием числа предельных радикалов на атом углерода, связанный с группой OH . В результате смещения ими электронной плотности в сторону

атома кислорода на атоме углерода связи $\overset{\delta+}{\text{C}} \longrightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ появляется

частичный положительный, а на атоме кислорода — частичный отрицательный заряд (чем больше радикалов, тем он выше). В результате водород гидроксильной группы сильно притягивается к кислороду, поэтому может отщепляться вся группа OH . Чем больше частичный положительный заряд, тем выше у спирта выражена способность к реакциям замещения.

12-437. Строением молекул спиртов объясняются их физические свойства, такие как температура кипения и растворимость в воде.

Одноатомные спирты от C_1 до C_{11} — жидкости, а от C_{12} и выше — твердые вещества. По мере увеличения углеводородного радикала и, соответственно, молекулярной массы температура кипения спиртов закономерно возрастает.

Высокая температура кипения спиртов объясняется способностью их молекул к *ассоциации* — объединению в ассоциаты — группы молекул — вследствие возникновения между ними дополнительной связи, которая называется *водородной* (рис. 61). Для того чтобы превратить спирт в пар, состоящий из обособленных молекул, нужно затратить энергию для разрыва водородных связей. Это одна из причин, почему температура кипения спиртов выше, чем у других веществ с близкой молекулярной массой.

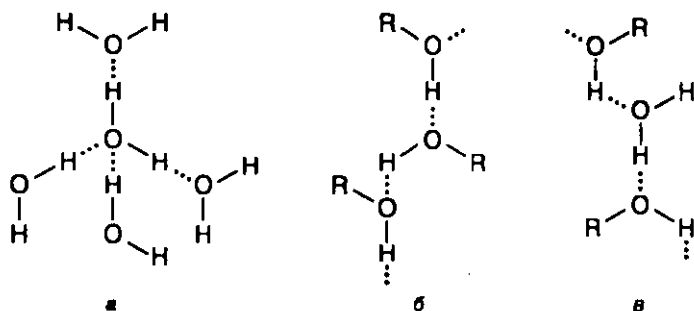


Рис. 61. Образование водородных связей между молекулами воды (а), спирта (б), воды и спирта (в)

Температура кипения спиртов зависит от их строения: спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты изостроения. Это объясняется тем, что у спиртов нормального строения водород гидроксильной группы более подвижен и их молекулы легко образуют ассоциаты. У спиртов изостроения гидроксильная группа окружена не-

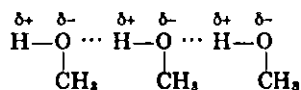
сколькими радикалами, поэтому у них появляются пространственные затруднения, препятствующие ассоциации.

Спирты от метилового CH_3OH до пропилового $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ включительно смешиваются с водой в любых соотношениях. Далее с увеличением углеводородного радикала растворимость их быстро падает. Высшие спирты в воде практически нерастворимы.

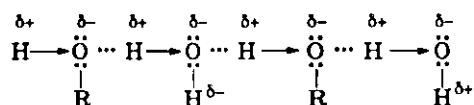
Метилловый и этиловый спирты, имеющие небольшой углеводородный радикал, наиболее близки по своему строению к воде, поэтому они легко смешиваются с ней. С увеличением длины углеводородного радикала спирты по своим свойствам становятся ближе к углеводородам (увеличивается неполярная часть молекулы), поэтому, подобно углеводородам, плохо растворяются в воде.

Водородная связь может возникнуть не только между однородными молекулами, она образуется также между молекулами спирта и воды. При этом выделяется энергия и уменьшается общий объем. Этим объясняется большая растворимость спирта.

12-438. Водородная связь — это особый вид межмолекулярной связи. В случае спиртов (и воды) она возникает между атомами водорода и кислорода гидроксильных групп разных молекул с обязательным участием неподеленных пар электронов кислорода. Положительный заряд атома водорода одной молекулы спирта притягивается к отрицательно заряженному атому кислорода другой молекулы спирта. Между молекулами устанавливается связь через атом водорода — водородная связь. В формулах ее обычно обозначают тремя точками. Например:



При растворении спиртов в воде возникает водородная связь между молекулами спирта и воды. Например:



При кипении спиртов водородные связи разрываются.

Водородная связь, в отличие от ковалентной, образуется обязательно с участием неподеленной пары электронов элект-

роотрицательного элемента (F, O, N), и ее прочность меньше ковалентной примерно в 10 раз. Атом водорода, образующий водородную связь, находится ближе к тому атому, с которым связан ковалентной связью.

12-439. Даны два вещества: этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$. Водородная связь свойственна этиловому спирту, так как в его молекуле имеется поляр-

ная гидроксильная группа —OH , в которой водород связан с электроотрицательным элементом — кислородом.

Молекула диметилового эфира неполярна, и в ней отсутствует гидроксильная группа OH, поэтому он не будет образовывать водородные связи.

12-440. Причина высокой температуры кипения метанола и воды — наличие водородных связей между молекулами. Значит, по температуре их кипения можно предположить, у какого вещества она прочнее. Температура кипения воды 100°C , метанола 65°C . Исходя из этих данных, можно утверждать, что водородная связь у воды прочнее, чем у метанола. Для расщепления молекул воды требуется больше энергии, т. е. более высокая температура, для доведения ее до кипения.

12-441. С ростом длины углеводородного радикала спиртов уменьшается их растворимость, потому что увеличивается неполярная часть молекулы. Понижение растворимости связано с тем, что одной гидроксильной группе трудно удержать такую большую молекулу в растворе за счет образования водородной связи (атомы водорода радикала не образуют водородную связь).

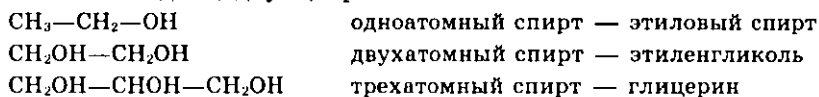
12-442. Этиловый спирт и диметиловый эфир имеют одинаковый состав $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и, соответственно, одинаковую молекулярную массу. Однако этиловый спирт представляет собой жидкость с температурой кипения 78°C , а диметиловый эфир — газ с температурой кипения -24°C . Такая разница в физических свойствах обусловлена наличием у спирта водородной связи, приводящей к образованию ассоциатов. Газообразный диметиловый эфир состоит из отдельных молекул, а чтобы превратить спирт в пар, состоящий из отдельных молекул, необходимо затратить энергию для разрыва водородных связей.

12-443. С увеличением длины углеводородного радикала температура кипения спиртов нормального строения закономерно возрастает (см. № 12-437), а растворимость уменьшается (см. № 12-441). Исходя из этих закономерностей можно

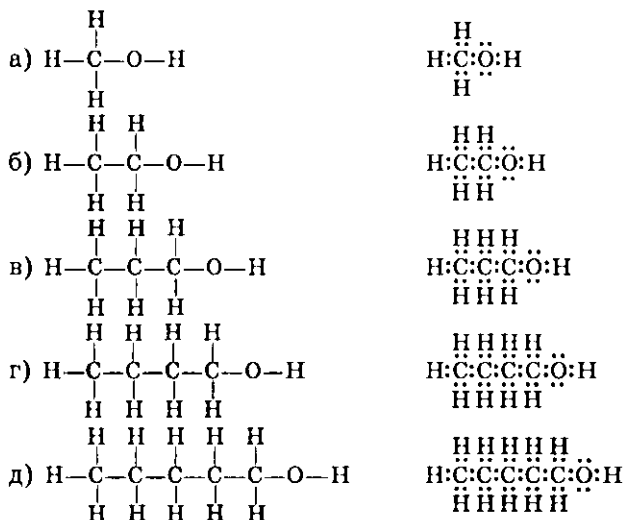
утверждать, что температура кипения у этилового спирта будет ниже (т. кип. 78°C), а растворимость в воде выше по сравнению с гексиловым спиртом (т. кип. $155,8^{\circ}\text{C}$). Это связано с увеличением числа атомов углерода в радикале гексилового спирта на четыре атома по сравнению с этиловым спиртом.

12-444. Общая формула предельных одноатомных спиртов $\text{R}-\text{OH}$, или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

12-445. Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп $-\text{OH}$. Спирты могут содержать одну, две и более гидроксильных групп и в зависимости от их числа в молекуле они бывают одно-, двух-, трех- и многоатомные:

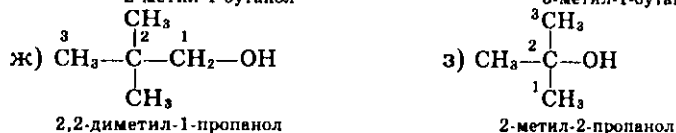
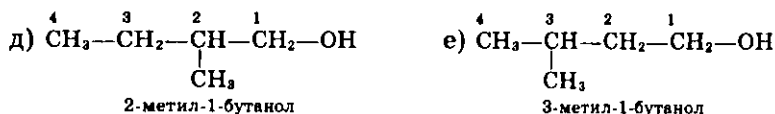
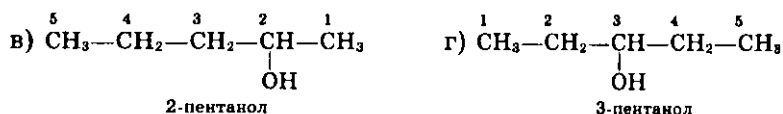
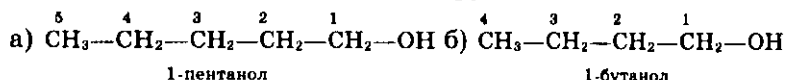


12-446. Сначала следует составить структурные формулы спиртов. Это позволит быстрее и без ошибок составить их электронные формулы. Следует иметь в виду, что каждая черточка-связь в структурной формуле соответствует электронной паре в электронной формуле спирта:

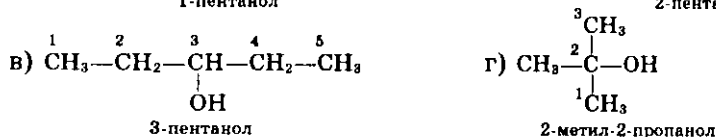
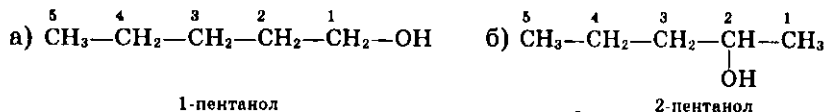


12-447. Гомологами являются два спирта (а и б). Это амиловый (1-пентанол) и бутиловый (1-бутанол) спирты соответственно. Изомерами 1-пентанола (а) являются спирты в, г, д, е, ж, среди которых спирты а, д, е и ж — изомеры углеродного скелета, а спирты а, в и г — изомеры положения гидроксильной группы. 1-Бутанолу (б) изомерны спирты з, и, к, причем

спирты б, з и и — изомеры углеродного скелета, а б и к — изомеры положения гидроксильной группы.

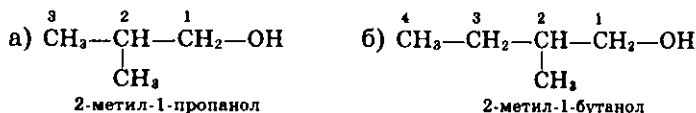


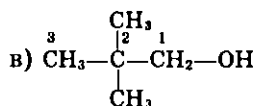
12-448.



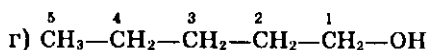
Исправлены названия спиртов а, б, г и е, так как в них нарушены правила номенклатуры спиртов. Углеродный атом, связанный с гидроксильной группой, обязательно включается в главную цепь и определяет начало нумерации атомов углерода.

12-449.

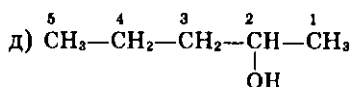




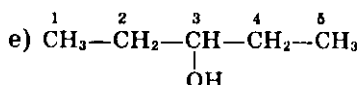
2,2-диметил-1-пропанол



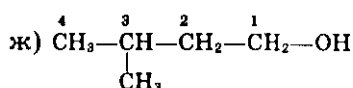
1-пентанол



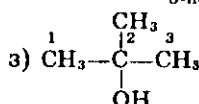
2-пентанол



3-пентанол



3-метил-1-бутанол

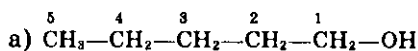


2-метил-2-пропанол

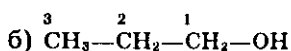
12-450. Структурные формулы изомеров амилового спирта и их название см. № 12-447 (а, в, г, д, е, ж).

12-451. Из предложенных соединений гомологами являются спирты: 1-пропанол (б), 2-бутанол (и), 1-пентанол (а) и 2-метил-3-пентанол (м).

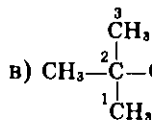
Для 1-пропанола (б) нет изомеров. Изомерами бутанола являются соединения з и и, а формула в идентична формуле з. Изомеры а, г, д, е являются изомерами амилового спирта. Формулы соединений ж и к идентичны формулам изомеров г и д, соответственно. Соединения л и м являются изомерами спирта гексанола.



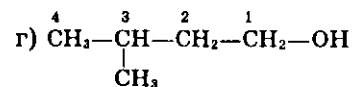
1-пентанол



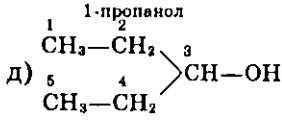
1-пропанол



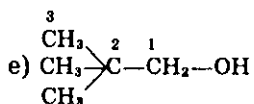
2-метил-2-пропанол



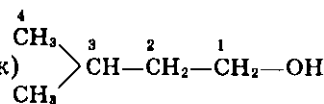
3-метил-1-бутанол



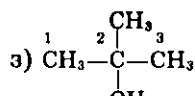
3-пентанол



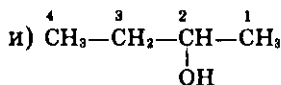
2,2-диметил-1-пропанол



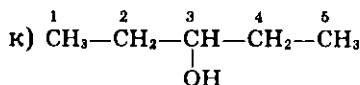
3-метил-1-бутанол



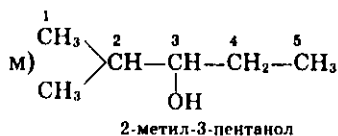
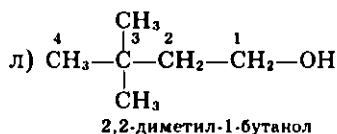
2-метил-2-пропанол



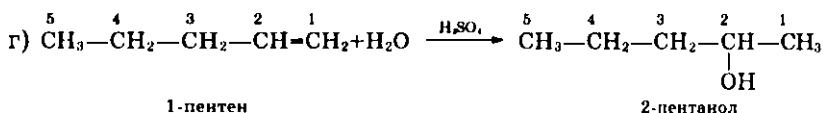
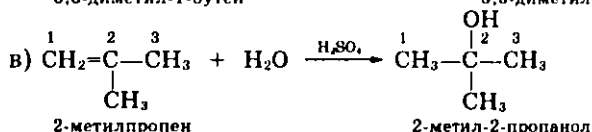
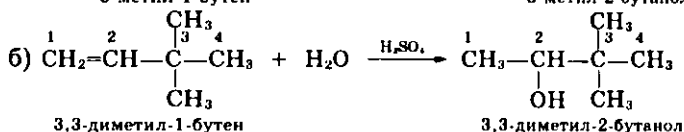
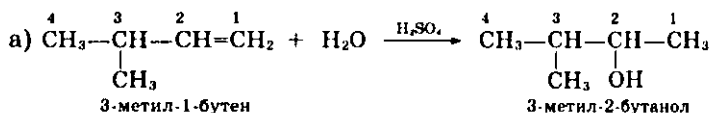
2-бутанол



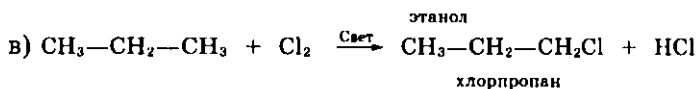
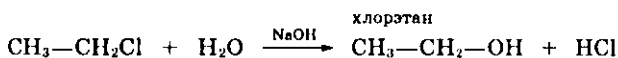
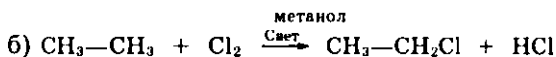
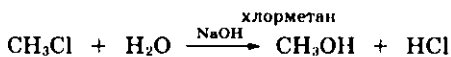
3-пентанол



12-452.

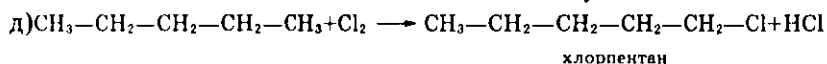
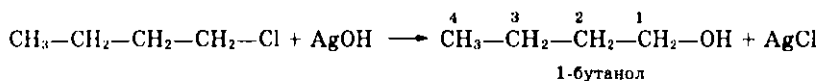


12-453.

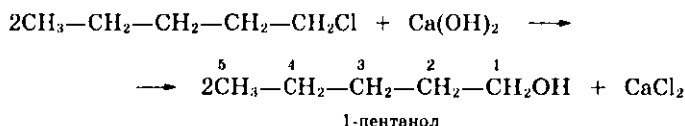


Под действием гидроксида серебра AgOH замещение галогена происходит еще легче:

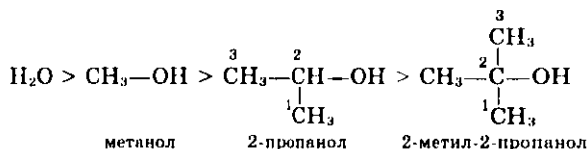




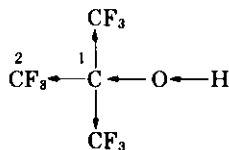
В промышленности для получения амиловых спиртов применяется гидроксид кальция Ca(OH)_2 :



12-454. Наличие метильных радикалов CH_3 — в молекуле спирта отражается на уменьшении подвижности атома водорода в гидроксильной группе O—H . Следовательно, кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке:



И совсем иная картина наблюдается, если в молекуле спирта содержится сильно электроотрицательный элемент. В нашем примере

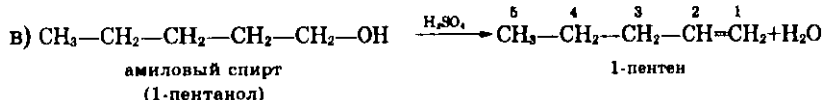
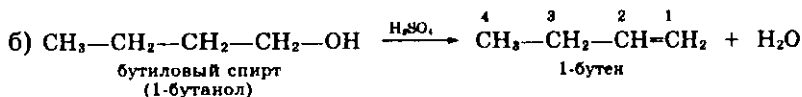
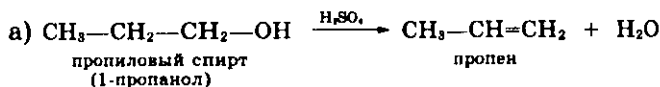


1,1-дитрифтометил-2-трифтор-1-этанол (тритрифтометилкарбинол)

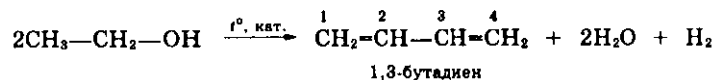
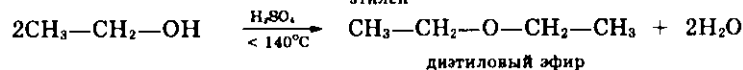
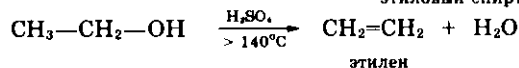
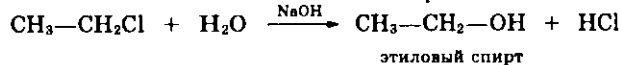
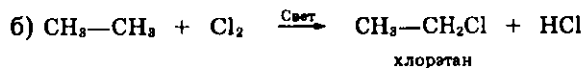
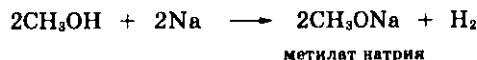
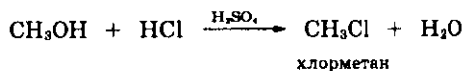
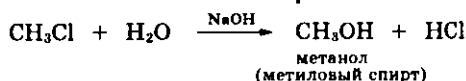
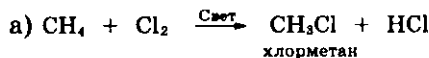
в молекуле спирта содержится элемент фтор с сильно выраженной электроотрицательностью (4 против 2,5 у углерода). Атомы фтора притягивают электроны на себя, происходит перераспределение электронной плотности по связям. В результате частичный отрицательный заряд на атоме кислорода уменьшается и атом водорода в гидроксильной группе удерживается слабее. Это делает его более подвижным, облегчает его отщепление от спирта, увеличивая его кислотные свойства.

Следовательно, наиболее сильно выражены кислотные свойства у фторпроизводного триметилкарбинола.

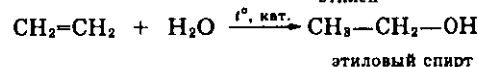
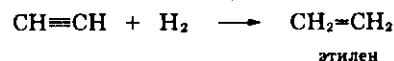
12-455.

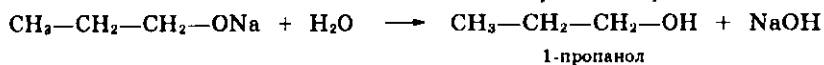
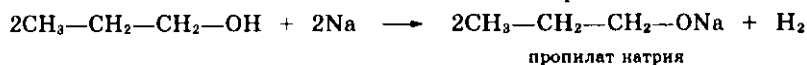
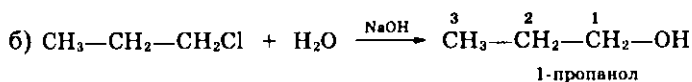
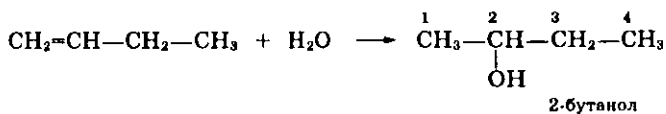
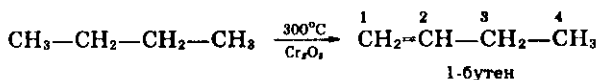
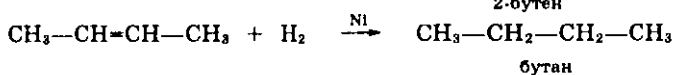
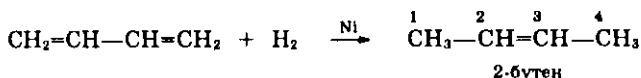
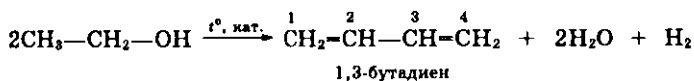


12-456.

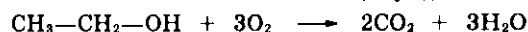
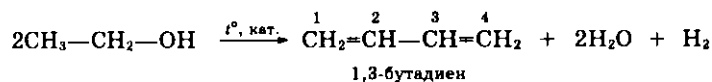
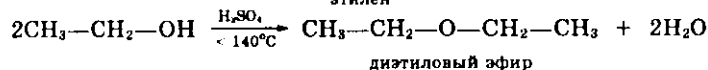
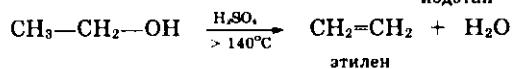
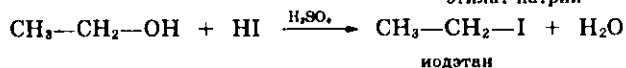


12-457.





12-458.



12-459. С увеличением длины углеводородного радикала в спирте взаимодействие спиртов с металлическим натрием ослабевает, так как подвижность атома водорода в полярной группе $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ уменьшается. Углеводородные радикалы предельных углеводов обладают способностью смещать от себя

электронную плотность связи — $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ в сторону атома кислорода, что приводит к увеличению частичного отрицательного заряда на нем. Вследствие этого атом кислорода прочнее удерживает атом водорода, и замещение последнего металлическим натрием происходит тем труднее, чем длиннее углеводородный радикал в спирте.

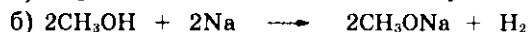
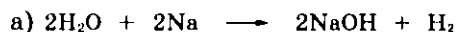
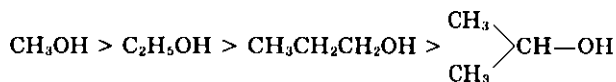
12-460. Реакция металлического натрия со спиртом протекает медленнее, чем с водой. В молекуле воды атом водорода в

полярной связи $\overset{\delta-}{\text{O}} - \overset{\delta+}{\text{H}}$ удерживается очень слабо и легко замещается металлическим натрием. Реакция проходит энергично, с выделением водорода. С появлением в спиртах углеводородных радикалов CH_3- , C_2H_5- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$

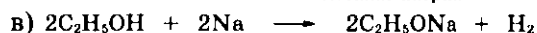
и $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ подвижность водорода в связи $-\text{OH}$ ослабевает

по мере роста радикала. Они смещают электронную плотность

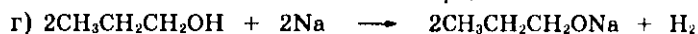
связи $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ в сторону кислорода, и на нем повышается частичный отрицательный заряд. В результате атом кислорода в связи $\text{O}-\text{H}$ прочнее удерживает атом водорода и реакция спиртов с металлическим натрием протекает медленнее и не так энергично. Скорость реакции уменьшается в порядке удлинения углеводородных радикалов:



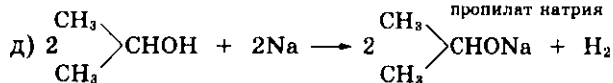
метилат натрия



этилат натрия



пропилат натрия



2-пропилат натрия

Из всех приведенных реакций быстрее протекает реакция взаимодействия металлического натрия с водой.

12-461. 1) Находим массу 1 моль этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$\nu = 1$ моль, $M = 46$ г/моль, $m = 46$ г.

2) Определяем массу раствора:

46 г спирта + 184 г воды = 230 г раствора.

3) Находим массовую долю этилового спирта в растворе:

В 230 г раствора содержится 46 г этилового спирта

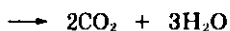
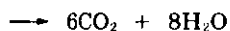
• 100 г • • x г • •

$$x = \frac{46 \cdot 100}{230} = 20 \text{ г, или } 20\%.$$

Ответ. Массовая доля этилового спирта в растворе составляет 20%.

12-462. При определении молекул одноатомных спиртов, в отличие от углеводов, следует учитывать атом кислорода в функциональной группе OH и соотношение коэффициентов продуктов горения (четное или нечетное число). В связи с тем что в молекулярной формуле одноатомных спиртов число атомов углерода и водорода отвечает общей формуле предельных углеводов C_nH_{2n+2} , используется алгоритмическое предписание для предельных углеводов, но в пункты 2, 4, 5 и 6 вносятся коррективы.

1) Поставить стрелку, отступив от края строки на несколько сантиметров, и справа от нее записать продукты горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:

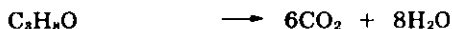


2) Составить молекулярные формулы одноатомных спиртов.

По соотношению продуктов горения устанавливают: четное или нечетное число атомов углерода будет содержать молекула спирта. Так, если соотношение между ними выражено четными числами, то такому соотношению соответствует молекула спирта с нечетным числом атомов углерода. И наоборот, если такое соотношение между продуктами горения состоит из четного и нечетного числа, то ему будет соответствовать молекула спирта с четным числом атомов углерода.

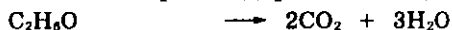
а) Если соотношение между продуктами горения выражается в четных числах, то коэффициент при CO_2 уменьшают вдвое и полученное число будет соответствовать числу атомов углерода в спирте. Это связано с тем, что четные соотношения продуктов реакции постоянно образуются при горении не одной, а двух молекул спирта с нечетным числом атомов углерода. Число атомов водорода в нем будет соответствовать ко-

эффиценту при молекуле воды. Кроме атомов углерода и водорода в состав молекулы одноатомного спирта входит еще один атом кислорода:

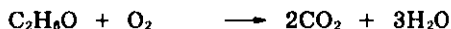
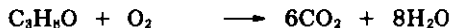


б) Если соотношение между продуктами горения состоит из четного и нечетного числа, то четный коэффициент возле CO_2 соответствует числу атомов углерода в спирте, а число атомов водорода в его молекуле будет отвечать произведению коэффициента на индекс атомов в молекуле воды.

Наряду с атомами углерода и водорода в молекуле одноатомного спирта содержится еще один атом кислорода:

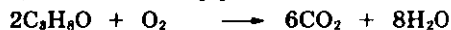


3) Написать знак «плюс» после формулы спирта, а затем и молекулу кислорода:

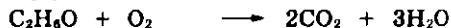


4) Уравнять число атомов углерода до и после реакции:

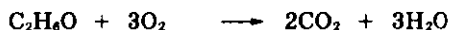
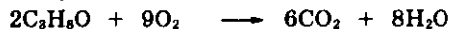
а) возле молекулы спирта с нечетным числом атомов углерода ставят коэффициент 2:



б) для молекулы спирта с четным числом атомов углерода коэффициенты не нужны:



5) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции. Для этого из общей суммы атомов кислорода в продуктах горения сначала нужно вычесть общее число атомов кислорода гидроксильной группы в молекуле спирта, а оставшуюся сумму атомов кислорода разделить на индекс 2 в молекуле кислорода и полученное число (частное) поставить возле молекулы кислорода в левой части уравнения реакции:



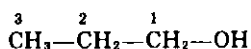
6) Составить возможные структурные формулы одноатомных спиртов. При составлении структурных формул одноатомных спиртов следует иметь в виду, что один атом кислорода и один атом водорода входят в состав гидроксильной группы OH , а остальные атомы — в углеводородный радикал молекулы:



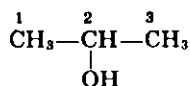
пропиловый спирт, пропанол

этиловый спирт, этанол

7) Составить возможные формулы изомеров одноатомных спиртов. Пропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ имеет два изомера:



1-пропанол

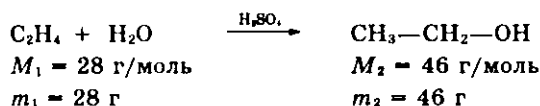


2-пропанол

Для этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ изомеров не существует.

Ответ. Соотношению продуктов горения 6:8 соответствуют молекулярная $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ и структурная $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ формулы пропилового спирта, а соотношению 2:3 — формулы $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) этилового спирта. Пропиловый спирт имеет два изомера, а этиловый спирт их не имеет.

12-463. 1) Составляем уравнение реакции получения этилового спирта из этилена:



2) Находим теоретический выход этилового спирта из 32 г этилена:

Из 28 г этилена получается 46 г этилового спирта
 * 32 г * * * x г * *

$$x = \frac{32 \cdot 46}{28} = 52,57 \text{ г этилового спирта.}$$

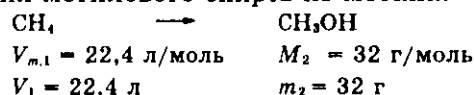
3) Находим практический выход этилового спирта из 32 г этилена:

52,57 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ соответствуют 100%-ному выходу
 44 г * * * x%-ному *

$$x = \frac{44 \cdot 100}{52,57} = 83,7\%.$$

Ответ. Практический выход этилового спирта составляет 83,7%.

12-464. 1) Записываем стехиометрическую схему получения метилового спирта из метана:



2) Находим объем метана, содержащийся в 1 м³ природного газа (1 м³ = 1000 л) с объемной долей метана 94%:

$$V = 1000 \cdot 0,94 = 940 \text{ л метана.}$$

3) Вычисляем массу метилового спирта, образующегося из 940 л метана:

Из 22,4 л метана получается 32 г метилового спирта

• 940 л • • x г • •

$$x = \frac{940 \cdot 32}{22,4} = 1342,86 \text{ г } \text{CH}_3\text{OH}.$$

4) Находим практический выход метилового спирта, если он составляет 85% от теоретического:

1342,86 г метилового спирта соответствует 100%-ному выходу

x г • • • 85%-ному •

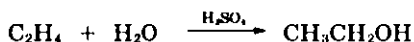
$$x = \frac{1342,86 \cdot 85}{100} = 1141,43 \text{ г } \text{CH}_3\text{OH}.$$

5) Определяем объем 1141,43 г метилового спирта, если его плотность $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$:

$$V = \frac{1141,43}{0,8} = 1426,79 \text{ см}^3 \text{ CH}_3\text{OH}.$$

Ответ. Из 1 м³ природного газа с массовой долей метана 94% можно получить 1426,79 см³ метилового спирта.

12-465. 1) Составляем уравнение реакции получения этилового спирта из этилена:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ л/моль} \quad M_2 = 16 \text{ г/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л} \quad m_2 = 16 \text{ г}$$

2) Находим объем этилена, содержащийся в 1 м³ коксового газа (1 м³ = 1000 л) с массовой долей этилена 5%:

$$V = 1000 \cdot 0,05 = 50 \text{ л этилена}$$

3) Вычисляем массу этилового спирта, образующегося из 50 л этилена:

Из 22,4 л этилена образуется 46 г этилового спирта

• 50 л • • x г • •

$$x = \frac{50 \cdot 46}{22,4} = 102,68 \text{ г } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

4) Находим практический выход этилового спирта, если он составляет 80% от теоретического:

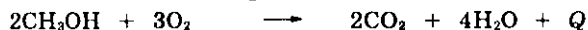
102,68 г соответствует 100%-ному выходу

x г * 80%-ному *

$$x = \frac{102,68 \cdot 80}{100} = 82,14 \text{ г } C_2H_5OH.$$

Ответ. Из 1 м³ коксового газа с массовой долей этилена 5% можно получить 82,14 г этилового спирта.

12-466. 1) Составляем уравнение химической реакции горения метилового спирта:



$$\nu = 2 \text{ моль}$$

$$M = 32 \text{ г/моль}$$

$$m = 32 \text{ г} \cdot 2 = 64 \text{ г}$$

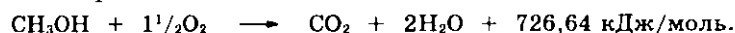
2) Определяем количество теплоты, выделяемое при сжигании 1 моль (32 г) метилового спирта:

При сжигании 4 г метилового спирта выделяется 90,83 кДж

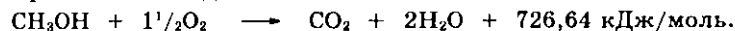
* * 32 г * * * x кДж/моль

$$x = \frac{32 \cdot 90,83}{4} = 726,64 \text{ кДж/моль.}$$

3) Составляем термохимическое уравнение горения метилового спирта:

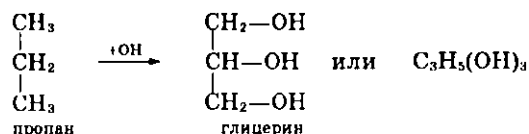


Ответ. Термохимическое уравнение горения метилового спирта имеет вид:



13. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

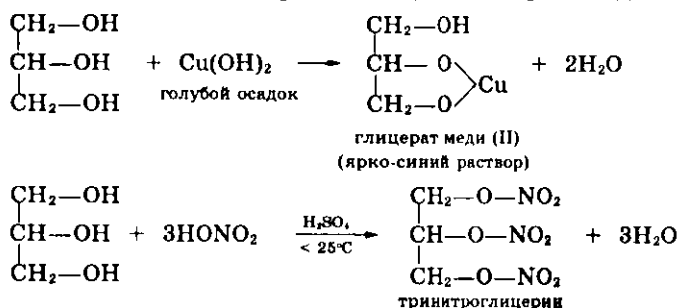
13-467. Глицерин $C_3H_5(OH)_3$ является производным пропана, в молекуле которого три атома водорода у разных атомов углерода замещены на три гидроксильных группы:



13-468. Наличие в молекуле глицерина $C_3H_5(OH)_3$ трех гидроксильных групп OH приводит к взаимному их влиянию. Вследствие этого полярность связи O—H увеличивается, возрастает активность атомов водорода в гидроксильных груп-

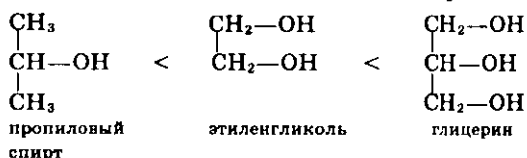
пах и соответственно усиливаются его кислотные свойства по сравнению с одно- и двухатомными спиртами. Но несмотря на усиление кислотных свойств глицерина, он дает нейтральную реакцию с индикаторами.

13-469. Взаимное влияние трех гидроксильных групп в молекуле глицерина приводит к появлению новых свойств по сравнению с одноатомными спиртами. Так, глицерин взаимодействует с гидроксидами меди (II), кальция и бария, а также образует с неорганическими и органическими кислотами полные и неполные сложные эфиры, т. е. в реакции могут участвовать одна, две или три гидроксильные группы с получением одно-, двух- и трехзамещенных производных:



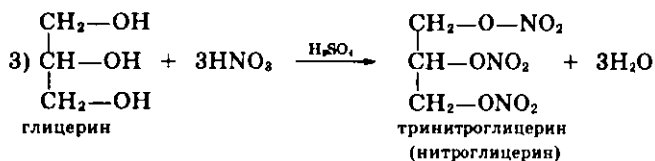
13-470. Ответ см. № 13-468 и 13-469.

13-471. Увеличение числа гидроксильных групп в молекулах спиртов приводит к усилению их кислотных свойств. В соответствии с этим их можно расположить в ряд:



Чем больше в молекуле гидроксильных групп, тем сильнее их взаимное влияние. Это является причиной возрастания подвижности атомов водорода в гидроксильных группах, которые легче вступают в реакции замещения. Значит, из предложенных спиртов наиболее химически активным является глицерин (см. № 13-468).

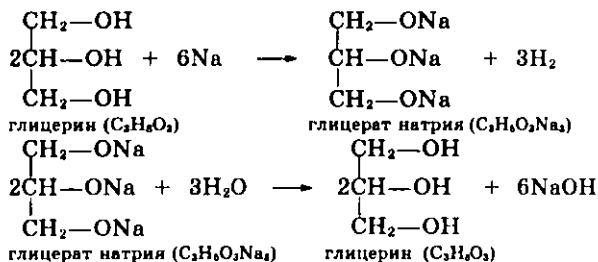
13-472. Признаком химической активности спиртов является число гидроксильных групп в молекуле. Больше всех их содержит глицерин. Следовательно, он и будет более энергично взаимодействовать с металлическим натрием по сравнению с другими спиртами:



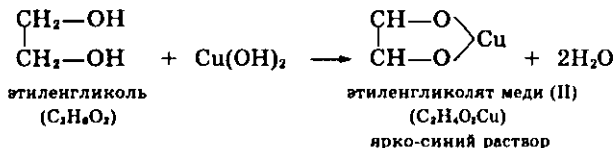
Нитроглицерин широко применяют для подрывных работ в горной промышленности и в военном деле в виде динамита.

13-475. Этиловый спирт как одноатомный спирт с гидроксидами тяжелых металлов не взаимодействует. Многоатомный спирт глицерин, наоборот, взаимодействует с гидроксидами тяжелых металлов. Если в одну из двух пробирок со свежеприготовленным осадком гидроксида меди (II) прилить этиловый спирт, а во вторую — глицерин, то в пробирке с глицерином появится ярко-синий раствор вследствие образования глицерата меди (II). В пробирке с этиловым спиртом гидроксид меди (II) останется без изменений. Эта реакция является качественной не только на глицерин, но и на все многоатомные спирты (см. № 13-469).

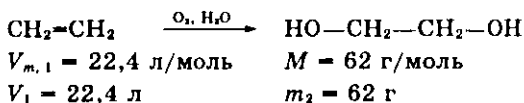
13-476. Молекулярная формула $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ соответствует глицерину:



13-477. Молекулярная формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ соответствует этиленгликолю:



13-478. 1) Записываем стехиометрическую схему получения этиленгликоля из этилена:



2) Вычисляем массу 5 л (5000 см^3) раствора этиленгликоля:

$$m = 1,11 \cdot 5000 = 5550 \text{ г раствора.}$$

3) Находим массу этиленгликоля, содержащуюся в 5550 г раствора с массовой долей 50%:

$$m = 5550 \cdot 0,5 = 2775 \text{ г этиленгликоля.}$$

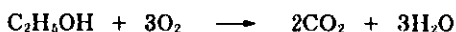
4) Вычисляем объем этилена, необходимый для получения 2775 г этиленгликоля:

22,4 л этилена необходимо для получения 62 г этиленгликоля.

$$x \text{ л} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad 2775 \text{ г} \quad \cdot$$
$$x = \frac{2775 \cdot 22,4}{62} = 1002,58 \text{ л этилена.}$$

Ответ. Для получения 5 л этиленгликоля необходимо 1002,58 л этилена.

13-479. Спирты с малой молекулярной массой горят прозрачным пламенем, потому что для полного сгорания углерода, имеющегося в составе их молекул, достаточно кислорода воздуха и того кислорода, который содержится в их молекулах:



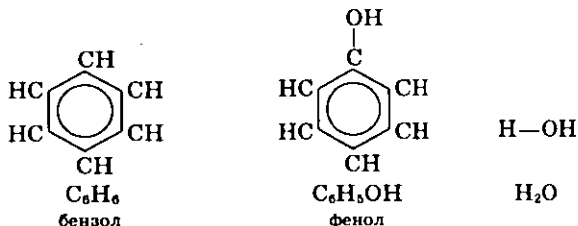
13-480. *Этиленгликоль* применяется как заменитель глицерина, а его 50%-ный водный раствор — в качестве антифриза — жидкости, имеющей низкую температуру замерзания и применяющейся для охлаждения цилиндров автомобильных, тракторных и авиационных двигателей. Большое его количество используется для получения синтетического волокна лавсана, ценного растворителя диоксана. Этиленгликоль ядовит и может быть причиной тяжелых отравлений.

Глицерин находит самое разнообразное применение. Его используют в парфюмерии и фармации как средство для смягчения кожи, в текстильной промышленности для приготовления шлихты — клея для обработки основы тканей и для аппретуры — окончательной обработки пряжи и тканей. Глицерин в больших количествах употребляется для производства нитроглицерина — взрывчатого вещества, который применяется для подрывных работ в виде динамита. На основе глицерина готовят различные мази и пасты, им подслащают вина, лимонады и ликеры.

Тринитрат глицерина очень ядовит, но 1%-ный спиртовой раствор под названием нитроглицерин применяется при приступах стенокардии, так как он расширяет кровеносные сосуды.

14. ФЕНОЛЫ

14-481. Фенол по составу C_6H_5O следует рассматривать как производное бензола, в молекуле которого вместо одного атома водорода имеется гидроксильная группа $—OH$, или как молекулу воды, в которой один атом водорода замещен на радикал бензола — фенил C_6H_5 :



14-482. В феноле C_6H_5OH проявляется взаимное влияние гидроксильной группы $—OH$ на бензольное ядро (радикал фенил $C_6H_5—$) и наоборот. Под влиянием гидроксильной группы происходит смещение электронной плотности в бензольном ядре в направлении к *орто*- и *пара*-углеродным атомам (положения 2, 4, 6). В результате наибольшая электронная плотность возникает в *орто*- и *пара*-положениях, и фенол вступает в реакции замещения легче всего по этим местам. Бензольное ядро оттягивает к себе электроны, в данном случае от атома кислорода, ослабляя связь атома водорода с кислородом в гидроксильной группе. Вследствие этого влияния атом водорода становится очень подвижным и в отличие от одно- и многоатомных спиртов фенол вступает в реакцию не только со щелочными металлами, но и со щелочами. Фенол проявляет, хотя и в слабой степени, явно выраженные кислотные свойства и поэтому имеет второе название — карболовая кислота.

Таким образом, наличие гидроксильной группы в молекуле фенола вызывает изменения в свойствах самого ядра, обуславливая более легкое замещение в нем атомов водорода, а влияние бензольного ядра на гидроксильную группу приводит к подвижности в ней атома водорода, повышая ее кислотность.

14-483. 1) Разница в проявлении химических свойств с одними и теми же веществами в ряду пропиловый спирт — глицерин — фенол показывает усиление их кислотных свойств, обусловленных легкостью отщепления атома водорода в гидроксильной группе $—OH$.

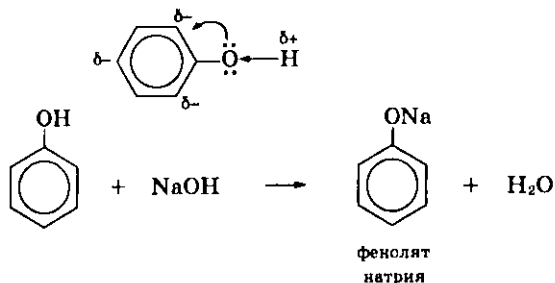
2) В связи с влиянием бензольного ядра на гидроксильную группу, приводящим к подвижности атома водорода в ней, у фенола проявляются слабые, но уже отчетливо выраженные кислотные свойства.

3) Присутствие в феноле гидроксильной группы, непосредственно связанной с бензольным ядром, обуславливает некоторое сходство его по некоторым химическим свойствам с одноатомными предельными спиртами: он вступает в реакцию со щелочными металлами. Но в отличие от одноатомных предельных спиртов фенол реагирует при обычных условиях со щелочами, проявляя кислотные свойства. По этим свойствам фенол можно отнести к классу кислот.

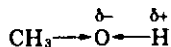
4) Степень диссоциации фенола больше, чем у воды и одно- и многоатомных предельных спиртов, поэтому его называют еще карболовой кислотой.

5) Усиление кислотных свойств в ряду одноатомный спирт — многоатомный спирт — фенол связано с влиянием углеводородных радикалов, а в случае многоатомных спиртов еще и с взаимным влиянием гидроксильных групп на легкость отщепления атома водорода в гидроксильной группе.

14-484. В отличие от углеводородных радикалов фенил C_6H_5 — оттягивает к себе электроны от атома кислорода гидроксильной группы. Атом кислорода, в свою очередь, смещает к себе пару электронов от атома водорода. На последнем появляется частичный положительный заряд, и он становится более активным, а фенол приобретает кислотные свойства:

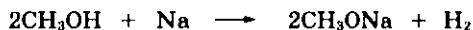


Углеводородные радикалы, в отличие от радикала фенила, смещают электронную плотность от себя к атому кислорода гидроксильной группы:



На нем возрастает частичный отрицательный заряд, в результате чего электронная пара еще больше смещается от ато-

ма водорода к атому кислорода, водород становится более активным, а спирт приобретает слабые кислотные свойства:



метилат натрия

Следовательно, радикалы предельных углеводородов обладают способностью отталкивать от себя электроны, а радикал фенил C_6H_5 —оттягивать их к себе.

14-485. Молекула фенола, в отличие от молекулы бензола, имеет гидроксильную группу в бензольном кольце. И, в от-

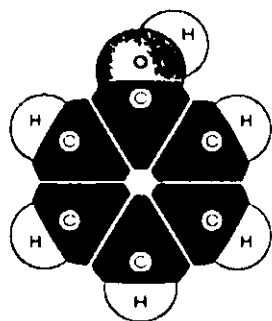
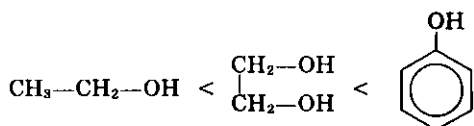


Рис. 62. Масштабная модель молекулы фенола

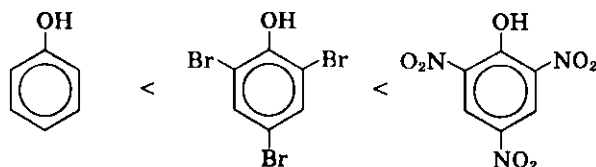
личие от молекулы этилового спирта, фенол имеет не предельный углеводородный радикал, а ароматический радикал фенил C_6H_5 —.

Особенность строения фенола состоит в том, что в его молекуле гидроксильная группа непосредственно соединена с бензольным ядром, а это приводит к более сильному влиянию фенильного радикала на гидроксильную группу и наоборот.

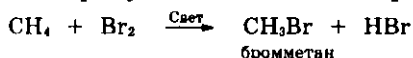
14-486. В отличие от этилового спирта и этиленгликоля фенол обладает отчетливо выраженными кислотными свойствами. Отсюда и второе его название — карболовая кислота. У этилового спирта очень слабо проявляются кислотные свойства, потому что углеводородный радикал оказывает слабое действие на гидроксильную группу и активность водорода в ней незначительна. Этиленгликоль проявляет более сильные кислотные свойства по сравнению с этиловым спиртом, так как на подвижность атомов водорода в гидроксильных группах влияет не только радикал, но и взаимное влияние гидроксильных групп. Более сильные кислотные свойства фенола по сравнению с обоими спиртами объясняются сильным влиянием фенильного радикала на гидроксильную группу: на водороде возникает большой положительный заряд, поэтому фенол вступает в реакции замещения. По увеличению подвижности атомов водорода в группе OH и усилению кислотных свойств вещества можно расположить в ряд:



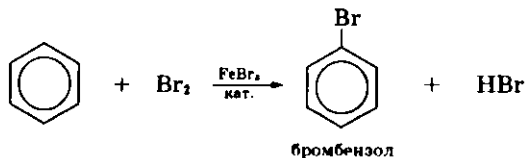
14-487. У трибромфенола кислотные свойства выражены сильнее, чем у фенола, так как на подвижность атома водорода в гидроксильной группе влияют три атома брома. Тринитрофенол, или пикриновая кислота, по силе близок к минеральным кислотам. Такие сильные кислотные свойства объясняются влиянием трех нитрогрупп на гидроксильную группу. Они оттягивают электронную плотность от гидроксильной группы, увеличивая тем самым легкость отщепления атома водорода. По усилению кислотных свойств эти соединения можно расположить в ряд:



14-488. Метан, в молекуле которого имеются лишь σ -связи, очень трудно вступает в реакции замещения при обычных условиях. Они осуществляются при нагревании, освещении или в присутствии катализаторов:

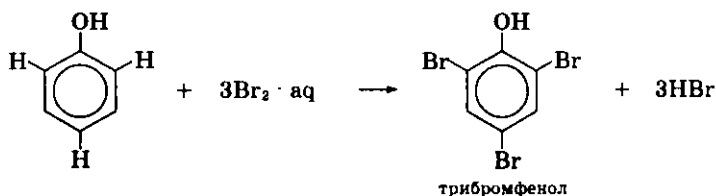


Благодаря ароматической связи бензол значительно легче по сравнению с предельными углеводородами вступает в реакции замещения. Эти реакции не требуют большой затраты энергии, так как мало затрагивается прочное бензольное ядро:



Введение гидроксила в молекулу бензола увеличивает подвижность атомов водорода в бензольном ядре. Под ее влиянием происходит накопление электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра, в результате этого атомы водорода в ядре молекулы фенола очень легко замещаются в этих положениях. В отличие от метана и бен-

зола реакция замещения фенола протекает не с бромом, а с бромной водой:



14-489. Ответ см. №14-486. Примеры реакций приведены ниже.

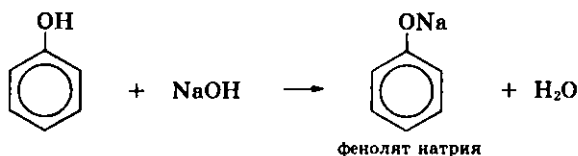
Одноатомные спирты вступают во взаимодействие лишь с металлическим натрием, так как они проявляют очень слабые кислотные свойства:



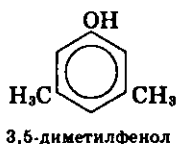
Многоатомные спирты, у которых кислотные свойства выражены сильнее, чем у одноатомных спиртов, взаимодействуют не только с металлическим натрием, но и с гидратами тяжелых металлов:



Фенол, у которого явно проявляются кислотные свойства, в отличие от одно- и многоатомных спиртов, взаимодействует не только с металлическим натрием, но и со щелочами:



14-490. Фенолы -- соединения, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно соединена с бензольным ядром. Исходя из этого определения, из трех веществ лишь вещество *в* относится к фенолам:

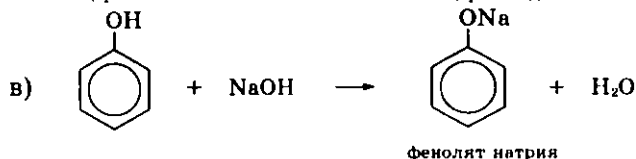
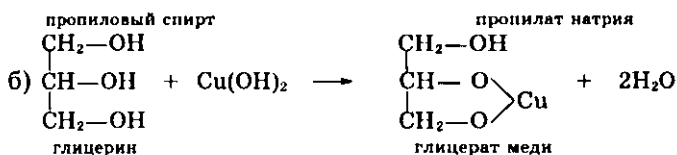
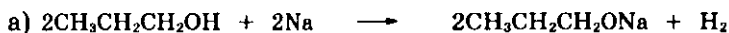


14-491. Ответ см. №№ 14-486 и 14-489.

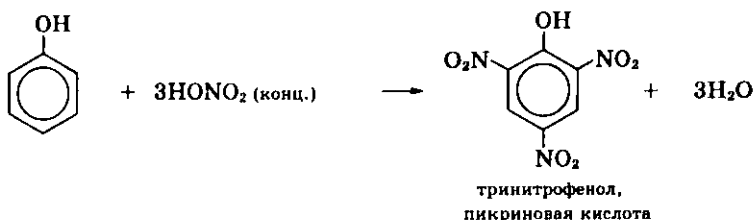
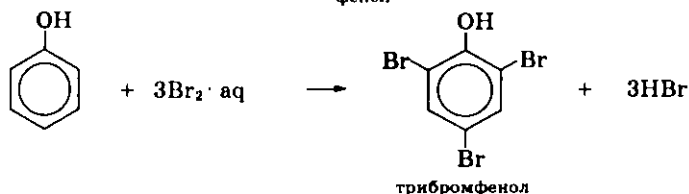
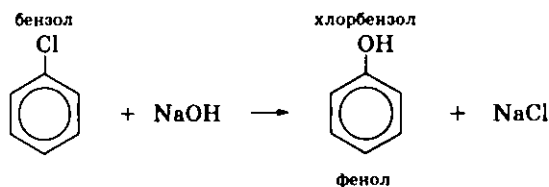
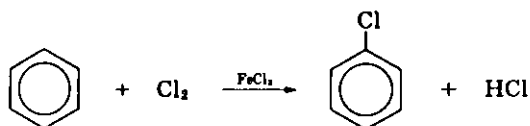
По увеличению подвижности атомов водорода в гидроксильной группе —ОН и усилению кислотных свойств эти соединения можно расположить в ряд:

пропиловый спирт $\rightarrow$ глицерин $\rightarrow$ фенол.

Кислотные свойства спиртов (см. № 14-289) иллюстрируют реакции:



14-492.



1,3-Бутадиен активно взаимодействует с бромной водой, но вначале происходит присоединение атомов брома к атомам углерода в положениях 1 и 4 и вместо двух двойных связей образуется одна двойная связь на месте простой. Затем атомы брома присоединяются по месту этой двойной связи.

Наличие единого π -электронного облака в молекуле бензола обуславливает протекание реакций замещения значительно легче, чем у предельных углеводородов. Реакция с бромом идет при обычных условиях, но особенно легко в присутствии катализатора.

Наличие гидроксильной группы в феноле увеличивает подвижность атомов водорода в бензольном ядре. В результате этого атомы водорода в молекуле фенола очень легко замещаются в *орто*- и *пара*-положениях.

Таким образом, строение молекул влияет на характер протекания реакций бромирования.

14-494. а) Многоатомные спирты в отличие от одноатомных взаимодействуют со свежеприготовленным осадком гидроксида меди (II). Появляется ярко-синяя окраска, по которой и отличают многоатомные спирты от одноатомных.

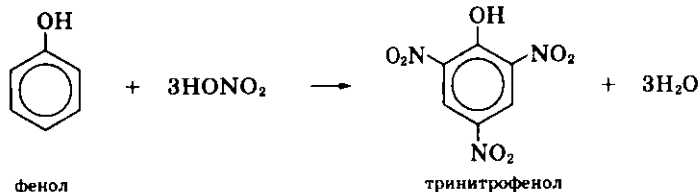
б) Простые эфиры не взаимодействуют с металлическим натрием, тогда как одноатомные спирты бурно реагируют с металлическим натрием с выделением водорода.

в) Одноатомные фенолы в отличие от ароматических спиртов дают с хлоридом железа (III) фиолетовое окрашивание.

14-495. Если в три пробирки с этими веществами прилить по несколько капель хлорида железа (III), то в той из них, где находится фенол, появится фиолетовое окрашивание. Затем в две пробирки со свежеприготовленным осадком гидроксида меди (II) приливают по несколько капель этилового спирта и глицерина. В той пробирке, в которой появится ярко-синее окрашивание, находится глицерин. В пробирке с этиловым спиртом никаких видимых изменений не происходит.

14-496. Бензол, стирол и раствор фенола можно распознать с помощью одного реактива — бромной воды. В пробирке с бензолом окраска бромной воды не изменяется. Стирол бромную воду обесцвечивает. При действии бромной воды на фенол выпадает белый осадок, плохо растворимый в воде.

14-497. 1) Составляем уравнение реакции получения тринитрофенола из фенола:



$$\nu_1 = 1 \text{ моль}$$

$$M_1 = 94 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 94 \text{ г}$$

$$\nu_2 = 1 \text{ моль}$$

$$M_2 = 229 \text{ г/моль}$$

$$m_2 = 229 \text{ г}$$

2) Находим массу 0,1 моль фенола:

$$m = 94 \cdot 0,1 = 9,4 \text{ г фенола.}$$

3) Вычисляем массу тринитрофенола, которая может быть получена из 9,4 г фенола:

Из 94 г фенола получается 229 г тринитрофенола

$$\begin{array}{ccccc} * & 9,4 \text{ г} & * & & * & x \text{ г} & * \end{array}$$

$$x = \frac{9,4 \cdot 229}{94} = 22,9 \text{ г тринитрофенола.}$$

4) Определяем практический выход тринитрофенола:

22,9 г тринитрофенола соответствует 100%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccc} 21,755 \text{ г} & * & & * & x\% \text{-ному} & * \end{array}$$

$$x = \frac{21,755 \cdot 100}{22,9} = 95\% \text{ (практический выход).}$$

Ответ. Практический выход 21,755 г тринитрофенола составляет 95% от теоретического.

14-498. 1) Составляем уравнение реакции взаимодействия фенола с кислородом:



$$\nu_1 = 1 \text{ моль}$$

$$\nu_2 = 7 \text{ моль}$$

$$M_1 = 94 \text{ г/моль}$$

$$V_{m,2} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$m_1 = 94 \text{ г}$$

$$V_2 = 22,4 \cdot 7 = 156,8 \text{ л}$$

2) Рассчитываем объем кислорода, который поглотит 9,4 г фенола:

94 г фенола поглощает 156,8 л кислорода

$$\begin{array}{ccccc} 9,4 \text{ г} & * & & * & x \text{ л} & * \end{array}$$

$$x = \frac{9,4 \cdot 156,8}{94} = 15,68 \text{ л кислорода.}$$

Ответ. 9,4 г фенола поглотит 15,6 л кислорода.

14-499. Фенол в больших количествах используется для приготовления взрывчатых веществ, лекарственных препаратов (салициловой кислоты, салол, фенацетина), красителей, фенолформальдегидных пластмасс (карболиты и бакелиты), ионообменных смол, синтеза капролактама — мономера для производства полиамидных волокон. Водный раствор фенола («карболка») оказывает бактерицидное действие и применяется в медицине в качестве дезинфицирующего средства.

Одним из важнейших производных фенола является тринитрофенол, или пикриновая кислота, которая находит применение как краситель для шелка и шерсти и как взрывчатое вещество.

Гомологи фенола — крезолы — обладают более сильным бактерицидным свойством, чем сам фенол.

При производстве и использовании фенола следует уделять большое внимание охране природы от промышленных отходов, содержащих фенол, так как они чрезвычайно опасны для животных и растений.

15. АЛЬДЕГИДЫ

15-500. Общая формула альдегидов $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$. Уксусный

альдегид имеет следующее строение: $H-\overset{\overset{H}{\mid}}{\underset{\underset{H}{\mid}}{C}}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$.

1) Альдегиды характеризуются присутствием в молекуле функциональной карбонильной группы $=C=O$ (рис. 63). В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом. Все альдегиды со-

держат группу $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$, называемую альдегидной группой.

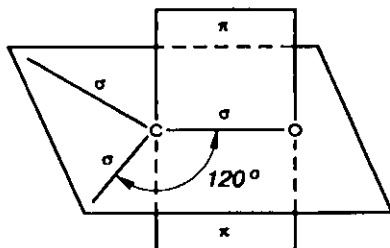


Рис. 63. Схема строения карбонильной группы

2) В карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три sp^2 -гибридных облака соединены с атомом углерода радикала, атомом водорода и атомом кислорода, образуя σ -связи. Они, как и в молекуле этилена, находятся в одной плоскости под углом 120° . Негибридизованное облако p -электрона атома углерода и облако p -электрона атома кислорода образуют посредством бокового перекрывания π -связь. Она располагается перпендикулярно плоскости, в которой находятся σ -связи данного атома углерода. Электронная плотность π -связи оказывается смещенной от углерода к кислороду как к более электроотрицательному атому. В результате на атоме углерода возникает частичный положительный заряд, а на атоме кислорода — частичный от-

рицательный: $\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$. Связь $\text{C}=\text{O}$ становится сильно полярной.

3) Сходство в строении карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и связи $\text{—C}=\text{C—}$ состоит в наличии между атомами углерод — кислород и углерод — углерод двойной связи, состоящей из одной σ - и одной π -связи; атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации; все σ -связи находятся в одной плоскости под углом 120° ; π -связь образована негибридизованными p -электронами, и расположена она перпендикулярно плоскости, в которой находятся σ -связи.

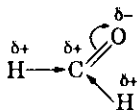
Несмотря на определенное сходство в электронном строении карбонильной группы и двойной связи этиленовых углеводородов двойная связь в них существенно отличается. Так, электронная плотность двойной связи в молекулах этиленовых углеводородов, особенно молекул симметричного строения, равномерно и симметрично распределена между атомами углерода. В то же время электронная плотность двойной связи, главным образом π -связи, в карбонильной группе смещена от углерода к кислороду, поэтому связь $\text{C}=\text{O}$ сильно поляризована, так как на атоме углерода появляется частичный положительный, а на атоме кислорода — частичный отрицательный заряд.

15-501. 1) См. ответ № 15-500, п. 3.

2) См. ответ № 15-500, п. 2.

3) Связь между атомом углерода и кислорода в карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ сильно поляризована: кислород как более электроотрицательный атом оттягивает на себя электронную плотность как σ -, так и π -связи от атома углерода, и приобретает частичный отрицательный заряд. В то же время на угле-

родном атоме значительно понижается электронная плотность и на нем появляется частичный положительный заряд. Стремясь ее восполнить, атом углерода карбонила притягивает электроны от соседнего углеродного атома и атома водорода альдегидной группы:

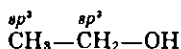


В результате он приобретает частичный положительный заряд, подвижность и легко окисляется.

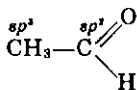
15-502. Условием образования водородной связи является резко выраженная электроотрицательность атома (F, O, N, реже S и Cl), непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода. В молекулах альдегидов атом водорода соединен непосредственно с атомом углерода, электроотрицательность которого почти не отличается от электроотрицательности водорода (2,5 и 2,1 соответственно). Следовательно, межмолекулярные водородные связи в альдегидах не образуются, потому что малая полярность связи C—H недостаточна для установления связи водорода с отрицательно заряженным атомом кислорода другой альдегидной группы. Однако температуры кипения альдегидов значительно выше, чем соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что объясняется высокой полярностью карбонильной группы, и ниже, чем у спиртов, что связано с отсутствием у них водородной связи.

15-503. Водородная связь между молекулами альдегидов и водой невозможна по той же причине, что и между молекулами альдегидов (см. № 15-502). Однако растворимость в воде начальных членов гомологического ряда можно объяснить все же установлением водородных связей с молекулами воды через их водородные атомы. Но они гораздо менее ассоциированные жидкости по сравнению со спиртами.

15-504.



этиловый спирт



уксусный альдегид

В молекуле фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ все атомы углерода, содержащиеся в бензольном ядре, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

15-505.

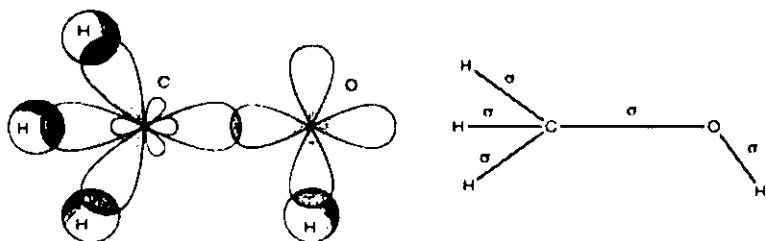


Рис. 64. Схема образования σ -связей в молекуле метилового спирта

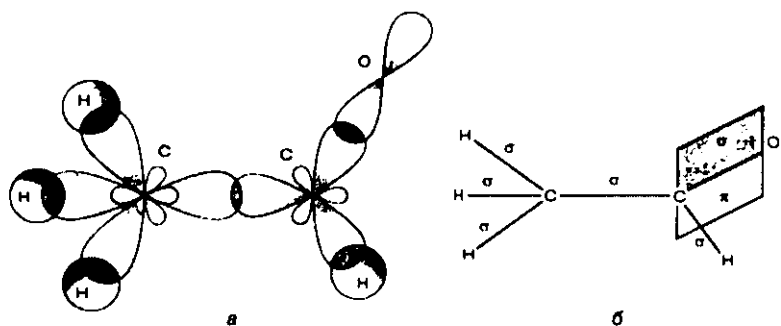


Рис. 65. Схема образования σ -связей (а) и схема σ - и π -связей (б) в молекуле уксусного альдегида

15-506.

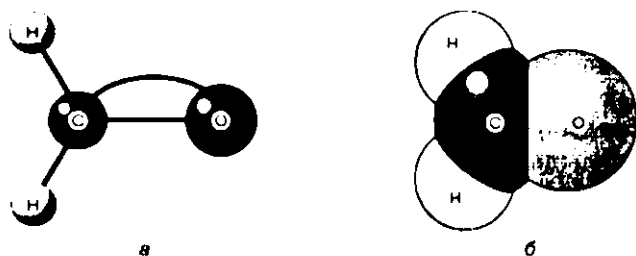


Рис. 66. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы формальдегида

На моделях формальдегида и этилена (см. рис. 53) хорошо видно, что в их молекулах имеется двойная связь. Но в молекуле этилена она находится между атомами углерода, имеющими одинаковую электроотрицательность, а в молекуле формальдегида — между атомом углерода и кислорода, у которо-

го электроотрицательность больше, чем у углерода. Вследствие этого двойная связь в карбониле более поляризована, и поэтому формальдегид более реакционноспособен по сравнению с этиленом.

Формальдегид $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ — единственный из всех альдегидов,

не имеющий в своем составе радикала. Атом водорода, не входящий в состав альдегидной группы, практически влияния на связь $\text{C}=\text{O}$ не оказывает, поэтому она очень сильно поляризована.

Далее см. ответ № 15-500.

Отсутствие радикала в молекуле формальдегида влияет на его химические свойства. Он не только реакционноспособнее своих гомологов, но и обладает рядом специфических свойств. Например, он вступает в реакцию поликонденсации с образованием высокомолекулярного соединения. С фенолом получают фенолоформальдегидные, а с мочевиной — карбамидные смолы и др.

15-507.

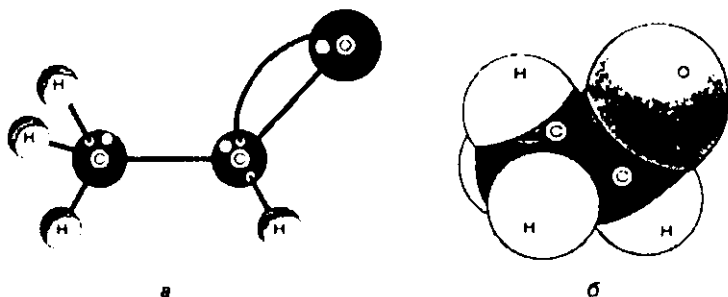
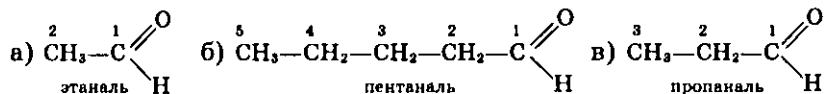


Рис. 67. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы уксусного альдегида

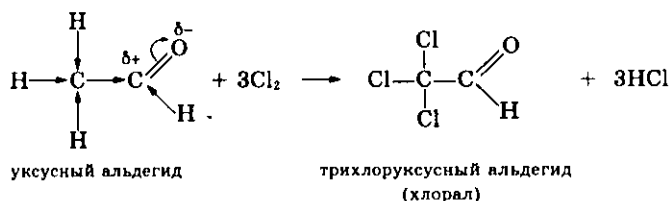
15-508. Гомологов альдегидов всего пять: *д*, *а*, *в*, *г* и *б* (расположены в порядке увеличения радикала). Изомеров представлено шесть, из них два имеет бутаналь (*г* и *и*) и четыре — пентаналь (*б*, *е*, *ж* и *з*). Вид изомерии — изомерия углеродного скелета.



В этой окислительно-восстановительной реакции гидроксид меди (II) окисляет альдегид в кислоту, а сам восстанавливается до оксида меди (I).

В. Реакции с участием углеводородных радикалов альдегидов

Атомы водорода, находящиеся при атоме углерода, ближайшем к альдегидной группе, под влиянием соседней карбонильной группы становятся более подвижными и соответственно приобретают способность отщепляться в виде протона. Эти атомы водорода легко замещаются на галогены (хлор, бром, иод), легче, чем в предельных углеводородах:



15-514. См. ответ № 15-501, п. 3, 15-513, п. Б.

15-515. Различные углеводородные радикалы у карбонильного углерода увеличивают или уменьшают электронную плотность у этого атома.

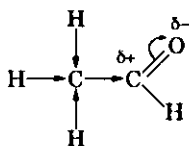
Атомы галогенов (Cl, Br и др.), входящие в состав радикалов, обладая сильно выраженной электроотрицательностью, способны оттягивать на себя часть электронной плотности от атома углерода карбонильной группы:



В результате на нем уменьшается электронная плотность и увеличивается частичный положительный заряд, что приводит к большей поляризации связи C=O, к повышению реакционной способности альдегида и увеличению скорости реакций присоединения.

В трихлоруксусном альдегиде альдегидная группа более активна, чем в уксусном альдегиде, так как положительный заряд на атоме углерода в нем больше.

Радикалы, которые смещают от себя электроны, увеличивают электронную плотность на атоме углерода карбонильной группы, снижая его положительный заряд, и замедляют реакции присоединения:

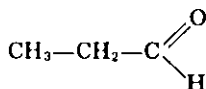


уксусный альдегид

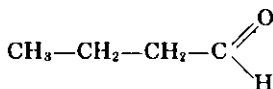
Углеводородный радикал, смещая электроны в сторону атома углерода карбонильной группы, частично гасит на нем положительный заряд, в результате этого уменьшается полярность связи $C=O$ и альдегидная группа менее активна, чем в трихлоруксусном альдегиде.

На реакционную способность карбонильной группы оказывает влияние и размер радикалов, связанных с ней. Большой углеводородный радикал затрудняет доступ реагентов к атому углерода карбонильной группы, поэтому альдегид с таким радикалом реагирует медленнее, чем альдегид с меньшим радикалом.

15-516.



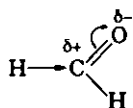
пропионовый альдегид,
пропаналь



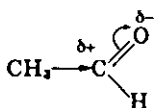
масляный альдегид,
бутаналь

Влияние карбонильной группы наиболее сильно сказывается на атомах водорода, связанных со вторым атомом углерода. Они становятся активными и легко замещаются атомами галогенов (см. № 15-513, В). По мере удаления атомов углерода от карбонильной группы влияние ее на подвижность атомов водорода ослабевает и активность их падает. Поэтому у пропионового альдегида труднее всего и в последнюю очередь будут замещаться атомы водорода у третьего атома углерода, а у масляного альдегида — у четвертого атома углерода. Следовательно, взаимное влияние радикала и альдегидной группы ослабевает по мере удаления метильной группы от альдегидной и наиболее подвижными атомами всегда оказываются водородные атомы звена цепи, соседнего с альдегидной группой.

15-517. Из структурных формул альдегидов видно, что в метанале отсутствует радикал:



муравьиный альдегид,
метаналь



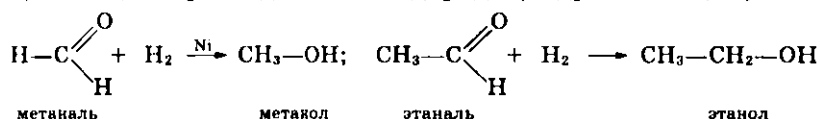
уксусный альдегид,
этаналь

Различное строение молекул определяет их различную хи-

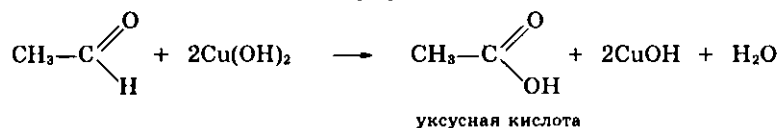
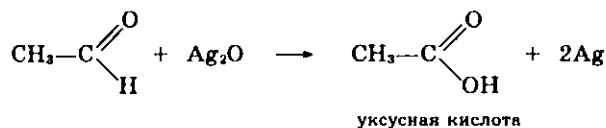
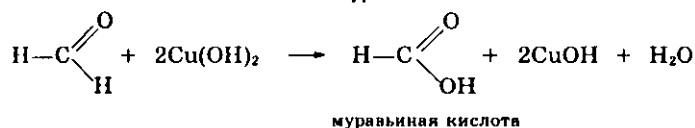
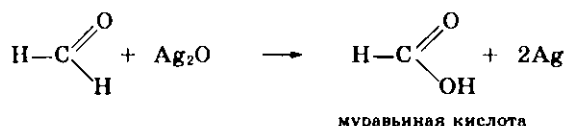
мическую активность. В молекуле метаналь связь $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ сильно поляризована и на изменение величины положительного заряда на углероде карбонильной группы атом водорода, не входящий в альдегидную группу, почти никакого воздействия не оказывает. В связи с этим скорость протекания у него реакций присоединения (гидрогенизации) и окисления достаточно высока.

В этанале метильный радикал смещает электроны от себя и частично гасит положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, в результате этого уменьшается полярность связи $\text{C}=\text{O}$. Реакции присоединения (гидрогенизации) и окисления у него протекают медленнее по сравнению с метаналем. Следовательно, уменьшение положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы приводит к снижению реакционной способности альдегида и метаналь будет химически активнее, чем этаналь.

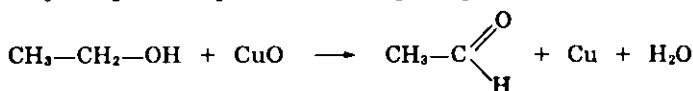
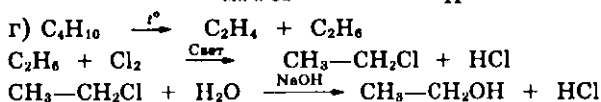
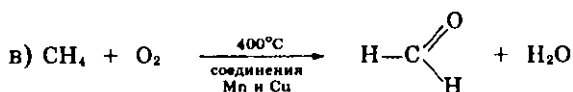
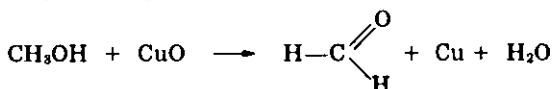
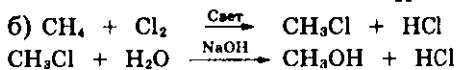
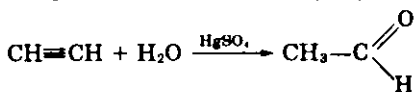
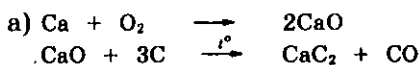
а) Реакция присоединения водорода (гидрогенизации):



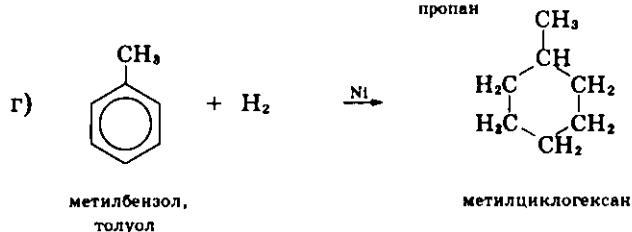
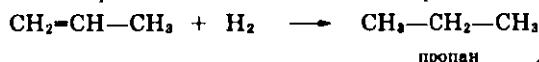
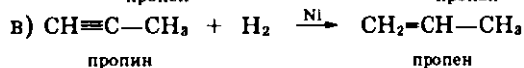
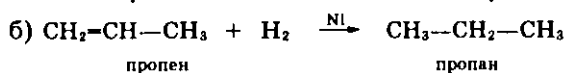
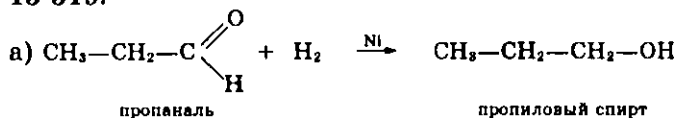
б) реакция окисления:



15-518.

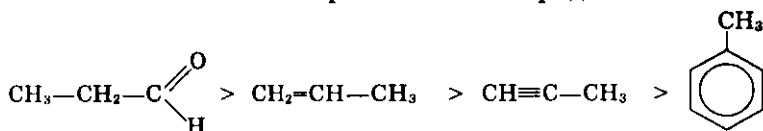


15-519.

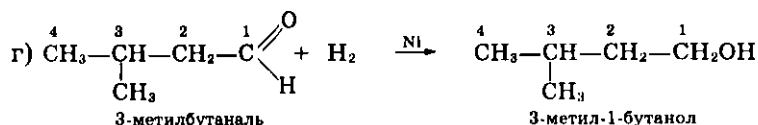
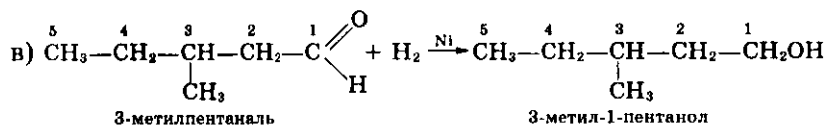
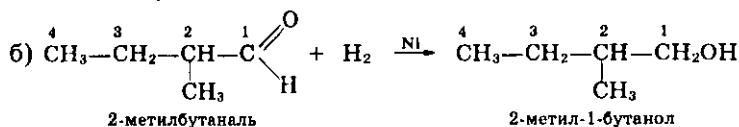
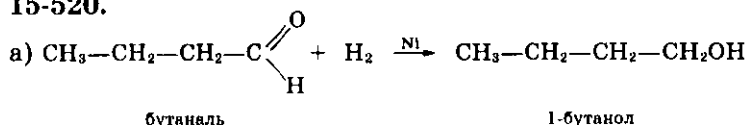


Из всех веществ легче всего вступает в реакцию присоединения с водородом (гидрогенизация) пропаналь из-за наличия в молекуле сильно поляризованной связи $\text{C}=\text{O}$. Легко проте-

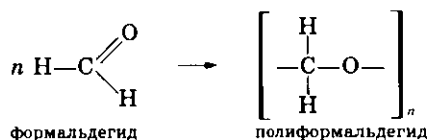
кает эта реакция и с пропином, так как в нем присутствует двойная связь. С меньшей скоростью, чем с этиленом, и в две стадии протекает эта реакция с пропином, так как в нем имеется тройная связь. Реакция присоединения водорода к метилбензолу протекает всего труднее, но влияние метильной группы на бензольное ядро смягчает условия ее осуществления. По химической активности их можно расположить в ряд:



15-520.

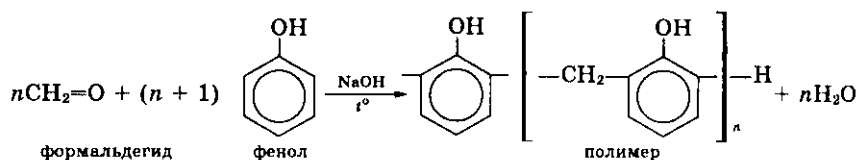


15-521. К полимеризации способны вещества с кратными связями, число и характер которых в молекуле мономера могут быть различны. В реакции полимеризации участвуют молекулы одного мономера, образуется одно высокомолекулярное вещество:

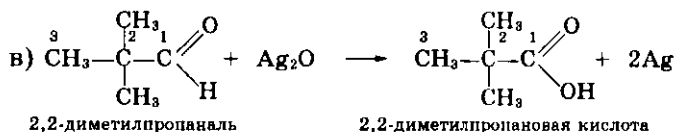
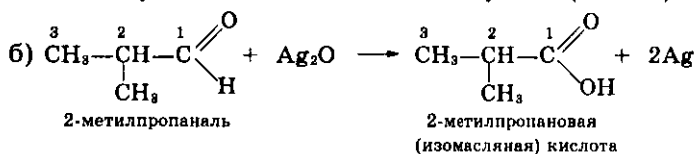
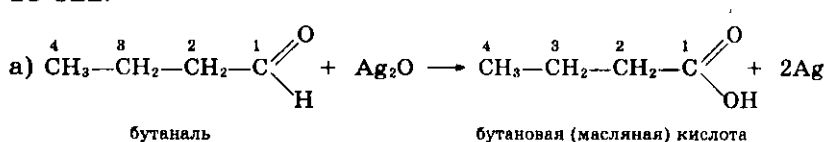


Элементарный состав звена полимера и исходного мономера одинаковый, молекулярная масса исходных мономеров и полимера до и после реакции равна.

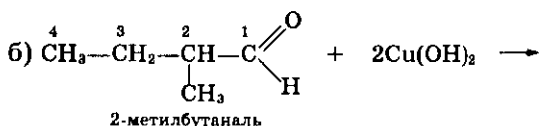
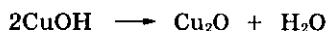
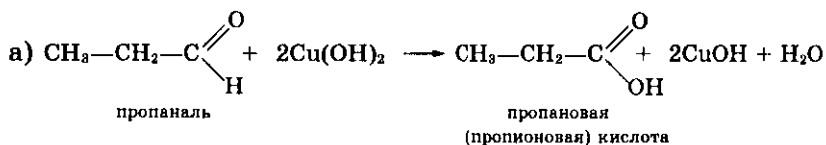
Реакция *поликонденсации* происходит при участии как однородных, так и разнородных молекул, сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl) и образованием полимера, причем элементарный состав звена полимера отличается от состава исходного мономера, молекулярная масса у мономеров до реакции больше, чем у звена полимера. Поликонденсация представляет собой ступенчатый процесс, в результате которого образуются полимерные цепи различной длины:

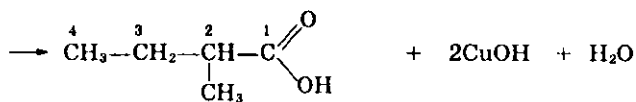


15-522.

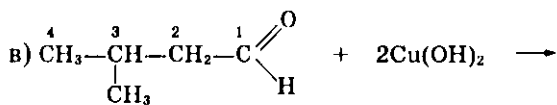
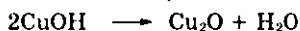


15-523.

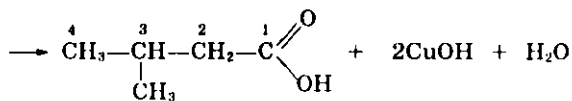




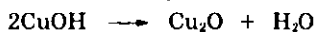
2-метилбутановая кислота



3-метилбутаналь



3-метилбутановая кислота

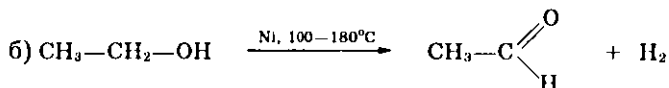


15-524.

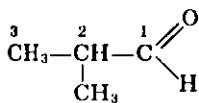


этиловый спирт,
этанол

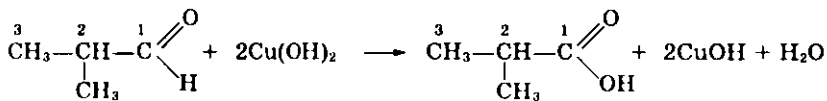
уксусный альдегид,
этаналь



15-525. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$;

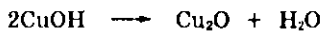


2-метилпропаналь

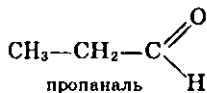


2-метилпропаналь

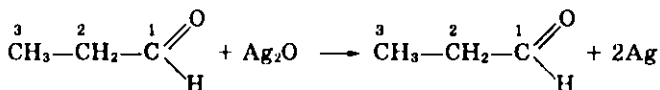
2-метилпропановая
(изомасляная) кислота



15-526. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$;



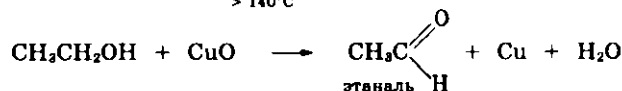
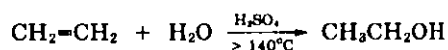
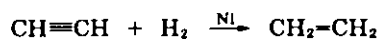
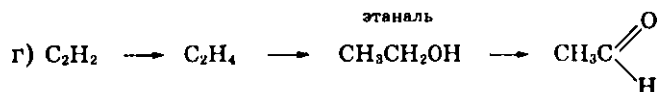
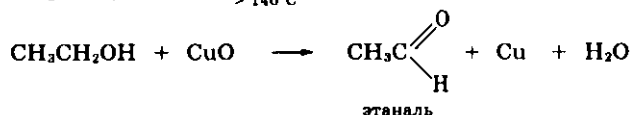
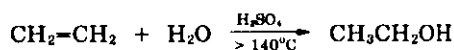
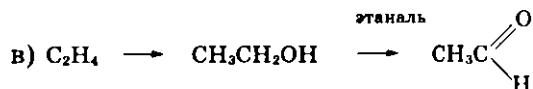
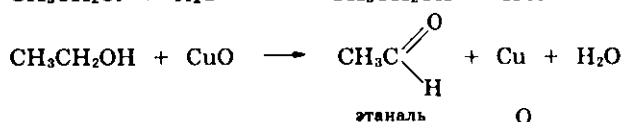
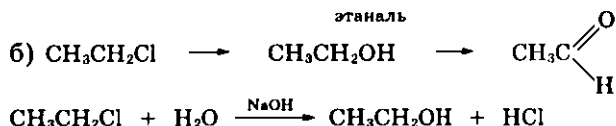
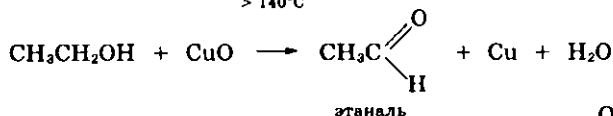
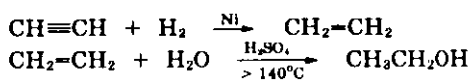
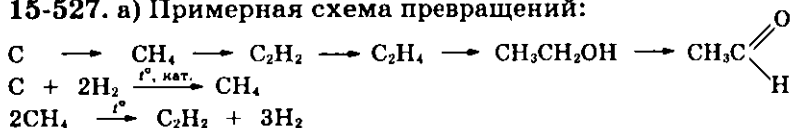
пропаналь



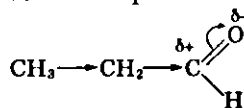
пропаналь

пропановая
(пропионовая) кислота

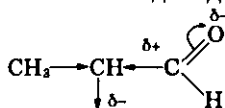
15-527. а) Примерная схема превращений:



15-528. В молекуле 2-хлорпропаналя содержится сильно электроотрицательный атом хлора, который притягивает электронную плотность к себе и тем самым увеличивает положительный заряд карбонильного атома углерода. Вследствие этого увеличивается полярность связи C=O и активность альдегидной группы:



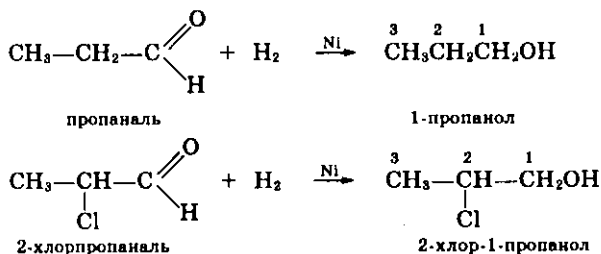
пропаналь



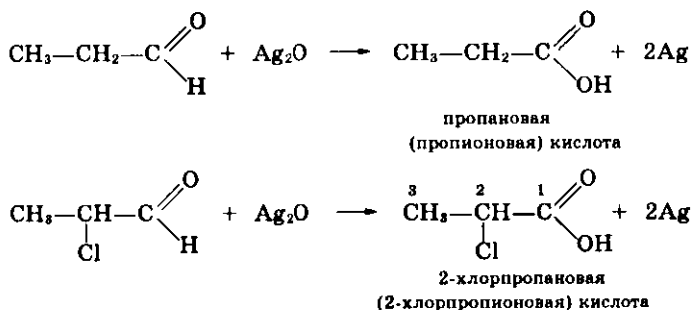
2-хлорпропаналь

В пропанале углеводородный радикал CH_3CH_2- смещает электронную плотность от себя и частично нейтрализует положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. В результате этого положительный заряд на нем уменьшается и соответственно уменьшается полярность связи $\text{C}=\text{O}$ и активность альдегидной группы. Таким образом, сравнивая электронное строение молекул, можно предположить, что 2-хлорпропаналь химически активнее пропанала. Они вступают в реакции присоединения, окисления и замещения.

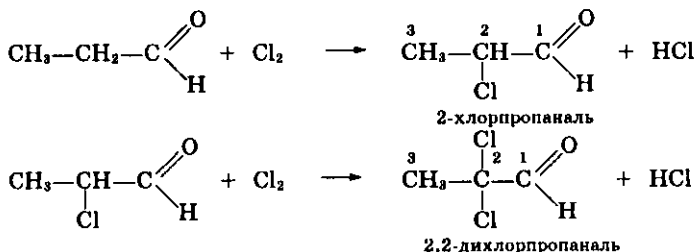
1) Реакции присоединения (гидрогенизации):



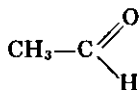
2) Реакции окисления:



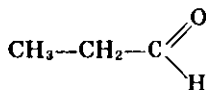
3) Реакции замещения:



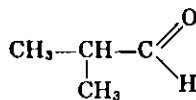
15-529.



этаналь



пропаналь

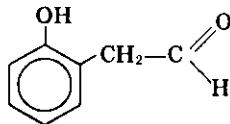


2-метилпропаналь

У всех трех соединений имеются углеводородные радикалы CH_3- , CH_3-CH_2- и $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, обладающие способностью

отталкивать от себя электроны, снижая тем самым положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. В результате уменьшается полярность связи $-\text{C}=\text{O}$ и активность альдегидной группы. Все три радикала различаются по силе воздействия на альдегидную группу, поэтому самый низкий положительный заряд в карбонильной группе будет в 2-метилпропанале и самый большой — в этанале. Отсюда можно сделать вывод, что наиболее химически активен этаналь, за ним следует пропаналь и, наконец, наименее активна альдегидная группа в 2-метилпропанале.

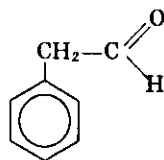
15-530. а) По структурной формуле соединения можно видеть, что оно имеет две функциональных группы: гидроксил $-\text{OH}$



и карбонил $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$, причем карбонил соединен с бензольным

ядром через метиленовую группу $-\text{CH}_2-$. Бензольное ядро увеличивает подвижность атома водорода в гидроксильной группе OH , и соединение *a* проявляет кислотные свойства, взаимодействуя с металлическим натрием и гидроксидом натрия. Радикал фенил C_6H_5- еще сильнее смещает от себя электронную плотность по сравнению с углеводородными радикалами открытого типа и, увеличивая ее на атоме углерода карбонильной группы, снижает его положительный заряд. Значит, свойства альдегидов соединения будет проявлять слабее, чем альдегид с углеводородными радикалами открытого типа. Влияние обеих функциональных групп на бензольное ядро проявляется в том, что гидроксильная группа направляет новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения, а альдегидная группа — в *мета*-положение.

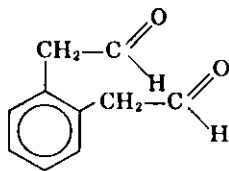
б) Молекула данного соединения имеет альдегидную группу в боковой цепи бензольного ядра. Альдегидные свойства этого альдегида ослаблены сильным влиянием бензольного ядра на альдегидную группу. Альдегидная



группа $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ притягивает к себе электроны, и электронная

плотность в бензольном ядре увеличивается в *мета*-положении, поэтому замещение в нем будет идти в это положение.

в) Молекула этого соединения содержит две альдегидные группы в боковых цепях бензольного ядра. Как известно, бензольное ядро ослабляет альдегидные свойства, поэтому данное соединение будет их проявлять слабее, чем альдегид с углеводородными радикалами открытого типа. Две карбонильные группы =C=O способствуют протеканию реакций замещения в бензольном ядре по месту *мета*-положения.



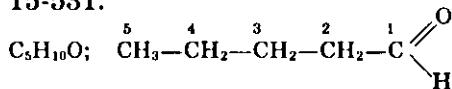
г) В молекуле $\text{CH}_3\text{—CH}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ имеется две функциональных группы: гидроксильная —OH и альдегидная $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Метильный радикал $\text{CH}_3\text{—}$, сдвигая электронную плотность в сторону обеих функциональных групп, усиливает подвижность атома водорода в гидроксильной группе O—H , в результате чего он легко замещается металлическим натрием. И в то же время радикал ослабляет альдегидные свойства вещества, так как он уменьшает полярность связи C=O .

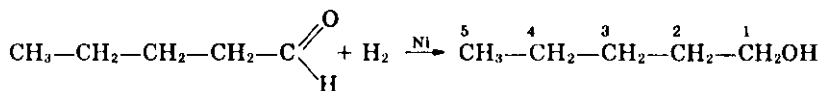
д) Наличие в соединении $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ двух двой-

ных связей (C=C и C=O) говорит о его высокой химической активности. Так как карбонильная группа C=O удалена от двойной связи C=C , их взаимное влияние очень незначительно. Поэтому обе группы сохраняют свою индивидуальность. А соединение проявляет свойства как альдегидов (группа C=O), так и этиленовых углеводородов (C=C).

15-531.



пентаналь

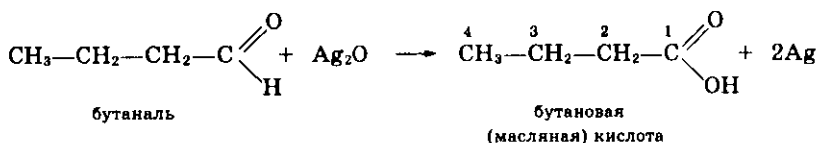
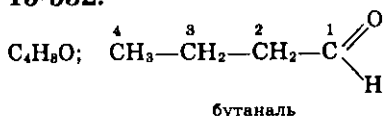


пентаналь

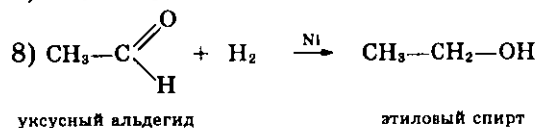
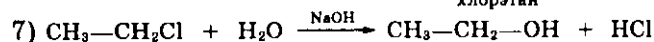
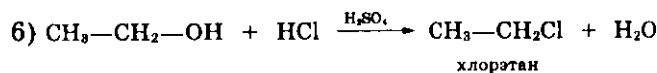
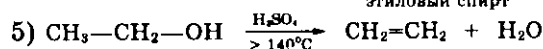
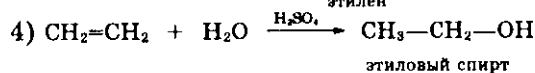
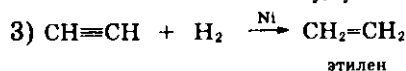
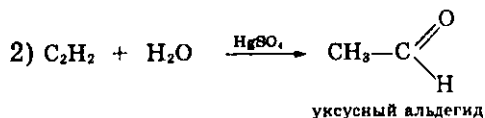
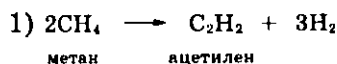
пентанол

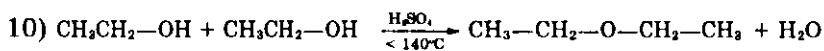


15-532.

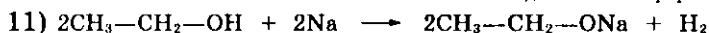


15-533.





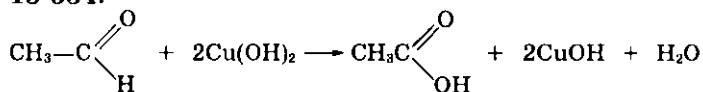
диэтиловый эфир



этилат натрия



15-534.



$\nu = 1$ моль $\nu = 2$ моль уксусная кислота

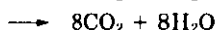


15-535. Для альдегидов, как и для предельных одноатомных спиртов, при выведении формул нужно учитывать атом

кислорода в функциональной альдегидной группе $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

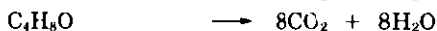
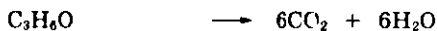
и четное соотношение коэффициентов продуктов горения. Для этого следует внести коррективы в пункты 2, 4 и 5 алгоритмических предписаний для спиртов.

1) Поставить стрелку, отступив от края строчки на несколько сантиметров, и справа от нее записать продукты горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:

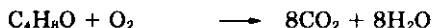
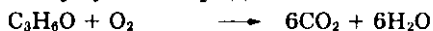


2) Составить молекулярные формулы альдегидов.

Альдегидам свойственно только четное соотношение продуктов горения и по ним определяются формулы молекул альдегидов как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. В связи с этим для всех альдегидов, кроме формальдегида, коэффициент у молекулы CO_2 уменьшают вдвое. Это связано с тем, что четные соотношения продуктов реакции постоянно образуются при сжигании не одной, а двух молекул альдегидов как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. Полученное число соответствует числу атомов углерода в альдегиде. Число атомов водорода в альдегиде соответствует коэффициенту у молекулы воды. Кроме атомов углерода и водорода, в состав молекулы альдегида входит еще один атом кислорода:

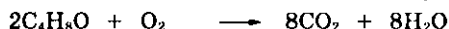
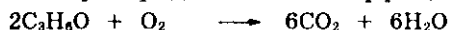


3) Написать знак плюс после формулы альдегида, а затем и молекулу кислорода:



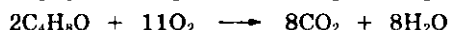
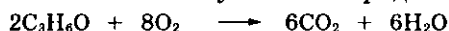
4) Уравнять число атомов углерода до и после реакции.

Возле молекул альдегидов с четным и нечетным числом атомов углерода ставят коэффициент 2:



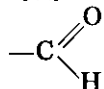
5) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции.

Для этого из общей суммы атомов кислорода продуктов горения сначала нужно вычесть общее число атомов кислорода альдегидной группы в молекуле альдегида, а оставшуюся сумму атомов кислорода разделить на индекс 2 в молекуле кислорода и полученное число (частное) как коэффициент поставить возле молекулы кислорода:



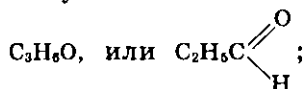
6) Составить возможные структурные формулы альдегидов.

При составлении структурных формул альдегидов следует помнить, что по одному атому углерода, водорода и кислорода будут входить в функциональную альдегидную группу



, а остальные атомы — в углеводородный радикал

молекулы:



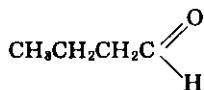
пропаналь



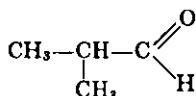
бутаналь

7) Составить возможные формулы изомеров альдегидов.

Пропаналь $CH_3CH_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ не имеет изомеров. Бутаналь имеет два изомера:

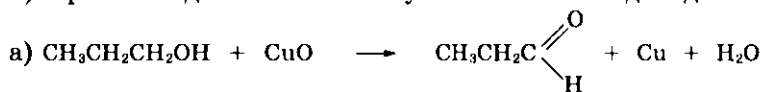


бутаналь



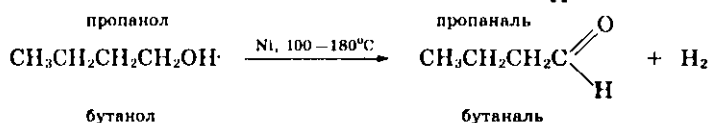
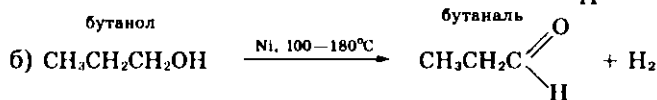
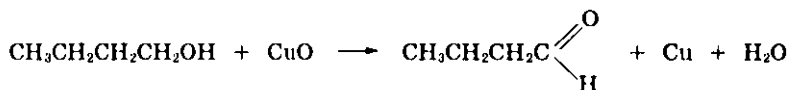
2-метилпропаналь

8) Привести два способа получения этих альдегидов:



пропанол

пропаналь



Ответ. Соотношению продуктов горения 6:6 соответствуют молекулярная $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и структурная $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ формулы пропанала, а соотношению 8:8 — формулы бутанала: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$. Пропаналь не имеет изомеров, а бутаналу соответствует 2 изомера.

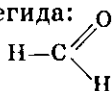
15-536. 1) Находим массу 5 л раствора формальдегида ($\rho = 1,060 \text{ г/см}^3$):

$$m = 5000 \cdot 1,060 = 5300 \text{ г раствора формальдегида.}$$

2) Определяем массу формальдегида, содержащуюся в 5300 г раствора с массовой долей 20%:

$$m = 5300 \cdot 0,20 = 1060 \text{ г формальдегида.}$$

3) Находим число молей, соответствующее 1060 г формальдегида:



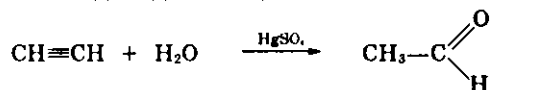
$$M = 30 \text{ г/моль}$$

$$m = 30 \text{ г}$$

$$\nu = \frac{m}{M} ; \nu = \frac{1060}{30} = 35,3 \text{ моль формальдегида.}$$

Ответ. В 5 л раствора формальдегида с массовой долей 20% содержится 35,3 моль формальдегида.

15-537. 1) Составляем уравнение реакции получения уксусного альдегида из ацетилена:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л}$$

$$M_2 = 44 \text{ г/моль}$$

$$m_2 = 44 \text{ г}$$

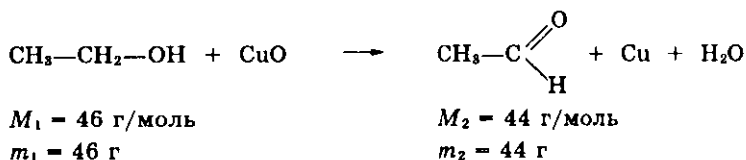
2) Находим объем ацетилена, необходимый для получения 176 г уксусного альдегида:

22,4 л ацетилена дают 44 г уксусного альдегида

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ л} & & & & 176 \text{ г} & & \\ x = & \frac{22,4 \cdot 176}{44} & = & 89,6 \text{ л ацетилена.} \end{array}$$

Ответ. Для получения 176 г уксусного альдегида потребуется 89,6 л ацетилена.

15-538. 1) Составляем уравнение реакции получения уксусного альдегида из этилового спирта:



2) Находим массу 50 см³ этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$):
 $m = \rho \cdot V$; $m = 50 \cdot 0,8 = 40 \text{ г этилового спирта.}$

3) Вычисляем массу уксусного альдегида, образующегося при окислении 40 г этилового спирта (теоретический выход):

Из 46 г этилового спирта получается 44 г уксусного альдегида:

$$\begin{array}{ccccccc} & 40 \text{ г} & & & x \text{ г} & & \\ x = & \frac{40 \cdot 44}{46} & = & 38,26 \text{ г уксусного альдегида.} \end{array}$$

4) Определяем практический выход уксусного альдегида, если он составляет 85% от теоретического:

38,26 г уксусного альдегида соответствует 100%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ г} & & & & 85\% \text{-ному} & & \\ x = & \frac{38,26 \cdot 85}{100} & = & 32,52 \text{ г уксусного альдегида.} \end{array}$$

Ответ. Из 50 см³ этилового спирта с практическим выходом 85% от теоретического можно получить 32,52 г уксусного альдегида.

15-539. 1) Составляем химическое уравнение горения уксусного альдегида:



$$\nu = 2 \text{ моль}$$

$$M = 44 \text{ г/моль}$$

$$m = 44 \cdot 2 = 88 \text{ г}$$

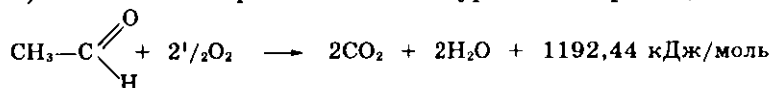
2) Вычисляем количество теплоты, выделяющейся при сжигании 1 моль (44 г) уксусного альдегида:

При сжигании 11 г уксусного альдегида выделяется 298,11 кДж

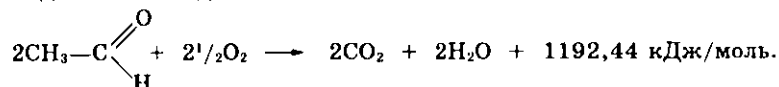
• • 44 г • • • • x кДж

$$x = \frac{44 \cdot 298,11}{11} = 1192,44 \text{ кДж/моль.}$$

3) Составляем термохимическое уравнение реакции:



Ответ. Термохимическое уравнение горения уксусного альдегида имеет вид



15-540. 1) Находим массу вещества, если 1 л его имеет массу 1,34 г, исходя из того, что моль газа имеет объем 22,4 л:

1 л вещества имеет массу 1,34 г

22,4 л • • • • x г

$$x = \frac{22,4 \cdot 1,34}{1} = 30 \text{ г вещества.}$$

2) Определяем массу углерода, содержащуюся в 4,4 г оксида углерода (IV) CO_2 ($M = 44 \text{ г/моль}$, $m = 44 \text{ г}$):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода

• 4,4 г • • • • x г •

$$x = \frac{4,4 \cdot 12}{44} = 1,2 \text{ г углерода.}$$

3) Определяем массу водорода, содержащуюся в 1,8 г воды (H_2O $M = 18 \text{ г/моль}$, $m = 18 \text{ г}$):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

• 1,8 г • • x г •

$$x = \frac{1,8 \cdot 2}{18} = 0,2 \text{ г водорода.}$$

4) Устанавливаем, содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе.

Сумма масс углерода и водорода составляет

$$1,2 \text{ г} + 0,2 \text{ г} = 1,4 \text{ г.}$$

Значит, если сгорело 3 г вещества, то разность (3 г—1,4 г = 1,6 г) показывает, что вещество состоит из трех элементов: углерода, водорода и кислорода, на который приходится 1,6 г.

5) Определяем массу углерода, содержащуюся в 30 г вещества:

В 3 г вещества содержится 1,2 г углерода

• 30 г • • x г •

$$x = \frac{30 \cdot 1,2}{3} = 12 \text{ г углерода.}$$

6) Находим число атомов углерода в молекуле вещества. 12 г углерода соответствует A_r 1 атома углерода. Поэтому в молекуле вещества содержится

$$x = \frac{12 \cdot 1}{12} = 1 \text{ атом углерода.}$$

7) Определяем массу водорода, содержащуюся в 30 г вещества:

В 3 г вещества содержится 0,2 г водорода

• 30 г • • x г •

$$x = \frac{30 \cdot 0,2}{3} = 2 \text{ г водорода.}$$

8) Находим число атомов водорода в молекуле вещества:

1 г водорода соответствует A_r 1 атома водорода

2 г • • • x • •

$$x = \frac{2 \cdot 1}{1} = 2 \text{ атома водорода.}$$

9) Определяем массу кислорода, содержащуюся в 30 г вещества:

В 3 г вещества содержится 1,6 г кислорода

• 30 г • • • • • x г •

$$x = \frac{30 \cdot 1,6}{3} = 16 \text{ г кислорода.}$$

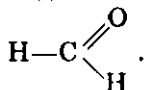
10) Находим число атомов кислорода в молекуле вещества: 16 г кислорода соответствует A_r 1 атома кислорода. Поэтому в молекуле вещества содержится

$$x = \frac{16 \cdot 1}{16} = 1 \text{ атом кислорода.}$$

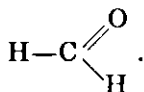
В молекуле вещества содержится один атом углерода, два атома водорода и один атом кислорода (CH_2O). Ее состав соот-

ветствует общей формуле альдегидов $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Исходя из это-

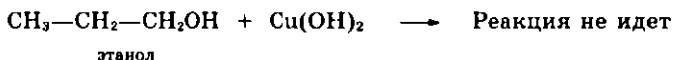
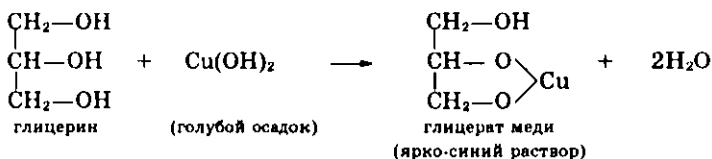
го, можно предположить, что молекулярная формула принадлежит формальдегиду, структурная формула которого

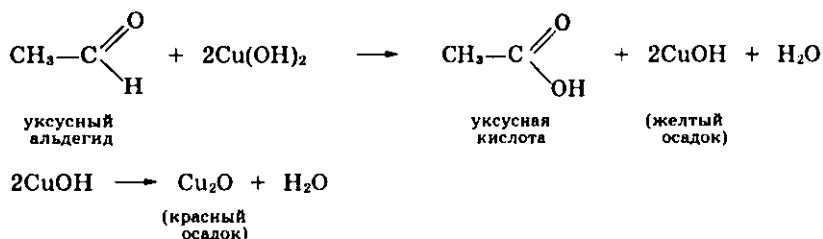


Ответ. Молекулярная формула вещества CH_2O и принадлежит она формальдегиду, структурная формула которого

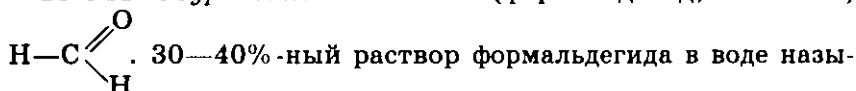


15-541. Глицерин, этанол и уксусный альдегид можно распознать с помощью одного реактива — гидроксида меди (II). Если в три пробирки со свежеприготовленным голубым осадком гидроксида меди (II) добавить эти вещества, то в пробирке с глицерином гидроксид меди растворится, образуя ярко-синий раствор, с этанолом никаких изменений не произойдет, а с уксусным альдегидом при незначительном нагревании образуется сначала желтый осадок гидроксида меди (I) CuOH , переходящий при нагревании в красный осадок Cu_2O :

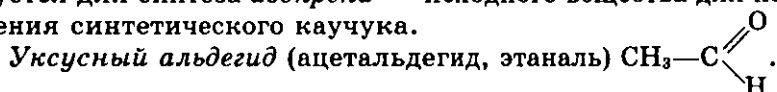




15-542. Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь)



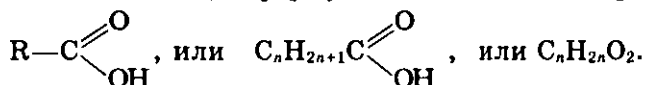
вается формалином. Он используется как дезинфицирующее средство, так как вызывает свертывание белков. Используется для обработки инструментов, хранения анатомических препаратов и др. В сельском хозяйстве применяется для протравливания семян, потому что убивает споры головни, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников. В больших количествах он применяется в производстве фенолоформальдегидных, карбамидных и других синтетических смол. Изделия, полученные из фенолоформальдегидных смол, обладают теплостойкостью, водостойкостью, механической прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами (электрические выключатели, штепсельные розетки и вилки, детали для радиопримеников, телевизоров, автомобилей, самолетов и др.). Ценными свойствами обладает полимер формальдегида — *полиформальдегид*. Из него изготовляют шестерни, зубчатые передачи, подшипники и другие детали машин, очень прочные пленки. Большое количество формальдегида расходуется для синтеза *изопрена* — исходного вещества для получения синтетического каучука.

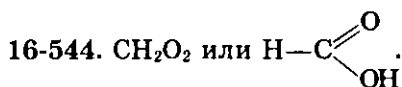


Он является важнейшим исходным соединением для получения уксусной кислоты, этилового спирта, синтетического каучука, лекарственных соединений и т. д.

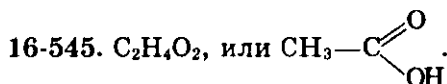
16. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

16-543. Общая формула одноосновных карбоновых кислот





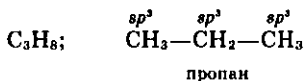
муравьиная кислота



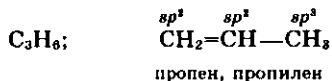
уксусная кислота

Функциональной группой одноосновных карбоновых кислот является карбоксильная группа $-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$, состоящая из карбонильной $\text{C}=\text{O}$ и гидроксильной OH групп. Но карбоксил не является суммой этих двух групп, а представляет собой новую функциональную группу со своими характерными свойствами.

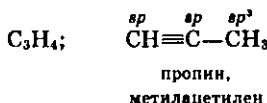
16-546.



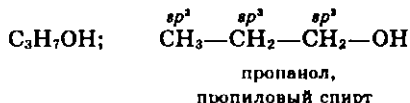
пропан



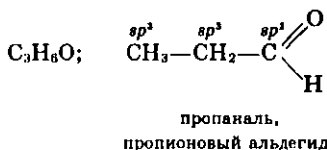
пропен, пропилен



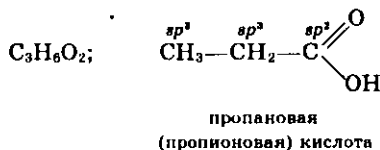
пропин,
метилацетилен



пропанол,
пропиловый спирт



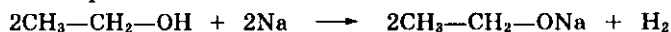
пропаналь,
пропионовый альдегид



пропановая
(пропионовая) кислота

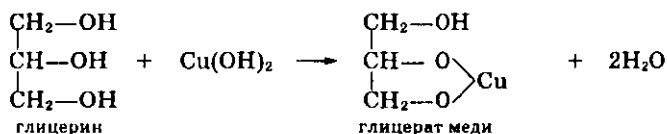
16-547. Подвижность атома водорода в гидроксильной группе в ряду одноатомные спирты — многоатомные спирты — фенол — карбоновые кислоты увеличивается. Соответственно активность его проявляется в усилении в этом ряду кислотных свойств веществ, т. е. в возрастании возможности водородного атома отделиться в виде протона.

Одноатомные спирты проявляют очень слабые кислотные свойства, и они могут взаимодействовать лишь с металлическим натрием:

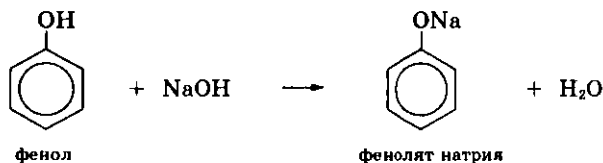


этилат натрия

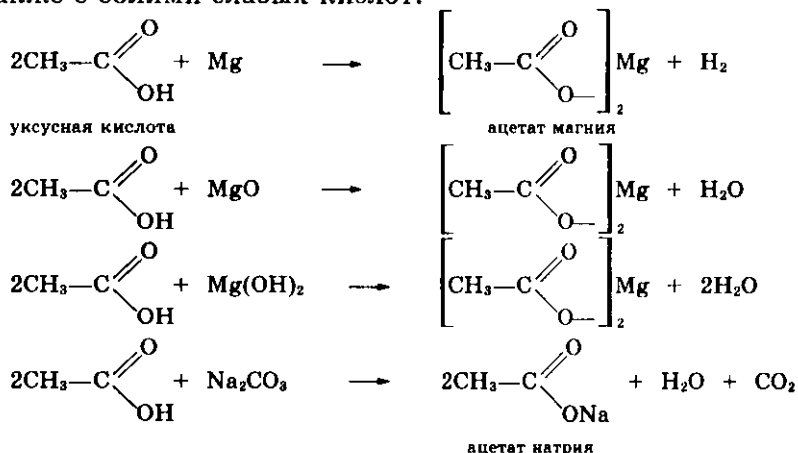
У многоатомных спиртов кислотные свойства сильнее, чем у одноатомных, и они уже взаимодействуют не только с металлическим натрием, но и с гидроксидами тяжелых металлов:



Фенол, являясь очень слабой кислотой, взаимодействует не только со щелочными металлами, но и с гидроксидами щелочных металлов (щелочами):

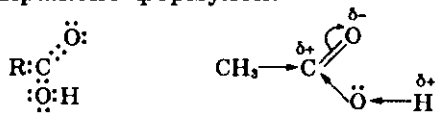


Карбоновые кислоты — слабые кислоты и взаимодействуют с металлами, их оксидами и гидроксидами, образуя соль, а также с солями слабых кислот:



О влиянии бензольного ядра на функциональные группы в одно- и многоатомных спиртах и феноле см. также № 14-486.

16-548. Электронное строение уксусной кислоты может быть выражено формулой:



1) Электронная плотность в карбонильной группе C=O, особенно π-связи, сильно смещена в сторону атома кислорода как элемента более электроотрицательного, поэтому связь сильно полярная.

2) В гидроксильной группе ОН электронная плотность смещена от водорода к кислороду вследствие его большей электроотрицательности, и связь является полярной.

3) Вследствие близкого расположения карбонильной $C=O$ и гидроксильной ОН групп они взаимно влияют друг на друга и электронная плотность в них изменится. Под влиянием соседней карбонильной группы электронная плотность связи $O-H$ сдвигается в сторону кислорода, что усиливает ее поляризацию. Под влиянием гидроксильной группы уменьшается положительный заряд на атоме углерода и уменьшается по-

движность π -связи в карбонильной группе $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$. Подробнее см. ниже.

4) Из-за полярности связи $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$ атом углерода карбониль-

ной группы имеет частичный положительный заряд. Это вызывает частичное смещение к атому углерода неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы $O-H$. В свою очередь, атом кислорода оттягивает к себе электронную плотность связи $O-H$, в результате водород приобретает частичный положительный заряд. Полярность связи $O-H$ возрастает, и водород легко отщепляется в виде протона.

Следовательно, большая подвижность атома водорода гидроксильной группы уксусной кислоты, а соответственно, усиление кислотных свойств в карбоновых кислотах по сравнению со спиртами такого же состава объясняется влиянием на гидроксильную группу кислорода карбонильной группы, с углеродом которой непосредственно связан гидроксил. В молекуле этилового спирта одинакового состава с уксусной кислотой гидроксильная группа соединена с этильным радикалом C_2H_5- , который уменьшает активность атома водорода гидроксильной группы, а значит, и кислотные свойства спирта.

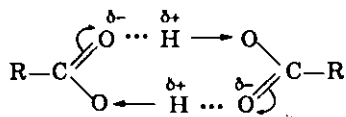
5) Реакционная способность карбонильной группы в карбониле $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ понижается, так как положительный заряд

атома углерода карбонильной группы значительно погашен благодаря смещению электронов от кислорода гидроксильной группы. Вследствие этого уменьшается полярность связи

$-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$, а соответственно уменьшается подвижность π -связи.

Это значит, что под влиянием гидроксильной группы карбонильная группа теряет склонность к реакциям присоединения при обычных условиях. В то же время высокая полярность карбонильной группы $C=O$ в альдегидах определяет их большую активность — для них характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации. Таким образом, по сравнению с карбоновыми кислотами карбонильная группа в альдегидах более реакционноспособна.

16-549. Водородная связь между молекулами карбоновых кислот возможна, потому что атом водорода соединен с сильно электроотрицательным элементом кислородом. Она образуется за счет карбонильного кислорода одной молекулы и водородного атома гидроксильной группы другой молекулы. Молекулы карбоновых кислот образуют димеры за счет двух водородных связей:



Водородные связи у кислот значительно прочнее, чем у спиртов. Более полярная по сравнению со спиртами связь $O-H$ в молекулах карбоновых кислот обуславливает и более прочную водородную связь.

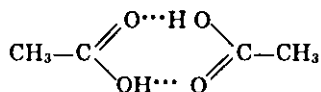
16-550. Межмолекулярное взаимодействие карбоновых кислот с водой возможно, потому что между ними образуется водородная связь. Это объясняется тем, что атомы водорода у обоих веществ соединены с сильно электроотрицательным элементом — кислородом.

16-551. Водородная связь обуславливает многие физические свойства карбоновых кислот. Среди них нет газообразных к и с л о т. Первые три представителя гомологического ряда — жидкости, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Следующие кислоты (C_4-C_9) — маслянистые жидкости, в воде растворяются незначительно. Высшие кислоты — твердые вещества, в воде практически нерастворимы.

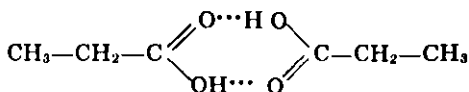
Температура кипения кислот нормального строения по мере роста углеводородного радикала закономерно возрастает. Температура плавления кислот с четным числом углеродных атомов выше, чем кислот с нечетным числом углеродных атомов. Плотность кислот по мере увеличения молекулярной массы понижается, потому что возрастает влияние углеводородного радикала.

16-552. Высокие температуры кипения и плавления карбоновых кислот обусловлены наличием между их молекулами двух водородных связей, т. е. их способностью образовывать димеры. Для разрыва двух водородных связей требуется значительно большая энергия, чем та, что необходима для разрыва одной водородной связи.

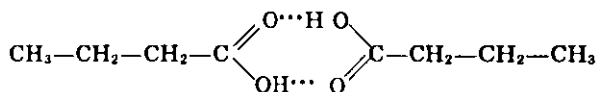
16-553.



димер уксусной кислоты



димер пропионовой кислоты



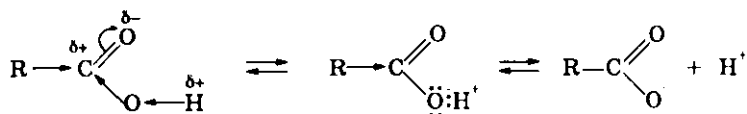
димер масляной кислоты

Водородная связь образуется не только между молекулами кислот (димеры), но и между молекулами кислот и воды. Она влияет на физическое состояние кислоты, растворимость в воде и температуру кипения. Уксусная кислота и пропионовая — жидкости, хорошо растворимые в воде. Масляная кислота — маслянистая жидкость, и растворимость ее в воде незначительна. Их температуры кипения высокие и с увеличением углеводородного радикала плавно возрастают. Температура кипения уксусной кислоты 118,5°C, пропионовой 141,1°C и масляной 163°C.

16-554. См. № 16-549, 16-552.

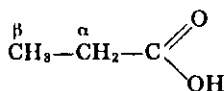
Водородная связь между молекулами одноатомных предельных спиртов образуется за счет гидроксила, а в молекулах одноосновных предельных карбоновых кислот — за счет карбонильной и гидроксильной групп. Жидкие кислоты, в отличие от спиртов, состоят из удвоенных молекул — димеров. Для разрыва двух водородных связей необходимо больше энергии, чем для разрыва одной связи. Поэтому предельные карбоновые кислоты при одинаковом числе атомов углерода с одноатомными предельными спиртами имеют более высокую температуру кипения. Например, этиловый спирт кипит при 78,3°C, уксусная кислота — при 118,5°C; пропиловый спирт — при -97,2°C, а пропионовая кислота — при -141,1°C.

16-555. Взаимное влияние атомов в карбоксильной группе ослабляет связь между атомом кислорода и водорода в гидроксильной группе и облегчает отделение иона водорода, т. е. диссоциацию кислоты. Это можно выразить схемой:

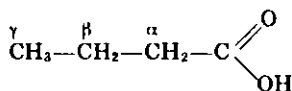


На степень диссоциации кислот, а значит, и на их силу влияет величина и характер радикала, непосредственно связанного с карбонильной группой: с увеличением радикала (молекулярной массы) степень диссоциации кислот (сила кислот) немного уменьшается. Это объясняется тем, что углеводородные радикалы, обладая свойством смещать от себя электронную плотность, уменьшают частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению влияния на гидроксильную группу.

16-556.



пропионовая кислота



масляная кислота

Карбоксильная группа влияет на подвижность атомов водорода в радикале, т. е. на их способность к реакциям замещения. Под ее влиянием наиболее легко замещаются атомы водорода при соседнем с карбоксилем атоме углерода, т. е. когда они расположены близко друг от друга. По мере удаления атомов углерода от карбоксильной группы влияние ее ослабевает и подвижность атомов водорода уменьшается. Следовательно, чем дальше удалены атомы водорода от карбоксильной группы, тем труднее происходит их замещение. В связи с тем что углеводородный радикал у масляной кислоты больше, чем у пропионовой, подвижность атомов водорода в ней будет слабее по сравнению с пропионовой, особенно трудно происходит замещение у γ -углеродного атома.

16-557. В молекулах этилового спирта и уксусной кислоты содержится гидроксильная группа, они проявляют некоторое сходство между собой. Но между ними имеются и существенные различия. В этиловом спирте гидроксильная группа OH непосредственно связана с радикалом C_2H_5 — и его влияние на группу OH приводит к смещению электронной плотности свя-

зи $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ к атому кислорода и увеличению на нем частичного отрицательного заряда. Поэтому он прочнее удерживает атом

водорода и кислотные свойства гидроксила не повышаются. В связи с этим этиловый спирт проявляет очень слабые кислотные свойства, он практически нейтрален.

В уксусной кислоте гидроксильная группа ОН связана не с углеводородным радикалом CH_3- , а с карбонильной группой

$-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}$. Под ее влиянием подвижность атома водорода на-

столько увеличивается, что он может отщепляться в виде иона, поэтому уксусная кислота проявляет все свойства минеральных кислот. Это объясняется тем, что расположенная рядом карбонильная группа оттягивает электроны от атома кислорода гидроксильной группы. К нему, компенси-

руя их недостаток, притягиваются электроны связи $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$, вследствие чего ее полярность возрастает, атом водорода становится подвижным и легче отщепляется в виде протона.

Таким образом, строение вещества и взаимное влияние атомов в молекуле определяет его химические свойства. Уксусная кислота проявляет более сильные кислотные свойства по сравнению с этиловым спиртом.

16-558. Сравнивая уксусную кислоту и уксусный альдегид, можно видеть, что в молекулах обоих веществ содержится карбонильная группа (рис. 68). В этом состоит некоторое сходство между ними. Но имеются и важные отличия. Реакция присоединения водорода (гидрогенизация) в уксусном альдегиде легко протекает за счет разрыва π -связи карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. В уксусной кислоте реакции присоединения к карбонильной группе затруднены. Например, реакция гидрогенизации проходит только в жестких условиях и не является характерной.

Уменьшение активности карбонильной группы в уксусной кислоте объясняется влиянием гидроксила на карбонильную группу. Смещение электронов от атома кислорода гидроксильной группы к атому углерода карбонильной группы частично уменьшает его положительный заряд, а это, естественно, сказывается на реакционной способности карбонильной группы.

Таким образом, в уксусной кислоте реакции присоединения протекают слабее по сравнению с уксусным альдегидом.



Рис. 68. Масштабные модели молекул уксусной кислоты (а), этилового спирта (б) и ацетальдегида (в)

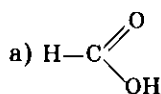
Сравнивая модель уксусной кислоты с моделями этилового спирта и ацетальдегида, можно видеть, что в модели уксусной кислоты имеется гидроксильная группа, как у этилового спирта, и карбонильная группа, как у ацетальдегида, и они обе составляют карбоксильную группу уксусной кислоты (рис. 68). Останутся ли строение и функции этих групп неизменными, когда они находятся в непосредственной близости друг с другом? Естественно, будучи вблизи друг от друга, они оказывают взаимное влияние, которое проявляется в изменении их реакционной способности в карбоксильной группе. Водород карбоксильной группы кислоты в отличие от водорода гидроксильной группы спирта более подвижен из-за влияния карбонильной группы на гидроксильную. Связь $O-H$ ослабляется настолько, что водород может легко оторваться в виде протона. Уксусная кислота обладает ярко выраженными кислотными свойствами.

Кислотные свойства гидроксильного водорода в спирте очень слабы, так как в нем, в отличие от кислоты, гидроксильная группа непосредственно соединена с углеводородным радикалом C_2H_5- , который способствует повышению частичного отрицательного заряда на атоме кислорода связи $O-H$, и он прочно удерживает атом водорода. Реакционная способность карбонильной группы в карбоксиле уксусной кислоты значительно меньше по сравнению с карбонильной группой в ацетальдегиде. Это связано с влиянием гидроксильной группы на карбонильную. И оно проявляется в том, что карбонильная группа в уксусной кислоте с трудом вступает в реакцию присоединения.

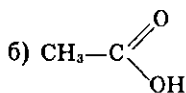
Следовательно, изменение реакционной способности обусловлено не только взаимным влиянием непосредственно свя-

занных атомов, но и атомов, не связанных между собой непосредственно.

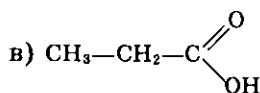
16-560. Гомологами являются соединения *а, б, в, г* и *е*; изомерами — соединения *г* и *д*, а также *е, ж, з, и*.



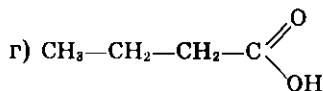
метановая
(муравьиная) кислота



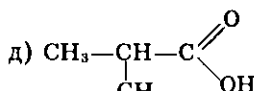
этановая
(уксусная) кислота



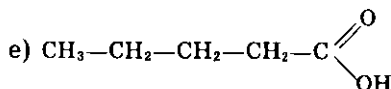
пропановая
(пропионовая) кислота



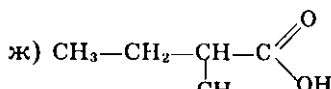
бутановая
(масляная) кислота



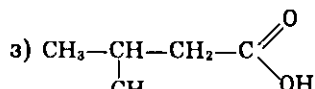
2-метилпропановая
(изомасляная) кислота



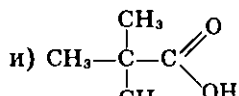
пентановая
(валериановая) кислота



2-метилбутановая
кислота

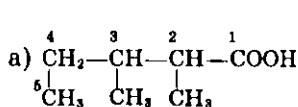


3-метилбутановая
(изовалериановая) кислота

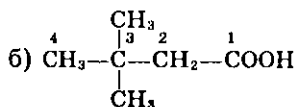


2,2-диметилпропановая
кислота

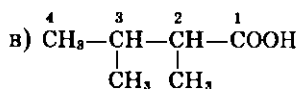
16-561.



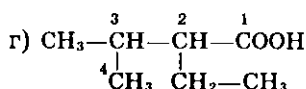
2,3-диметилпентановая
кислота



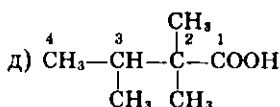
3,3-диметилбутановая
кислота



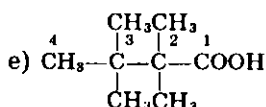
2,3-диметилбутановая
кислота



3-метил-2-этилбутановая
кислота

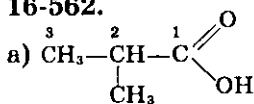


2,2,3-триметилбутановая
кислота

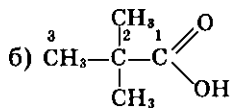


2,2,3,3-тетраметилбутановая
кислота

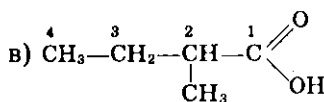
16-562.



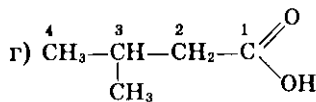
2-метилпропановая
кислота



2,2-диметилпропановая
кислота

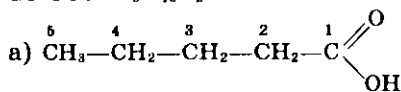


2-метилбутановая
кислота

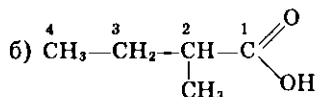


3-метилбутановая
кислота

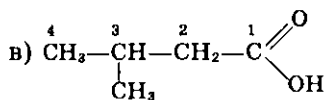
16-563. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.



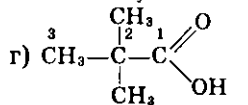
пентановая кислота



2-метилбутановая кислота

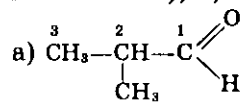


3-метилбутановая
кислота

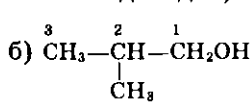


2,2-диметилпропановая
кислота

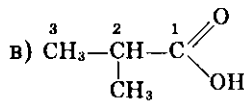
16-564. Гомологами являются соединения а, и (класс альдегидов), б, д (класс спиртов), в, е (класс карбоновых кислот). Изомерны соединения д, ж (класс спиртов), е, з, (класс карбоновых кислот), г, и (класс альдегидов)



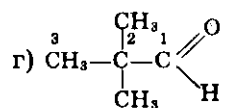
2-метилпропаналь



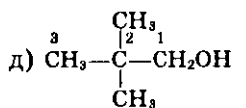
2-метил-1-пропанол



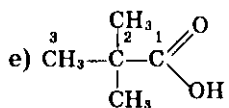
2-метилпропановая,
изомасляная кислота



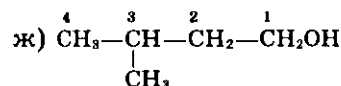
2,2-диметилпропаналь



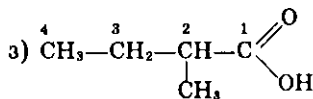
2,2-диметил-1-пропанол



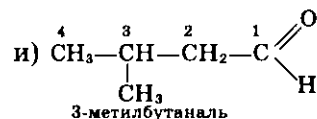
2,2-диметилпропановая
кислота



3-метил-1-бутанол

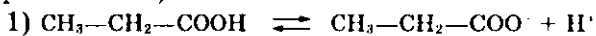


2-метилбутановая
кислота

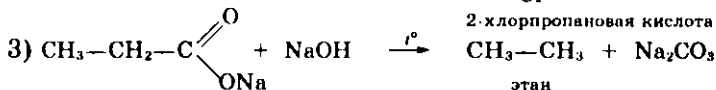
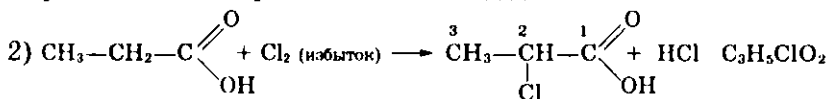


3-метилбутаналь

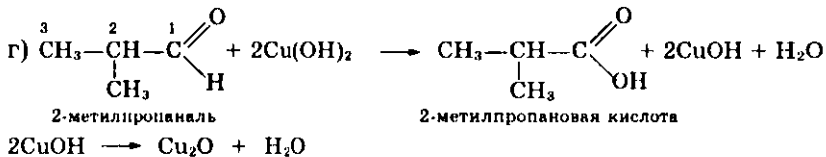
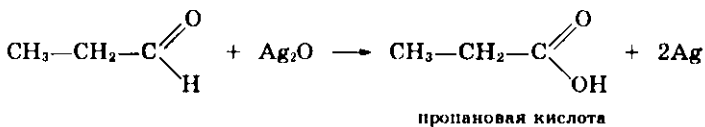
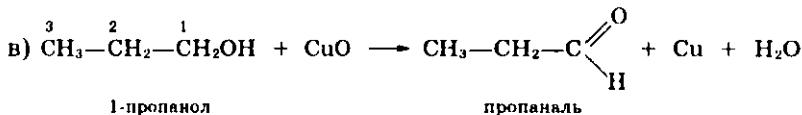
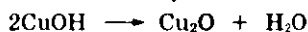
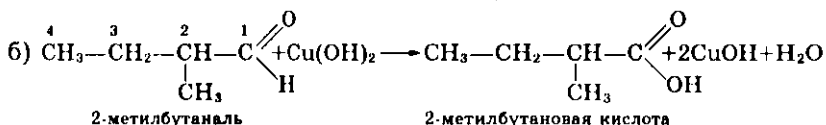
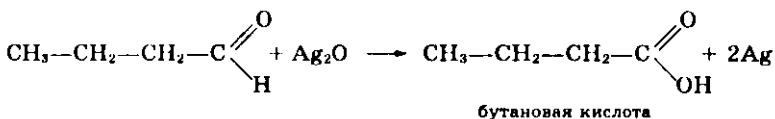
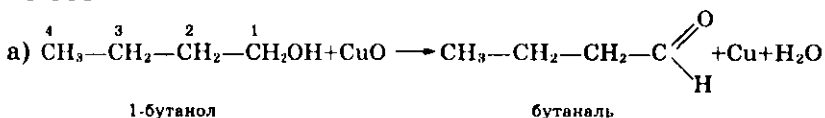
16-565. $C_3H_6O_2$, или $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$, — пропановая (пропионовая) кислота.



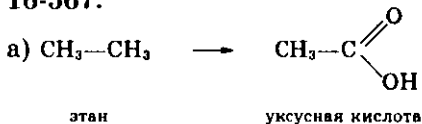
Окраска индикатора изменяется под действием катиона H^+ .

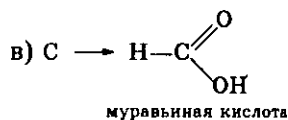


16-566.

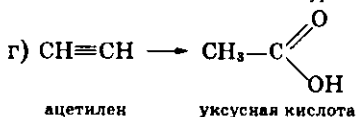
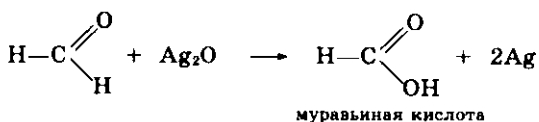
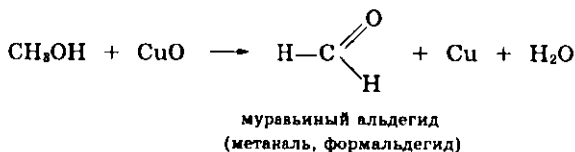
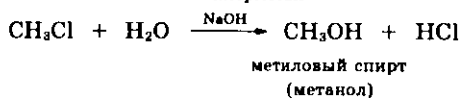
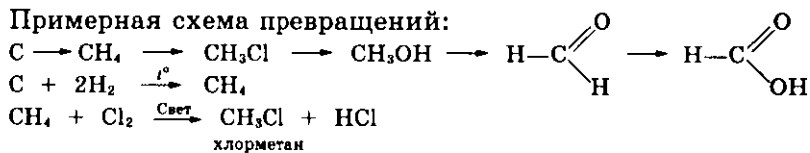


16-567.

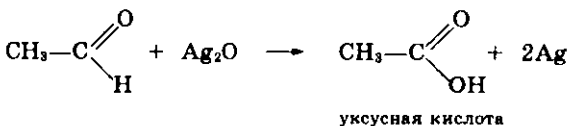
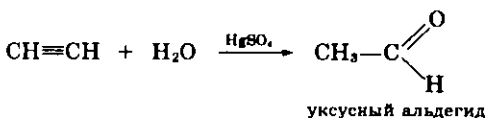
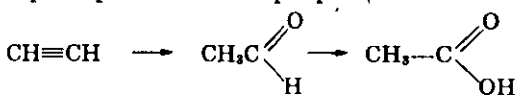




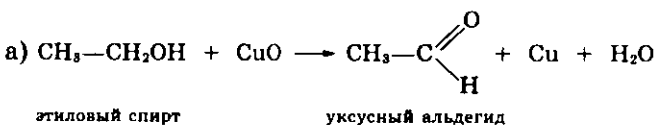
Примерная схема превращений:

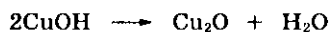
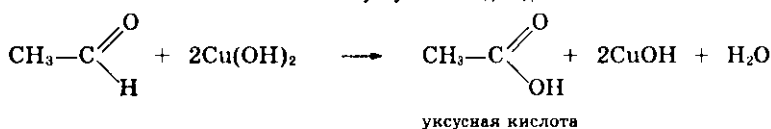
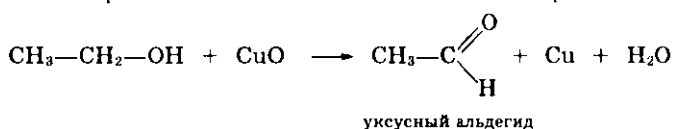
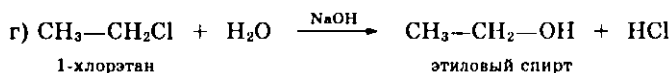
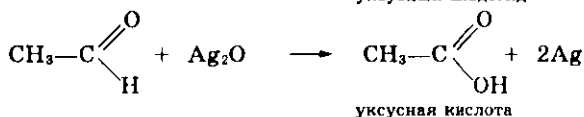
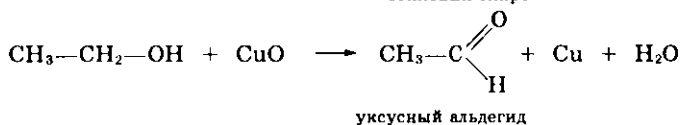
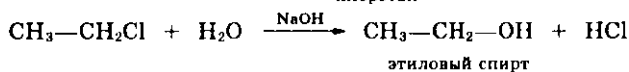
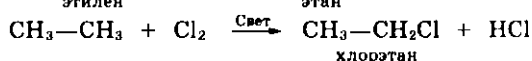
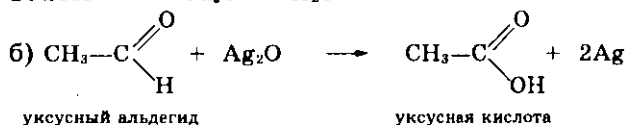
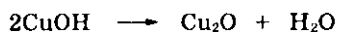
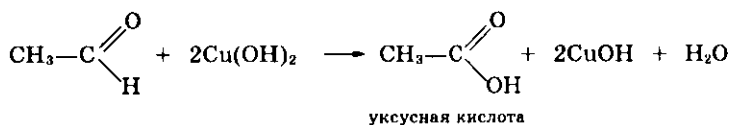


Примерная схема превращений:

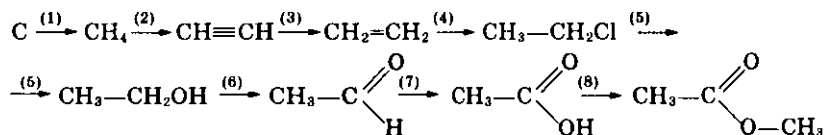


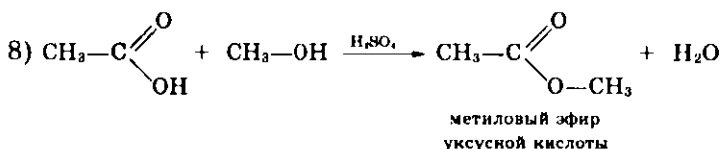
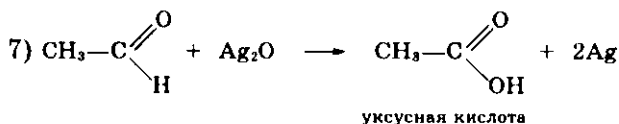
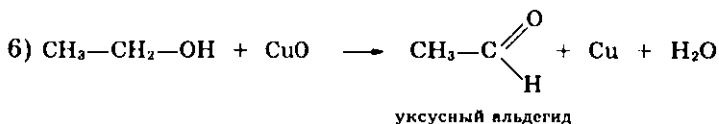
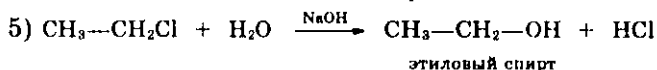
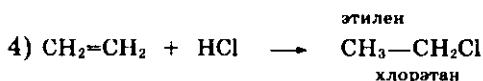
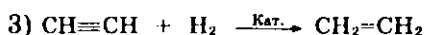
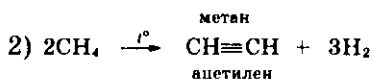
16-568.





16-569.





16-570. Ответ см. № 16-557.

16-571. Наиболее слабо кислотные свойства выражены у этилового спирта. В его молекуле гидроксильная группа непосредственно соединена с радикалом C_2H_5- , который способствует повышению частичного отрицательного заряда на атоме кислорода. Вследствие этого подвижность водорода гидроксильной группы очень незначительна и спирт проявляет очень слабые кислотные свойства.

В молекуле глицерина имеется три гидроксильные группы, которые взаимно влияют друг на друга. Поэтому подвижность атома водорода в гидроксильной группе увеличивается, что приводит к усилению его кислотных свойств по сравнению с этиловым спиртом.

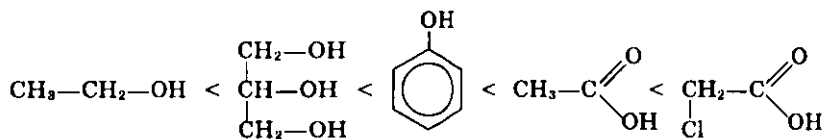
Кислотность фенола заметно выше, чем спиртов. Это связано с влиянием бензольного ядра на гидроксильную группу, которое смещает к себе электронную плотность связи $\text{O}-\text{H}$. Водород становится более подвижным, и фенол приобретает кислотные свойства.

Под влиянием карбонильной группы электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы в уксусной кисло-

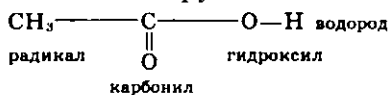
те понижается, и он смещает в свою сторону электронную плотность связи О—Н. Ее полярность увеличивается в большей мере, чем у фенолов, и водород отщепляется в виде иона. Уксусная кислота вступает в те же реакции, что и минеральные кислоты.

Полярность связи О—Н в хлоруксусной кислоте выше по сравнению с уксусной, поэтому выше и ее кислотность. Это обусловлено тем, что атом хлора как сильно электроотрицательный элемент способствует повышению частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксила, большему сдвигу к нему электронов от атома кислорода и, соответственно, большему ослаблению связи О—Н. Как следствие, атом водорода становится подвижным и легко отрывается в виде протона.

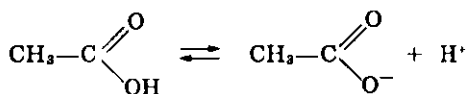
Значит, наиболее сильно выражены кислотные свойства у хлоруксусной кислоты и по степени увеличения кислотности соединения можно расположить в ряд:



16-572. Химические свойства уксусной кислоты обусловлены наличием в ней функциональной группы карбоксила. Рассмотрим свойства и реакции кислоты в соответствии с теми атомами или группами атомов, которые входят в молекулу:



1. Свойства водорода в гидроксильной группе. Гидроксильная группа ОН в молекуле уксусной кислоты соединена непосредственно с карбонильной группой. Вследствие влияния карбонила на гидроксильную группу атом ее кислорода активно отнимает электрон от атома водорода, который легко отщепляется в виде протона H^+ . Происходит диссоциация кислоты:



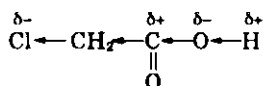
Уксусная кислота проявляет свойства минеральных кислот: изменяет окраску индикаторов (наличие катиона водорода),

взаимодействует с металлами, оксидами металлов, основаниями и солями слабых кислот. Уравнения реакций см. № 16-547.

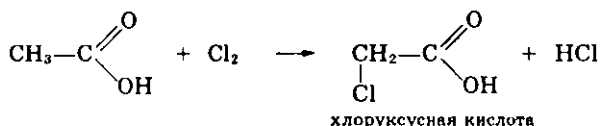
2. Свойства карбонильной группы. Реакции присоединения при обычных условиях не протекают по месту карбонильной группы. Лишь при жестких условиях с большим трудом можно осуществить некоторые реакции. Такое изменение свойств связи $C=O$ объясняется влиянием гидроксильной группы на карбонильную.

3. Свойства радикала кислоты. Атомы водорода в радикале уксусной кислоты могут замещаться на атомы галогенов. Здесь проявляется способность кислоты к обычным реакциям углеводородов, когда происходит замещение водорода в углеводородном радикале на хлор или бром. Наибольшей способностью к реакциям замещения обладают атомы водорода при углероде радикала, стоящем непосредственно у карбоксильной группы. Происходит сдвиг электронной плотности по цепи σ -связей, который обуславливает подвижность атомов водорода. Но это влияние быстро ослабевает вдоль цепи, поэтому у последнего (от карбоксила) атома углерода замещение водорода происходит труднее, чем у ближайшего к нему атома углерода.

Введение в радикал атома хлора или другого галогена вместо водорода оказывает заметное влияние на силу кислоты. Хлор оттягивает электронную пару от соседнего атома углерода, и далее это смещение, постепенно ослабевая, передается вдоль углеродной цепи. Это можно изобразить схемой:



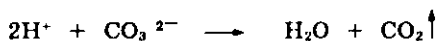
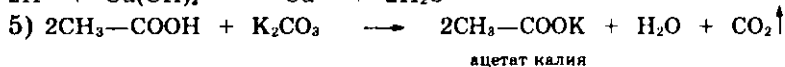
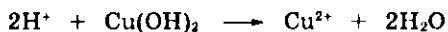
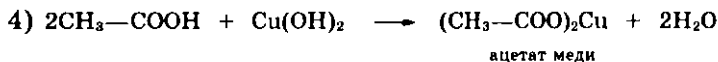
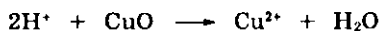
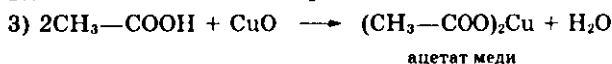
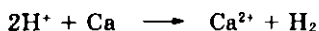
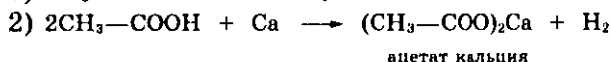
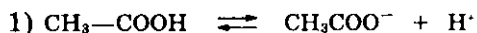
В связи с тем что в гидроксильной группе электронная пара смещена к кислороду, связь между кислородом и водородом ослабляется, облегчается отщепление водорода в виде иона, т. е. усиливается электролитическая диссоциация кислоты, а значит, и ее сила:



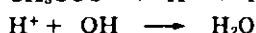
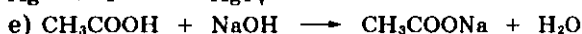
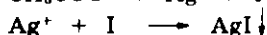
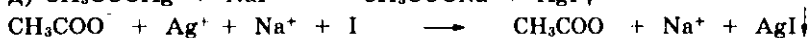
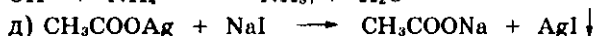
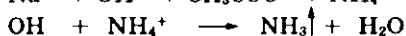
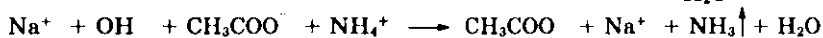
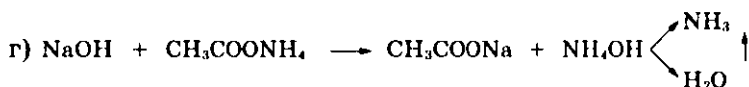
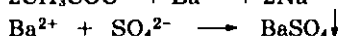
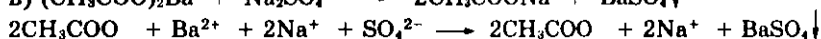
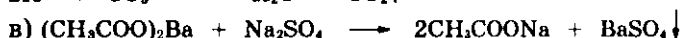
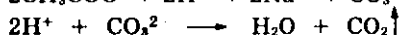
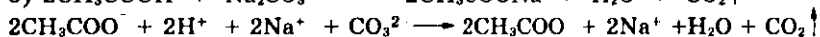
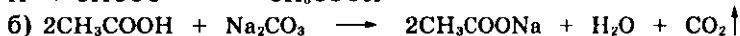
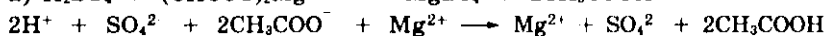
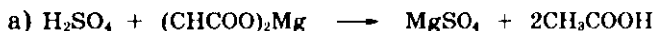
Хлоруксусная кислота намного сильнее уксусной.

16-573. Карбоновые кислоты и их соли способны диссоциировать, но степень диссоциации их меньше, чем у минеральных кислот. Они проявляют все свойства минеральных кис-

лот и при взаимодействии с металлами, оксидами металлов, основаниями и солями слабых кислот образуют соли.



16-574.

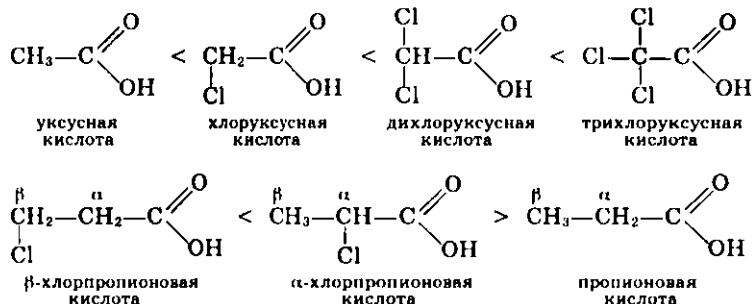


О сущности реакций можно судить по сокращенным ионным уравнениям реакций. Сущность реакций обмена *a* и *e* состоит в образовании малодиссоциирующих веществ (уксусной кислоты и воды соответственно), реакций *б* и *г* — в выде-

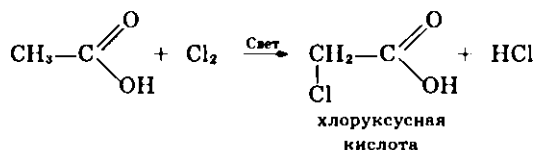
лении газообразных веществ (оксида углерода (IV) и аммиака соответственно), реакций σ и δ — в образовании осадков (сульфата бария и иодида серебра соответственно).

16-575. Введение галогенов в углеводородный радикал карбоновой кислоты усиливает ее кислотный характер. Они как сильно электроотрицательные элементы обладают способностью оттягивать к себе электроны, вследствие чего увеличивается частичный положительный заряд на атоме углерода карбоксила. Это приводит к сдвигу к нему электронов атома кис-

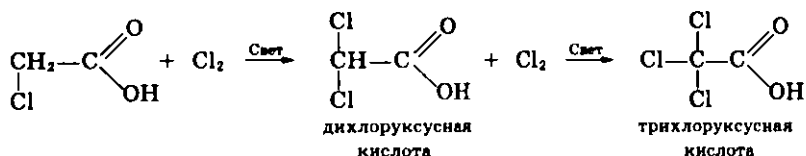
лорода гидроксильной группы $O \leftarrow H$. Связь $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ становится сильно полярной и водород удерживается слабо, отщепляясь в виде иона. Смещение электронной плотности передается по цепи σ -связей с затуханием. Поэтому наиболее сильное влияние на повышение кислотности оказывают атомы галогенов, стоящие рядом с карбоксильной группой. И чем дальше находятся атомы галогенов от карбоксильной группы, тем слабее они влияют на подвижность атома водорода гидроксила. При этом уменьшаются и кислотные свойства кислоты. Таким образом, галогенокислоты не только отличаются по силе друг от друга, но и являются более сильными кислотами по сравнению с исходными, не содержащими галогенов. Например:



16-576. В молекуле уксусной кислоты в радикале имеется три атома водорода, которые могут замещаться постепенно на атом галогена:



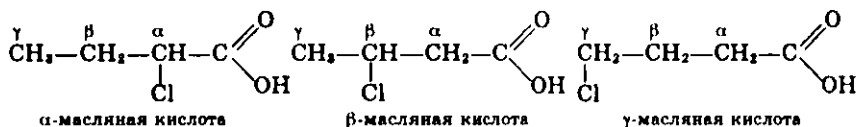
При достаточном количестве галогена реакция идет с замещением второго и третьего атома водорода:



Наличие в молекуле уксусной кислоты одного атома хлора сильно повышает степень ее диссоциации, поэтому хлоруксусная кислота сильнее уксусной. Но, сравнивая галогенокислоты между собой, можно видеть, что они отличаются друг от друга числом атомов хлора в радикале. Чем их больше, тем подвижнее атом водорода гидроксильной группы, т. е. тем выше степень диссоциации кислот.

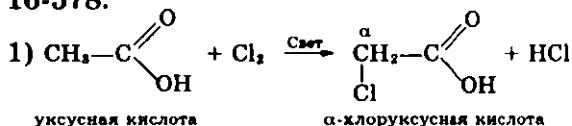
Следовательно, самая высокая степень диссоциации у трихлоруксусной кислоты, она же является и самой сильной кислотой, приближаясь к сильным неорганическим кислотам. Степень диссоциации дихлоруксусной кислоты и ее сила выше, чем хлоруксусной кислоты.

16-577. Сила галогенозамещенных кислот зависит также от положения атома галогена в молекуле. Чем дальше от карбоксильной группы находится галоген, тем меньше его влияние на диссоциацию и, соответственно, силу кислот:



Сравнивая эти кислоты между собой, можно утверждать, что самой сильной из них является α -масляная кислота, так как атом хлора находится рядом с карбоксилем и самая слабая из них γ -масляная кислота, потому что атом хлора больше всех удален от карбоксила.

16-578.



Характерная особенность реакции хлорирования кислот заключается в том, что наибольшей способностью к реакциям

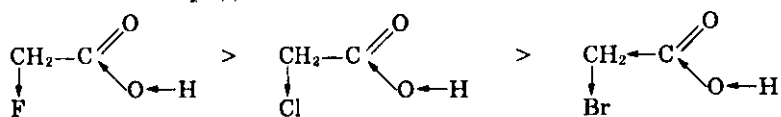
замещения обладают атомы водорода, связанные с углеродом, стоящим вблизи карбоксильной группы. Это указывает на большую их подвижность (активность).

2) Под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в α -положении по отношению к ней. Атом углерода карбонильной группы, имея избыток положительного заряда, притягивает к себе электронную плотность, связывающую его с рядом находящимся атомом углерода. Он, в свою очередь, смещает к себе электроны, соединяющие его с атомами водорода и следующим атомом углерода. Происходит сдвиг электронов с ослаблением по цепи атомов углерода. В результате сильного сдвига электронов от водородных атомов в α -положении они становятся более реакционноспособными и легче замещаются хлором.

3) Однако влияние карбоксильной группы быстро затухает по цепи атомов углерода и уже у следующего атома углерода атомы водорода становятся менее подвижными. Поэтому у β - и особенно у γ -углеродного атома в кислотах замещение проходит труднее по сравнению с α -углеродным атомом.

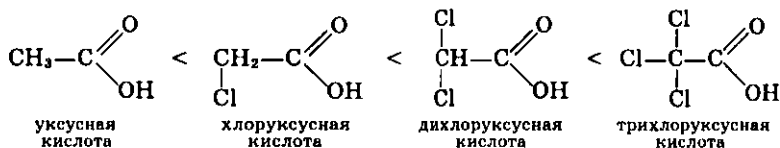
16-579. Галогенозамещенные кислоты хлор- и фторуксусная будут быстрее вступать в реакцию с металлом, чем уксусная кислота. Это связано с тем, что сильно электроотрицательные атомы галогенов влияют на подвижность атомов водорода гидроксильной группы. Вследствие этого хлор- и фторуксусные кислоты имеют большую степень диссоциации, чем уксусная, и более реакционноспособны по сравнению с ней.

16-580. а) В состав фтор-, хлор- и бромуксусной кислот входят три разных атома галогенов, отличающихся друг от друга электроотрицательностью (4, 3 и 2,8 соответственно), поэтому они по-разному влияют на силу кислот. В соответствии с их электроотрицательностью фтор будет оказывать наиболее сильное влияние по цепи σ -связей на подвижность атома водорода гидроксила и, соответственно, фторуксусная кислота — наиболее сильная среди этих кислот, а за ней следуют хлор- и бромуксусная кислоты. По химической активности их можно расположить в ряд:

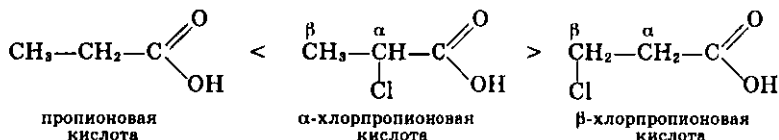


б) Хлор-, дихлор- и трихлоруксусные кислоты различаются между собой числом атомов хлора, содержащихся в составе

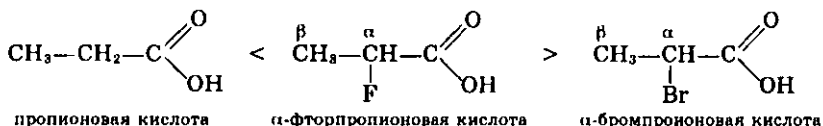
их молекул. Атом хлора обладает способностью оттягивать на себя электроны по цепи атомов, что приводит к увеличению полярности связи O—H, а значит, и усилению диссоциации кислоты. Увеличение числа атомов хлора в кислоте усиливает еще больше их влияние на OH-группу. Так, последовательное замещение в метильном радикале уксусной кислоты водорода на хлор влияет на усиление кислотных свойств по мере увеличения атомов хлора в нем. По их химической активности можно расположить в ряд:



16-581. а) Из трех кислот наиболее сильной является α-хлорпропионовая кислота, потому что наиболее сильное влияние на подвижность атома водорода в гидроксильной группе OH оказывают атомы хлора, находящиеся рядом с карбоксилем. По мере удаления атомов хлора от него, как в β-хлорпропионовой кислоте, влияние их ослабевает и кислота становится менее активной. По их силе можно расположить в ряд:

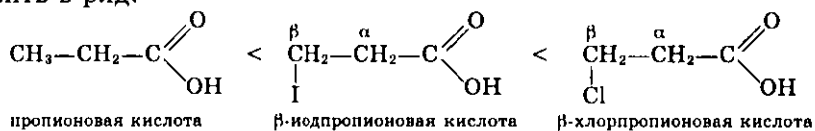


б) В состав галогенозамещенных кислот входят два разных галогена — фтор и бром, но оба в α-положении. Фтор как более электроотрицательный элемент, сильнее влияет на подвижность атома водорода в гидроксильной группе, поэтому α-фторпропионовая кислота легче диссоциирует и является более сильной кислотой, чем α-бромпропионовая. По их силе можно расположить в ряд:



в) Здесь, как и в предыдущем задании, две кислоты содержат два разных галогена — хлор и иод, которые оба находятся в β-положении. Хлор имеет более высокую электроотрицательность, чем иод, и его влияние значительно сильнее на

диссоциацию кислоты, а соответственно, и на ее силу. Следовательно, β -хлорпропионовая кислота сильнее β -иодпропионовой. По сравнению с ними пропионовая кислота слабее, так как в ней отсутствуют атомы галогенов. Их можно расположить в ряд:



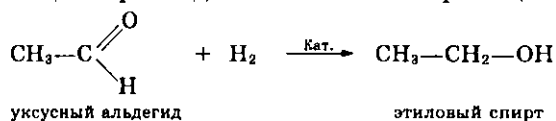
16-582. Реакционную способность кислот можно установить, сравнивая их состав и строение между собой.

а) Фторуксусная кислота содержит галоген фтор, который более электроотрицателен, чем хлор, содержащийся в хлоруксусной кислоте. Поэтому вследствие более сильного воздействия фтора на полярность связи ОН атом водорода в кислоте легко отщепляется в виде иона, а соответственно и фторуксусная кислота становится более сильной, чем хлоруксусная.

б) Трихлоруксусная кислота содержит на два атома хлора больше, чем хлоруксусная. Три атома хлора, естественно, сильнее влияют на подвижность атома водорода в гидроксиле, поэтому трихлоруксусная кислота сильнее хлоруксусной.

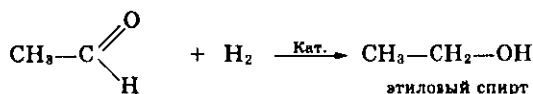
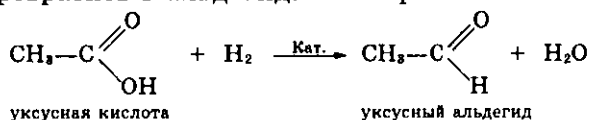
в) Обе кислоты имеют один и тот же галоген (хлор), но в γ -хлормасляной кислоте он находится значительно дальше от карбоксильной группы, чем в хлоруксусной кислоте. Такое расположение атомов хлора в молекулах кислот сказывается на их влиянии на диссоциацию кислот. Атом хлора в хлоруксусной кислоте, непосредственно связанный с карбоксилем, сильнее сдвигает электронные облака по цепи атомов, и атом водорода в ОН-группе приобретает большую подвижность, чем в γ -хлормасляной кислоте. Значит, хлоруксусная кислота является более сильной кислотой, так как степень диссоциации ее выше, чем γ -хлормасляной кислоты.

16-583. Высокая полярность карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах определяет их большую химическую активность. За счет разрыва двойной связи для альдегидов характерны реакции присоединения и полимеризации:



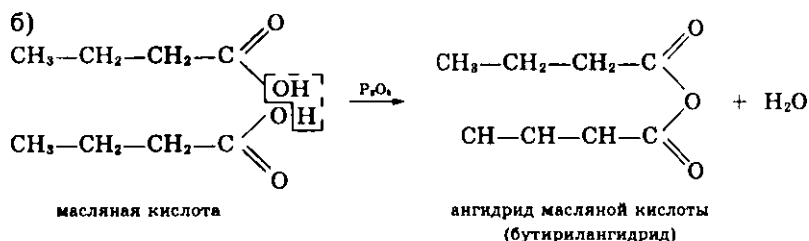
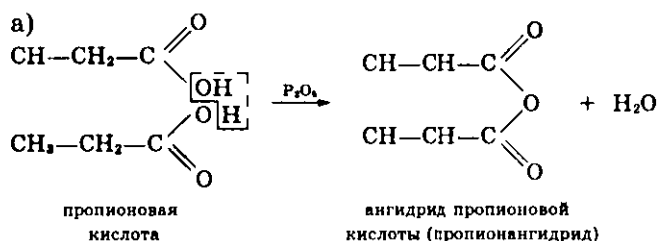
Карбонильная группа карбоновых кислот при обычных условиях такими свойствами не обладает. С большим трудом с

помощью особых катализаторов можно некоторые кислоты превратить в альдегиды и спирты:



В уксусной кислоте реакция присоединения (гидрирования) по месту карбонильной группы протекает труднее, чем в уксусном альдегиде, так как двойная связь $\text{C}=\text{O}$ в карбониле уксусной кислоты устойчивее. Это связано с влиянием на него гидроксильной группы OH . Сдвиг от нее электронов к атому углерода связи $\text{C}=\text{O}$ частично гасит его положительный заряд, и это влияет на снижение реакционной способности карбонильной группы.

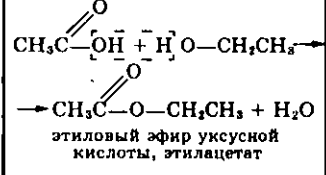
16-584. Ангидриды кислот получают путем отщепления одной молекулы воды от двух молекул кислоты:



Таким образом, замещение гидроксила в карбоксильной группе остатком кислоты приводит к образованию ангидридов.

16-585. Для более наглядного показа сходства и различия одноосновных карбоновых кислот и неорганических кислот их химические свойства лучше представить в виде таблицы:

Химические свойства кислот

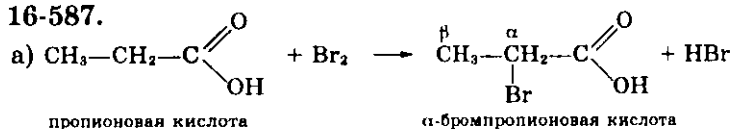
№ п/п	Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
		неорганических	органических
1	Диссоциация в водном растворе	$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
2	Взаимодействие кислот с металлами	$H_2SO_4 + Mg \rightarrow MgSO_4 + H_2$ $2H^+ + Mg \rightarrow Mg^{2+} + H_2$	$2CH_3COOH + Mg \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$ $2H^+ + Mg \rightarrow Mg^{2+} + H_2$
3	Взаимодействие кислот с оксидами металлов	$H_2SO_4 + MgO \rightarrow$ $\rightarrow MgSO_4 + H_2O$ $2H^+ + MgO \rightarrow Mg^{2+} + H_2O$	$2CH_3COOH + MgO \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$ $2H^+ + MgO \rightarrow Mg^{2+} + H_2O$
4	Взаимодействие кислот с гидроксидами металлов	$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$ $2H^+ + Cu(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$ $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow$ $\rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$2CH_3COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3COO)_2Cu + 2H_2O$ $2H^+ + Cu(OH)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$ $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONa + H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
5	Взаимодействие кислот с солями	$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$ $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2$	$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2CH_3COONa + H_2O + CO_2$ $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2$
6	Кислоты могут образовывать кислотные оксиды или ангидриды (ангидрид — безводный)	$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ оксид серы (IV)	 ангидрид уксусной кислоты
7	Взаимодействие кислот со спиртами	$CH_3CH_2O[H^+HO^-]SO_3H \rightarrow$ (H_2SO_4) $\rightarrow CH_3CH_2O-SO_3H + H_2O$ сложный эфир этилового спирта и серной кислоты, этилсульфат	 этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат
8	Взаимодействие с галогенами	—	$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow CH_2ClCOOH + HCl$ хлоруксусная кислота

Из таблицы видно, что свойства карбоновых кислот сходны со свойствами неорганических кислот. В то же время лишь

карбоновые кислоты реагируют с галогенами. Это различие обусловлено наличием в их молекулах радикалов.

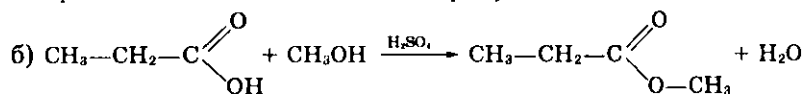
16-586. См. № 16-585.

16-587.



пропионовая кислота

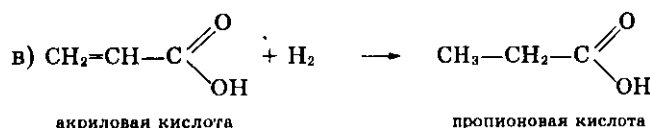
α-бромпропионовая кислота



пропионовая кислота

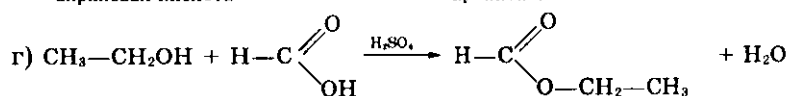
метилвый
спирт

метилвый эфир
пропионовой кислоты



акриловая кислота

пропионовая кислота

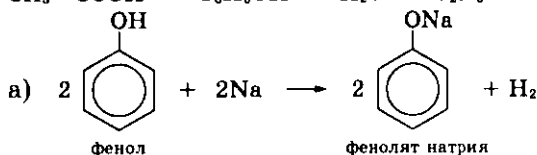


этиловый спирт

муравьиная
кислота

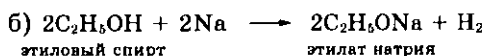
этиловый эфир
муравьиной кислоты

16-588. По мере уменьшения подвижности гидроксильной группы соединения можно расположить в ряд:



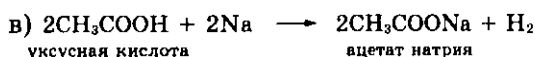
фенол

фенолят натрия



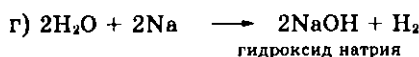
этиловый спирт

этилат натрия



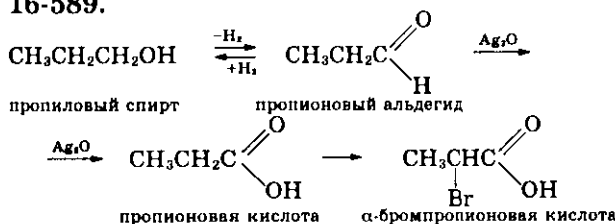
уксусная кислота

ацетат натрия



гидроксид натрия

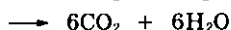
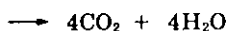
16-589.



16-591. Влияние карбонильной группы на гидроксильную экспериментально можно доказать с помощью реакций взаимодействия карбоновых кислот с металлами, оксидами металлов, гидроксидами металлов и солями. Во всех случаях образуется соль. Влияние гидроксильной группы на карбонильную проверяется с помощью реакции гидрирования, которая протекает в более жестких условиях, чем в альдегидах.

16-592. Для карбоновых кислот, в отличие от одноатомных спиртов и альдегидов, при определении молекулярной формулы следует учитывать два атома кислорода в функциональной группе и всегда четное соотношение коэффициентов продуктов горения. Вследствие того что в молекулярной формуле кислот число атомов углерода и водорода соответствует общей формуле этиленовых углеводородов C_nH_{2n} , используется алгоритмическое предписание для этиленовых углеводородов.

1) Поставить стрелку, отступив от края строки на несколько сантиметров, и справа от нее записать формулы продуктов горения с коэффициентами, соответствующими условию задачи:

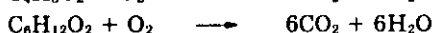
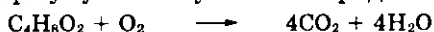


2) Составить молекулярные формулы карбоновых кислот.

Четный коэффициент возле молекулы CO_2 постоянно соответствует числу атомов углерода в молекуле кислоты, а число атомов водорода в ее молекуле — произведению коэффициента возле молекулы воды на индекс водорода в ней. При этом следует учитывать, что в состав молекулы кислоты входят два атома кислорода:



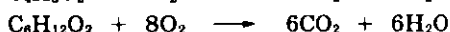
3) Написать знак плюс после формулы кислоты, а затем формулу молекулы кислорода:



4) Уравнять число атомов углерода до и после реакции.

Число атомов углерода до и после реакции одинаковое, поэтому коэффициенты не нужны.

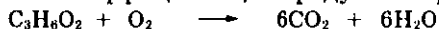
5) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции:



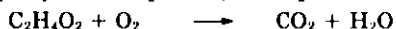
6) Определить гомологи данных кислот с меньшим содержанием атомов углерода.

Для этого число атомов углерода и водорода в молекулах кислот уменьшают вдвое.

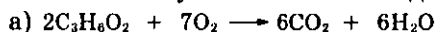
а) Если в новой формуле молекулы кислоты нечетное число атомов углерода, то ее записывают вместе с молекулой кислорода без коэффициента, а продукты горения — с коэффициентами:



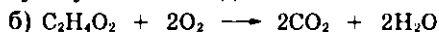
б) Если в новой формуле кислоты четное количество атомов углерода, то ее записывают вместе с молекулой кислорода и продуктами реакции горения без коэффициентов:



7) Уравнять число атомов углерода, водорода и кислорода в гомологах. Расставляя коэффициенты, следует учитывать, что в состав молекулы кислоты входят два атома кислорода:



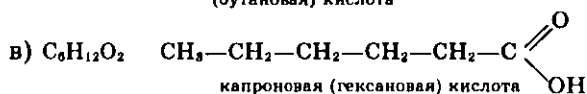
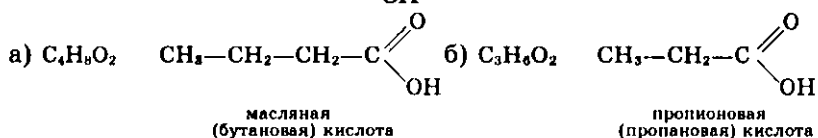
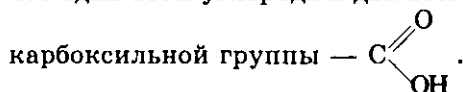
Этот данный гомолог может быть использован в качестве ответа, так как соотношение продуктов его горения соответствует условию задачи.



В связи с тем что продукты горения образуются в соотношении, не отвечающем условию задачи, этот гомолог не может быть использован в качестве ответа.

8) Составить возможные структурные формулы кислот.

Составляя структурные формулы, необходимо иметь в виду, что один атом углерода и два атома кислорода входят в состав карбоксильной группы —



Ответ. Продуктам горения в соотношении 4:4 отвечает формула масляной кислоты, имеющая содержание атомов угле-

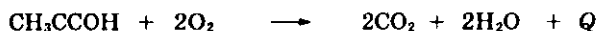
рода, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ $\left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \right]$, а в соотношении 6:6 —

формулы двух кислот, одна из которых пропионовая кислота

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ $\left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \right]$ с нечетным содержанием атомов

углерода, а другая — капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$ или $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2C(=O)OH$ с четным содержанием атомов углерода.

16-593. 1) Составляем химическое уравнение горения уксусной кислоты:



$\nu = 1$ моль

$M = 60$ г/моль

$m = 60$ г

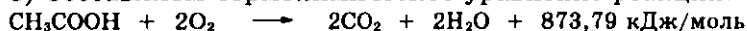
2) Вычисляем количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1 моль (60 г) уксусной кислоты:

При сжигании 6 г уксусной кислоты выделилось 87,379 кДж

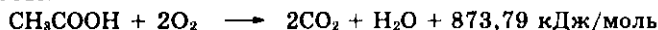
• • 60 г • • • x кДж

$$x = \frac{60 \cdot 87,379}{6} = 873,79 \text{ кДж/моль.}$$

3) Составляем термохимическое уравнение реакции:



Ответ. Термохимическое уравнение горения уксусной кислоты:



16-594. 1) Находим массу уксусной кислоты в 200 кг технической уксусной кислоты с массовой долей 75%:

$$200 \text{ кг} \cdot 0,75 = 150 \text{ кг уксусной кислоты (без примесей).}$$

2) Определяем объем древесины, необходимой для получения 150 кг уксусной кислоты:

Из 1 м³ древесины получают 30 кг уксусной кислоты

• x м³ • • 150 кг • •

$$x = \frac{1 \cdot 150}{30} = 5 \text{ м}^3 \text{ древесины.}$$

3) Определяем массу дистиллята, из которой можно получить 150 кг уксусной кислоты, если практический выход ее из дистиллята составляет 10%:

Из 100 кг дистиллята получается 10 кг уксусной кислоты

• x кг • • 150 кг • •

$$x = \frac{150 \cdot 100}{10} = 1500 \text{ кг дистиллята.}$$

Ответ. Для получения 200 кг технической уксусной кислоты необходимо 1500 кг дистиллята и 5 м³ древесины.

16-595. 1) Записываем стехиометрическую схему получения уксусной кислоты из *n*-бутана:



$$V_{m, 1} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$M_2 = 60 \text{ г/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л}$$

$$m_2 = 60 \cdot 2 = 120 \text{ г}$$

2) Определяем массу 5 л (5000 см³) раствора уксусной кислоты:

$$m = 5000 \cdot 0,74 = 3700 \text{ г раствора.}$$

3) Определяем массу уксусной кислоты, содержащуюся в 3700 г раствора с массовой долей 80%:

$$m = 3700 \cdot 0,8 = 2960 \text{ г уксусной кислоты.}$$

4) Находим объем бутана, необходимый для получения 2960 г уксусной кислоты:

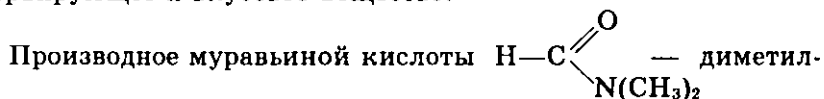
Из 22,4 л *n*-бутана получают 120 г уксусной кислоты

$$x = \frac{22,4 \cdot 2960}{120} = 552,53 \text{ л } n\text{-бутана.}$$

Ответ. Для получения 5 л технической уксусной кислоты необходимо 552,53 л *n*-бутана.

16-596. Муравьиная кислота применяется в качестве растворителя, как протрава при крашении и отделке тканей, бумаги, при выделке кожи, в консервном, спиртовом и пивоваренном производствах, в медицине и в ряде других синтезов. Разбавленные (1,25%-ные) растворы муравьиной кислоты находят применение в медицине как раздражающее средство для втирания при ревматизме.

Уксусная кислота широко применяется в синтезе различных солей, ангидридов, эфиров, красителей, лекарственных и душистых веществ, при крашении и ситцепечатании, в кожевенном производстве, в пищевой промышленности как консервирующее и вкусовое вещество.



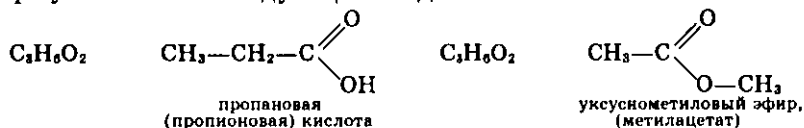
формамид используется в качестве растворителя в производстве волокна нитрон.

17. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ.

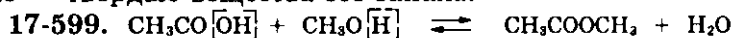
17-597. Сложные эфиры являются производными спиртов

и кислот. Их общая формула $R-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OR' \end{smallmatrix}$.

17-598. Из четырех предложенных соединений только два имеют одинаковый состав — это пропановая кислота (в) и уксуснометиловый эфир (г). Их состав $C_3H_6O_2$, а структурные формулы имеют следующий вид:



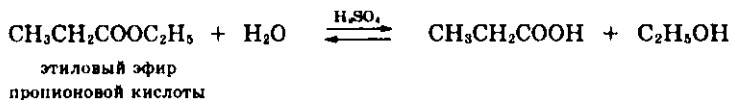
Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является взаимодействие их с водой — реакция этерификации, а для карбоновых кислот — взаимодействие с металлами, оксидами металлов, гидроксидами металлов и солями с образованием солей. Физическое состояние сложных эфиров — жидкости с приятным запахом, тогда как карбоновые кислоты $C_1 - C_3$ — жидкости с характерным острым запахом, $C_4 - C_9$ — маслянистые жидкости с неприятным запахом, от C_{10} и выше — твердые вещества без запаха.



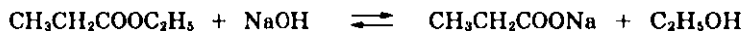
В зависимости от природы и количества кислоты и спирта, участвующих в реакции этерификации, равновесие ее сдвигается в ту или иную сторону. Сместить равновесие реакции вправо можно при условии, если постоянно выводить из реакции сложный эфир или воду или ввести в реакцию водоотнимающее вещество (H_2SO_4).

Добиться наиболее полного выхода уксусноэтилового эфира можно, если отгонять эфир из смеси веществ или связывать воду с помощью серной кислоты H_2SO_4 . Реакция очень ускоряется в присутствии катализаторов — ионов водорода, которые поставяет серная кислота. Значит, серная кислота служит одновременно и катализатором, и водоотнимающим веществом и тем самым сдвигает равновесие в сторону образования сложного эфира.

17-600. а) На гидролиз влияет нагревание в присутствии серной кислоты как водоотнимающего средства. Ионы водорода ускоряют также и гидролиз (омыление) сложных эфиров:

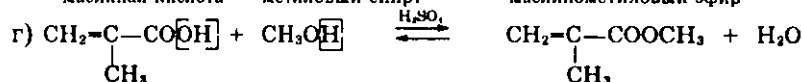
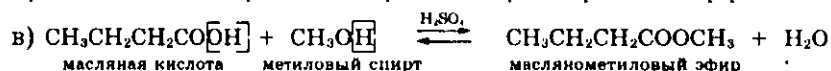
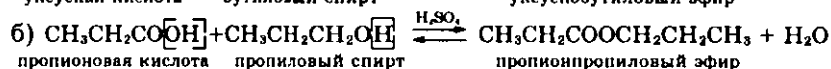
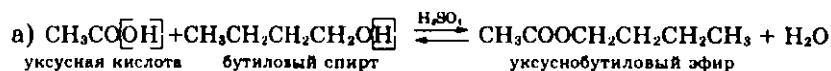


б) На гидролиз влияет щелочная среда. Гидроксильные ионы ускоряют гидролиз сложных эфиров (омыление) еще сильнее, чем катионы водорода. Щелочь превращает кислоту в соль, в результате исключается возможность ее реакции со спиртом

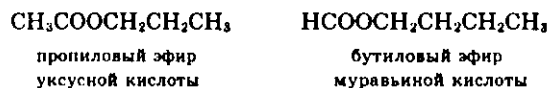
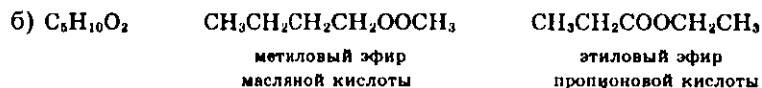


Далее из соли получают нужную кислоту.

17-601.



17-602.



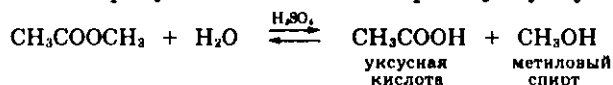
17-603. См. № 17-602, а.

17-604. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ — пропионовая кислота, которая при растворении в воде диссоциирует на катионы водорода, обуславливающие окраску индикатора лакмуса в красный цвет:

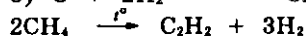
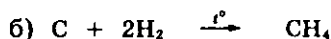
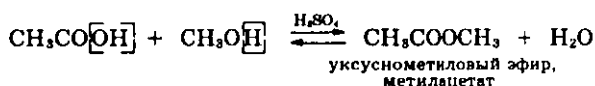
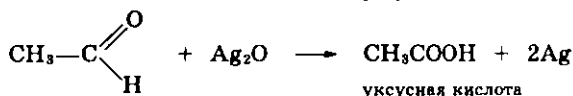
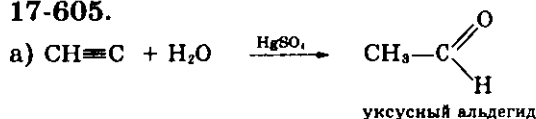


б) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ — уксуснометиловый эфир, который при гидролизе образует метиловый спирт и уксусную кислоту

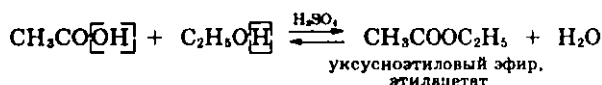
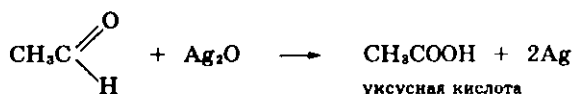
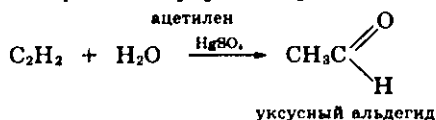


Таким образом, вещество состава $C_3H_6O_2$ имеет два изомера: один из класса одноосновных карбоновых кислот — пропионовая кислота, а другой — из класса сложных эфиров — уксуснометиловый эфир.

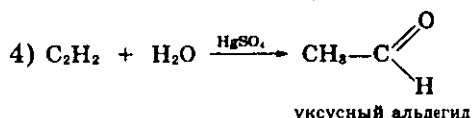
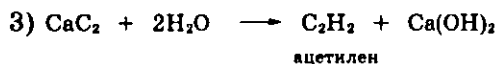
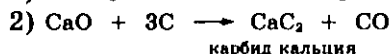
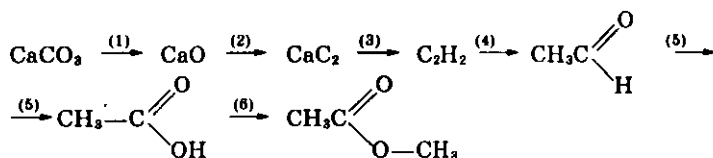
17-605.

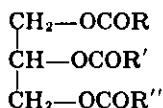


ацетилен



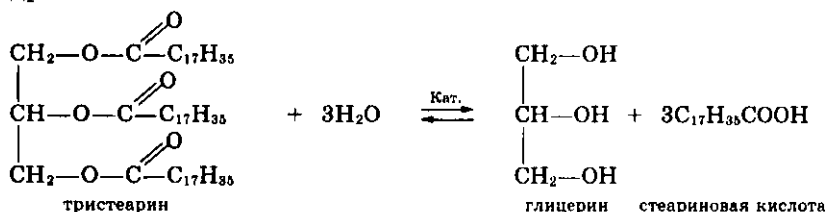
17-606. Составим примерную схему превращений:





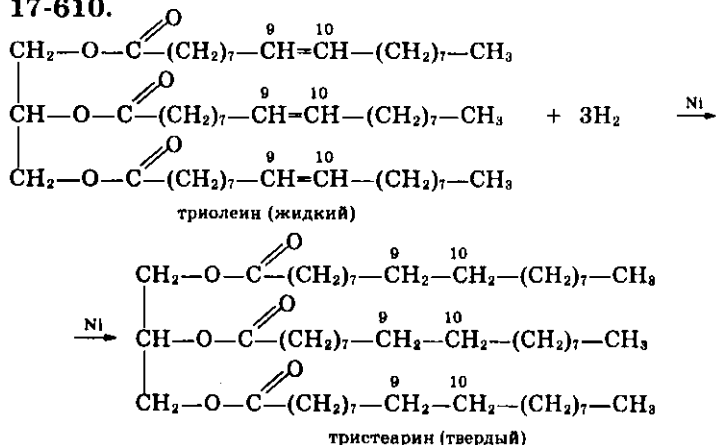
где R, R' и R'' — углеводородные радикалы высших жирных кислот. Они могут быть как предельными, так и непредельными. Остаток глицерина входит в состав всех жиров.

Химические свойства жиров определяются принадлежностью их к классу сложных эфиров — они вступают в реакцию гидролиза:



17-609. Глицерин входит в состав всех жиров, поэтому физическое агрегатное состояние жиров определяется входящими в их состав кислотами. В зависимости от кислотного состава изменяется и консистенция жира. Животные жиры содержат много стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и пальмитиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ кислот, поэтому в большинстве своем они являются твердыми веществами. Растительные жиры содержат много олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и других непредельных кислот, поэтому они, как правило, жидкие вещества. Жидкие жиры называют маслами.

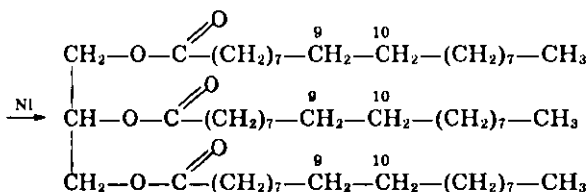
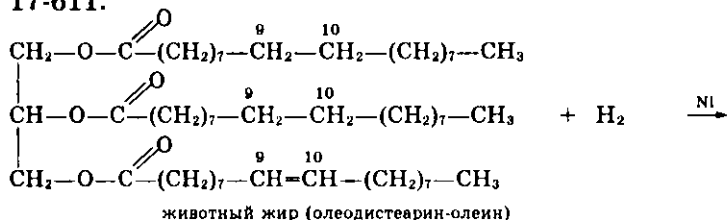
17-610.



Реакция гидрогенизации протекает в присутствии мелко-раздробленного никеля (катализатор) при $160^\circ\text{—}240^\circ\text{C}$.

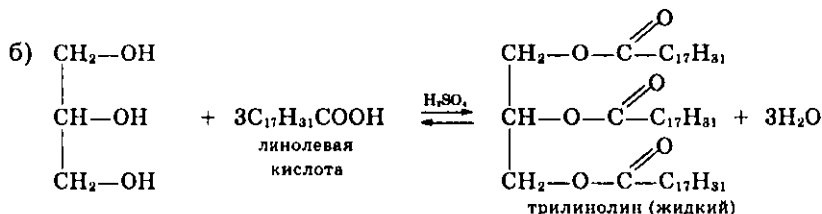
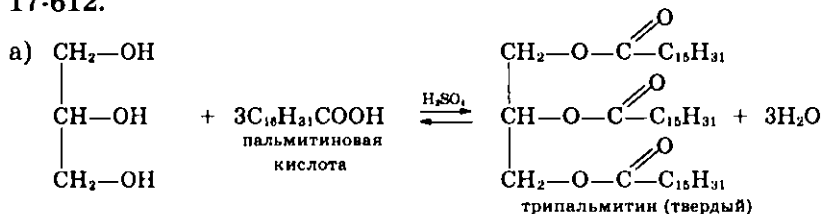
Гидрогенизацию жиров применяют в промышленности для получения твердых жиров (саломаса, салоллина и др.) из жидких растительных масел или жиров морских животных и рыб. Саломас применяют для получения искусственного твердого пищевого жира — маргарина, в стеариновом и мыловаренном производстве. Гидрогенизация жидких жиров и масел позволяет восполнить недостаток твердых жиров, в которых потребность огромна.

17-611.

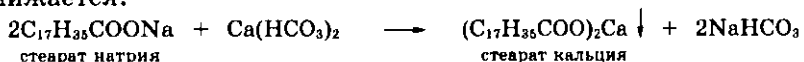


тристеарин (твёрдый)

17-612.



17-613. Соли высших жирных кислот называются *мылами*. Обычно мыла — это смеси солей натрия и калия различных кислот, главным образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}COONa$ и стеариновой $C_{17}H_{35}COONa$ кислот. Натриевые мыла твердые, а калиевые — жидкие. Обычные мыла обладают различной моющей способностью в жесткой и мягкой воде. Соли высших жирных кислот и щелочно-земельных (Ca, Ba, Mg) и тяжелых металлов (Pb, Cu и др.) не растворяются в воде. Жесткая вода содержит соли гидрокарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$ и другие соли угольной кислоты. При стирке в жесткой воде большая часть мыла выпадает в осадок в виде хлопьев нерастворимых солей, соответственно, моющее действие мыла снижается:



17-614. Обычные мыла в жесткой воде, переходя в нерастворимое состояние, не «мылятся», не пенятся, становятся липкими, т. е. теряют свое моющее действие. Сейчас мыло в основном применяют как гигиеническое средство, а для промывки шерсти и тканей в промышленности и для стирки в быту пользуются синтетическими моющими средствами (СМС). Это поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие сильным моющим и бактерицидным действием, они применимы в жесткой и морской воде. В отличие от обычного мыла их кальциевые и магниевые соли оказываются растворимыми в такой воде, и, следовательно, поверхностно-активное вещество (ПАВ) остается в воде, а не выпадает в осадок. Поэтому СМС не утрачивают моющих свойств в жесткой воде. Моющая способность СМС почти в 10 раз выше моющей способности обычного мыла.

17-615. а) Глицерин, пропиловый спирт и пропановую кислоту можно определить с помощью одного реактива. Если взять три пробирки со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) голубого цвета и в одну из них прибавить глицерин, то осадок растворяется и образуется раствор ярко-синего цвета — глицерат меди (II). Если в другую пробирку прилить пропановую кислоту, то осадок растворяется, но раствор медной соли пропановой кислоты остается голубого цвета. Пропиловый спирт с гидроксидом меди (II) не взаимодействует — голубой осадок остается без изменений.

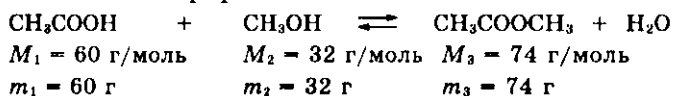
б) Если в три пробирки с этими веществами прилить несколько капель раствора хлорида железа (III), то в пробирке с

фенолом появляется фиолетовое окрашивание. В оставшиеся две пробирки опустить по маленькому кусочку металлического натрия. В пробирке с пропанолом будет выделяться газ — водород. Уксусноэтиловый эфир с металлическим натрием не взаимодействует.

в) Все три вещества (этаналь, метиловый спирт и этановую кислоту) можно определить с помощью одного реактива — свежеприготовленного гидроксида меди (II). Если в три пробирки с гидроксидом меди (II) прилить эти вещества и слегка подогреть, то в пробирке с этаналем можно наблюдать постепенный переход окраски из голубой в желтую, а затем в коричневую. В пробирке с этановой кислотой осадок растворится, но цвет раствора останется голубым. С метиловым спиртом никакой реакции не происходит и осадок сохраняется.

г) Сначала в три пробирки с этими веществами прибавляют по несколько капель хлорида железа (III). В пробирке с фенолом появляется фиолетовое окрашивание. Затем в две пробирки со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) приливают оставшиеся вещества. В пробирке с глицерином появляется ярко-синее окрашивание. Пробирку с метаналем слегка подогревают: наблюдается переход окрашивания из голубого в желтое и, наконец, в коричневое.

17-616. 1) Составляем уравнение реакции получения уксуснометилового эфира:



2) Находим теоретический выход уксуснометилового эфира, если практический выход его, равный 29,6 г, составляет 80%:

29,6 г уксуснометилового эфира соответствует 80%-ному выходу

$x \text{ г}$	•	•	•	•	100%-ному	•

$$x = \frac{29,6 \cdot 100}{80} = 37 \text{ г уксуснометилового эфира.}$$

3) Определяем массу уксусной кислоты, необходимую для получения 37 г уксуснометилового эфира (при теоретическом выходе):

Для получения 74 г эфира необходимо 60 г уксусной кислоты

•	•	37 г	•	•	x г	•	•

$$x = \frac{37 \cdot 60}{74} = 30 \text{ г уксусной кислоты.}$$

4) Определяем массу метилового спирта, необходимую для получения 37 г уксуснометилового эфира:

Для получения 74 г эфира необходимо 32 г метилового спирта

• • 37 г • • x г • •

$$x = \frac{37 \cdot 32}{74} = 16 \text{ г метилового спирта.}$$

Ответ. Для получения 29,6 г уксуснометилового эфира необходимо 30 г уксусной кислоты и 16 г метилового спирта.

17-617. 1) Составляем уравнение горения диэтилового эфира:



$M = 74 \text{ г/моль}$

$m = 74 \text{ г}$

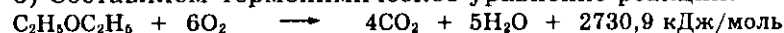
2) Вычисляем количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1 моль (74 г) диэтилового эфира:

При сжигании 9,25 г диэтилового эфира выделяется 341,3625 кДж

• • 74 г • • • x кДж

$$x = \frac{74 \cdot 341,3625}{9,25} = 2730,9 \text{ кДж/моль.}$$

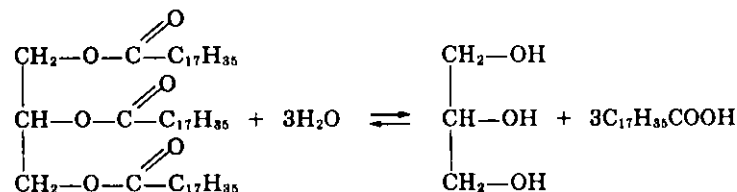
3) Составляем термохимическое уравнение реакции:



Ответ. Термохимическое уравнение горения диэтилового эфира имеет вид:



17-618. 1) Составляем уравнение реакции получения глицерина путем омыления жира:



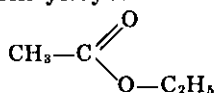
$M_1 = 890 \text{ г/моль}$

$m_1 = 890 \text{ г}$

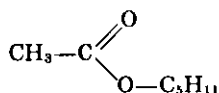
$M_2 = 92 \text{ г/моль}$

$m_2 = 92 \text{ г}$

ряда лекарств, а также в парфюмерии под названием туалетный уксус:



этилацетат

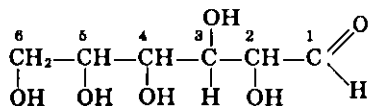


изоамилацетат

Уксусноизоамиловый эфир, или изоамилацетат, имеет запах груш и применяется в больших количествах в пищевой промышленности и как растворитель. Некоторые из сложных эфиров входят в состав искусственных фруктовых эссенций, применяющихся в кондитерской и парфюмерной промышленности. Например, масляноэтиловый эфир имеет запах абрикосов, муравьиноамиловый — запах вишен и т. д.

18. УГЛЕВОДЫ

18-622. Строение молекулы глюкозы можно доказать с помощью следующих опытов. При взаимодействии глюкозы с аммиачным раствором серебра она дает реакцию «серебряного зеркала». Следовательно, в ней имеется альдегидная группа. Если к свежеприготовленному осадку гидроксида меди (II) прилить глюкозу, то появится ярко-синяя окраска. Это доказывает ее принадлежность к многоатомным спиртам. С уксусной кислотой глюкоза образует сложный эфир, в молекуле которого имеется пять остатков уксусной кислоты. Из этого можно утверждать, что в молекуле глюкозы имеется пять гидроксильных групп. Другими методами установлено, что цепь атомов углерода в глюкозе прямая, а не разветвленная. На основании всех этих данных строение молекулы глюкозы можно выразить формулой:

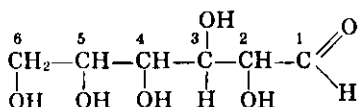


Таким образом, глюкоза представляет собой и альдегид и многоатомный спирт, т. е. *альдегидоспирт*.

18-623. При составлении структурной формулы глюкозы нужно иметь в виду, что альдегидная группа может находиться только в конце неразветвленной цепи. Если ее поместить в середину углеродной цепи, то атом углерода альдегидной группы будет иметь валентность, равную пяти, что противоречит

теории строения органических веществ А.М. Бутлерова. Гидроксильные группы должны находиться у разных атомов углерода. Если они будут находиться хотя бы по две у одного атома углерода, то молекула потеряет устойчивость и в свободном состоянии такое вещество не может существовать. Примером может служить молекула угольной кислоты, в составе которой при одном атоме углерода имеется две гидроксильных группы: в свободном виде угольная кислота не выделена.

Структурная формула глюкозы имеет вид:

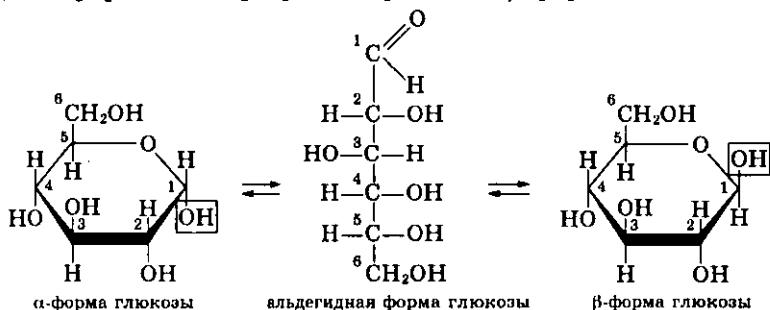


Следовательно, атомы углерода, образующие скелет, соединены друг с другом непосредственно и цепь атомов углерода прямая, а не разветвленная. Ответы на вопросы см. № 18-622.

18-624. В водном растворе глюкозы имеются молекулы не только с открытой цепью атомов углерода, но и циклические. Циклическое строение глюкозы может быть в виде α - и β -формы. Между ними существует подвижное равновесие, так как они постоянно переходят одна в другую через промежуточное образование альдегидной формы:

α -Форма глюкозы $\rightleftharpoons$ Альдегидная форма $\rightleftharpoons$ β -Форма глюкозы.

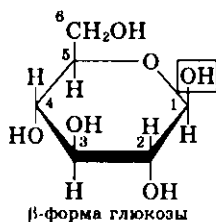
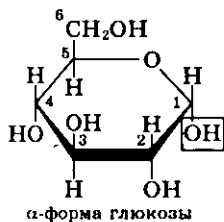
Если гидроксильная группа расположена по ту же сторону кольца, что и находящаяся при втором атоме углерода, то это будет α -форма, а по разные стороны — β -форма глюкозы:



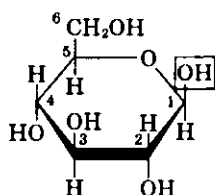
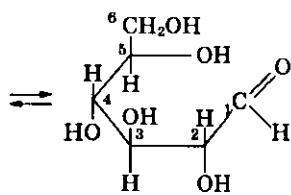
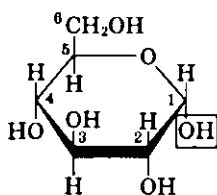
18-625. Циклическую форму удобнее изображать перспективными формулами, дающими возможность видеть, по какую сторону плоскости кольца (сверху или снизу) расположены атомы водорода и гидроксильные группы в молекуле.

Изображать формулы глюкозы надо таким образом, чтобы было ясно видно кольцо и расположение атомов водорода и

гидроксильных групп по отношению к плоскости кольца. Чтобы сделать плоскость кольца отчетливее, три связи, соединяющие атомы углерода, обращенные вперед, изображают жирными линиями. Тогда вперед будут обращены второй и третий атомы углерода, а пятый атом и кислородный мостик будут находиться сзади. Очень часто при написании перспективных формул опускают символы атомов углерода:



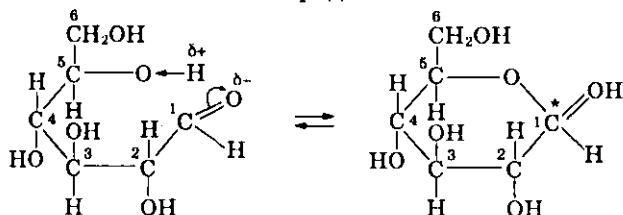
18-626.



18-627. α- и β-Формы отличаются друг от друга тем, что при замыкании цикла образующаяся гидроксильная группа оказывается по одну или по другую сторону кольца. Атомы углерода в молекулах линейного строения могут вращаться вокруг σ-связей, а при наличии в углеродной цепи пяти-шести атомов углерода возможно образование устойчивого цикла. В результате перегруппировки атомов в молекуле образуется прочный цикл (кольцо). В α-форме группа —CH₂OH, связанная с пятым атомом углерода, и гидроксил при первом атоме углерода находятся по разные стороны плоскости кольца, т. е. в *транс*-положении. В β-форме эти группы расположены по одну сторону кольца, т. е. в *цис*-положении.

18-628. Вследствие вращения атомов вокруг углерод-углеродных связей молекула альдегидной формы глюкозы линейного строения может принимать различные формы, в том числе и циклическую. При таком положении альдегидная группа может приблизиться к гидроксильной группе пятого атома углерода, потому что атом кислорода карбонильной группы имеет частичный отрицательный заряд, а атом водорода —

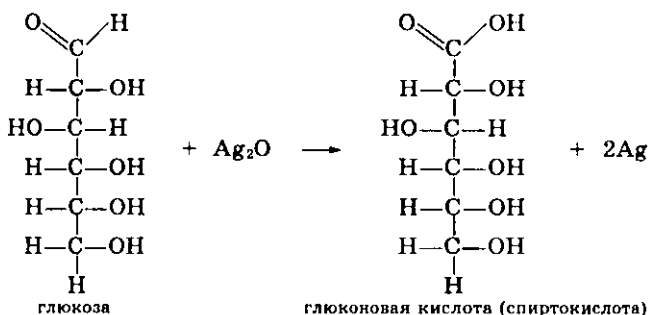
частичный положительный заряд. Происходит разрыв π -связи карбонильной группы, и к атому кислорода присоединяется водород, а кислород гидроксильной группы замыкает цикл. В результате такой перегруппировки атомов образуется шестичленный цикл без альдегидной группы, одним из звеньев которого оказывается атом кислорода:



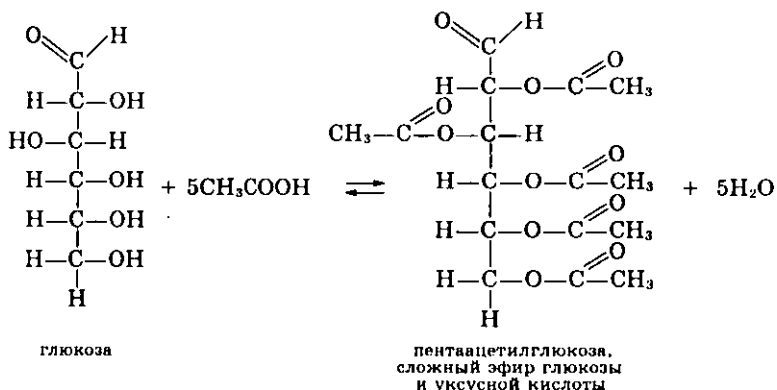
18-629. Ответ см. № 18-623 и 18-627.

18-630.

а)



б)



18-631. Практического значения реакция этерификации глюкозы не имеет. Она лишь используется для доказательства наличия в молекуле глюкозы пяти гидроксильных групп, содержащихся при разных атомах углерода.

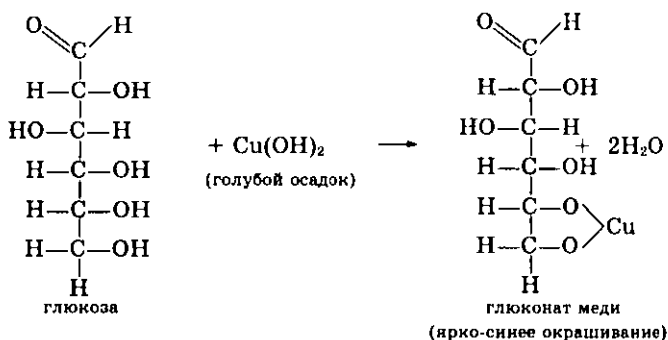
18-632. Оказалось, что глюкоза проявляет ряд реакций на альдегидную группу, например окисления, присоединения, но в то же время она не дает окрашивания с фуксинсернистой кислотой — очень чувствительная реакция на альдегиды. Это объясняется тем, что в водных растворах глюкозы преобладают ее циклические формы, а альдегидная форма находится в очень малых количествах — десятых долей процента. Этого недостаточно, чтобы вызвать изменение окраски раствора фуксинсернистой кислоты.

18-633. Образование «серебряного зеркала» при взаимодействии глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра экспериментально доказывает наличие в молекуле глюкозы функциональной альдегидной группы. Уравнение реакции см. № 18-630, а.

Наличие спиртовой функциональной группы экспериментально доказывают взаимодействием глюкозы с карбоновыми кислотами — образуются сложные эфиры. Уравнение реакции см. № 18-630, б.

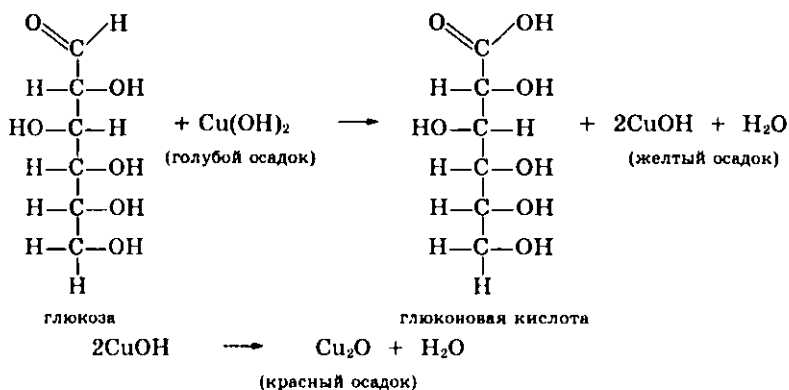
18-634. Строение молекулы глюкозы определяет ее химические свойства. Наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы позволяет предположить, что она легко окисляется такими слабыми окислителями, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Уравнение реакции с оксидом серебра см. № 18-630, а, а с гидроксидом меди (II) — № 18-635.

Содержание в молекуле глюкозы пяти гидроксильных групп дает возможность предположить, что для нее характерны реакции многоатомных спиртов — взаимодействие с гидроксидами тяжелых металлов, в частности с гидроксидом меди (II):



18-635. В состав глюкозы входит альдегидная группа, поэтому при окислении она ведет себя как типичный альдегид. Она взаимодействует со слабыми окислителями, такими, как

оксид серебра и гидроксид меди (II). Уравнение реакции с оксидом серебра см. № 18-630, а.



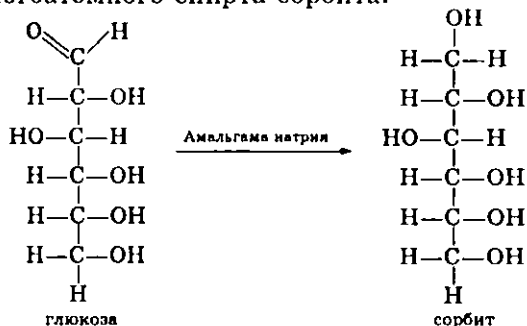
Глюкоза проявляет свойства многоатомных спиртов, так как она содержит пять гидроксильных групп ОН. Уравнение реакции см. № 18-634.

18-636. См. ответ № 18-630, б и 18-634.

18-637. См. ответ № 18-630, а и 18-635.

18-638. Реакция «серебряного зеркала», где глюкоза является восстановителем, применяется при изготовлении зеркал и елочных игрушек, а в текстильной промышленности — для отделки тканей, печатания и т. д. См. уравнение реакции № 18-630, а.

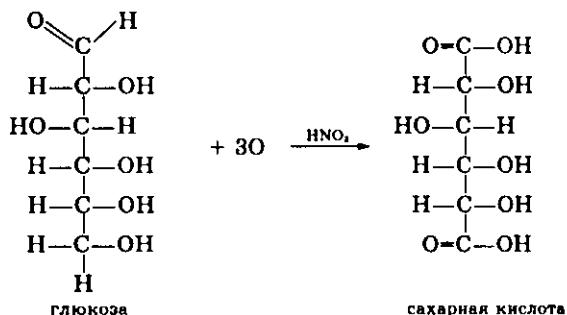
Осторожное восстановление глюкозы приводит к образованию многоатомного спирта сорбита:



Он применяется в медицине как заменитель сахара для больных диабетом и как исходное вещество для синтеза витамина С.

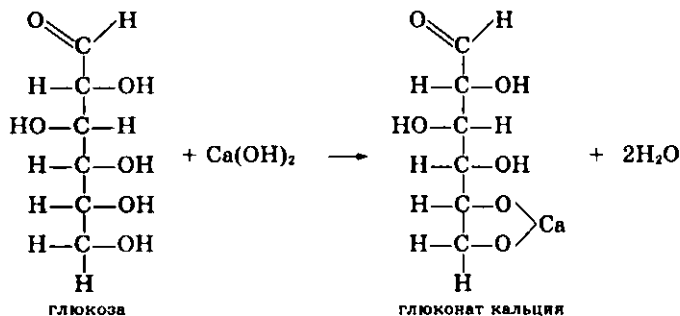
Реакции глюкозы с Ag_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ широко применяются как качественные для открытия глюкозы и других моносахаридов, количественного их определения и т. д.

18-639. При действии сильных окислителей вместе с альдегидной группой окисляется и гидроксильная группа в конце углеродной цепи:



Сахарная кислота применяется для идентификации моносахаридов.

18-640.



Глюконат кальция в организме необходим для формирования костной ткани, свертывания крови и нормальной деятельности отдельных органов и их систем.

18-641. Уравнение реакции см. № 18-634.

На восстановлении меди из Cu(OH)_2 основаны некоторые способы количественного определения глюкозы и др. Например, глюкоза в моче диабетиков определяется по количеству восстановленного оксида меди (II) в оксид меди (I).

18-642. Аммиачный раствор оксида серебра и гидроксид меди (II) часто уже при слабом нагревании восстанавливаются раствором глюкозы до металлического серебра и оксида меди (I). Если стенки пробирки чистые, то серебро покрывает их в виде «серебряного зеркала». Гидроксид меди (II) имеет голубую окраску, а при слабом нагревании образуется желтый осадок Cu(OH) , который постепенно переходит в красно-коричневый

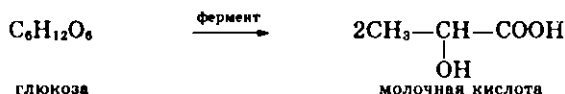
осадок Cu_2O . Обе эти реакции используются для распознавания глюкозы. Уравнения реакций см. № 18-630, а, и 18-635.

Свежеприготовленный осадок гидроксида меди (II) голубого цвета при взаимодействии с раствором глюкозы дает ярко-синий раствор. Эта реакция является качественной реакцией на глюкозу. Уравнение реакции см. № 18-634.

Первые две реакции служат для доказательства наличия в глюкозе альдегидной группы, а вторая реакция — наличия спиртовых (гидроксильных) групп.

Аммиачный раствор оксида серебра — реактив дорогой и дефицитный. Вместо него можно пользоваться одним реактивом — гидроксидом меди (II). Он позволяет одним опытом доказать сначала присутствие в глюкозе и гидроксильных (спиртовых) групп, а затем — альдегидной группы.

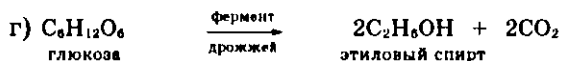
18-643. Под действием фермента, вырабатываемого молочнокислыми бактериями, происходит молочнокислое брожение глюкозы с образованием более простого вещества — молочной кислоты



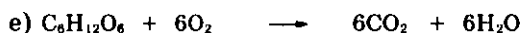
18-644. Ответ см. № 18-638.

18-645. а) См. № 18-640; б) см. № 18-635;

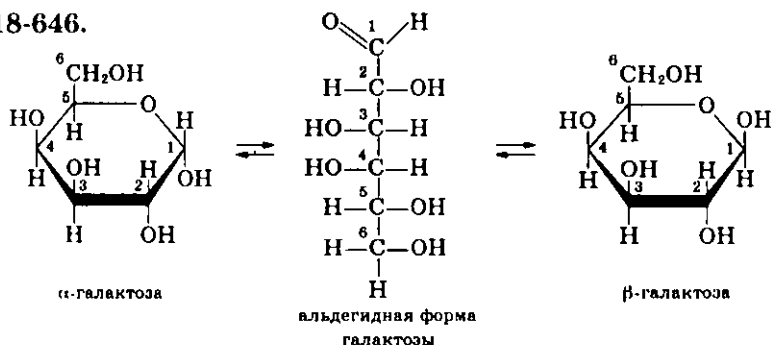
в) см. № 18-638;



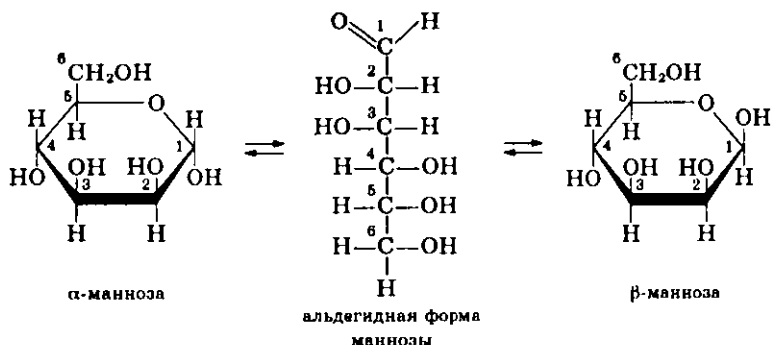
д) см. № 18-643;



18-646.



18-647.



18-648. Сахароза, в отличие от глюкозы, не дает качественных реакций на альдегидную группу, например реакцию «серебряного зеркала», при нагревании с гидроксидом меди (II) не образует красного осадка оксида меди (I). Значит, в молекуле сахарозы отсутствует альдегидная группа, т. е. она не является альдегидом.

18-649.

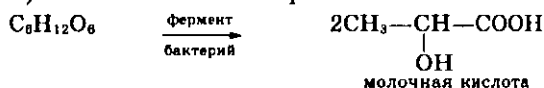
1) Спиртовое брожение:



2) Маслянокислое брожение:



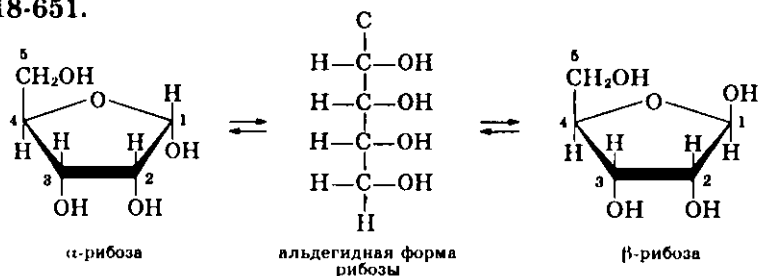
3) Молочнокислое брожение:



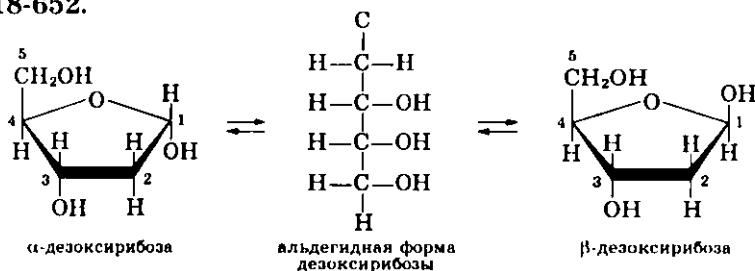
В результате брожения глюкозы под действием разных ферментов образуются: при спиртовом брожении этиловый спирт и оксид углерода (IV), при маслянокислом — масляная кислота, оксид углерода (IV) и водород, а при молочно-кислом — только молочная кислота.

18-650. При нагревании глюкоза не переходит в газообразное состояние, так как между ее молекулами имеется большое число водородных связей, поэтому она разлагается.

18-651.

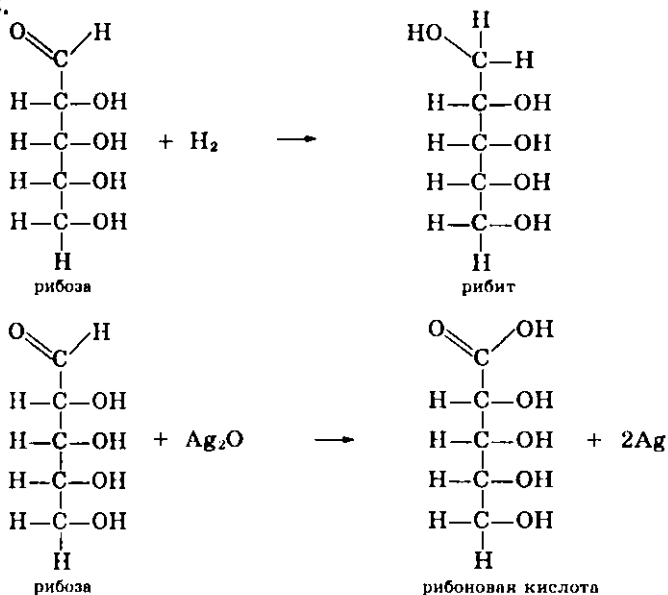


18-652.



Сравнивая альдегидные и циклические формы рибозы и дезоксирибозы, можно сделать вывод, что в структурной формуле дезоксирибозы при втором атоме углерода отсутствует гидроксильная группа, а в пространственной формуле рибозы обе гидроксильные группы находятся по одну сторону кольца.

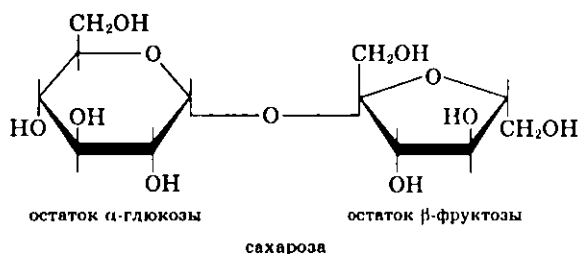
18-653.



18-654. Рибоза является мономерной единицей рибонуклеиновой кислоты (РНК), а дезоксирибоза — дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Установлено, что биологическая функция различных РНК в живой клетке непосредственно связана с синтезом белков, а биологическая функция ДНК — с регулированием состава белка при его синтезе, передачей наследственных признаков.

18-655. См. ответ № 18-639.

18-656.



Сахароза — дисахарид, имеющий молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и построенный из остатков α-глюкозы и β-фруктозы.

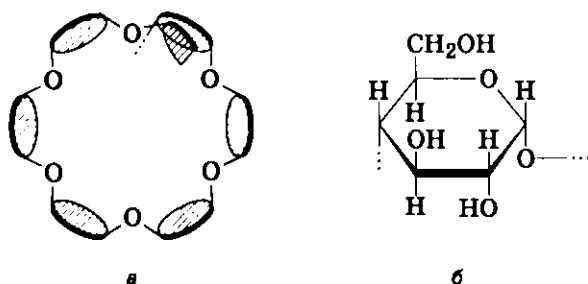


Рис. 69. Схема образования спиральной структуры молекул крахмала (а) и элементарное звено макромолекулы крахмала — остаток α-глюкозы (б)

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ — природный полимер. Макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул α-глюкозы (рис. 69).

Клетчатка, или целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$, — природный полимер, состоящий из остатков β-глюкозы (рис. 70).

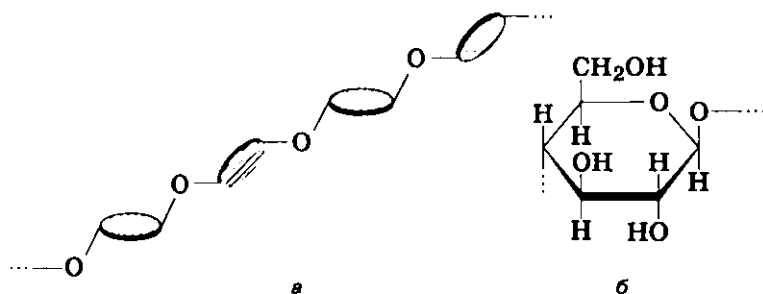
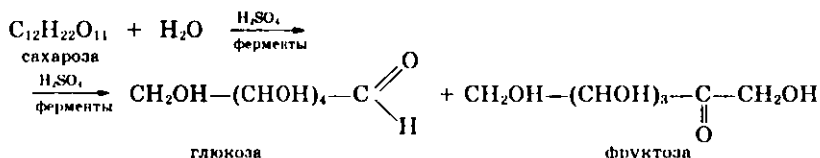


Рис. 70. Схема образования линейной структуры молекул целлюлозы (а) и элементарное звено макромолекулы целлюлозы — остаток β-глюкозы (б)

18-657. а) Глюкоза не подвергается гидролизу, так как представляет собой моносахарид;

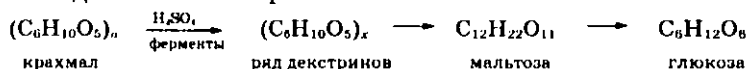
б) фруктоза также не подвергается гидролизу, потому что она является моносахаридом;

в) дисахаридам свойственна реакция гидролиза, так как они состоят из остатков моносахаридов; при гидролизе сахарозы образуются два моносахарида — глюкоза и фруктоза:

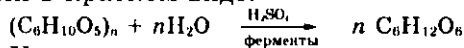


г) для полисахаридов крахмала и целлюлозы характерна реакция гидролиза, так как их макромолекулы состоят из остатков моносахаридов.

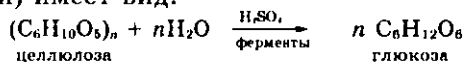
Схему постепенно идущего гидролиза крахмала в упрощенном виде можно изобразить так:



или в кратком виде:



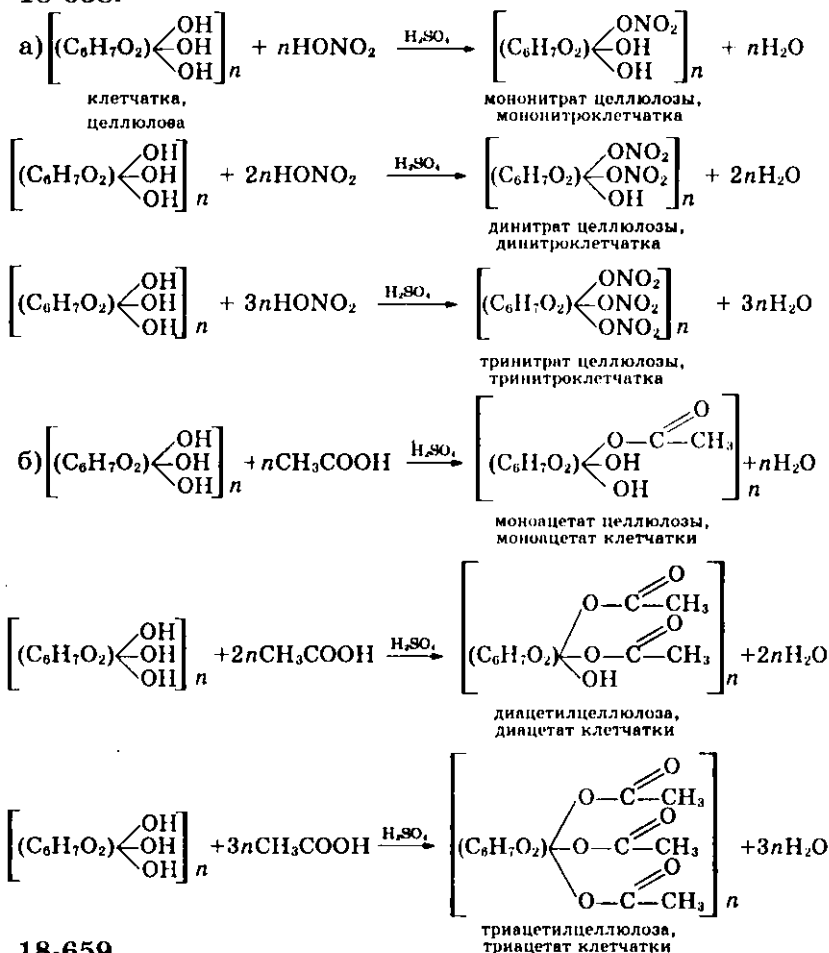
Уравнение реакции полного гидролиза целлюлозы (клетчатки) имеет вид:



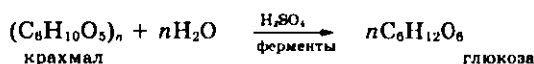
Сходство гидролиза сахарозы, крахмала и целлюлозы в том, что он протекает в присутствии минеральной кислоты или под действием ферментов с образованием моносахаридов. Ферментативный гидролиз проходит в присутствии различных

ферментов. Гидролиз сахарозы и крахмала идет при нагревании на слабом пламени и быстро, а гидролиз целлюлозы (клетчатки) — при длительном кипячении. В отличие от сахарозы гидролиз крахмала и целлюлозы протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов гидролиза. В процессе гидролиза крахмала промежуточные продукты можно выделить в свободном виде. Выделить промежуточные продукты гидролиза целлюлозы пока не удается.

18-658.

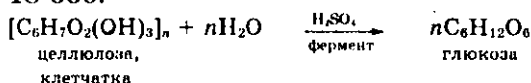


18-659.



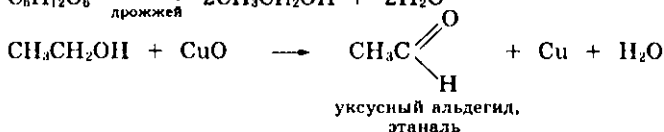
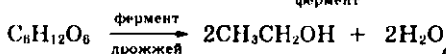
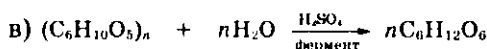
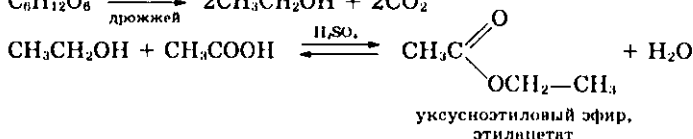
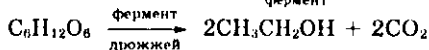
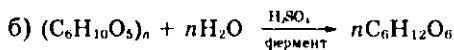
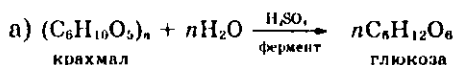
Далее см. уравнение реакции в № 18-640.

18-660.



Далее см. уравнение реакции в № 18-634.

18-661.



18-662. Если в три пробирки с глюкозой, сахарозой и крахмалом добавить по несколько капель раствора иода, то в пробирке с крахмалом появится интенсивное синее окрашивание. Затем в пробирки с глюкозой и сахарозой прилить аммиачный раствор оксида серебра и слегка подогреть. На стенках пробирки с глюкозой образуется «серебряное зеркало». Сахароза на эти оба реактива не действует. Уравнение реакции глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра см. в № 18-630, а.

18-663. При нагревании глюкозы и сахарозы с аммиачным раствором оксида серебра в пробирке с сахарозой не происходит восстановления оксида серебра, так как в ней отсутствует альдегидная группа. В пробирке с глюкозой появится «серебряное зеркало».

Уравнение реакции глюкозы с аммиачным раствором серебра см. № 18-630, а.

18-664. Глицерин, глюкозу и этанол можно распознать с помощью одного реактива — свежеприготовленного гидроксида

меди (II) голубого цвета. Этанол с ним не взаимодействует, и окраска раствора не меняется. Глицерин растворяет гидроксид меди (II), образуется ярко-синий раствор. Глюкоза, как и глицерин, сначала образует ярко-синий раствор (реакция на гидроксильные группы), а затем, если раствор слегка подогреть, то сначала появится желтый осадок, постепенно переходящий в красно-коричневый (реакция на альдегидную группу).

18-665. Окислительные свойства глюкозы подтверждают наличие в ее молекуле функциональной альдегидной группы

—C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Реакции окисления обусловлены наличием в ней атома

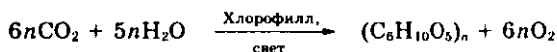
водорода, связанного непосредственно с карбонильной группой



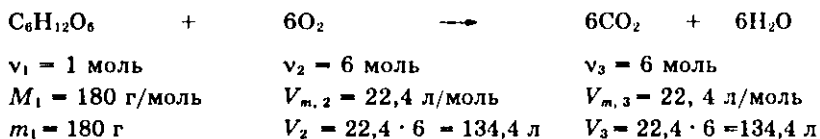
18-666. Взаимодействие глюкозы с уксусной кислотой в молярном соотношении 1:5 доказывает содержание в глюкозе пяти гидроксильных групп. Продукт реакции необходимо отнести к классу сложных эфиров как соединений, образующихся из кислоты и спирта в результате отщепления воды.

Уравнение реакции см. № 18-630, б.

18-667. Углеводы — важные природные вещества. Источником их в природе является процесс фотосинтеза — усвоение оксида углерода (IV), воды и минеральных солей под действием солнечной энергии с образованием углеводов, белков и жиров. Этот процесс происходит в зеленых листьях растений на солнечном свете. Катализатором является хлорофилл — зеленый пигмент листьев. Фотосинтез можно выразить следующим суммарным уравнением:



18-668. 1) Составляем уравнение реакции расщепления глюкозы в процессе диссимиляции:



2) Определяем массу 5 моль глюкозы:

$$m = 180 \cdot 5 = 900 \text{ г.}$$

3) Находим объем оксида углерода (IV), который выделится при расщеплении 5 моль (900 г) глюкозы:

При расщеплении 180 г глюкозы выделяется 134,4 л CO_2

•	•	900 г	•	•	x л	•

$$x = \frac{900 \cdot 134,4}{180} = 672 \text{ л оксида углерода (IV).}$$

4) Находим объем кислорода, который необходим для окисления 5 моль (900 г) глюкозы:

Для окисления 180 г глюкозы необходимо 134,4 л кислорода

•	•	900 г	•	•	x л	•

$$x = \frac{900 \cdot 134,4}{180} = 672 \text{ л кислорода.}$$

5) Определяем, какому числу молей соответствует 672 л кислорода:

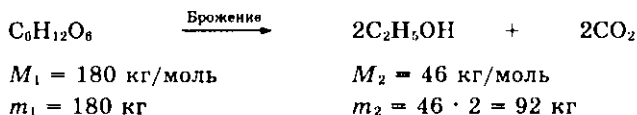
22,4 л кислорода соответствует 1 моль

672 л	•	•	x	•

$$x = \frac{672 \cdot 1}{22,4} = 30 \text{ моль.}$$

Ответ. При расщеплении 5 моль глюкозы выделилось 672 л оксида углерода (IV) и израсходовано на ее окисление 30 моль кислорода.

18-669. 1) Составляем уравнение реакции брожения глюкозы:



2) Находим теоретический выход этилового спирта, если практический выход его равен 46 кг, что составляет 90% от теоретического:

46 кг этилового спирта соответствует 90%-ному выходу

x кг	•	•	•	100%-ному	•

$$x = \frac{46 \cdot 100}{90} = 51,1 \text{ кг этилового спирта.}$$

3) Определяем массу глюкозы, необходимую для получения 51,1 кг этилового спирта.

Для получения 92 кг этилового спирта необходимо 180 кг глюкозы

• • 51,1 кг • • • • x кг •

$$x = \frac{51,1 \cdot 180}{92} = 99,98 \text{ кг глюкозы.}$$

Ответ. Для получения 46 кг этилового спирта необходимо 99,98 кг глюкозы.

18-670. 1) Определяем количество энергии, которое выделится при сгорании 200 г углевода, если известно, что при сгорании 1 г выделяется 17,2 кДж энергии:

$$Q = 200 \cdot 17,2 = 3440 \text{ кДж энергии.}$$

Ответ. При полном сгорании 200 г углевода выделится 3440 кДж энергии.

18-671. 1) Находим количество энергии, которое выделится при сгорании 20 г жира, если известно, что при сгорании 1 г жира выделяется 39,1 кДж энергии:

$$Q = 20 \cdot 39,1 = 782 \text{ кДж энергии.}$$

2) Находим массу углевода, равноценную по энергетической ценности 20 г жира:

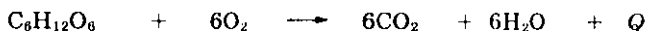
При сгорании 1 г углевода выделяется 17,2 кДж энергии

• • x г • • • • 782 кДж •

$$x = \frac{782 \cdot 1}{17,2} = 45,47 \text{ г углевода.}$$

Ответ. 20 г жира равноценны по энергетической ценности 45,47 г углеводов.

18-672. 1) Составляем уравнение реакции горения глюкозы:



$$M = 180 \text{ г/моль}$$

$$m = 180 \text{ г}$$

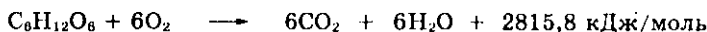
2) Определяем количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1 моль (180 г) глюкозы:

При сжигании 45 г глюкозы выделяется 703,95 кДж

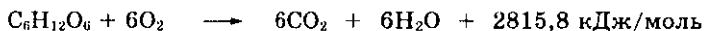
• • 180 г • • • • x кДж

$$x = \frac{180 \cdot 703,95}{45} = 2815,8 \text{ кДж/моль.}$$

3) Составляем термохимическое уравнение реакции:



Ответ. Термохимическое уравнение реакции горения глюкозы имеет вид:



18-673. 1) Составляем уравнение реакции гидролиза крахмала*:



2) Находим массу крахмала, содержащегося в 504 кг картофеля:

$$m = 504 \cdot 0,25 = 126 \text{ кг крахмала.}$$

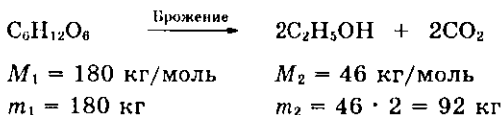
3) Определяем массу глюкозы, которую можно получить из 126 кг крахмала:

Из 162 кг крахмала получается 180 кг глюкозы

$$\begin{array}{ccccc} * & 126 \text{ кг} & * & & * & x \text{ кг} & * \\ x = & \frac{126 \cdot 180}{162} & = & 140 \text{ кг глюкозы.} \end{array}$$

Ответ. Из 504 кг картофеля можно получить 140 кг глюкозы.

18-674. 1) Составляем уравнение реакции получения спирта из глюкозы путем ее брожения:



2) Находим массу глюкозы, содержащуюся в 250 кг опилок:

$$m = 250 \cdot 0,4 = 100 \text{ кг глюкозы.}$$

3) Определяем массу спирта, которую можно получить из 100 кг глюкозы (теоретический выход):

Из 180 кг глюкозы получается 92 кг спирта

$$\begin{array}{ccccc} * & 100 \text{ кг} & * & & * & x \text{ кг} & * \\ x = & \frac{100 \cdot 92}{180} & = & 51,1 \text{ кг этилового спирта.} \end{array}$$

*Расчет в этой и подобных задачах с высокомолекулярными соединениями ведется по относительной молекулярной массе элементарного звена.

4) Определяем практический выход этилового спирта, если он равен 85% от теоретического:

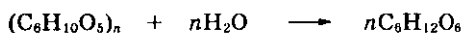
51,1 кг этилового спирта соответствует 100%-ному выходу

x кг * * * 85%-ному *

$$x = \frac{51,1 \cdot 85}{100} = 43,44 \text{ кг этилового спирта.}$$

Ответ. Из 250 кг опилок можно получить 100 кг глюкозы, а из нее — 43,44 кг этилового спирта.

18-675. 1) Составляем уравнение реакции гидролиза целлюлозы:



$$M_1 = 162 \text{ кг/моль}$$

$$M_2 = 180 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 162 \text{ кг}$$

$$m_2 = 180 \text{ кг}$$

2) Находим массу целлюлозы, содержащуюся в 500 кг древесины:

$$m = 500 \cdot 0,5 = 250 \text{ кг целлюлозы.}$$

3) Находим массу глюкозы, которую можно получить из 250 кг целлюлозы (теоретический выход):

Из 162 кг целлюлозы получается 180 кг глюкозы

* 250 кг * * * x кг *

$$x = \frac{250 \cdot 180}{162} = 277,8 \text{ кг глюкозы.}$$

4) Определяем практический выход глюкозы:

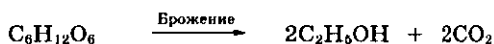
277,8 кг глюкозы соответствует 100%-ному выходу

70 кг * * * $x\%$ -ному *

$$x = \frac{70 \cdot 100}{277,8} = 25,2\%.$$

Ответ. Практический выход глюкозы (70 кг) составляет 25,2% от теоретического.

18-676. 1) Составляем уравнение реакции получения этанола в процессе брожения виноградного сахара (глюкозы):



$$M_1 = 180 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = 46 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 180 \text{ г}$$

$$m_2 = 46 \cdot 2 = 92 \text{ г}$$

2) Находим массу этанола (этилового спирта), которую можно получить при брожении 900 г виноградного сахара (глюкозы):

Из 180 г виноградного сахара получается 92 г этанола

• 900 г • • • • • x г •

$$x = \frac{900 \cdot 92}{180} = 460 \text{ г этанола.}$$

3) Определяем объем 460 г этанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$):

$$V = \frac{m}{\rho}; V = 460 : 0,8 = 575 \text{ см}^3 \text{ этанола.}$$

Ответ. Из 900 г виноградного сахара можно получить 575 см³ этанола (этилового спирта).

18-677. Глюкоза — виноградный сахар — очень ценное питательное вещество. В обмене веществ она является главным энергетическим источником для многочисленных процессов, протекающих в клетках организма. Глюкоза широко применяется в качестве восстановителя в текстильной промышленности, в кондитерском производстве, в медицине при самых разных заболеваниях, особенно при общем истощении организма. Большое значение имеют процессы брожения глюкозы, протекающие под действием ферментов (катализаторов), вырабатываемых микроорганизмами. Так, молочнокислое брожение происходит при скисании молока, квашении капусты, силосовании травы и т. д. Молочная кислота, образующаяся при этом, предохраняет полученный продукт от порчи, препятствует развитию процессов гниения.

Сахароза — важный продукт питания. Она применяется для приготовления кондитерских изделий, некоторых лекарственных средств, микстур для детей, сиропов и т. д. Искусственный мед — продукт гидролиза сахарозы.

Крахмал в основном применяется как пищевое вещество, участвующее в процессах жизнедеятельности организма человека и животных. В основе применения крахмала в технике и быту лежит реакция его гидролиза. При частичном гидролизе получают декстрины, при полном — глюкозу. Декстрины лучше перевариваются и усваиваются, чем крахмал. Они применяются в технике в качестве клея, для загущения красок, в ситцепечатании и др. В медицине используется крахмал — для приготовления присыпок, паст, таблеток.

Клетчатка, или целлюлоза, имеет важное значение в производстве промышленных товаров. Очень большое ее количе-

ство идет на получение различных сортов бумаги. Хлопчатобумажные и льняные ткани изготавливаются из волокон, состоящих в основном из целлюлозы. Большое практическое значение имеют эфиры целлюлозы азотной и уксусной кислот. Из них получают вискозное и ацетатное волокно, негорючую рентгеновскую и киноплёнку, бездымный порох, лаки, этиловый спирт (гидролизный), твердое ракетное топливо и т. д.

19. АМИНЫ

19-678. Общая формула предельных аминов $R-NH_2$.

19-679. CH_3-NH_2 (метиламин) является производным ме-

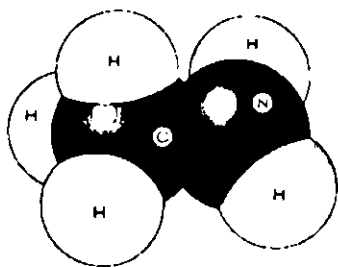


Рис. 71. Масштабная модель молекулы метиламина

тана, в молекуле которого один атом водорода замещен на одну аминогруппу $-NH_2$ (рис. 71). Его также можно рассматривать как производное аммиака, в молекуле которого атом водорода замещен метильным радикалом $-CH_3$. В метиламине различают две составные части: радикал метил $-CH_3$ и функциональную группу — амино-группу $-NH_2$.

19-680. Углеводородный радикал $-CH_3$, связанный с аминогруппой $-NH_2$, смещает электронную плотность связи от атома углерода к атому азота $C \rightarrow N$. В результате на атоме азота возрастает частичный отрицательный заряд, поэтому он энергичнее присоединяет ион водорода и прочно его удерживает. Аминогруппа присоединяет водород за счет неподеленной электронной пары на атоме азота:



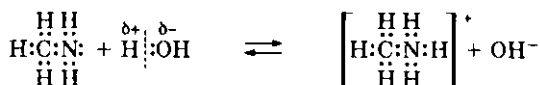
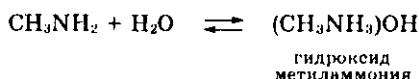
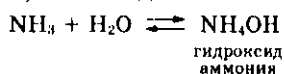
19-681.



В аммиаке и аминах атом азота обладает неподеленной парой электронов. Поэтому он может присоединять ион водорода. Значит, амины имеют сходные свойства с аммиаком, т. е.

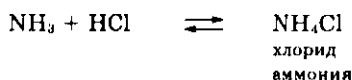
проявляют основные свойства и представляют собой органические основания. Амины взаимодействуют с водой, кислотами, с кислородом.

1) Взаимодействие с водой:



Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию и окрашивают фенолфталеин в малиновый цвет. Но под действием углеводородного радикала основные свойства аминов усиливаются, поэтому они будут более сильными основаниями, чем аммиак.

2) Взаимодействие с кислотами:

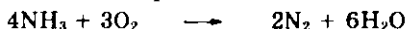


Соли аминов, как и соли аммиака, при нагревании разлагаются, так как для них характерна ионная связь.

3) Взаимодействие с кислородом. Амины горят на воздухе, например:



Аммиак горит только в кислороде:



Таким образом, строение молекул аммиака и метиламина определяет как сходство, так и различие в их химических свойствах. Амины, являясь производными аммиака, повторяют многие его свойства.

19-682.

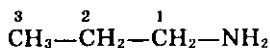




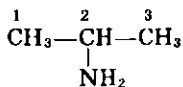
этиламин



19-683.

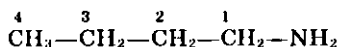


пропиламин

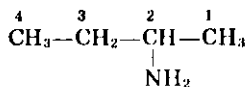


2-аминопропан, изопропиламин

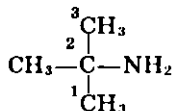
19-684.



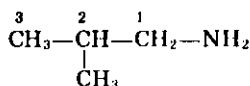
1-аминобутан, бутиламин



2-аминобутан

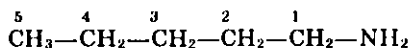


2-амино-2-метилпропан

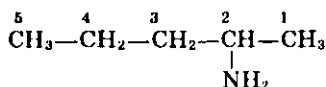


1-амино-2-метилпропан

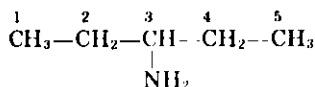
19-685.



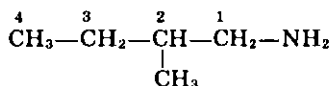
1-аминопентан



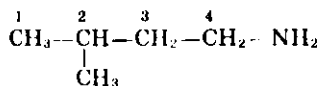
2-аминопентан



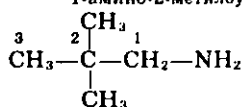
3-аминопентан



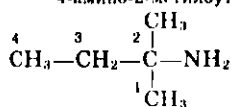
1-амино-2-метилбутан



4-амино-2-метилбутан

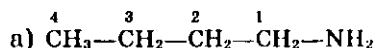


1-амино-2,2-диметилпропан

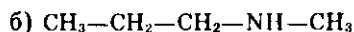


2-амино-2-метилбутан

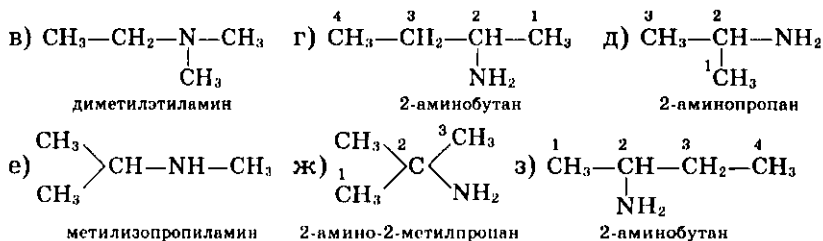
19-686. Из предложенных аминов изомерами являются соединения *а*, *б*, *в*, *г*, *е* и *ж*, а гомологами — *а* и *д*. Амин *д* не имеет изомеров, а соединения *з* и *г* идентичны.



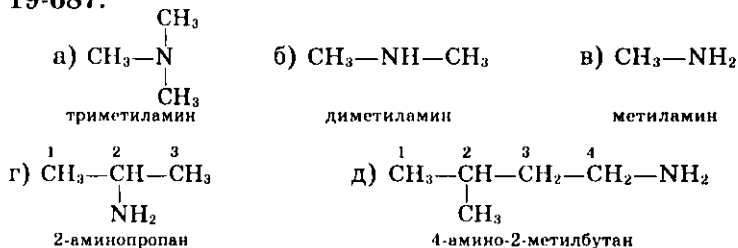
бутиламин, 1-аминобутан



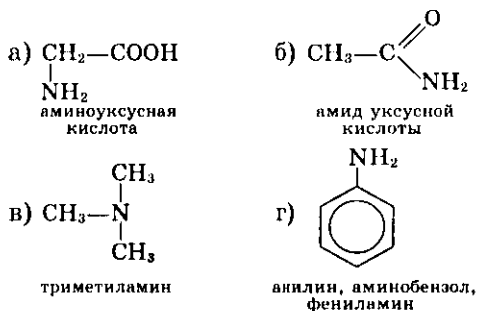
метилпропиламин



19-687.

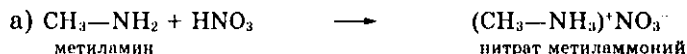


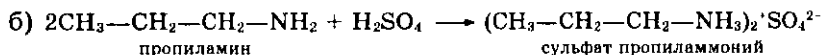
19-688. К аминам относятся соединения *в* и *г*, потому что в их составе находится одна аминогруппа. Соединение *а* — аминокислота, а *б* — амид кислоты:



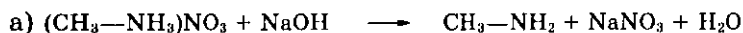
19-689. Более высокая температура кипения одноатомных спиртов по сравнению с температурой кипения аминов с одним и тем же числом атомов углерода обусловлена наличием у спиртов водородной связи. Ассоциация влияет на физические свойства спиртов, так как в жидкости имеются димерные, тримерные и полимерные молекулы. На разрыв водородных связей (разрушение ассоциатов) требуется затрата дополнительной энергии, поэтому температура кипения у спиртов выше, чем у аминов.

19-690.

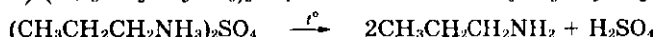
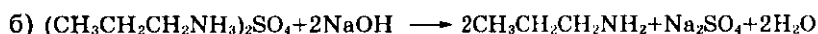
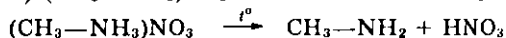




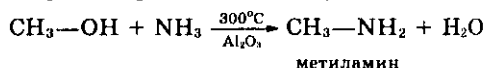
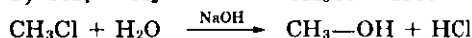
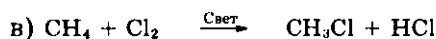
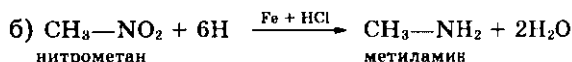
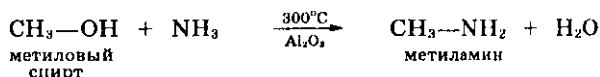
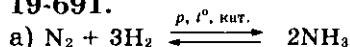
Из полученных соединений можно получить исходные, действуя на них сильными основаниями (щелочами), которые вытесняют амины из их солей, или же путем нагревания, приводящего к разложению солей на амины и кислоты:



иНа +



19-691.



19-692. 1. Анилин, имея в своем составе аминогруппу, обладает основными свойствами, но они у него выражены слабее, чем у предельных аминов. Это объясняется тем, что ароматический радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}$ смещает к себе неподеленную пару электронов азота аминогруппы. В результате электронная плотность на азоте уменьшается и он слабее связывает ион водорода. При этом уменьшается концентрация гидроксид-ионов, что влияет на уменьшение щелочных свойств. Поэтому свойства анилина как основания проявляются слабее по сравнению с предельными аминами.

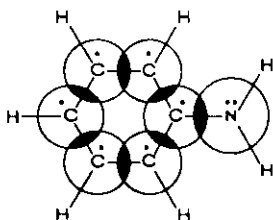
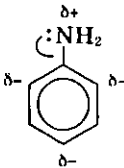


Рис. 72. Образование общей π -системы в молекуле анилина

2. Аминогруппа также влияет на бензольное ядро. Она отталкивает от себя электронную плотность, и неподеленная пара электронов атома азота, притягиваясь к

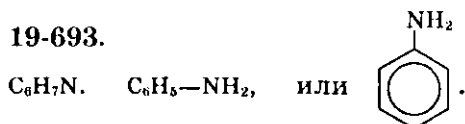
такж

бензольному ядру, повышает в нем электронную плотность с *орто*- и *пара*-поло-

жениях (положения 2, 4, 6):  В этих местах и происходит замещение атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

3. Влияние аминогруппы приводит к тому, что на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях возрастает частичный отрицательный заряд и связь $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{N}}$ становится полярной. Это сильно повышает подвижность атомов водорода в бензольном ядре, поэтому они легко замещаются в этих положениях.

19-693.



Анилин можно рассматривать как производное аммиака, в молекуле которого один атом водорода замещен на радикал фенил C_6H_5- . С другой стороны, анилин — это бензол, в молекуле которого атом водорода замещен на аминогруппу $-\text{NH}_2$. Группа атомов C_6H_5- называется радикалом фенилом, а $-\text{NH}_2$ — функциональная группа — аминогруппа.

19-694. Ответ см. № 19-692.

19-695. Модель молекулы анилина состоит из двух частей: одна часть — радикал фенил C_6H_5- , а другая — функциональная группа — аминогруппа $-\text{NH}_2$. Радикал фенил — это звено молекулы бензола без одного атома водорода. Поэтому в нем, как и в молекуле бензола, все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. У каждого атома все три sp^2 -гибридных облака расположены в одной плоскости под углом 120° . В результате перекрывания sp^2 -орбиталей каждого атома углерода с sp^2 -орбиталями двух соседних атомов углерода s -орбиталями атомов водорода

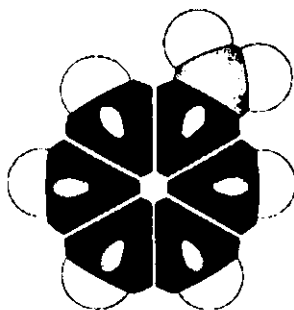


Рис. 73. Масштабная модель молекулы анилина

между ними возникают σ -связи. Длина σ -связей между атомами углерода равна 0,140 нм, и они образуют правильный плоский шестиугольник. Четвертая, негибридизованная p -орбиталь каждого атома углерода располагается перпендикулярно к плоскости бензольного кольца, и при их боковом перекрывании образуется единая замкнутая p -электронная система: две области электронной плотности по обе стороны плоскости σ -связей. Благодаря ей все связи C—C являются равноценными, что обеспечивает высокую устойчивость бензольного ядра.

Аминогруппа —NH₂ представляет собой радикал (осколок) молекулы аммиака с одной неподеленной парой электронов. В радикале, как и в молекуле аммиака, валентный угол < H—N—H составляет 107°, что приближает его к тетраэдрическому углу (109°28').

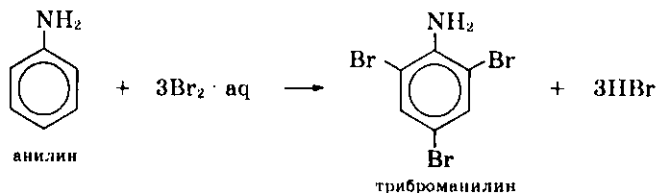
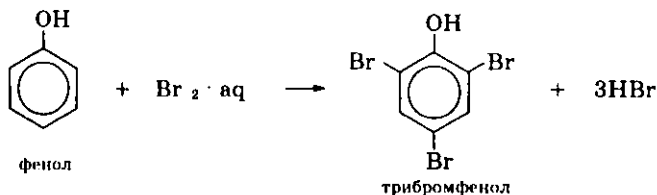
Обе составные части молекулы анилина — радикал фенил C₆H₅— и аминогруппа —NH₂ взаимно влияют друг на друга и обуславливают свойства анилина.

Аминогруппа проявляет слабые основные свойства, и связано это с влиянием радикала фенила. Одновременно и аминогруппа влияет на бензольное кольцо. Она повышает электронную плотность ядра, особенно в *орто*- и *пара*-положениях к аминогруппе, вследствие чего атомы водорода легко замещаются некоторыми атомами и группами атомов. См. № 19-692.

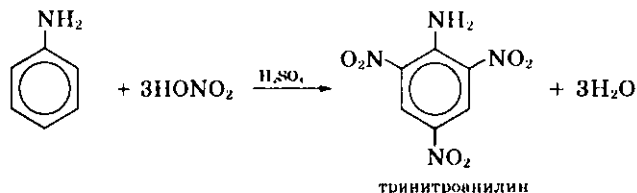
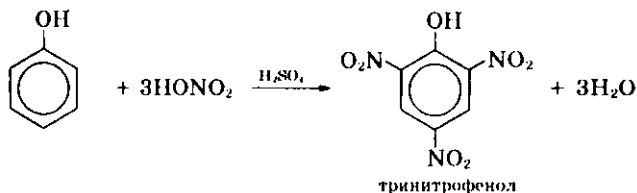
19-696. На основании строения молекулы анилина можно предположить, каковы его химические свойства. Благодаря присутствию аминогруппы анилин проявляет слабые основные свойства: взаимодействие с сильными кислотами и т. д. Присутствие ароматического ядра в молекуле позволяет анилину вступать в реакции замещения с галогенами, азотной кислотой и другие реакции. Далее см. № 19-692 и 19-695.

19-697. И гидроксильная группа —ОН, и аминогруппа —NH₂ являются заместителями первого рода, т. е. смещают электронную плотность от себя, тем самым увеличивают подвижность атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях и облегчают реакции замещения в бензольном ядре в этих положениях. Но гидроксильная группа по сравнению с аминогруппой более сильно активизирует бензольное ядро и облегчает реакции замещения. Следовательно, фенол легче вступает в реакции галогенирования, нитрования и др., чем анилин.

1) Галогенирование (замещение на атомы галогенов):



2) Нитрование (замещение на нитрогруппы):



19-698. Анилин проявляет более слабые основные свойства по сравнению с предельными аминами. Это объясняется различным влиянием бензольного ядра и предельных углеводородных радикалов на аминогруппу. Углеводородный радикал, смещая электронную плотность от себя, способствует увеличе-

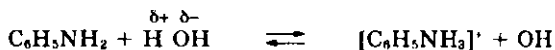
нию частичного отрицательного заряда на атоме азота $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{N}}$. Поэтому азот энергичнее присоединяет ион водорода и прочно его удерживает. В растворе увеличивается концентрация гидроксид-ионов OH^- и соответственно щелочные свойства. Радикал фенил, наоборот, оттягивает на себя электронную плотность и уменьшает частичный отрицательный заряд на атоме азота $\overset{\delta-}{\text{C}} \leftarrow \overset{\delta+}{\text{N}}$. В результате он слабее притягивает и удержи-

вает ион водорода, и как следствие этого анилин представляет собой более слабое основание по сравнению с предельными аминами.

Различное строение ароматических и предельных аминов сказывается на проявлении ими основных свойств. Анилин имеет менее выраженный основной характер, чем предельные амины, так как бензольное ядро усиливает кислотные свойства соединения. Водный раствор анилина не изменяет окраску индикаторов, взаимодействует лишь с сильными кислотами (азотной, серной и др.), и их соли подвергаются гидролизу как соли сильных кислот и слабых оснований. Предельные амины обладают сильными основными свойствами. Они образуют соли со всеми кислотами, водный раствор имеет сильнощелочную реакцию, т. е. изменяют окраску индикаторов:

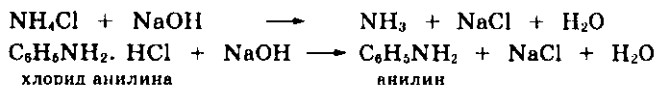


При растворении предельных аминов в воде создается большая концентрация гидроксид-ионов:

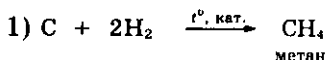


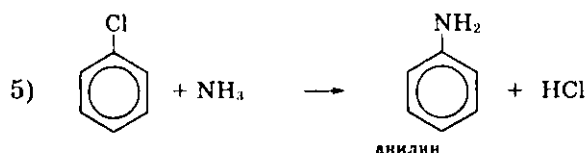
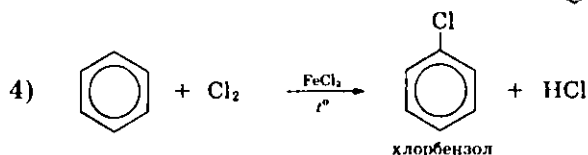
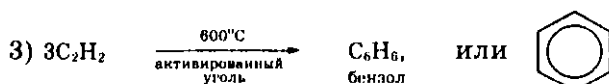
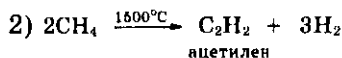
При растворении в воде анилина концентрация гидроксид-ионов уменьшается.

19-699. Аммиак в отличие от анилина образует соли аммония с сильными и слабыми кислотами. Чем сильнее кислоты, тем устойчивее соли аммония. Анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами. В связи с этим соли аммония с сильными кислотами и соли анилина являются производными слабых оснований и сильных кислот. Они хорошо растворяются в воде, подвергаясь гидролизу, который сопровождается образованием кислой среды. При действии сильных щелочей соли анилина, как и соли аммония, разлагаются с выделением свободного анилина:



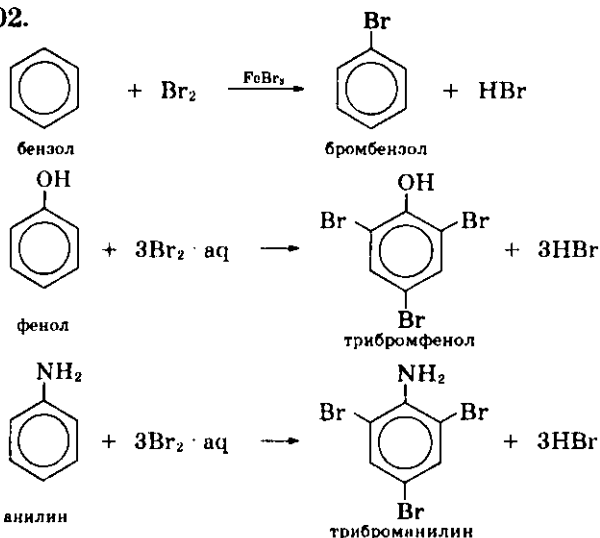
19-700. Напишем схему превращения веществ:





19-701. Неодинаковая полярность связи $\text{C} \rightarrow \text{N}$ в молекулах метиламина и анилина объясняется различным влиянием предельных радикалов и ароматического радикала фенила на аминогруппу. Далее см. ответ № 19-698.

19-702.



Ароматическая связь в бензоле определяет легкость замещения водорода бромом. Но реакция протекает с чистым бромом и в присутствии катализатора. Введение в бензол гидроксильной и аминогрупп увеличивает подвижность атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях и облегчает вступление фенола и анилина в реакции замещения в этих положениях.

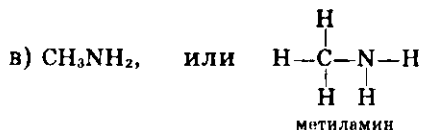
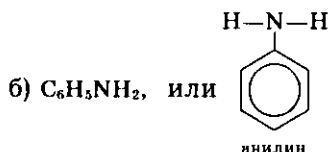
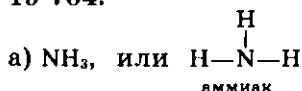
Причем оба они, в отличие от бензола, вступают в реакцию замещения с бромной водой. Из двух заместителей одного рода гидроксильная группа OH более активно влияет на бензольное ядро, чем аминогруппа NH₂, поэтому фенол легче вступает в реакцию замещения по сравнению с анилином. См. подробнее № 9-350, 14-482 и 19-692.

19-703. а) Метиламин CH₃NH₂; б) диметиламин (CH₃)₂NH; в) анилин C₆H₅NH₂. В соответствии с увеличением основных свойств их можно расположить в ряд: C₆H₅NH₂ < CH₃NH₂ < (CH₃)₂NH.

Проявление анилином более слабых основных свойств по сравнению с метиламином и диметиламином связано с влиянием на аминогруппу радикала фенила. В результате этого электронная плотность на атоме азота аминогруппы уменьшается, что ослабляет его способность связываться с ионом водорода, и основные свойства ослабевают. Под влиянием предельных радикалов основность аминогруппы увеличивается, так как электронная плотность на атоме азота аминогруппы возрастает и, соответственно, он прочнее присоединяет ион водорода и основные свойства усиливаются. Поэтому метиламин проявляет более сильные основные свойства, чем анилин. У диметиламина основные свойства выражены еще более сильно, так как вследствие сдвига электронной плотности от двух радикалов она на атоме азота достигает большей величины по сравнению с метиламином.

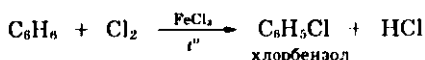
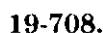
Неодинаковую основность этих органических оснований подтверждают их константы электролитической диссоциации. Так, у анилина она составляет $3,97 \cdot 10^{-10}$, у метиламина — $4,24 \cdot 10^{-4}$ и у диметиламина — $6,0 \cdot 10^{-4}$. Значит, наиболее слабо основные свойства выражены у анилина, а наиболее сильно — у диметиламина, как и показано в ряду аминов, приведенном выше.

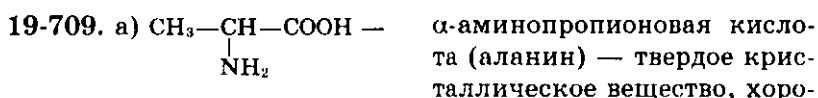
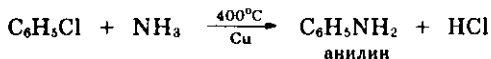
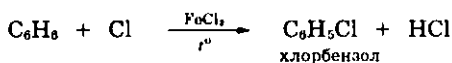
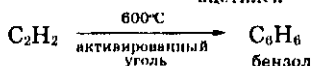
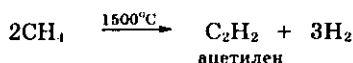
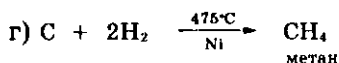
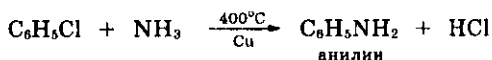
19-704.



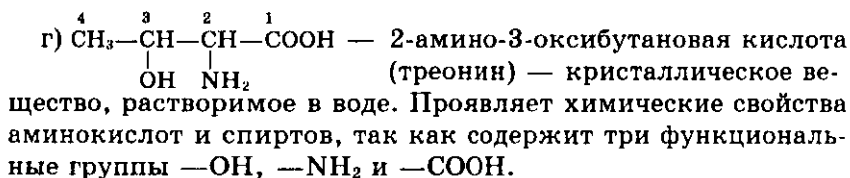
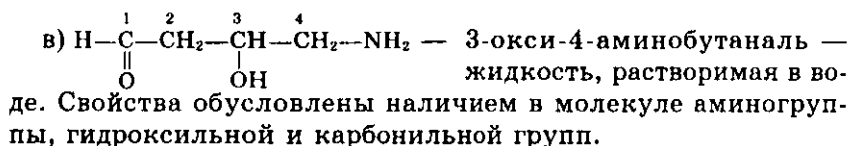
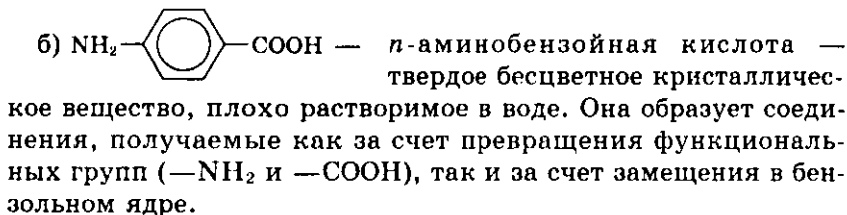
Амины как производные аммиака проявляют основные свойства и являются органическими основаниями. В зависимости

19-707.





В ее молекуле имеется кислотная группа — карбоксильная и основная — аминогруппа, поэтому она проявляет амфотерные свойства, т. е. кислота способна образовывать соли как с основаниями, так и с кислотами.

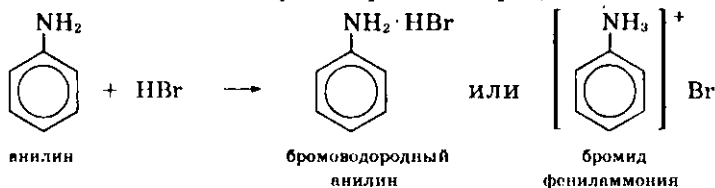


д) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — пропаноламин — жидкость, смешивается с водой во всех отношениях. Проявляет характерные химические свойства спиртов и аминов.

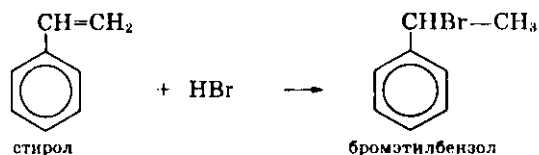
19-710. а) Раствор фенола от нескольких капель хлорида железа (III) приобретает фиолетовое или синее окрашивание. С бромоводородом и хлорной известью фенол не взаимодействует.

б) При действии нескольких капель хлорной извести на раствор анилина появляется фиолетовое окрашивание, переходящее в грязно-фиолетовое.

Анилин взаимодействует с бромоводородом:



в) Стирол взаимодействует с бромоводородом:



С хлорной известью и хлоридом железа (III) стирол не взаимодействует.

г) Бензол с хлоридом железа (III), хлорной известью и бромоводородом не взаимодействует.

19-711. а) Бензол, фенол и анилин. Ответ см. № 19-710, а, б, г.

б) Глицерин, формальдегид и анилин. Анилин с хлорной известью дает фиолетовое окрашивание. Глицерин со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) образует ярко-синий раствор. Раствор формальдегида с фуксинсернистой кислотой приобретает красное или красно-фиолетовое окрашивание. При нагревании с аммиачным раствором оксида серебра на чистых стенках пробирки образует налет металлического серебра в виде зеркала. Голубой осадок гидроксида меди (II) при нагревании с формальдегидом изменяет окраску сначала в желтую, а затем — в красную.

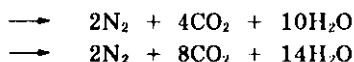
в) Глюкоза, анилин и крахмал. Крахмал под действием нескольких капель раствора иода окрашивается в синий цвет. Характерную реакцию на анилин см. 19-710, б.

Для глюкозы характерна реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с гидроксидом меди (II). См. выше (п. б).

19-712. Для первичных предельных аминов характерно наличие аминогруппы $-\text{NH}_2$, в которой содержится один атом

азота, и четное соотношение коэффициентов продуктов горения азота, оксида углерода (IV) и воды. Кроме того, при любом соотношении продуктов горения у молекулы азота постоянно имеется стехиометрический коэффициент 2 и поэтому амины, вступающие в реакцию горения, всегда имеют коэффициент 4 (произведение коэффициента 2 на индекс 2 в молекуле азота). В связи с этим для определения молекул аминов можно предложить следующее алгоритмическое предписание.

1) Поставить стрелку, отступив от края строчки на несколько сантиметров, и справа от нее записать продукты горения с коэффициентами:

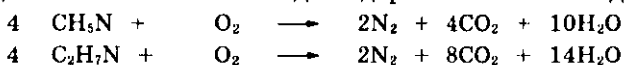


2) Составить молекулярные формулы аминов.

а) Составлять формулу амина всегда начинают с элемента азота. Для этого в начале строчки следует поставить коэффициент 4, который соответствует числу атомов азота после реакции. Затем, отступив от него, записать через знак плюс молекулу кислорода, а после стрелки — все продукты горения:



б) Установить число атомов углерода, водорода и азота в молекуле амина. Для этого коэффициенты возле молекулы оксида углерода (IV) и молекулы воды умножают на число атомов углерода и водорода в молекулах и полученное произведение делят на 4. Частные от деления и есть индексы у атомов углерода и водорода в молекуле амина. В любых соединениях аминов всегда содержится только один атом азота:

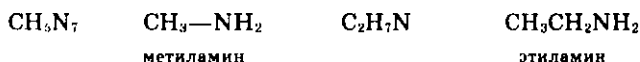


3) Уравнять число атомов кислорода до и после реакции:



4) Составить возможные структурные формулы аминов и возможные их изомеры.

При составлении структурных формул молекул аминов следует учитывать, что атом азота и два атома водорода входят в состав функциональной аминогруппы —NH_2 , а остальные — в углеводородный радикал молекулы:



Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ не имеет изомеров.

Молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ соответствуют два изомера: этиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ и диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Ответ. Молекулярная формула метиламина CH_5N и ее структурная формула $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ соответствуют соотношению продуктов горения 2:4:10; метиламин изомеров не имеет. Молекулярная $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ и структурная $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ формулы этиламина соответствуют соотношению 2:8:14; этиламин имеет два изомера.

19-713. 1) Находим молярную массу исследуемого вещества, если его относительная плотность по водороду составляет 15,5:

M (иссл.) = $15,5 \cdot 2 = 31$ г/моль; отсюда m (иссл.) = 31 г.

2) Определяем массу углерода, содержащуюся в 4,4 г оксида углерода (IV) (CO_2 : $M = 44$ г/моль, $m = 44$ г):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода

• 4,4 г • • • • • x г •

$$x = \frac{4,4 \cdot 12}{44} = 1,2 \text{ г углерода.}$$

3) Определяем массу водорода, содержащуюся в 4,5 г воды (H_2O : $M = 18$ г/моль, $m = 18$ г):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

• 4,5 г • • • • • x г •

$$x = \frac{4,5 \cdot 2}{18} = 0,5 \text{ г водорода.}$$

4) Определяем массу азота. Масса азота, в соответствии с условием задачи, равна 1,4 г.

5) Устанавливаем, содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе. Сумма масс атомов углерода, водорода и азота составляет

$$1,2 \text{ г} + 0,5 \text{ г} + 1,4 \text{ г} = 3,1 \text{ г.}$$

Значит если сгорело 3,1 г вещества, то разность ($3,1 - 3,1$) показывает, что вещество состоит из трех элементов — углерода, водорода и азота.

6) Находим массу углерода, содержащуюся в 31 г вещества:

В 31 г вещества содержится 1,2 г углерода

• 31 г • • • • • x г •

$$x = \frac{31 \cdot 1,2}{3,1} = 12 \text{ г углерода.}$$

7) Определяем число атомов углерода, содержащееся в молекуле вещества. 12 г углерода соответствует A_r 1 атома, поэтому в молекуле вещества содержится

$$x = \frac{12 \cdot 1}{12} = 1 \text{ атом углерода.}$$

8) Находим массу водорода, содержащуюся в 31 г вещества.

В 3,1 г вещества содержится 0,5 г водорода

* 31 г * * * x г *

$$x = \frac{31 \cdot 0,5}{3,1} = 5 \text{ г водорода.}$$

9) Определяем число атомов водорода в молекуле вещества:

1 г водорода соответствует A_r 1 атома

5 г * * * x *

$$x = \frac{5 \cdot 1}{1} = 5 \text{ атомов водорода.}$$

10) Находим массу азота, содержащуюся в 31 г вещества:

В 3,1 г вещества содержится 1,4 г азота

* 31 г * * * x г *

$$x = \frac{31 \cdot 1,4}{3,1} = 14 \text{ г азота.}$$

11) Определяем число атомов азота в молекуле вещества. 14 г азота соответствуют A_r 1 атома, поэтому в молекуле вещества содержится

$$x = \frac{14 \cdot 1}{1} = 1 \text{ атом азота.}$$

12) Устанавливаем молекулярную формулу вещества.

В веществе содержится 1 атом углерода, 5 атомов водорода и 1 атом азота. Следовательно, его молекулярная формула CH_5N . Состав вещества отвечает общей формуле аминов $\text{R} - \text{NH}_2$. Исходя из этого, можно предположить, что молекулярная формула соответствует метиламину, структурная формула которого $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$.

13) Определяем массовую долю (%) элементов в метиламине CH_3NH_2 .

а) Находим массу метиламина. Она равна 31 г (см. выше, п. 1).

б) Вычисляем массовую долю (%) углерода:

31 г метиламина соответствует 100%

12 г углерода * x%

$$x = \frac{12 \cdot 100}{31} = 38,71\% \text{ углерода.}$$

в) Вычисляем массовую долю (%) водорода:

31 г метиламина соответствует 100%

5 г водорода * x%

$$x = \frac{5 \cdot 100}{31} = 16,13\% \text{ водорода.}$$

г) Вычисляем массовую долю (%) азота:

31 г метиламина соответствует 100%

14 г азота * x%

$$x = \frac{14 \cdot 100}{31} = 45,16\% \text{ азота.}$$

Ответ. Молекулярная формула вещества имеет состав CH_5N , отвечающий структурной формуле метиламина $\text{CH}_3\text{—NH}_2$. Элементный состав его следующий: массовая доля С 38,71%; Н — 16,13%; N — 45,16%.

19-714. 1) Определяем массу углерода, содержащуюся в 5,57 г оксида углерода (IV) (CO_2 : $M = 44$ г/моль, $m = 44$ г):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода

* 5,57 г * * * x г *

$$x = \frac{5,57 \cdot 12}{44} = 1,52 \text{ г углерода.}$$

2) Определяем массу водорода, содержащуюся в 3,42 г воды (H_2O : $M = 18$ г/моль, $m = 18$ г):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

* 3,42 г * * x г *

$$x = \frac{3,42 \cdot 2}{18} = 0,38 \text{ г водорода.}$$

3) Находим общую массу углерода и водорода, содержащуюся в веществе:

$$1,52 \text{ г углерода} + 0,38 \text{ г водорода} = 1,9 \text{ г.}$$

4) Находим общую массовую долю (%) углерода и водорода в веществе, зная, что массовая доля азота составляет 23%:

$$100\% - 23\% = 77\%.$$

5) Определяем массовую долю (%) углерода в веществе:

1,9 г углерода и водорода составляет 77%

1,52 г углерода • • x%

$$x = \frac{1,52 \cdot 77}{1,9} = 61,6\% \text{ углерода.}$$

6) Определяем массовую долю водорода (%) в веществе:

1,9 г углерода и водорода составляет 77%

0,38 г водорода • • x%

$$x = \frac{0,38 \cdot 77}{1,9} = 15,4\% \text{ водорода.}$$

7) Находим отношение числа атомов элементов в молекуле:

$$\frac{61,6}{12} : \frac{15,4}{1} : \frac{23}{14} = 5,13 : 15,4 : 1,64 = 3 : 9 : 1.$$

Значит, простейшая формула этого вещества C_3H_9N .

8) Определяем массу углерода, водорода и азота, которая соответствует их массовым долям в веществе:

$$m(C) = 295 \cdot 0,616 = 181,72 \text{ г;}$$

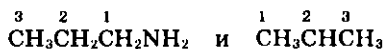
$$m(H) = 295 \cdot 0,154 = 45,43 \text{ г;}$$

$$m(N) = 295 \cdot 0,23 = 67,85 \text{ г.}$$

9) Устанавливаем общую сумму масс углерода, водорода и азота:

$$181,72 \text{ г} + 45,43 \text{ г} + 67,85 \text{ г} = 295 \text{ г,}$$

что равно молекулярной массе, рассчитанной по простейшей формуле C_3H_9N . Исходя из этого, можно предположить, что в данном случае простейшая формула C_3H_9N является молекулярной. Ей отвечает структурная формула пропиламина $CH_3CH_2CH_2NH_2$, который имеет два изомера:



1-аминопропан

2-аминопропан

Ответ. Молекулярная формула вещества C_6H_5N , ей соответствует структурная формула пропиламина $CH_3CH_2CH_2NH_2$.

19-715. 1) Составляем уравнение реакции получения анилина из нитробензола:



2) Определяем массу анилина, получающуюся из 9,2 г нитробензола:

Из 123 г нитробензола получается 93 г анилина

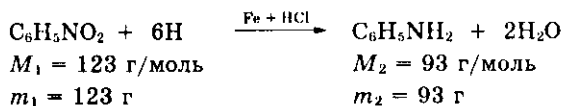
$$\begin{array}{ccccccc} * & 9,2 \text{ г} & * & & * & x \text{ г} & * \\ x = & \frac{9,2 \cdot 93}{123} & = & 6,96 \text{ г анилина.} \end{array}$$

3) Определяем объем 6,96 г анилина ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$):

$$V = \frac{m}{\rho}; V = 6,96 : 1,02 = 6,82 \text{ см}^3 \text{ анилина.}$$

Ответ. Из 9,2 г нитробензола можно получить 6,82 см³ анилина.

19-716. 1) Составляем уравнение реакции получения анилина путем восстановления из нитробензола:



2) Находим теоретический выход 186 г анилина, если его практический выход составляет 92%:

186 г анилина соответствует 92%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ г} & * & & * & 100\% \text{-ному} & * \\ x = & \frac{186 \cdot 100}{92} & = & 202,17 \text{ г анилина.} \end{array}$$

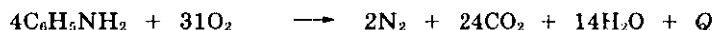
3) Находим массу нитробензола, которая необходима для получения 202,17 г анилина:

Для получения 93 г анилина необходимо 123 г нитробензола

$$\begin{array}{ccccccc} * & * & 202,17 \text{ г} & * & * & x \text{ г} & * \\ x = & \frac{202,17 \cdot 123}{93} & = & 267,39 \text{ г нитробензола.} \end{array}$$

Ответ. Для получения 186 г анилина необходимо 267,39 г нитробензола.

19-717. 1) Составляем химическое уравнение горения анилина:



$\nu = 4$ моль

$M = 93$ г/моль

$m = 93 \cdot 4 = 372$ г

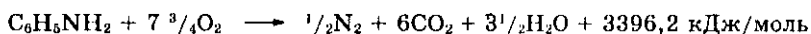
2) Определяем количество теплоты, выделяемое при сжигании 1 моль анилина (93 г):

При сжигании 46,5 г анилина выделяется 1698,1 кДж теплоты

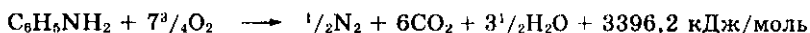
• 93 г • x кДж •

$$x = \frac{93 \cdot 1698,1}{46,5} = 3396,2 \text{ кДж/моль}$$

3) Составляем термохимическое уравнение реакции:



Ответ. Термохимическое уравнение реакции горения анилина имеет вид:



19-718. Сравнивая теплоты сгорания нитрометана, нитроэтана и динитрометана, можно предположить, что химическая активность этих веществ будет возрастать в ряду нитроэтан — нитрометан — динитрометан по мере уменьшения затрат энергии, необходимой для разрыва химических связей этих молекул.

19-719. Одним из продуктов окисления анилина является так называемый анилин черный. Он применяется для крашения тканей в прочный черный цвет. Анилин является основным сырьем анилоокрасочной промышленности. Он применяется в производстве лекарственных препаратов (стрептоцида, норсульфазола и др.), антиоксидантов для каучука и резины, стабилизаторов для полиамидов и полиуретанов. Анилин используется в производстве взрывчатых веществ и самовоспламеняющихся ракетных топлив.

Простейшие амины метиламин, диметиламин, диэтиламин и др. применяют при синтезе лекарственных веществ (аминазин и др.), ускорителей вулканизации, в производстве инсекти-

цидов, гербицидов, фунгицидов, растворителей, красителей, синтетических волокон, ракетных топлив, ингибиторов коррозии и т. д.

20. АМИНОКИСЛОТЫ

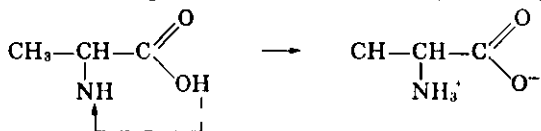
20-720. Общая формула аминокислот $R \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$. В их мо-

лекулах одновременно присутствуют две функциональные группы — аминогруппа и карбоксил. Аминокислоты — амфотерные соединения, сочетающие в себе свойства кислот и оснований.

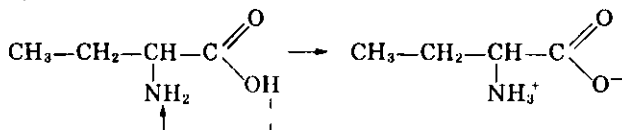
20-721. Аминоуксусную кислоту можно рассматривать как уксусную кислоту, в молекуле которой атом водорода радикала замещен на аминогруппу. Своеобразие кислоты заключается в том, что в ней сочетаются две функции с противоположными химическими свойствами — аминогруппа $-\text{NH}_2$ со свойствами оснований и карбоксильная группа $-\text{COOH}$ со свойствами кислот. Она, как и все аминокислоты, является амфотерным соединением, так как может реагировать как кислота и как основание. Одновременное наличие в молекуле кислоты основной и кислотной групп приводит к внутримолекулярной нейтрализации. Однако в ряде химических реакций сильно сказывается взаимное влияние этих двух противоположных по свойствам функциональных групп.

20-722.

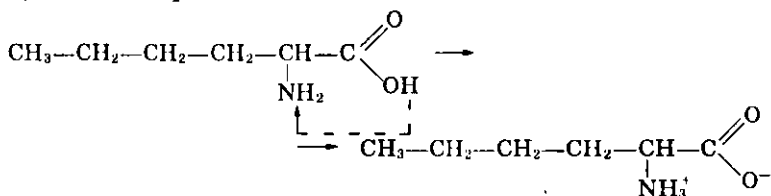
а) Аминопропионовая кислота (аланин):



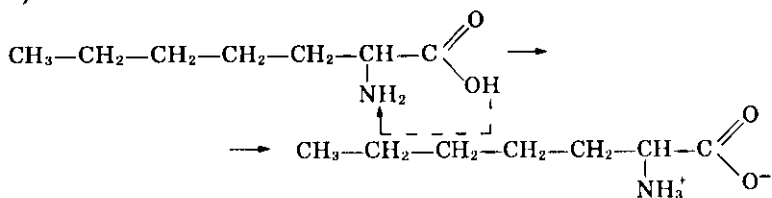
б) аминокислотная кислота:



в) аминокислотная кислота:

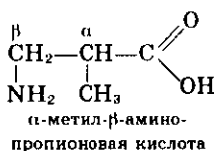
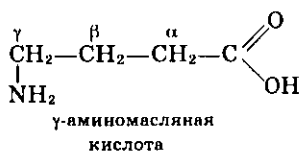
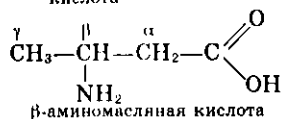
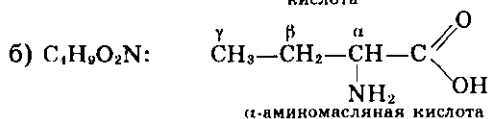
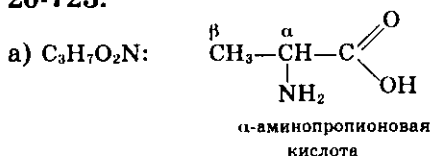


г) аминоксантовая кислота:

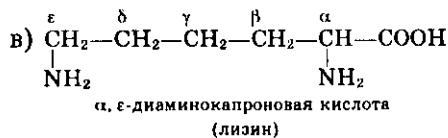


У аминокислот аминогруппа и карбоксильная группа внутри молекул взаимодействует друг с другом, образуя внутренние соли. Ион водорода, отщепляющийся от карбоксильной группы, присоединяется к аминогруппе. В результате в одной части молекулы аминокислоты появляется аммониевая группа с положительным зарядом, в другой — остаток карбоксильной группы с отрицательным зарядом. Таким образом, молекула внутренней соли представляет собой дипольный ион. Так как противоположные и равные по величине заряды таких ионов нейтрализуют друг друга, аминокислоты являются внутренними солями.

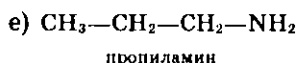
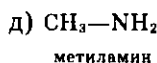
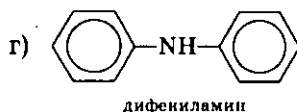
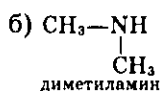
20-723.



20-724. Лишь соединения а и в являются аминокислотами, потому что в их составе имеются две функциональные группы — аминогруппа и карбоксильная:

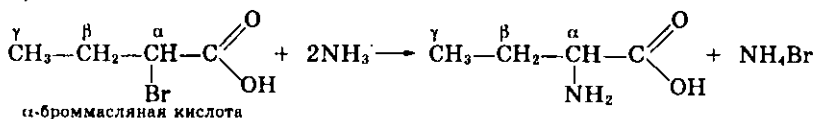


Остальные вещества относятся к классу аминов, так как в их составе имеется лишь одна функциональная группа — аминогруппа:

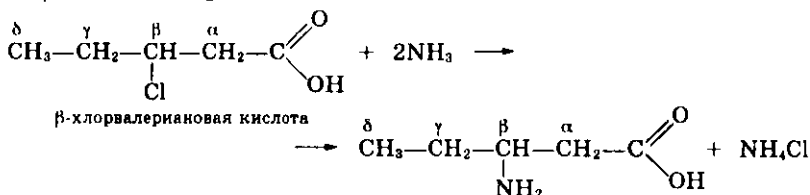


20-725.

а) α -Аминomásляная кислота



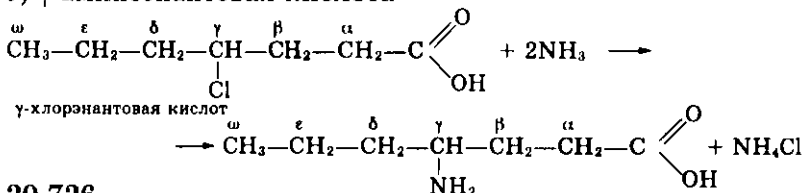
б) β -аминовалериановая кислота



в) δ -аминокапроновая кислота

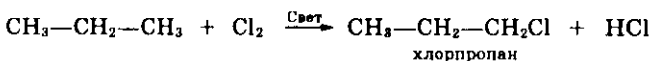
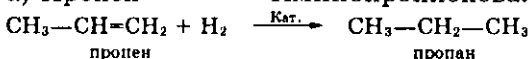


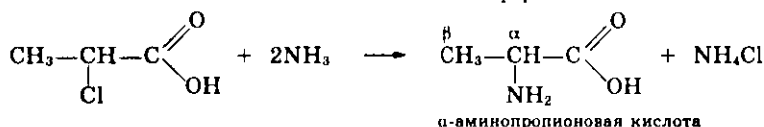
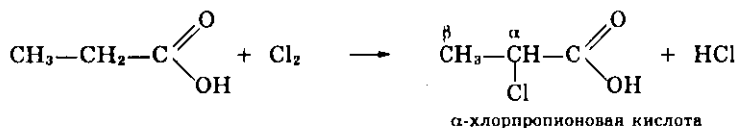
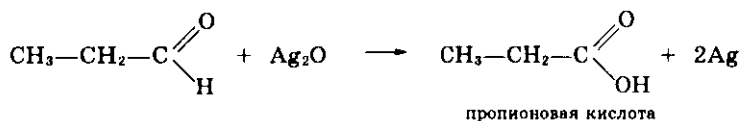
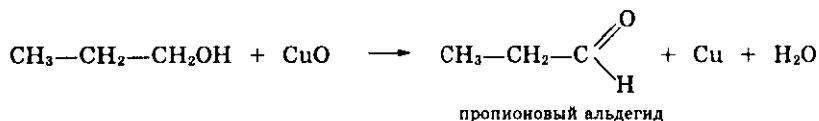
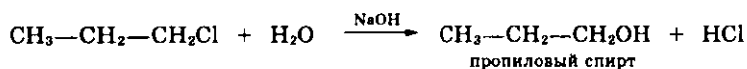
Г) γ-аминоэнантовая кислота



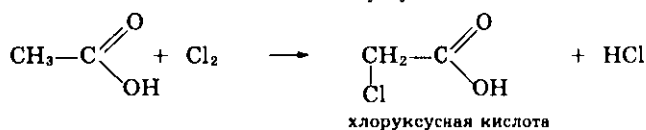
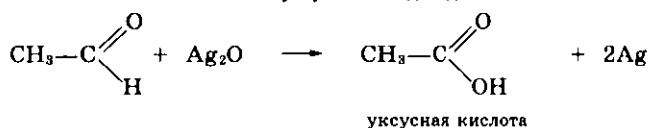
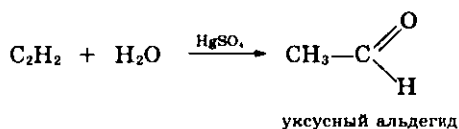
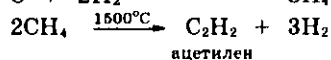
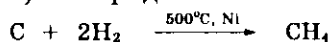
20-726.

а) Пропен $\rightarrow$ Аминопропионовая кислота:

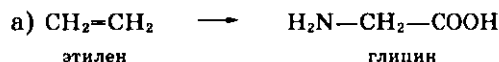




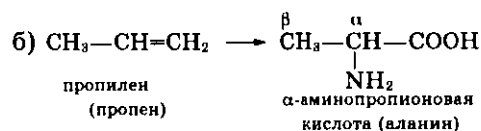
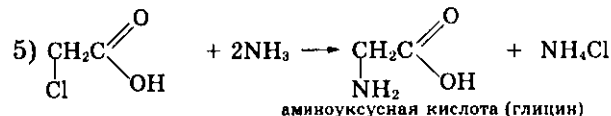
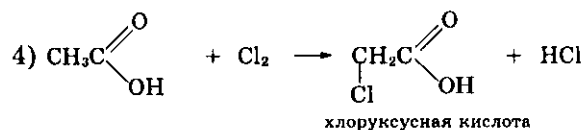
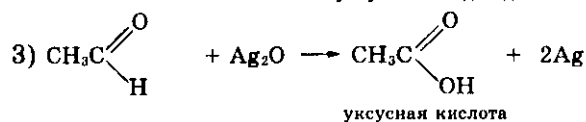
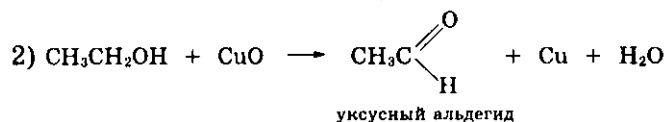
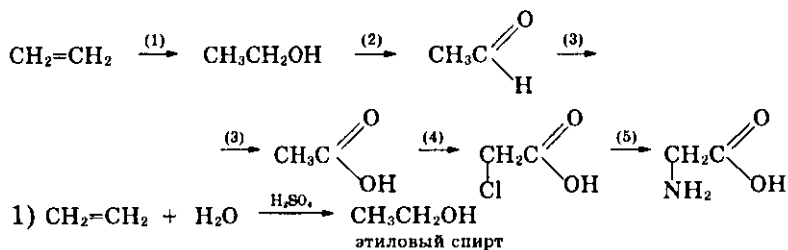
б) Углерод $\longrightarrow$ Аминоуксусная кислота:



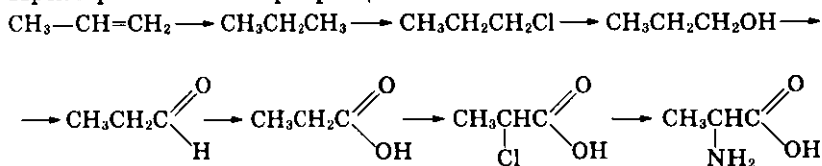
20-727.



Примерная схема превращений:

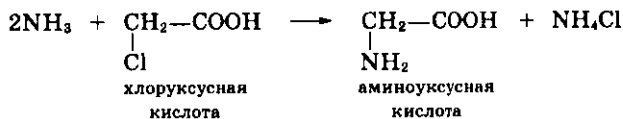


Примерная схема превращений:

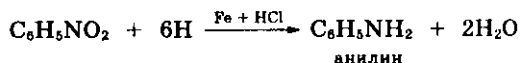
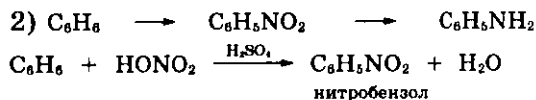
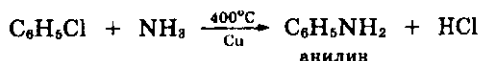
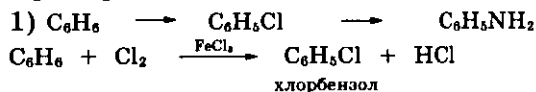


Ответ см. № 20-726, а.

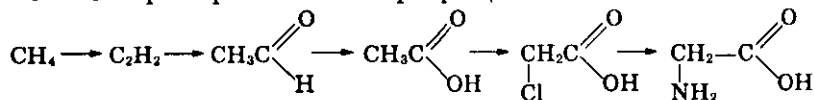




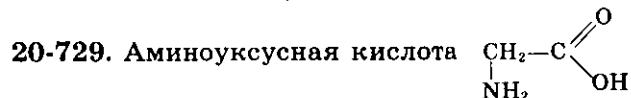
Примерная схема превращений:



20-728. Примерная схема превращений:

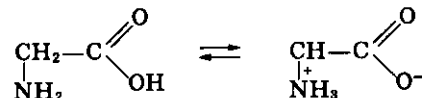


Ответ см. № 20-726, б.



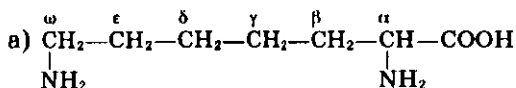
Ответ см. № 20-721.

20-730. Водные растворы аминокислот, содержащие одинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, на индикаторы не действуют. Это объясняется тем, что аминогруппа и карбоксильная группа в них взаимодействуют между собой, образуя внутренние соли. Молекула внутренней соли ионизирована, но не может диссоциировать:



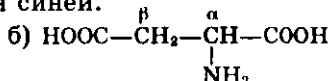
В тех случаях, когда аминокислоты содержат неодинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, они действуют на индикатор в зависимости от того, какие функциональные группы в них преобладают.

20-731.



диаминокапроновая кислота

В связи с тем что кислота имеет больше аминогрупп, чем карбоксильных, она будет проявлять основные свойства и в водном ее растворе окраска лакмуса из фиолетовой становится синей.



аминоянтарная кислота

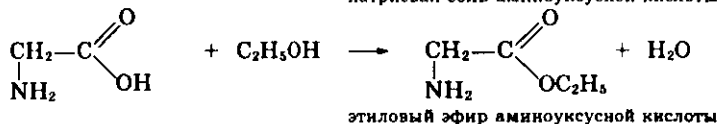
В этой кислоте карбоксильные группы преобладают над аминогруппой, поэтому она будет обнаруживать кислотные свойства и в водном растворе окраска лакмуса из фиолетовой становится красной.

20-732. Аминокислоты содержат одновременно две функциональные группы с прямо противоположными свойствами — карбоксил и аминогруппу, что определяет ярко выраженную амфотерность аминокислот, т. е. они способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями.

1) Кислотные свойства:

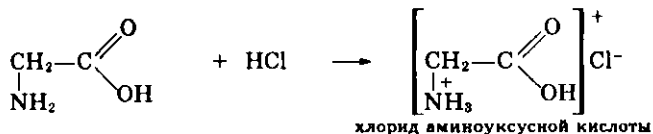


натриевая соль аминокислоты



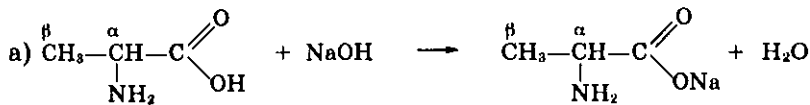
этиловый эфир аминокислоты

2) Основные свойства:



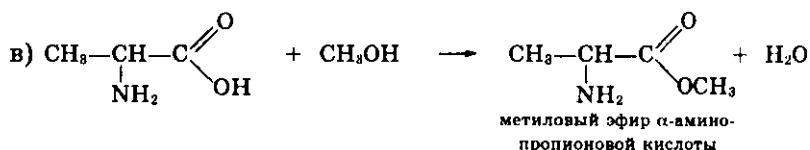
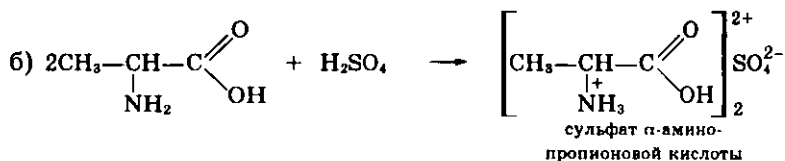
хлорид аминокислоты

20-733.



α-аминопропионовая
кислота (аланин)

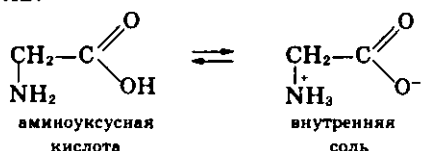
натриевая соль
α-аминопропионовой кислоты



20-734. Аминокислоты — амфотерные соединения и могут реагировать как кислоты и как основания. Обе функциональные группы взаимно влияют друг на друга. Это проявляется в ослаблении кислотных свойств карбоксильной группы и основных свойств аминогруппы.

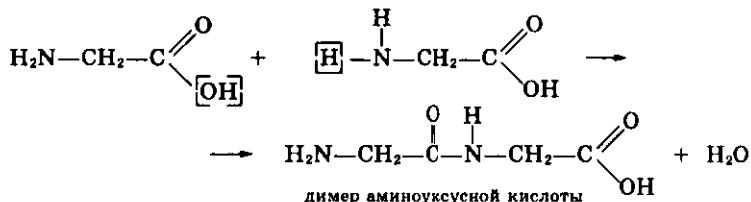
Кислотные свойства в моноаминокислотах значительно ослаблены, поэтому они почти не изменяют окраску индикаторов. Основные свойства также ослаблены, в результате их соли очень непрочные и легко разлагаются.

Некоторые свойства аминокислот обусловлены взаимодействием карбоксильной группы и аминогруппы. В водных растворах внутри молекул аминокислот кислотная и основная группы взаимодействуют между собой, образуя внутреннюю соль:



Подробнее см. № 20-722.

В связи с тем что в молекулах аминокислот имеются аминогруппа и карбоксильная группа, их молекулы могут взаимодействовать друг с другом:



В дипептидах, как и в аминокислотах, имеются свободные amino- и карбоксильные группы, и каждая из них может вза-

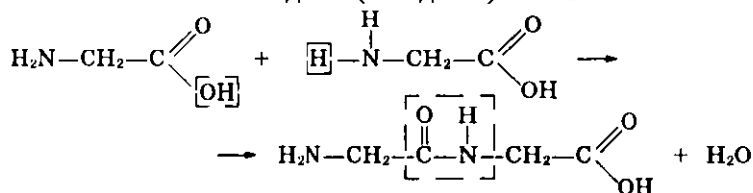
имодействовать с третьей молекулой аминокислоты, образуя *трипептид*. Вещества, построенные из многих остатков аминокислот, называются *полипептидами*. Они являются промежуточными продуктами распада белков.

20-735. Под воздействием аминогруппы кислотные свойства у аминокислот проявляются значительно слабее, чем у карбоновых кислот. Доказательством этого является то, что моноаминокислоты не изменяют окраску индикаторов и образуют в основном соли с сильными основаниями. В то же время карбоновые кислоты реагируют с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, а также с солями с образованием солей.

20-736. Влияние карбоксильной группы на аминогруппу приводит к ослаблению основных свойств в моноаминокислотах. Их соли очень непрочные и легко разлагаются. Наоборот, влияние предельных радикалов на аминогруппу в предельных аминах выражается в усилении их основных свойств. Их соли хорошо растворимы в воде, а действие на них щелочей приводит к выделению аминов в свободном виде. Таким образом, у аминокислот основные свойства выражены более слабо, чем у предельных аминов.

20-737. Существенным отличием амфотерных органических веществ по сравнению с неорганическими является то, что они могут реагировать между собой, т. е. им свойственна реакция поликонденсации.

20-738. Группа атомов $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$, образующаяся при взаимодействии молекул аминокислот, называется пептидной, или амидной, группой, а связь между атомами углерода и азота в ней — пептидной (амидной) связью.



20-739. Отличить ароматический амин анилин от аминокислоты можно с помощью чувствительной реакции — реакции с хлорной (белильной) известью. В присутствии анилина появляется фиолетовое окрашивание. Предельные амины не взаимодействуют со щелочами, а аминокислоты, наоборот, реагируют с ними. При добавлении к этим веществам раствора щелочи, подкрашенного индикатором, только амино-

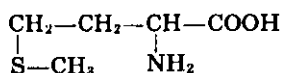
кислота, взаимодействуя со щелочью, изменит окраску индикатора.

И, наконец, все аминокислоты, содержащие пептидные связи

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$, с солями меди и щелочами дают фиолетовую окраску (*биуретовая реакция*). Естественно, что эта цветная реакция для ароматических и предельных аминов не свойственна.

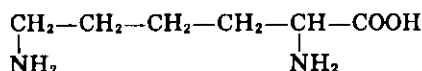
20-740. Аминокислоты в организме человека не синтезируются, поэтому отсутствие белков в пище ничем не может быть восполнено. Некоторые из аминокислот, входящие в состав белков, могут быть образованы из других близких по строению аминокислот. Но имеется 8 так называемых *незаменимых аминокислот*, которые не могут быть получены в организме из других аминокислот. Из простейших аминокислот незаменимыми являются валин, лейцин, лизин и др. Животные белки должны обязательно содержать незаменимые аминокислоты, в противном случае белковая пища будет неполноценной. При длительном недополучении незаменимых аминокислот прекращается рост организма и он может даже погибнуть. Следовательно, незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме и должны обязательно вводиться с пищей.

Метионин (α -амино- γ -метилтиомасляная кислота)



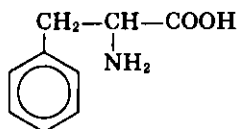
входит в состав многих тканевых белков и в значительных количествах содержится в белках волос, ногтей, рогов и т. д. С метионином и цистином связан обмен серы в организме.

Лизин (α , ϵ -диаминокапроновая кислота)



применяется в животноводстве для подкормки скота.

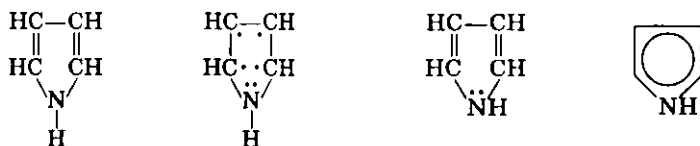
Фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота)



входит в состав почти всех белков, в частности инсулина, гемоглобина, яичного белка и др.

21. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

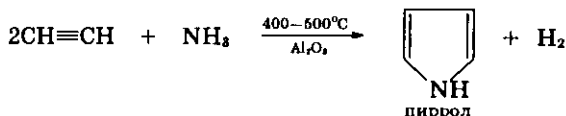
21-741.



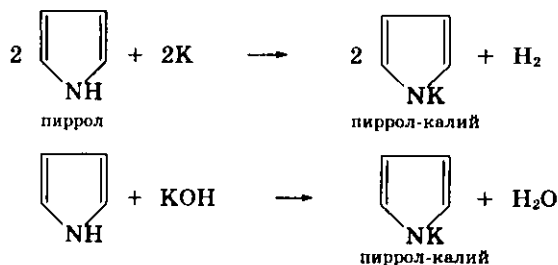
Пиррол — пятичленное гетероциклическое соединение, содержащее в цикле один атом азота. В образовании шестиэлектронного π -электронного облака в пирроле участвуют 4 p -электрона атомов углерода и неподеленная электронная пара азота.

Единое шестиэлектронное π -электронное облако в бензоле, в отличие от пиррола, образуется вследствие бокового перекрывания шести p -электронов — по одному от каждого атома углерода. См. № 9-362.

21-742.

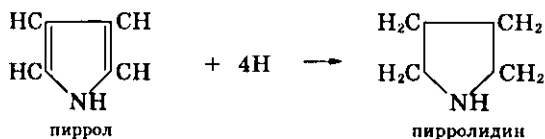


21-743.



Пиррол проявляет слабые кислотные свойства и взаимодействие его с металлическим калием и гидроксидом калия подтверждает это.

21-744. У пиррола слабо выражены ароматические свойства. При полном восстановлении пиррола образуется пирролидин:

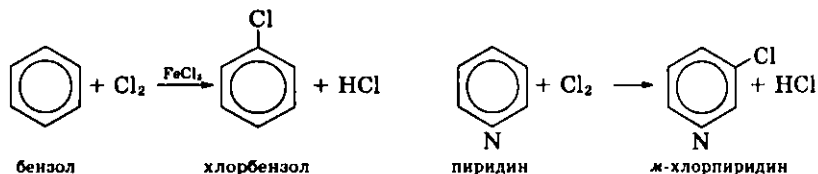


21-745. Пиридин — это шестичленное гетероциклическое соединение, содержащее в цикле один атом азота:

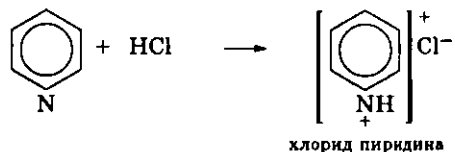


Структурная формула пиридина позволяет сделать предположение о его сходстве по строению с бензолом. Единое π -электронное облако в бензоле образуется за счет шести p -электронов по одному от каждого из шести атомов углерода. В отличие от бензола в молекуле пиридина в образовании единого π -электронного облака принимает участие 5 p -электронов от каждого из пяти атомов углерода, а шестой электрон поступает от атома азота. В результате образуется устойчивый секстет электронов, как и в молекуле бензола. У азота после этого остается еще неподеленная пара электронов.

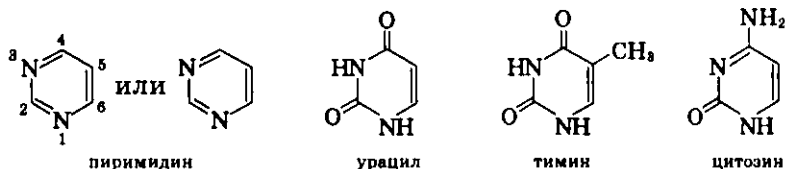
21-746. Пиридин труднее, чем бензол, вступает в реакции с галогенами, азотной кислотой и другими соединениями, и при этом всегда получают *м*-замещенные производные:



21-747. Наличие пары электронов у атома азота отражается на свойствах пиридина. По месту неподеленной пары электронов может присоединяться протон, т. е. пиридин проявляет основные свойства. С кислотами он образует соли:



21-748. Строение пиримидина напоминает строение бензола:

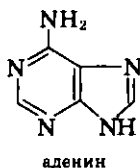
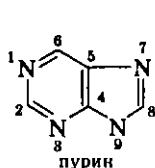


В состав урацила, тимина и цитозина входит пиримидиновая группировка атомов $=N-CH=N-$ (два атома азота в мета-положении по отношению друг к другу). Эти соединения обладают основными свойствами, поэтому их называют еще пиримидиновыми основаниями. Но они отличаются друг от друга составом: в урациле имеется два атома кислорода (в положениях 2 и 4), в тимине — два атома кислорода (2,4-положения) и метильный радикал (положение 5), а в цитозине — один атом кислорода (2-положение) и аминогруппа (4-положение).

Следовательно, урацил, тимин и цитозин являются производными пиримидина.

Все эти пиримидиновые основания входят в состав нуклеиновых кислот и играют чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.

21-749. Аденин и гуанин являются производными пурина:



Они обладают основными свойствами и их называют пуриновыми основаниями. Пуриновые основания, как и пиримидиновые, входят в состав природных высокомолекулярных соединений — нуклеиновых кислот, осуществляющих синтез белков в организмах.

Пурин представляет собой бициклическое соединение, в состав которого входят шести- и пятичленный цикл с четырьмя атомами азота. Эта пуриновая группировка входит в состав аденина и гуанина. Они отличаются друг от друга тем, что в аденине имеется аминогруппа, а в гуанине — аминогруппа и атом кислорода.

21-750. См. ответ № 21-748 и 21-749.

21-751. См. ответ № 21-748 и 21-749.

21-752. См. ответ № 21-748 и 21-749.

21-753. См. ответ № 21-748 и 21-749.

22. БЕЛКИ

22-754. Сходство живой и неживой природы обнаруживается на атомном уровне. В составе живых организмов современными методами анализа обнаружено 80 элементов периоди-

ческой системы. Различие живой и неживой природы обнаруживается на уровне обмена веществ. В неживой природе обмен веществ приводит к разрушению сложных веществ и образованию простых веществ. Обмен веществ в живой природе способствует самообновлению, саморегуляции и самовоспроизведению.

22-755. Молекулы жиров, как и молекулы углеводов, построены всего из трех элементов — углерода, кислорода и водорода. В состав белковых молекул в определенных соотношениях входят углерод, кислород, водород, азот, фосфор, сера.

22-756. Белки относятся к природным высокомолекулярным соединениям (биополимерам), потому что молекула белка представляет собой длинную полипептидную цепь, состоящую из соединенных в определенной последовательности аминокислотных остатков, соединенных пептидной связью. Сходство белков с другими полимерами состоит в том, что в их макромолекулах много раз повторяется одна и та же сравнительно простая структура — мономер. Но между биополимерами и полимерами имеется и различие. Большинство природных, искусственных и синтетических полимеров построены из одинаковых мономеров. Белки же состоят из сходных, но не вполне одинаковых мономеров — аминокислот, у которых сходны только функциональные группы — карбоксильная — COOH и аминогруппа — NH_2 , а углеводородные радикалы могут быть разными.

22-757. Крахмал, целлюлоза и белок — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры). Число повторяющихся звеньев — мономеров — в биополимерах достигает большой величины, а соответственно, они имеют и большую молекулярную массу. Для них также характерна линейная структура. В макромолекулах крахмала мономером является α -глюкоза, целлюлозы — β -глюкоза, белка — аминокислоты. Макромолекулы крахмала, целлюлозы и белков отличаются не только числом и структурой элементарных звеньев, но и структурой молекул. Молекулы крахмала имеют линейную и разветвленную структуру, целлюлозы — только линейную структуру, тогда как только ограниченная часть белков имеет линейную структуру, а подавляющее большинство из них имеет участки, где цепь свернута в виде спиралей и глобул.

22-758. Белковые молекулы представляют собой сложно построенные агрегаты, в которых полипептидные цепи обра-

зуют лишь остов, имеющий разнообразную форму и несущий на себе множество дополнительных групп и образований. В укладке полипептидной цепи нет ничего случайного или хаотического. Каждому белку соответствует определенный, всегда постоянный характер укладки. В сложной структуре белковой макромолекулы различают несколько уровней организации: первичная, вторичная и третичная структура белка. Эти уровни отличаются друг от друга структурой полипептидных цепей и образованием между ними связей, а также внешней формой: то они вытягиваются в нити, то эти нити скручиваются в спирали, из которых затем образуются глобулы. Таким образом, белки имеют очень сложное строение и характеризуются полифункциональностью, что отражается на их свойствах.

22-759. Природа белка определяется не только тем, какие аминокислоты входят в его состав, но и тем, в какой

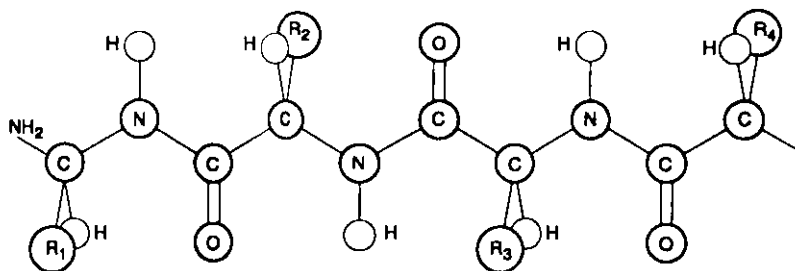


Рис. 74. Первичная структура белка

последовательности они соединяются друг с другом. Общее для всех белковых молекул — чередование большого числа амидных групп в полимерной цепи, а различие между ними в том, что радикалы аминокислотных звеньев, расположенные вне полимерной цепи, разные. Последовательность чередования различных аминокислотных звеньев в полипептидной цепи, раскрывающая ее химическое строение, называется *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 74). В ней все связи ковалентные, т. е. самые прочные химические связи.

22-760. Нитевидную форму полипептидной цепи имеет сравнительно небольшое число белков. В молекулах подавляющего числа белков некоторые участки полипептидной цепи свернуты в виде спирали. Витки спирали располагаются тес-

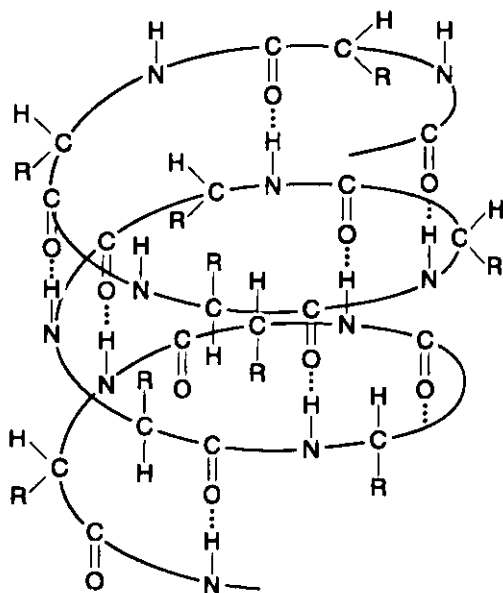


Рис. 75. Вторичная (спиралевидная) структура молекулы белка

но, и между атомами и аминокислотными радикалами, находящимися на соседних витках, образуются водородные связи между группами —NH и —CO (рис. 75). Благодаря многочисленным водородным связям полипептидная спираль приобретает достаточно устойчивую структуру. Такая пространственная структура полипептидной цепи называется *вторичной структурой белка*. В ней, как правило, сочетаются спиральные и линейные участки. Таким образом, она

имеет более высокую организацию, чем первичная структура белка.

22-761. Еще более высоким уровнем организации является третичная структура белка, которая дает представление об объеме, форме и взаимном расположении участков полипептидной цепи. При закручивании полипептидной цепи в спираль радикалы аминокислотных звеньев оказываются направленными наружу и близко расположенными друг от друга, поэтому возможно взаимодействие между ними. Возникает уникальная конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь, называемая *третичной структурой белка* (рис. 76). Важную роль в поддержании третичной структуры играет возникновение между функциональными группами радикалов полипептидной цепи ковалентных связей с образованием различных мостиков: солевой мостик образуется при сближении карбоксильной и аминогрупп, сложноэфирный мостик дает карбоксильная группа с гидроксилом, атомы серы образуют дисульфидный мостик —S—S— и т. д. Все они прочно фиксируют в пространстве расположение участков полипептидной цепи (или цепей) по

отношению друг к другу и вместе с тем обеспечивают высокую подвижность макромолекулы. Третичная структура обуславливает биологическую активность белковой молекулы, которая непрерывно изменяется под влиянием внешних условий.

22-762. Формирование пространственной конфигурации макромолекул белка определяется структурой белка. Подробнее см. № 22-759, 22-760 и 22-761.

22-763. Для белков характерна пептидная связь.

Различные аминокислоты соединяются в цепи благодаря образованию связей между аминогруппами и карбоксильными группами, образуя группировку —CO—NH— , которая называется пептидной связью. Таким образом, белки, являющиеся биополимерами, представляют собой продукты поликонденсации аминокислот.

22-764. См. ответ № 22-759, 22-760 и 22-761.

Прочность химических связей влияет на поддержание структуры белковой молекулы. В первичной структуре белка имеется прочная ковалентная пептидная связь. Во вторичной структуре между витками спирали образуются водородные связи, которые слабее ковалентных, но их многочисленность делает такую структуру достаточно прочной. Третичная структура обусловлена наличием связей, возникающих между функциональными группами радикалов аминокислотных звеньев (мостиков). Эти связи слабее водородной, но они способствуют упорядочению структуры белковой молекулы, и она становится биологически активной.

Следовательно, прочность связей увеличивается от третичной к первичной структуре.

22-765. Белки в организме выполняют важные и многообразные функции. Это строительная, каталитическая, сигнальная, двигательная, защитная, энергетическая и структурная

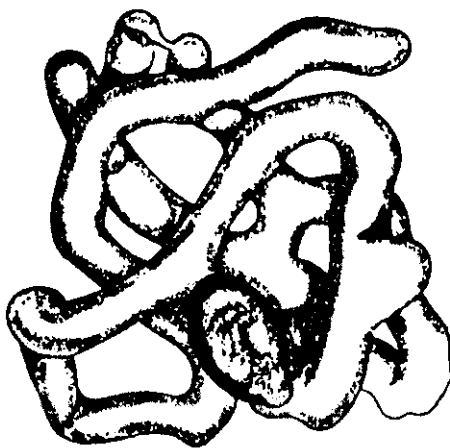
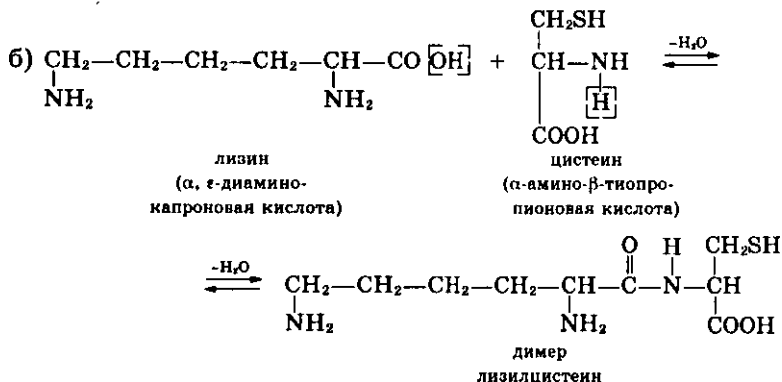
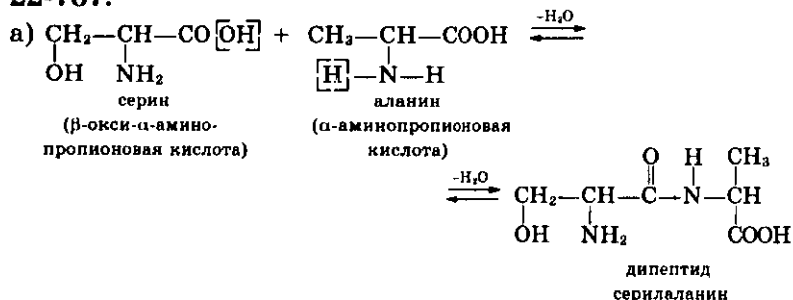


Рис. 76. Модель молекулы белка миоглобина (третичная структура)

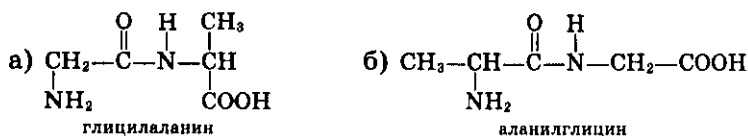
функции белков. Для них характерна полифункциональность, и во всех случаях структура и свойства белка строго соответствуют выполняемой им функции.

22-766. Специфическая биологическая активность белковой молекулы, связанная со способностью непрерывно изменять свою структуру под влиянием внешних условий, определяется третичной структурой белка. Под действием солей, минеральных кислот, формалина происходит осаждение белков. При слабом нагревании белки свертываются. Эти процессы называются *денатурацией белка*. Они приводят к разрушению вторичной и третичной структуры белка, т. е. к потере им биологических функций. Таким образом, в результате денатурации свойства белка изменяются. Он не растворяется, на него не действуют пищеварительные ферменты, он теряет свойственные ему функции.

22-767.

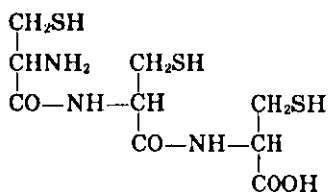


22-768.

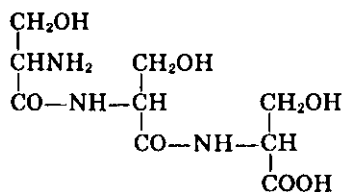


22-769.

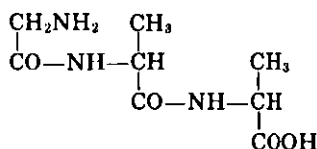
а) Три молекулы цистеина



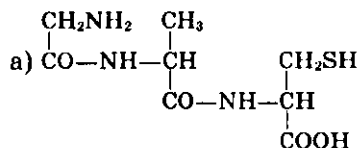
б) Три молекулы серина



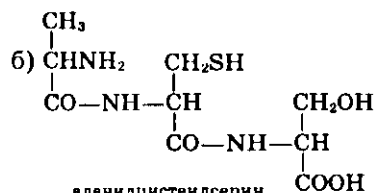
в) Одна молекула глицина и две молекулы аланина



22-770.



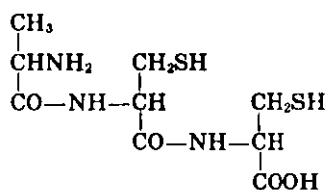
глицилаланилцистеин



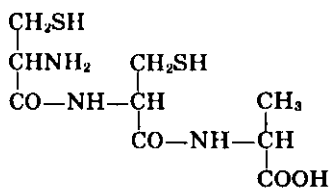
аланилцистеилсерин

22-771.

а) Аланин и две молекулы цистеина

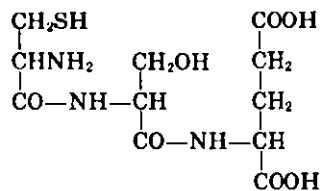


аланилцистеилцистеин

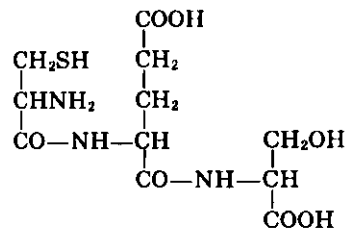


дицистеилаланин

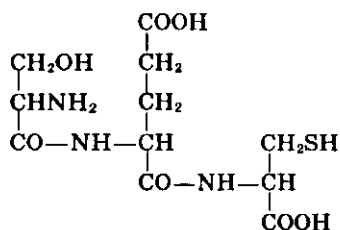
б) Цистеин, серин и глутаминовая кислота (α -аминоглутаровая кислота)



цистеилсерилглутаминовая кислота

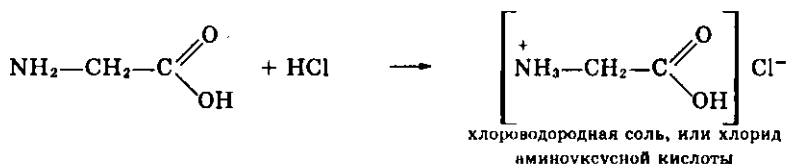
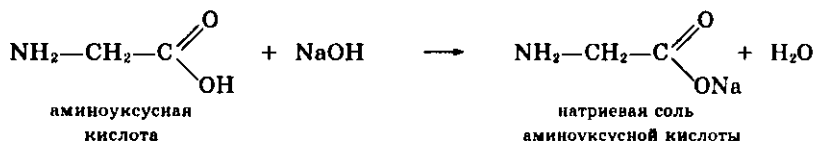


цистеилглутамилсерин



серилглутамицистеин

22-772. У всех белков имеется одно общее в строении: какая бы ни была длина полипептидной цепи, какие бы формы она не принимала, на одном ее конце должна находиться свободная аминогруппа, а на другом — свободная карбоксильная группа. Цепи могут иметь и ответвления, но и в них должны содержаться активные группы. В связи с этим белки, как и аминокислоты, обладают амфотерными свойствами: они легко реагируют как со щелочами, так и с кислотами, образуя растворимые в воде соли:



22-773. При нагревании и воздействии многих реактивов белки претерпевают сложные изменения. Нарушение природной структуры белка называется денатурацией. В результате денатурации свойства белка изменяются. Степень денатурации зависит от реакции среды, концентрации реактивов, температуры и других факторов воздействия, т. е. чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация.

22-774. Из растворов белки легко осаждаются. Осаждение белка солями щелочных и щелочноземельных металлов обратимо (высаливание). В этом случае белки не изменяют своих свойств и при разбавлении водой белок снова переходит в раствор. Осаждение солями тяжелых металлов и кислотами необратимо (свертывание). В данном случае происходит значительное изменение свойств белков и они теряют способность растворяться в воде и в разбавленных растворах солей.

22-775. Сущность денатурации белка состоит в том, что под действием различных факторов связи, поддерживающие вторичную и третичную структуры белка, рвутся и молекула разворачивается. Полностью денатурированный глобулярный белок превращается в фибриллярный, полипептидная цепь которого вытянута (рис.77). Денатурация сопровождается из-

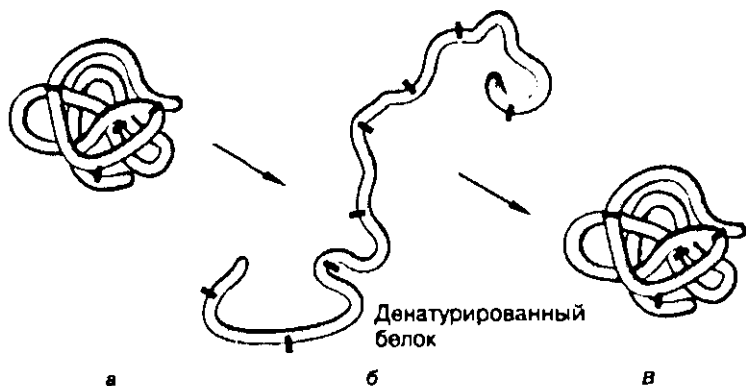


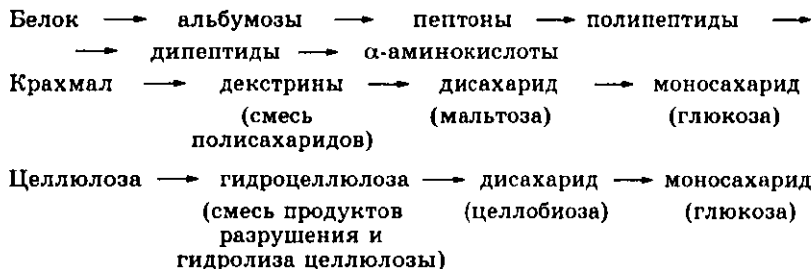
Рис. 77. Денатурация белка: *а* — молекула белка до денатурации; *б* — денатурированный белок; *в* — восстановление исходной молекулы белка

менением третичной молекулярной структуры и свойств белка. Но денатурация обратимый процесс, т. е. развернутая полипептидная цепь может самопроизвольно закрутиться в спираль, а спираль — самопроизвольно уложиться в третичную структуру. Эта способность лежит в основе важнейшего свойства всех живых систем — раздражимости.

22-776. При кипячении с кислотами, щелочами, а также под действием ферментов белковые вещества распадаются на более простые соединения, образуя в конечном итоге смесь α -аминокислот. Такое расщепление белка называется гидролизом белка. Гидролиз протекает через ряд промежуточных продуктов гидролиза. Они более сложные, чем аминокислоты, но проще, чем белки. Процесс гидролиза можно представить следующей схемой: белок $\rightarrow$ альбумозы $\rightarrow$ пептоны $\rightarrow$ полипептиды $\rightarrow$ дипептиды $\rightarrow$ аминокислоты. Альбумозы стоят ближе к белкам, чем пептоны. Первые не свертываются при нагревании, но высаливаются солями, вторые уже не высаливаются.

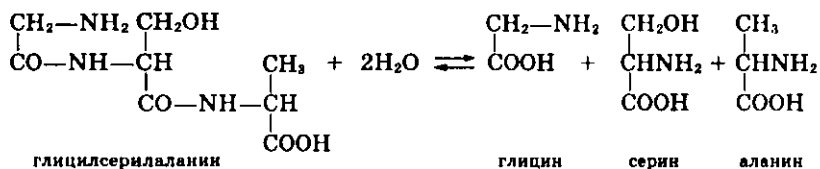
22-777. Процесс гидролиза белков аналогичен ступенчатому гидролизу крахмала и целлюлозы, при котором сначала

образуются смеси более простых полисахаридов, затем дисахаридов и, наконец, моносахаридов. Это можно видеть из схем гидролиза белка, крахмала и целлюлозы:

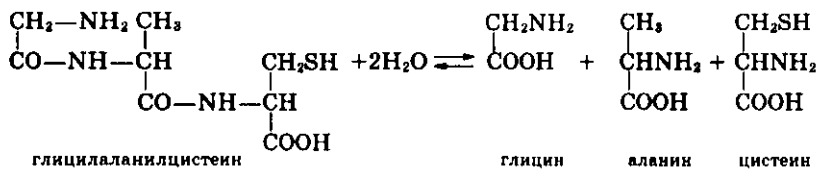


22-778.

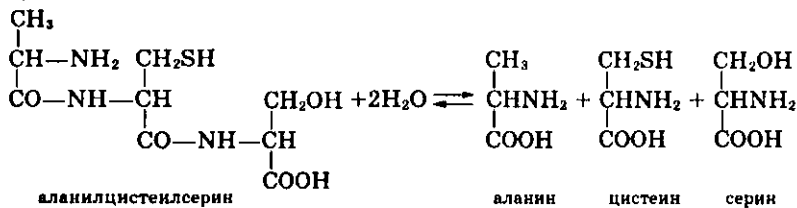
a)



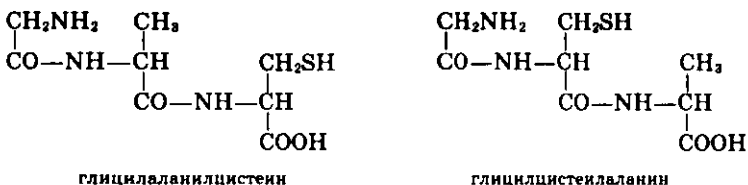
6)

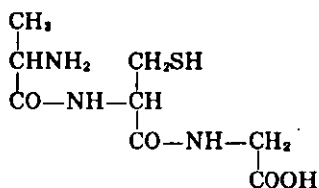


B)

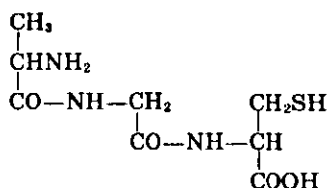


22-779.

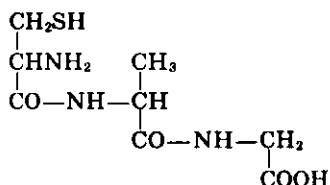




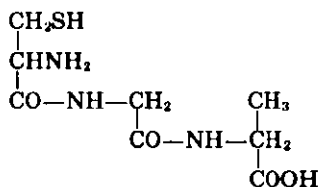
аланилцистеилглицин



аланилглицилцистеин



цистеилаланилглицин



цистеилглицилаланин

22-780. Белки управляют реакциями обмена веществ. В растительных и животных организмах они выполняют различные жизненно важные функции. Они составляют основу опорной, мышечной и покровной тканей, выполняют важную роль в процессах размножения клеток. Человек, как и животные, для нормального своего существования должны получать белки с пищей. В растениях белки синтезируются из неорганических веществ при воздействии биологических катализаторов — ферментов (энзимов), в организме человека и животных — из аминокислот, поступающих с пищей в виде растительных и животных белков. Используемые человеком и животными белки должны обязательно в своем составе иметь незаменимые аминокислоты, в противном случае белковая пища будет неполноценной. Применение такой пищи может привести к прекращению роста и развития организма и даже его гибели. Таким образом, без белковой пищи нельзя обойтись, так как белки являются основой жизни. Белки, входящие в состав организма, в течение его жизни постоянно подвергаются процессам разрушения и окисления, поэтому для их пополнения они должны быть необходимой составной частью пищи.

22-781. Матрицей для построения молекулы белков в живом организме является ДНК. В связи с тем что она строго индивидуальна для каждого организма, белки тоже индивидуальны и не могут совмещаться с белками другого организма даже одного и того же вида. Исключением являются однояйцевые близнецы, а у растений при вегетативном размножении, когда возможно их совмещение. Для искусственного совмещения белков ослабляют иммунную систему различными способами.

22-782. Белковые вещества находятся во всех растительных и животных организмах. В растениях белки образуются из азота неорганических соединений, находящихся в почве, или из азота атмосферы в присутствии биологических катализаторов (энзимов). Человек, как и животные, получает белок в готовом виде, используя растительную и животную пищу. Организм перерабатывает поступивший с пищей белок и строит свой белок, характерный только для данного организма.

В растениях белка значительно меньше, чем в организме животных. И тем не менее он и в растениях выполняет важные функции, находясь в основном в семенах. Кроме того, растительный белок обычно содержит меньше незаменимых аминокислот, чем животный белок. Белковая ценность пищи (корма) определяется содержанием в ней незаменимых аминокислот. Белок считается неполноценным, если он не содержит хотя бы одну из 8 незаменимых кислот. Следовательно, белки животного происхождения, содержащие больше незаменимых аминокислот, являются более полноценными, чем растительные белки.

22-783. Органические вещества, определяющие наиболее важные процессы в живых организмах, — белки, нуклеиновые кислоты, жиры и углеводы. Необходимым условием для жизни является также наличие воды и некоторых неорганических солей.

Если в пище человека мало жиров, то его организм может легко превратить углеводы в жиры. Если в ней отсутствуют и углеводы, то организм синтезирует жиры и углеводы из белков, содержащихся в пище. Отсутствие белков в пище ничем не может быть компенсировано, потому что аминокислоты не образуются в организме человека.

Среди основных продуктов питания — белков, жиров и углеводов — только жиры обладают наибольшим запасом энергии.

Они содержатся во всех клетках животных и растений. У животных такие клетки находятся под кожей, в грудных железах, сальнике. Жир содержится в молоке всех млекопитающих. У растений жир сосредоточен в основном в семенах и плодах. Растения и животные откладывают жир в запас и по мере необходимости расходуют его в процессе жизнедеятельности. Жировая ткань, образуя прослойку, защищает внутренние органы и все тело от толчков, ударов и переохлаждения.

Углеводы легко окисляются в организме с выделением энергии, которая используется клетками в процессе жизнедеятельности. В животных клетках их немного. Более богаты углеводами растительные клетки. Их оболочки состоят почти из одной целлюлозы. Так, в листьях, стеблях, семенах, клубнях, корнеплодах их содержание составляет до 90%. Важную роль в жизнедеятельности организма играет глюкоза. Поступая с током крови в печень, часть глюкозы окисляется, часть превращается в жиры, а часть откладывается в запас в виде гликогена (животного крахмала), который является резервным веществом в организме человека и животных. Гликоген содержится и в мышцах и служит в качестве запасного источника энергии. Крахмал содержится в растениях, являясь их запасным питательным веществом.

Из углеводов имеют большое значение свекловичный или тростниковый сахар, молочный сахар, крахмал (у растений), гликоген (у животных), клетчатка (целлюлоза).

Белок — основа жизни и в запас не откладывается. Он стареет и разрушается и постоянно нуждается в пополнении. Он крайне необходим для жизни животных, человека и растений.

22-784. В организм взрослого человека ежедневно с пищей поступает 400 — 500 г углеводов. Сложные углеводы, прежде чем поступить в кровь и дальше в клетки, подвергаются расщеплению с помощью ферментов в органах пищеварения.

В полости рта углеводы перевариваются под действием слюны. В ней содержится фермент амилаза и небольшое количество фермента мальтазы. Смесь их называют пتيالеном. Они действуют только в щелочной среде. Амилаза действует на крахмал и гликоген, причем крахмал вареных продуктов лучше разлагается ферментами, чем крахмал сырых продуктов.

Пища во рту находится недолго, поэтому ферменты слюны расщепляют лишь незначительную часть крахмала и глико-

гена до моносахаридов и декстринов. Как только пища смешивается с кислым желудочным соком, действие ферментов слюны сразу прекращается.

В составе желудочного сока отсутствуют ферменты, расщепляющие углеводы. Переваривание углеводов вновь начинается после попадания пищевой кашицы в двенадцатиперстную кишку. В нее поступает сок поджелудочной железы, в котором содержатся ферменты амилаза и мальтаза. Под действием амилазы происходит гидролиз крахмала и гликогена до мальтозы. Мальтоза расщепляется мальтазой до глюкозы.

В переваривании углеводов большую роль играют ферменты кишечного сока — амилаза, мальтаза, сахараза и лактаза. Амилаза расщепляет крахмал и гликоген до мальтозы, а мальтаза — мальтозу до глюкозы. Сахараза гидролизует сахарозу до фруктозы и глюкозы. Лактаза осуществляет разложение лактозы до галактозы и глюкозы.

Таким образом, в результате последовательного воздействия названных ферментов углеводы пищи превращаются в моносахариды.

С растительной пищей поступает в организм также полисахарид целлюлоза (клетчатка). Она является механическим раздражителем стенки кишечника, активизирует его перистальтику и тем самым способствует продвижению пищевой массы.

Расщепление целлюлозы происходит при участии микробов, которые выделяют фермент целлюлазу. В процессе расщепления целлюлозы образуются глюкоза, уксусная, масляная и другие кислоты, которые всасываются организмом. Наряду с ними образуются углекислый газ, метан и водород.

Жиры поступают в организм человека и животных с продуктами питания. В полости рта жиры не подвергаются никаким химическим изменениям, потому что в слюне отсутствуют ферменты, действующие на жиры. Во рту происходит только механическое раздробление жиров, после чего они в размельченном виде попадают в желудок.

Желудочный сок содержит небольшое количество фермента липазы, который действует на жиры, находящиеся в виде эмульсии. Липаза расщепляет жиры на глицерин и жирные кислоты.

Большая часть пищевого жира, находящегося в неэмульгированном состоянии, проходит из желудка в тонкий кишеч-

ник без изменения. В нем на жиры действуют желчь, липаза и другие ферменты панкреатического и кишечного соков. В желчи содержатся желчные кислоты. Они способствуют эмульгированию жиров, активизируют липазу и помогают всасыванию нерастворимых в воде жирных кислот. Под влиянием фермента липазы нейтральные жиры расщепляются на глицерин и жирные кислоты.

Жиры, в отличие от углеводов и белков, всасываются в основном не в кровь, а в лимфу и оттуда поступают в кровь. Непосредственно в кровь попадает лишь около 30% жира.

В организм человека и животных белки поступают с различными видами пищи. Продукты животного происхождения содержат значительно больше белков, чем растительные. В состав белков входят, кроме углерода, водорода и кислорода, еще азот, сера, а некоторых и фосфор.

Синтез белков из неорганических соединений происходит лишь в растительных тканях. В организме человека и животных синтез белка возможен только из аминокислот, как заменимых, так и незаменимых. Заменимые аминокислоты образуются в тканях в довольно большом количестве, а незаменимые должны поступать в организм вместе с пищей. Белки, в отличие от углеводов и жиров, про запас не откладываются.

Гидролитическое расщепление белков до аминокислот идет постепенно при участии ферментов в желудочно-кишечном тракте. Это объясняется тем, что отдельные ферменты, в зависимости от строения аминокислот, разрывают пептидные связи в разных участках макромолекулы одних и тех же белков. В результате постепенного расщепления белков образуются пептоны, полипептиды, простейшие пептиды и аминокислоты.

В полости рта белки пищи не подвергаются никаким химическим превращениям, так как в слюне отсутствуют ферменты, расщепляющие белки. Их превращение начинается в желудке под влиянием желудочного сока, в состав которого входит соляная кислота и фермент пепсин.

Благодаря соляной кислоте возникает кислая среда, в которой пепсин проявляет большую активность. В ней происходит набухание белков, что способствует ускорению их гидролиза. Кроме того, кислая среда желудочного сока подавляет размножение микроорганизмов, поступающих постоянно с пищей. Пепсин способствует расщеплению пептидных связей белка с образованием главным образом пептонов.

В кишечнике белковые вещества подвергаются действию фермента трипсина и других ферментов. Трипсин содержится в поджелудочном соке и действует в слабощелочной среде. Он расщепляет белки и пептоны на полипептиды. Далее под воздействием других ферментов образуются простейшие пептиды, например, ди- и трипептиды и в конечном итоге свободные аминокислоты, которые затем попадают в кровь. Чем больше белков поступает в организм, тем больше выделяется из него конечных продуктов азотистого обмена.

22-785. К промышленным материалам относятся: шерсть, содержащая белок кератин, шелк — белок фиброин, кожа — белок коллаген, столярный клей — белок коллаген, желатина — белок коллаген, фотоземлюлины — белки кровяной сыворотки, искусственная шерсть — белок казеин.

22-786. а) Натуральная шерсть, основой которой является белок кератин, медленно сгорает с запахом жженных перьев, после горения образуется хрупкий черный шарик, растирающийся в порошок. Продукты горения натуральной шерсти окрашивают влажную лакмусовую бумажку в синий цвет, в концентрированной азотной кислоте набухают и окрашиваются в желтый цвет, в концентрированной серной кислоте разрушаются, а в 10%-ном растворе NaOH растворяются. Синтетическое волокно лавсан при внесении в пламя горелки сначала плавится, а затем горит коптящим пламенем с образованием темного, твердого блестящего шарика. Из расплава с помощью стеклянной палочки можно вытянуть нити. Он не окрашивает лакмусовую бумажку и не растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах, а также в 10%-ном растворе NaOH.

б) Натуральный шелк, основой которого является белок фиброин, дает такие же качественные реакции, что и натуральная шерсть (см. выше).

Капрон — синтетическое волокно; при внесении в пламя горелки сначала размягчается, а затем плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета. С помощью стеклянной палочки из расплава можно вытянуть нить. Капрон горит, распространяя неприятный запах. Лакмусовую бумажку окрашивает в синий цвет, в концентрированных растворах азотной и серной кислот растворяется, образуя бесцветный раствор, а в 10%-ном растворе NaOH не растворяется.

22-787. Находим количество энергии, которое выделится при сгорании 30 г белка, если известно, что при сгорании 1 г белка выделяется 17,6 кДж энергии:

$$Q = 30 \cdot 17,6 = 528 \text{ кДж.}$$

Ответ. При сжигании 30 г белка выделяется 528 кДж энергии.

23. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

23-788. Нуклеиновые кислоты, как и белки, — природные полимеры (биополимеры). Молекулярная масса нуклеиновых кислот больше молекулярной массы белков и исчисляется сотнями тысяч и миллионами углеродных единиц.

Мономерной единицей нуклеиновых кислот является нуклеотид, в состав которого входят азотсодержащее гетероциклическое соединение (пиримидиновое или пуриновое основание), углевод (пентоза) и ортофосфорная кислота. Мономерной единицей белков являются аминокислоты. Нуклеиновые кислоты, как и белки, подвергаются гидролизу, в результате чего образуется несколько продуктов, имеющих разный состав.

23-789. При полном гидролизе нуклеиновых кислот можно выделить пиримидиновые и пуриновые основания, пентозу (рибозу или дезоксирибозу) и фосфорную кислоту.

23-790. При мягком гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь веществ, называемых нуклеотидами. Это промежуточные продукты гидролиза, когда процесс разложения не дошел до образования конечных продуктов. В состав нуклеотида входят азотсодержащее гетероциклическое соединение (пиримидиновое или пуриновое основание), пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

23-791. Ответ см. № 23-790.

23-792. Нуклеозид — часть нуклеотида без фосфорной кислоты. Следовательно, нуклеозид состоит из пуринового или пиримидинового основания и пентозы — рибозы или дезоксирибозы.

23-793. В основе классификации нуклеиновых кислот лежит природа углеводного компонента — пентозы. Нуклеиновые кислоты, содержащие в молекулах остатки рибозы, назы-

ваются рибонуклеиновыми кислотами (РНК), а содержащие остатки дезоксирибозы — дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК).

23-794. В молекулах ДНК и РНК содержатся одни и те же пуриновые основания: аденин (А) и гуанин (Г) и одно пиримидиновое основание — цитозин (Ц). ДНК и РНК отличаются друг от друга не только разными пентозами, но и вторым пиримидиновым основанием: в ДНК имеется основание тимин (Т), а в составе РНК — урацил (У). Состав их можно представить схемой:

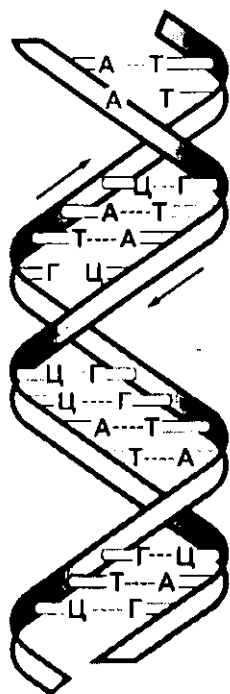
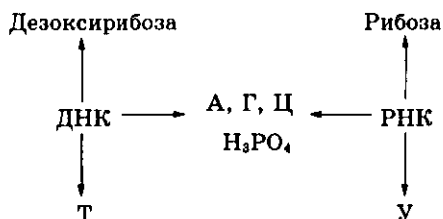


Рис. 78. Схема строения двойной спирали ДНК



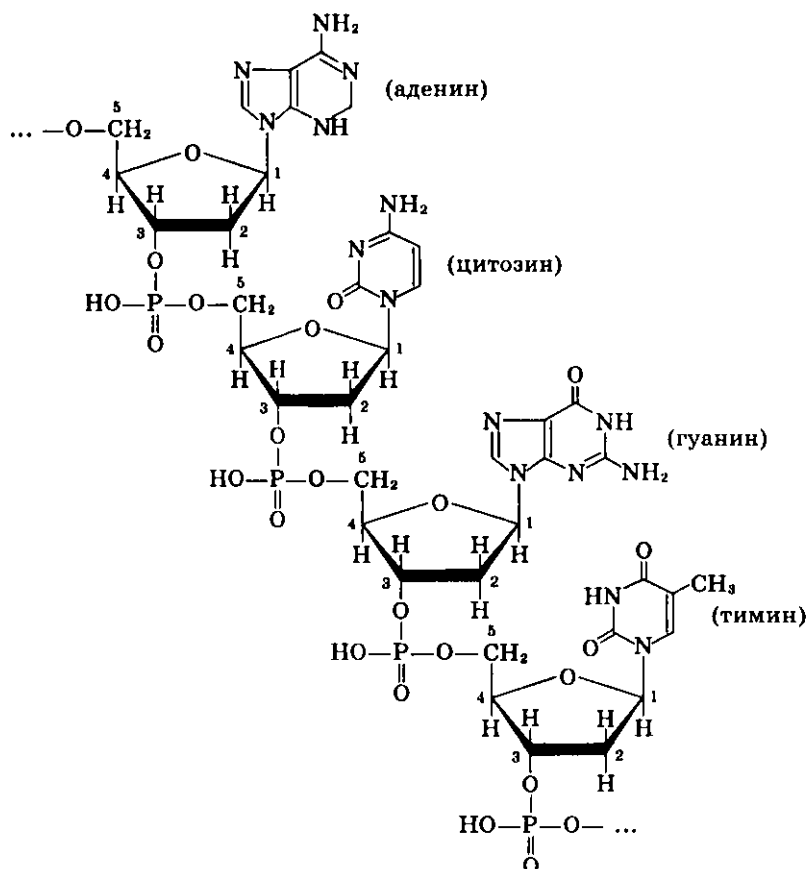
Макромолекулы ДНК и РНК отличаются и молекулярной массой: у ДНК она составляет десятки и сотни миллионов единиц, а у РНК — от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов. Молекулы ДНК представляют собой две спирально закрученные одна вокруг другой нити (рис. 78), в то же время молекула РНК одноцепочная.

23-795. Структурными звеньями нуклеиновых кислот являются нуклеотиды (см. № 23-790).

Если азотистое основание соединено с остатком молекулы рибозы, который, в свою очередь, соединен с остатком молекулы ортофосфорной кислоты, — это рибонуклеотид. Строение дезоксирибонуклеотида обусловлено наличием в нем остатка молекулы дезоксирибозы. В макромолекуле ДНК 25 — 30 тыс. и более нуклеотидов, в макромолекуле РНК 5 — 6 тыс. нуклеотидов.

Линейная (неразветвленная) молекула нуклеиновой кислоты построена из нуклеотидных звеньев, образующих полинуклеотид.

Как соединены между собой нуклеотиды в полимерной цепочке? Рассмотрим это на примере строения фрагмента ДНК:



Основная полимерная цепь состоит из дезоксирибозы и остатков фосфорной кислоты. Азотистые основания не входят в полимерную цепь, они находятся сбоку. Мононуклеотиды соединяются между собой остатками ортофосфорной кислоты, которая образует связи с группой OH третьего атома углерода одной молекулы дезоксирибозы с группой OH пятого атома углерода другой молекулы дезоксирибозы.

Из строения полинуклеотида можно сделать вывод: азотистые основания придают макромолекуле основные свойства, а наличие остатка фосфорной кислоты, способного диссоциировать, обуславливает ее кислотные свойства. Причем преобладают кислотные свойства.

Самое важное в строении нуклеиновых кислот — это последовательность нуклеотидов в макромолекуле. Она определяет их биологическую функцию в организме. В этом сущность первичной структуры нуклеиновых кислот.

Макромолекулы ДНК имеют пространственное строение. Они представляют собой двойную спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей (нитей), закрученных вокруг общей оси (см. рис. 78). Это их вторичная структура. Остатки дезоксирибозы и фосфорной кислоты в каждой полинуклеотидной цепи расположены на внешней поверхности спирали, а азотистые основания, в отличие от радикалов белковых молекул, — внутри спирали. Между азотистыми основаниями образуются водородные связи, которые, как и в белках, поддерживают вторичную структуру. За счет водородных связей в двойной спирали ДНК обеспечивается строгое соответствие азотистых оснований одной цепи азотистым основаниям другой. Далее см. № 23-796.

Сходство и различие функций ДНК и РНК в организме см. № 23-797 и 23-798.

23-796. Слово «комплемент» с латинского языка переводится как «дополнение». Молекула ДНК состоит из двух спирально закрученных одна вокруг другой цепей. Каждая цепь ДНК — полимер, состоящий из большого числа мономеров — нуклеотидов. Все ДНК живой природы образованы соединением четырех разных видов нуклеотидов. Их называют по азотистым основаниям, которые входят в их состав: нуклеотид с основанием аденин (сокращенно А), с гуанином (Г), с тиминном (Т) и с цитозином (Ц). По размерам аденин равен гуанину, а тимин равен цитозину, размеры тимина и цитозина меньше, чем аденина и гуанина. Нуклеотиды соединяются в длинную цепь в строго определенном порядке прочными ковалентными связями через углевод одного нуклеотида и фосфорную кислоту соседнего. Таким образом, каждая цепь — это полинуклеотид.

При образовании двойной спирали азотистые основания одной цепи подходят очень близко к основаниям другой цепи, в результате чего между ними возникают водородные связи. Наряду с этим в расположении нуклеотидов всегда соблюдается строгий порядок: против аденина одной цепи постоянно находится тимин другой цепи, а против гуанина одной цепи — всегда цитозин другой цепи (см. рис. 78). В этом заложен глубокий смысл, потому что при таком сочетании нукле-

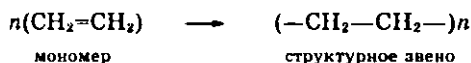
отидов обеспечивается одинаковое по всей длине двойной спирали расстояние между цепями, а также образование между противолежащими основаниями максимального числа водородных связей (три водородные связи между гуанином и цитозином и две — между аденином и тиминном). При таком сочетании оба нуклеотида как бы дополняют друг друга, т. е. один нуклеотид комплементарен другому. Таким образом, принцип комплементарности позволяет по структуре нуклеотидов в одной цепи предвидеть структуру нуклеотидов в другой цепи.

23-797. ДНК содержится в ядре клетки, а также в митохондриях и хлоропластах. Биологическая функция ДНК в живой клетке связана с регулированием состава белка при его синтезе и передачей наследственных признаков (генетической информации). Способность ее к самоудвоению (репликации) обеспечивает преемственность между поколениями организмов в процессе размножения. РНК находится в протоплазме клетки и таких органоидах, как рибосомы, митохондрии и др. Биологическая функция различных РНК в живой клетке связана с биосинтезом белков.

23-798. Внутри каждой клетки имеется три основных РНК, которые носят названия в соответствии с выполняемой ими функцией. Матричные, или информационные (мРНК или иРНК), которые служат матрицами для синтеза белков, переносят информацию о структуре белка, который должен синтезироваться. Транспортные (тРНК) переносят аминокислоты к пунктам синтеза белка. Рибосомные (рРНК) входят в состав рибосом, они представляют наибольшую часть всех РНК клетки и непосредственно участвуют в синтезе белка.

24. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

24-799. Низкомолекулярное соединение, из которого синтезируют полимер, называется мономером, а много раз повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — структурными звеньями:



Молекула мономера и структурное звено имеют одинаковый состав и формулу, выражающую этот состав, но разное строение. Молекула существует самостоятельно, а звено входит в состав макромолекулы. В молекуле имеется л-связь, а в

структурном звене она отсутствует. Это связано с разрывом в молекуле π -связи, а за счет образовавшихся валентностей идет присоединение структурных звеньев между собой в длинную цепь.

24-800. Макромолекулы высокомолекулярных соединений имеют различную геометрическую структуру: линейную, разветвленную и пространственную (трехмерную). В макромолеку-

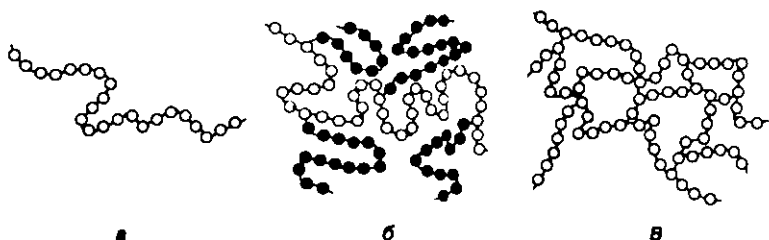


Рис. 79. Геометрическая конфигурация макромолекул: а — линейная; б — разветвленная (основная цепь изображена светлыми кружочками, а привитые — черными); в — пространственная (трехмерная)

лах линейной структуры мономерные звенья соединены в длинные неразветвленные цепи (полиэтилен низкого давления, полистирол и др.). В макромолекулах разветвленной структуры в основных звеньях имеются боковые ответвления, более короткие, чем основная цепь, но также состоящие из повторяющихся мономерных звеньев (крахмал, полиэтилен высокого давления и др.). В полимерах с пространственной трехмерной структурой цепи линейных макромолекул соединены между собой химическими связями при помощи поперечных мостиков, образованных атомами или группами атомов, например резина, фенолоформальдегидная смола, эпоксидные смолы и др. См. № 24-819.

24-801. Ответ см. № 24-800, 24-802

24-802. Фенолоформальдегидные смолы (новолачные) прозрачные, хрупкие, термопластичные, плавятся при температуре выше 100°C , макромолекула имеет линейную структуру. В процессе формования изделий при нагревании и давлении происходит образование в полимере пространственной структуры. «Сшивание» линейных макромолекул происходит молекулами альдегида за счет водородных атомов в бензольных кольцах. Изделия на основе этих смол обладают высокой механической прочностью, тепло- и кислотостойкостью, хоро-

шие диэлектрики. Таким образом, изменение структуры полимера ведет к изменению его физико-химических свойств.

24-803. При полимеризации непредельных углеводородов типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ элементарные звенья в линейной молекулярной цепи могут соединяться по-разному, что приводит к появлению в макромолекулах пространственной изомерии.

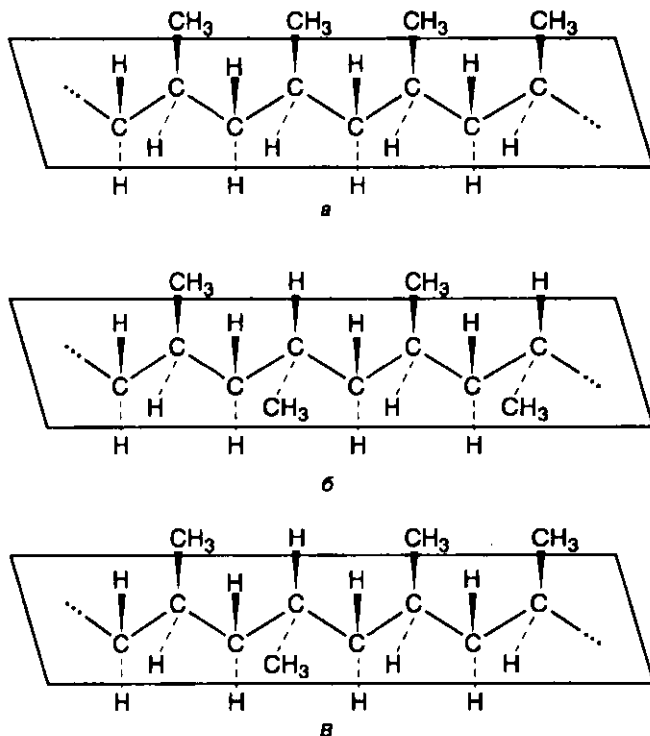


Рис. 80. Схема полимеров стереорегулярного строения:
 а — изотактическая (регулярная) структура; б — синдиотактическая (нерегулярная); в — атактическая (беспорядочная)

В результате появляется стереоизомерия углеродной цепи, зависящая от радикалов и от их пространственного расположения относительно друг друга. Если все радикалы расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит главная цепь макромолекулы, а все атомы водорода — по другую сторону, то это регулярная структура (изотактическая). Если радикалы и атомы водорода оказываются попеременно по обе стороны плоскости от главной цепи в каждом втором звене, то это

нерегулярная структура (синдиотактическая). Возможна структура, когда радикалы и атомы водорода располагаются беспорядочно (атактическая структура). Примером изотактического стереорегулярного строения могут служить макромолекулы полипропилена и полистирола.

24-804. Строгая регулярность обеспечивает возможность плотного примыкания макромолекул друг к другу, что называется на свойствах полимера. Полимеры стереорегулярного строения обладают наиболее ценными физико-механическими свойствами. Например, стереорегулярный бутадиеновый каучук отличается от нерегулярного бутадиенового каучука большей эластичностью, износостойкостью, значительно лучшей морозостойкостью и др.

24-805. Ответ см. № 24-803 и 24-829.

24-806. В полимерах стереорегулярного строения макромолекулы более плотно прилегают друг к другу, силы взаимного притяжения между ними возрастают, что и влияет на их свойства. Полипропилен, в отличие от полиэтилена, имеет стереорегулярное строение. Он устойчив к действию агрессивных сред, размягчается при более высокой температуре, чем этилен, обладает высокой прочностью и твердостью. Полипропилен широко используют для получения пористых материалов (пенопластов), высокопрочной изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры, волокон, посуды и т. д.

24-807. Сополимерами называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из звеньев разного строения, т. е. полученные на основе двух и большего числа видов мономеров. Например: бутилкаучук (изопрен и изобутилен), бутадиенстирольный каучук (1,3-бутадиен и стирол), капрон (капролактam и энант) и др. См. № 24-846.

24-808. Свойства сополимеров зависят от природы мономеров, их соотношения, метода сополимеризации, температуры, инициирования и др. По сравнению с полимерами нерегулярного строения сополимеры содержат чередующиеся элементарные звенья или блоки звеньев. Это обеспечивает прочность одних и гибкость других частей молекулы. Взаимодействие таких молекул в сополимере приводит к увеличению плотности их упаковки, образованию структур, которые более прочные, чем в полимерах нерегулярного строения. Все это обуславливает более высокие физико-механические свойства сополимеров. Например, при получении сополимеров этилена и пропилена, изменяя условия полимеризации, можно синте-

зировать, в зависимости от степени упорядочения структуры, как достаточно жесткие, высокопрочные, ударопрочные полимеры, так и отличающиеся эластичностью каучукоподобные материалы.

24-809. Бутадиен-стирольный каучук относится к каучукам общего назначения. В зависимости от соотношения бутадиена и стирола при полимеризации образуется каучук с различными физико-химическими свойствами. По сравнению с бутадиеновым каучуком он прочнее, более стоек к тепловому старению, не набухает в воде и применяется для изготовления автомобильных покрышек и камер, различных технических изделий, эбонита и др. Бутадиеновый каучук уступает ему по этим параметрам и находит меньшее применение. См. № 24-849.

24-810. Неорганические полимеры являются основой минерального мира. К ним относятся алмаз, графит, кремнезем (кварц), корунд, красный фосфор и др. Это вещества, состоящие из атомов или групп атомов, которые соединены между собой непрерывной системой ковалентных полярных и других связей, образующих трехмерную пространственную, двухмерную слоистую и одномерную цепную структуру. Характерной их особенностью является отсутствие в большинстве из них молекулярного строения. Считают, что неорганический полимер состоит из остова и окружающих его атомов или групп атомов, которые влияют на его устойчивость. Разрушение остова или его изменение приводит к потере характерных свойств неорганического полимера. В формировании остовов участвует большинство элементов периодической системы.

Алмаз — упорядоченный пространственно-сетчатый полимер. Далее см. № 4-136.

Тетраэдричность алмаза обуславливает его максимальную твердость и высокую химическую стойкость, очень высокую теплопроводность, он является диэлектриком. Природные и синтетические алмазы широко используются и самостоятельно, и в составе композиционных материалов в машиностроении и технике для изготовления резцов, воло́к¹ и т. д. Из мелких алмазов получают абразивные порошки, используемые для изготовления инструментов, паст и кругов.

Графит — упорядоченный плоско-сетчатый полимер. Он представляет собой огромную макромолекулу, в которой каждый слой — это большое число шестиугольников, образованных атомами углерода. Далее см. № 4-136 и 9-344.

¹Воло́ка — рабочий инструмент волоочильного стана.

Графит сочетает в себе высокие жаропрочность и кислотоустойчивость, электрическую проводимость и теплопроводность и т. д. Он не плавится, а возгоняется при 3800°C . Графит, как алмаз, широко применяется и самосостоятельно, и как составная часть композиционных материалов в машиностроении и технике. Он применяется в качестве конструкционного (плавильные тигли, электроды, детали ракет, замедлитель нейтронов в атомных реакторах) и антифрикционного (твердые смазки, покрытия, подшипники, электрошетки) материала. Очень много графита идет на производство карандашей.

Кремнезем SiO_2 (кварц) — высокополимерный оксид, один из самых распространенных, прочных и стойких материалов, имеющий структуру кремниекислородного тетраэдра SiO_4 . Тетраэдры соединяются друг с другом через атом кислорода линейными фрагментами Si—O—Si . Цепочка кремниекислородных тетраэдров очень прочна, так как они образуют жесткие сплетения в виде сеток и пространственных решеток. Такая структура предопределяет свойства кремнезема: он тугоплавок (т. пл. 1713°C), очень тверд и химически стоек, обладает пьезоэлектрическими свойствами. Кремнезем находит применение в строительном деле, в производстве кварцевого стекла и фарфора, технических волокон и тканей, а в виде монокристаллов кварц используют в электро- и радиотехнике.

Корунд Al_2O_3 — полимер, имеет гексагональную кристаллическую структуру с очень плотной упаковкой. Связь Al—O—Al очень прочная. Благодаря прочности кристаллической решетки корунд имеет большую твердость и огнеупорность, высокую температуру плавления (2053°C), химически очень стоек. Применяется в качестве абразивного и огнеупорного материала, опорные камни в точных механизмах изготавливаются из корунда.

Одним из полимерных аллотропных видоизменений фосфора является устойчивый *красный фосфор*. Его макромолекула состоит из пирамидально связанных атомов. Красный фосфор имеет невысокую температуру плавления, практически не растворяется ни в одном из растворителей, не светится и неядовит. Он применяется в производстве безопасных спичек, полупроводниковых материалов и в металлургии.

24-811. Молекулы многих простых и сложных неорганических веществ являются полимерами. Среди них встречаются как гомоцепные (S_8 , P_4), так и гетероцепные (Al_2O_3 , SiO_2) макромолекулы. Известно, что способность к образованию

полимеров выражена лишь у тех элементов, у которых энергия связи достаточно велика. Сравнение энергии связи показывает, что с увеличением энергии связи возрастает способность атомов и групп атомов к образованию макромолекул и соответственно растет прочность полимеров:

Связь	Si—Si	P—P	S—S	C—C	Si—O
Энергия связи, кДж	180	222	264	350	370

Можно выделить основные отличия в структуре и свойствах неорганических полимеров по сравнению с органическими. В неорганических полимерах, кроме алмаза и графита, не содержатся атомы углерода. Для них характерны кристаллические решетки различной структуры, определяющие их свойства. Например: для алмаза характерна атомная кристаллическая решетка, имеющая тетраэдрическую структуру. Его кристалл — это гигантская ковалентная трехмерная полимерная молекула. Очень плотная упаковка кристаллов, прочность ковалентной связи сообщают алмазу высокую твердость, тугоплавкость. В то же время он хрупок и не проводит электрический ток.

Графиту свойственна слоистая кристаллическая решетка. Проявление разных по природе ковалентных и межмолекулярных сил в одном кристалле является причиной низкой твердости при высокой температуре плавления (около 4000°C).

Фосфор P_4 имеет молекулярную решетку с пирамидальной структурой. Он имеет небольшую плотность, невысокую температуру плавления, загорается лишь при поджигании, твердость невелика.

В молекулярной решетке кремнезема SiO_2 можно выделить тетраэдры SiO_4 , которые способны группироваться, образуя кольца. Последние, в свою очередь, могут объединяться в цепи, ленты, сетки. Высокая энергия связи Si—O, плотная упаковка тетраэдров сказываются на его высокой температуре плавления, твердости и химической стойкости. Из-за некоторой гибкости связи Si—O—Si кремнезем по твердости и хрупкости уступает алмазу, корунду и топазу.

Кристаллы корунда Al_2O_3 имеют атомную кристаллическую решетку с плотнейшей упаковкой атомов и прочными связями между ними. Поэтому он очень твердый и тугоплавкий, химически стойкий.

Таким образом, неорганические полимеры образуют крупные молекулы, представляющие собой кристаллические или

цепочные структуры относительно небольшой длины, обладают высокой термической стойкостью, большой прочностью и химической инертностью.

Органические полимеры образуют макромолекулы большой длины, отличаются небольшой прочностью и плотностью, им свойственна линейная, разветвленная и пространственная структура, они обладают высокой пластичностью, эластичностью и плохой растворимостью. Под действием кислорода воздуха, особенно при повышенной температуре, органические полимеры, цепи которых построены только из атомов углерода, окисляются и разрушаются в любом месте, так как углерод-углеродные связи равноценны. Изделия из органических полимеров в основном используются при температурах в диапазоне от -50°C до $+150^{\circ}\text{C}$, в отдельных случаях от -273°C до $+450^{\circ}\text{C}$.

24-812. Физико-механические свойства полимеров зависят от химической природы элементарных звеньев (мономеров), их строения и состава, а также от размера, строения и формы макромолекул.

Состав элементарных звеньев и их строение у разных полимеров неодинаковы, поэтому и свойства у них разные. Полимеры, содержащие в элементарных звеньях атомы галогенов (Cl, F), негорючи, устойчивы к действию кислот и щелочей (поливинилхлорид, фторопласт).

Наличие двойных связей в звеньях макромолекул, с одной стороны, обуславливает их химическую активность, а с другой стороны, способствует окислению и разрушению (каучук, полибутадиен). Для полимеров с тройной связью характерны высокая термическая стойкость и электрическая проводимость (карбин). Ароматические радикалы в цепи полимера приводят к повышению его температуры плавления (полистирол).

Число элементарных звеньев влияет на размеры макромолекул полимера, в первую очередь на их длину. С этим связана и молекулярная масса полимера. В зависимости от того, когда произойдет обрыв растущей полимерной цепи, образуются макромолекулы разной длины, а соответственно и разной массы. С увеличением молекулярной массы полимера возрастают прочность, эластичность и температура плавления, уменьшается растворимость, ухудшается перерабатываемость в изделия (волокна, пленки).

Химическое строение макромолекулы, как и ее форма, влияет на физико-механические свойства полимера.

Характерной особенностью полимеров является резкое различие типа и прочности связей между звеньями вдоль цепи макромолекулы и связей между цепями. Наиболее эластичными являются полимеры с ненасыщенными цепями (полибутадиен). Если между макромолекулами линейного полимера слабые межмолекулярные силы, то макромолекулы могут легко перемещаться относительно друг друга и полимер при растворении становится вязким (невулканизированный каучук, полиэтилен).

Наличие в макромолекулах полярных заместителей, таких, как галогены Cl и F и групп атомов —ОН, —СООН и др., повышает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к увеличению жесткости полимера, поэтому при нормальных условиях он неэластичен (поливинилхлорид, полиамид).

Молекулярные цепи полимеров могут быть построены из регулярно или нерегулярно чередующихся звеньев. В полимере стереорегулярного строения макромолекулы плотно прилегают друг к другу, силы взаимного притяжения между ними возрастают, и прочность полимера и температура плавления увеличиваются (полипропилен, полистирол).

Макромолекулы полимеров могут иметь различную геометрическую форму: линейную, разветвленную и пространственную.

Макромолекулы линейных полимеров имеют различную форму: от строго нитевидной до клубкообразной. Для них характерны высокая прочность, значительная эластичность, способность растворяться, размягчаться, плавиться (каучук, полиамидные волокна). Полимеры, имеющие разветвленную структуру, лишь набухают в растворителях. Чем больше разветвлен полимер, тем менее он прочен. Это объясняется тем, что в полимере отсутствует плотная упаковка макромолекул (крахмал). Пространственные или трехмерные полимеры не плавятся, не растворяются, значительно менее эластичны, но более прочны, чем линейные полимеры, большей частью жесткие (фенолоформальдегидная смола, эбонит).

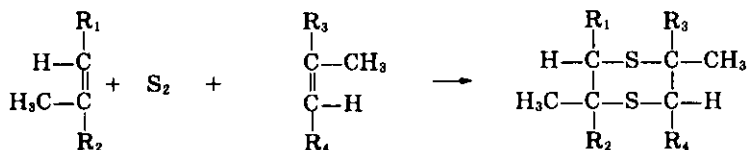
Таким образом, на физические и механические свойства полимеров влияет не только химическое строение полимера, но и размеры и структура его макромолекул.

24-813. Высокомолекулярные соединения в основном вступают в следующие реакции, описанные ниже.

1. *Реакции поперечного сшивания* — образование химических связей между макромолекулами. Примером этой реак-

ции является образование трехмерных структур в процессе вулканизации каучуков и дубления кожи.

Невулканизированный каучук — полимер линейного строения, в котором имеются двойные связи. При определенных условиях в результате разрыва двойных связей происходит поперечное сшивание и образование трехмерной, или пространственной, структуры. В случае вулканизации каучука серой происходит соединение двух молекул каучука по месту двойной связи с помощью двух атомов серы. Например:



Молекулы белка, содержащие функциональные группы NH_2 и COOH , взаимодействуют с такими веществами, как, например, альдегиды, многовалентные металлы и др. В результате подобного взаимодействия образуются химические связи, которые соединяют между собой молекулы белка в единое целое. Это приводит к тому, что растворимость и набухание белков сильно понижаются, но при этом улучшаются механические свойства материалов. Этот способ называется *дублением* и имеет важное значение в производстве кожи, искусственных белковых волокон и пленок.

Полимеры, имеющие трехмерную структуру, устойчивы к нагреванию, не плавятся и не растворяются. Их обычно называют термореактивными.

2. *Реакции деструкции* — разрыв макромолекулярных цепей на отдельные, более короткие цепи (фрагменты) под влиянием различных факторов — теплоты, света, окисления, ультразвука, радиации, механического воздействия и др. При деструкции уменьшаются степень полимеризации и молекулярная масса, изменяется структура, физико-химические, механические и другие свойства полимеров.

Деструкция полимеров часто приводит к ухудшению свойств полимерных материалов, и они нередко становятся непригодными для использования. Однако частичное уменьшение молекулярной массы позволяет облегчить переработку и применение полимеров. Наряду с этим деструкция полимеров используется для установления их химического строения, получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных

соединений (гидролитическая деструкция целлюлозы или крахмала до глюкозы), совмещения ингредиентов при производстве резин и пластиков, регенерации каучука и др.

Деполимеризация — отщепление молекул мономера от цепи макромолекул. Она является реакцией, обратной полимеризации, и одним из видов деструкции полимеров. Например, при сухой перегонке полистирола, капрона, полиметилметакрилата и других полимеров получают с хорошим выходом стирол, капролактан, метилметакрилат. Деполимеризация этих полимеров часто используется для получения их мономеров в лаборатории.

При определенной температуре скорости полимеризации и деполимеризации (роста макромолекулы и отрыва мономера) уравниваются, и поэтому при более высокой температуре реакция полимеризации не идет.

Изучение процессов деструкции полимеров дает возможность разработать методы их стабилизации.

3. *Реакции боковых функциональных групп* высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными веществами. Например, омыление поливинилацетата в поливиниловый спирт.

4. *Внутримолекулярные реакции*, происходящие между функциональными группами одной макромолекулы. Например, образование макромолекул с циклическими группировками без выделения низкомолекулярных веществ.

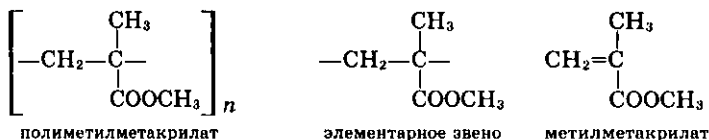
24-814. а) Политетрафторэтилен



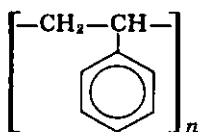
б) политрифторхлорэтилен



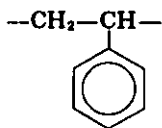
в) полиметилметакрилат



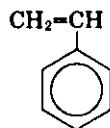
г) полистирол



полистирол

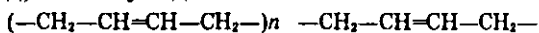


элементарное звено

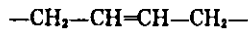


стирол

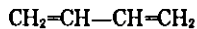
д) полибутадиен



полибутадиен



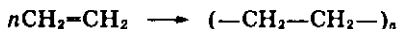
элементарное звено



1,3-бутадиен

24-815. Синтетические высокомолекулярные соединения получают путем реакций полимеризации и поликонденсации.

Реакция полимеризации — процесс, при котором происходит соединение одинаковых молекул вещества — мономера — с образованием более сложных веществ — полимеров. Например, схема реакции полимеризации этилена имеет следующий вид:



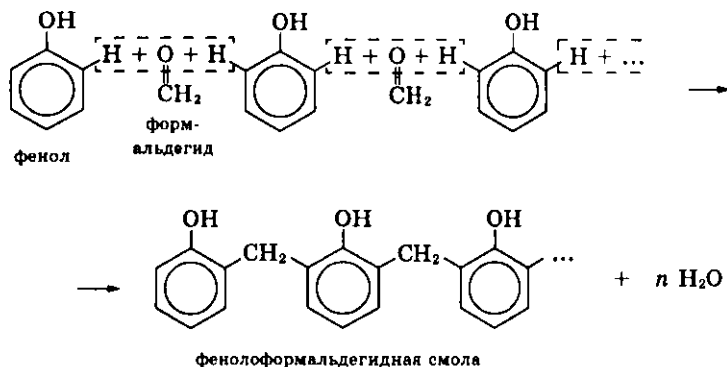
этилен

полиэтилен

Реакция поликонденсации — процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных (мономеров), который сопровождается выделением простых низкомолекулярных продуктов (H₂O, NH₃, HCl и др.). Поликонденсация характерна для соединений, содержащих в одной молекуле две или несколько

функциональных групп (---OH , $\text{---C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, ---NH_2 , галогены и др.).

Например, схема реакции поликонденсации фенола с альдегидом имеет вид:



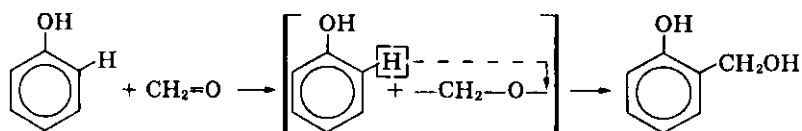
24-816. См. табл. 8.

Реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации не природой образующегося полимера, а закономерностями самого процесса, который зависит от химической природы мономера.

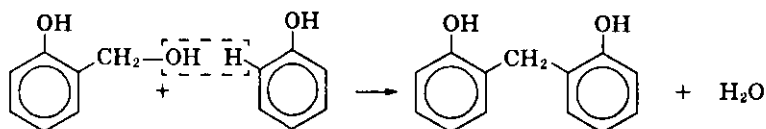
24-817. Формальдегид в присутствии катализатора (кислоты или щелочи) взаимодействует с фенолом. Поликонденсация их проходит при длительном нагревании. Молекулярная масса нарастает постепенно. Если поликонденсация проводится в присутствии кислоты и с избытком фенола, то образуется термопластичный растворимый полимер линейного строения. При избытке формальдегида в присутствии щелочи образуется высокомолекулярное соединение пространственной структуры.

Реакция протекает за счет подвижных атомов водорода бензольного ядра фенола, находящихся в *о*- и *п*-положениях (2,4,6-положениях) и легко замещающихся, и активной альдегидной группы.

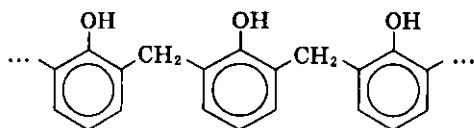
Сначала образуется фенолоспирт:



Затем образовавшийся фенолоспирт взаимодействует с молекулой фенола с выделением молекулы воды — реакция конденсации:

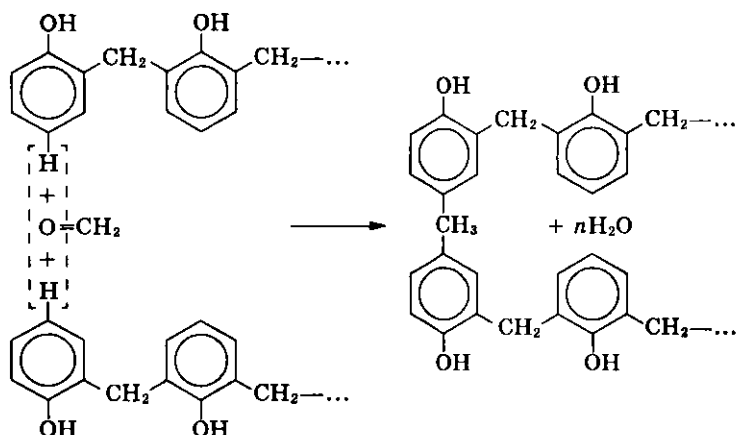


Получившийся продукт реакции снова вступает во взаимодействие со следующей молекулой формальдегида, затем с молекулой фенола (снова реакция конденсации) и т. д. Реакция конденсации повторяется много раз, и поэтому она называется поликонденсацией. В результате реакции образуется линейная макромолекула, имеющая следующее строение:

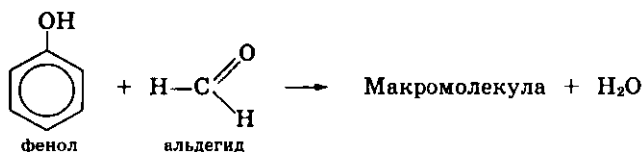
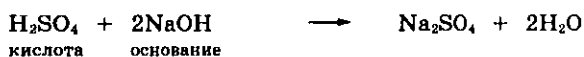


Следовательно, при реакции поликонденсации наряду с образованием полимера выделяется и низкомолекулярный побочный продукт — вода.

В дальнейшем в процессе формования из полимера изделий при нагревании и давлении происходит образование в полимере пространственной структуры. Соединение («сшивание») линейных макромолекул посредством имеющихся в смеси молекул формальдегида осуществляется за счет водородных атомов бензольного ядра в *пара*-положении (положение 4). Это можно представить так:



24-818. Сходство реакции поликонденсации фенола с формальдегидом и реакции нейтрализации состоит в том, что в обеих реакциях принимают участие два исходных вещества, относящихся к разным классам соединений, и сопровождаются они отщеплением простейшего вещества — воды. Например:



Схему реакции поликонденсации см. № 24-813 и 24-817.

Различие выражается в том, что в реакции нейтрализации постоянно участвуют только кислоты и основания с образованием всегда низкомолекулярных веществ — соли и воды. В процессе поликонденсации участвуют разнородные молеку-

лы и однородные с двумя разными функциональными группами, и заканчивается он всегда получением полимера и простого вещества, в данной реакции — воды.

24-819. По структуре макромолекул полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и пространственные. Далее см. № 24-800.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на термопластичные и термореактивные. К термопластичным относятся полимеры, свойства которых обратимо изменяются при неоднократном нагревании и охлаждении. Они могут быть повторно переработаны в изделия (полистирол, полипропилен). Термореактивные полимеры при нагревании переходят в неплавкое, твердое и нерастворимое состояние. Повторному формованию они не поддаются (бутилкаучук, полиамиды).

24-820. а) Пластмассами называют материалы, изготавливаемые на основе высокомолекулярных соединений (природных или синтетических) и различных добавок, улучшающих их физико-технические свойства. Пластмассы способны при нагревании и под давлением приобретать заданную форму и сохранять ее после охлаждения. Например: поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол и др.

б) Волокнами называют материалы, получаемые из натуральных и синтетических, органических и неорганических веществ, имеющие очень малые поперечные размеры, их длина должна не меньше чем в 100 раз превышать диаметр. Например: хлопковое волокно, шелк, шерсть, капрон и др. См. № 24-861.

в) Эластомерами или каучуками называют полимерные материалы, которые многократно проявляют при нормальных условиях высокие эластичные и только отчасти пластические свойства. Например: каучук, резина и др. См. № 24-848.

24-821. Полимерами (или, иногда, смолами) называют высокомолекулярные соединения (ВМС), находящиеся при нормальных условиях в расплаве, твердом или твердо-жидком состоянии. Полимеры служат основой для получения пластмасс, волокон и каучуков. По составу пластмассы делятся на простые и сложные (композиционные). Простые состоят в основном из полимера, к которому добавляют стабилизатор (противостаритель), краситель и др. Сложные пластмассы состоят из полимера, наполнителя, пластификатора и других добавок. Полимер в них является связующим веществом. Для пластмасс характерна способность при нагревании и под дав-

лением переходить в пластическое состояние, формироваться в изделия и сохранять заданную форму.

24-822. Наиболее важные и характерные свойства для изделий из пластмасс следующие: механическая прочность (поликарбонат, полиметилметакрилат, стеклотекстолит и др.), низкая плотность (полиэтилен, полипропилен, полиуретан и др.), легкость (пенополиэтилен, пенополиуретан, пенополистирол и др.), электроизоляционные свойства (поливинилхлорид, полиэтилен и др.), электрическая проводимость (углепластик), химическая устойчивость к агрессивным средам (поливинилхлорид, фторопласт, полиэтилен и др.), водостойкость (полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.), хорошая прозрачность (полиметилакрилат, поликарбонат, полистирол и др.), негорючесть (поливинилхлорид, фторопласт и др.), тепло- и холодостойкость (стеклотекстолит, полиимид, фторопласт и др.), низкий коэффициент теплопроводности (полипропилен, полистирол и др.), высокие адгезионные свойства (перхлорвинил, эпоксидная смола, полиуретан и др.), нетоксичность (фторопласт, поликарбонат, полиметилакрилат и др.), биостойкость (фторопласт, полиметилакрилат и др.).

24-823. Сходство термопластичных и термореактивных полимеров состоит в том, что они при нагревании сначала становятся пластичными, размягчаются. А далее они ведут себя по-разному. Термопластичные полимеры в этом состоянии легко изменяют форму, а при охлаждении снова затвердевают и сохраняют приданную форму и способность растворяться в определенных растворителях. Их можно многократно перерабатывать в изделия. К термопластичным полимерам относятся полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат и др. Термореактивные полимеры после размягчения необратимо переходят в неплавленное и нерастворимое состояние, так как они необратимо изменяют свое строение и свойства при нагревании. Их нельзя многократно перерабатывать. Примером могут служить фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы и др.

24-824. Переработка пластмасс — это превращение полимерных материалов в изделия разными способами формования. Для выбора способа переработки пластмасс важное значение имеет определение отношения их к нагреванию. По этому признаку пластмассы делят на термопластичные и термореактивные. Знание принадлежности пластмассы к одной из этих групп во многом определяет выбор способа переработки.

Термопластичные пластмассы при переработке не утрачивают свое строение и свойства. В готовом изделии они сохраняют способность плавиться, и при необходимости его можно подвергнуть повторной переработке.

В термореактивных пластмассах при переработке наступают необратимые изменения строения и свойств, они становятся неплавкими и нерастворимыми.

Основными способами переработки термопластичных пластмасс являются: литье под давлением, литьевое прессование, экструзия, штампование, намотка, сварка, механическая обработка, газо-пламенное напыление.

Самым распространенным способом переработки термореактивных пластмасс является прямое прессование, кроме того, для их переработки используются штампование, намотка и механическая обработка.

24-825. Зная способ переработки пластмассы в изделие, можно в большинстве случаев определить ее структуру. Например, если известно, что изделие получено способом прямого прессования, то с большой долей вероятности можно утверждать, что исходная пластмасса содержала низкомолекулярный полимер, который при нагревании отверждается с образованием полимеров трехмерной структуры (формальдегидные и эпоксидные смолы и др.). В то же время если изделие из пластмассы получено методом экструзии, то можно уверенно сказать, что пластмасса содержит высокомолекулярный полимер или сополимер линейной структуры (изделия из полиэтилена, полистирола и др.).

24-826. В составе сложных пластмасс, кроме полимерного вещества, содержатся и другие составные части, которые придают материалу определенные свойства. Это могут быть наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и другие вещества. При изготовлении изделий из пластмасс в полимер вводят эти компоненты.

Наполнители (древесная мука, ткань, асбест, стекловолокно, сажа и др.) улучшают механические свойства материала и снижают его стоимость. Например, пресс-порошки фенольные состоят из фенолоальдегидных смол, наполнителей (древесная мука, каолин и др.), отвердителей (гексаметилентетрамин, мел, каолин, известь и др.), смазывающих веществ (олеиновая кислота и др.) и красителей (лак рубин и др.). Изделия из пресс-порошков отличаются малой плотностью, хорошей прочностью, высокими диэлектрическими свойствами, не подвержены старению, коррозии и т. д.

Пластификаторы (высококипящие сложные эфиры и др.) повышают эластичность и устраняют хрупкость материала, облегчают его переработку. Например, хлорвинилпласт (пластикат) — поливинилхлорид с большим содержанием пластификатора — гибкий эластичный материал с высокими изоляционными свойствами и морозостойкостью.

Стабилизаторы (антиоксиданты, светостабилизаторы и др.) способствуют замедлению старения, т. е. сохранению свойств пластмасс в процессе их переработки и эксплуатации. Например, для увеличения термостойкости и стойкости к свету поливинилхлорида к нему добавляют оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и их соли жирных кислот.

Красители применяются для придания красивого внешнего вида изделиям из пластмассы. Например, если к полиэтилену добавить сажи, то изделие из него приобретает черный цвет.

24-827. Отходы (брак, лом) из термопластичных пластмасс можно отправлять на вторичную переработку, потому что они при первичной переработке сохранили свое строение и свойства, а соответственно и способность плавиться, что позволяет подвергать их вторичной переработке.

Термореактивные пластмассы при первичной переработке становятся неплавкими и нерастворимыми, потому что в них происходят необратимые изменения в строении и в свойствах. Их отходы при повторной переработке разрушаются. Однако в раздробленном состоянии их можно использовать как наполнитель пластмасс.

24-828. Фаолит — это пластмасса на основе фенолоформальдегидной смолы с волокнистым асбестом (или смесью графита и асбеста) в качестве наполнителя. Он устойчив к действию органических и минеральных кислот и т. д. Из фаолита изготавливают трубы, ванны, краны, электротехнические детали и другие изделия.

Гетинакс — это пластмасса, в которой наполнителем является бумага, а в качестве связующего применяется фенолоформальдегидная смола и др. Он обладает очень хорошими электроизоляционными свойствами, особенно в условиях повышенной влажности, электрической прочностью, высокой маслостойкостью и повышенной влагостойкостью, а также поддается всем видам механической обработки.

Текстолит — это пластмасса на основе хлопчатобумажной ткани (в качестве наполнителя), пропитанной фенолоформ-

альдегидной смолой. Отличается от стеклопластиков меньшей теплопроводностью, механической прочностью, тепло- и химической стойкостью, но легче их и лучше подвергается всем видам механической обработки и склеиванию. Текстолит используется для изготовления вкладышей подшипников, шестерней, труб, цилиндров, втулок, электрораспределительных панелей, контейнеров, лодок, протезов конечностей и др.

24-829. Упорядоченностью макромолекул стереорегулярного строения полипропилена в значительной степени обуславливается отличие его свойств от свойств полипропилена нерегулярного строения. См. схему в № 24-803.

Наиболее ценными физико-механическими свойствами обладают стереорегулярные полимеры, у которых все радикалы CH_3 расположены по одну сторону плоскости главной цепи. Это способствует плотной упаковке макромолекул в полимере, благодаря чему происходит сближение полимерных цепей и действие межмолекулярных сил становится особенно эффективным.

Полипропилен нерегулярного строения каучукоподобен, температура плавления 80°C , имеет невысокую механическую прочность. Полипропилен стереорегулярного строения — жесткий материал, обладает более высокой температурой плавления (175°C), повышенной плотностью и прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами, водостоек, имеет хорошую морозостойкость (до -30°C).

24-830. При полимеризации пропилена в присутствии катализатора элементарные звенья $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ соединяют-

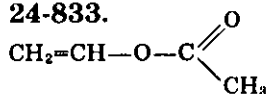
ся в определенном порядке, обеспечивая регулярное построение полимерной цепи. Оно проявляется в четкой последовательности метильных групп CH_3 в цепи. В регулярной цепи метильные радикалы CH_3 в звеньях могут по-разному располагаться по отношению к ней: или все группы CH_3 оказываются расположенными по одну сторону плоскости углеродной цепи макромолекулы, или же чередуются, располагаясь по обе стороны ее.

Таким образом, причиной появления пространственной изомерии у полипропилена является его регулярное химическое строение. См. № 24-803.

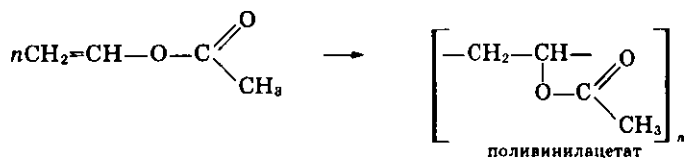
24-831. См. табл. 9.

24-832. Ответ см. № 24-829, 24-830 и 24-803.

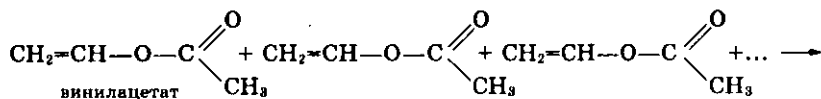
24-833.



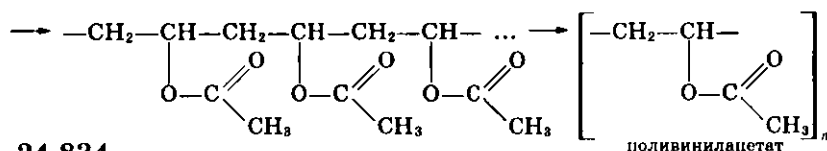
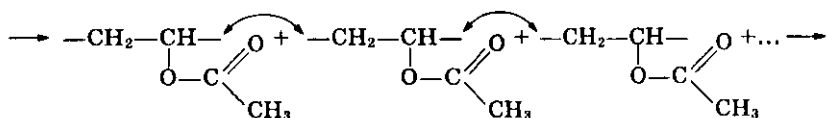
винилацетат



поливинилацетат

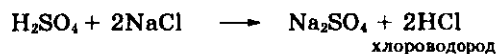


винилацетат

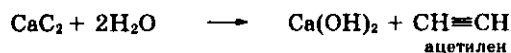


поливинилацетат

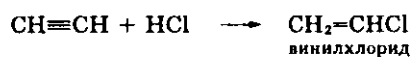
24-834.



хлороводород



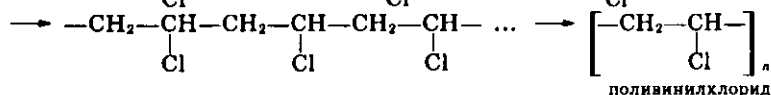
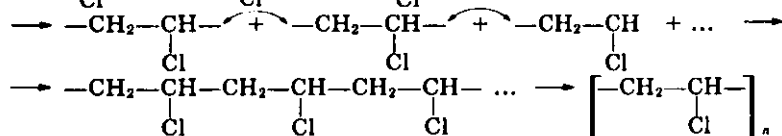
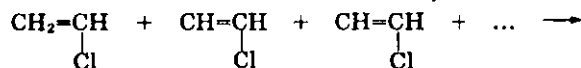
ацетилен



винилхлорид

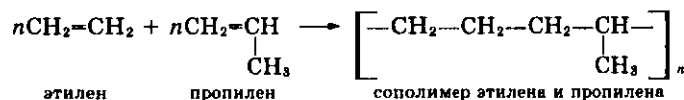


поливинилхлорид



поливинилхлорид

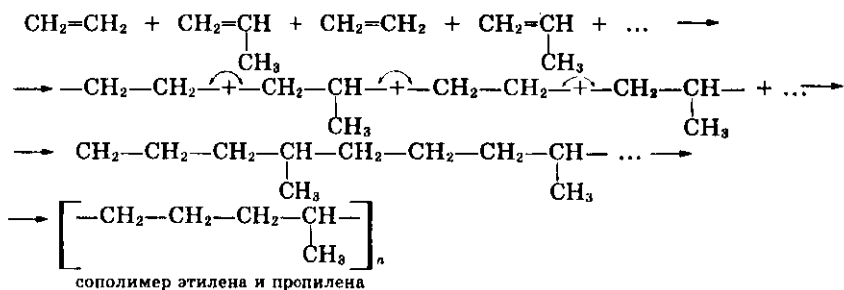
24-835. а) Сополимеризация этилена и пропилена:



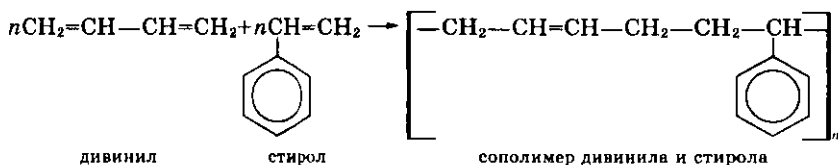
этилен

пропилен

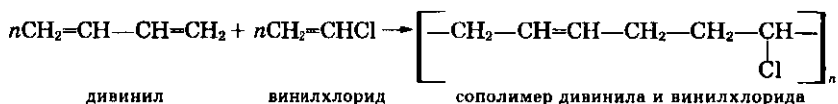
сополимер этилена и пропилена



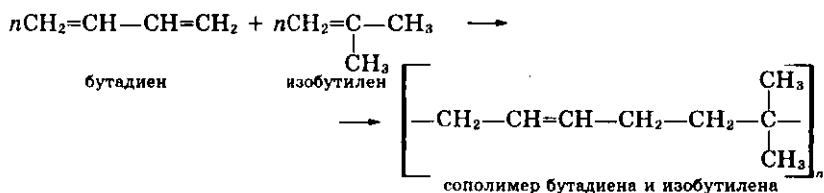
б) сополимеризация дивинила и стирола



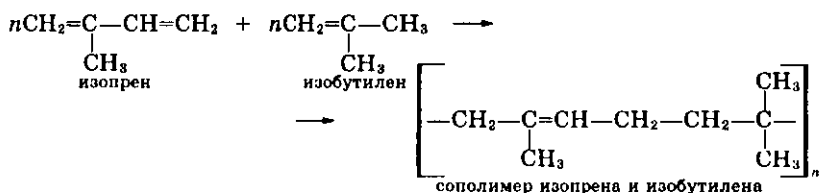
в) сополимеризация дивинила и винилхлорида



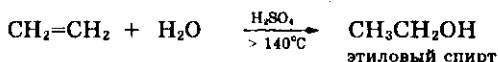
г) сополимеризация изобутилена и бутадиена

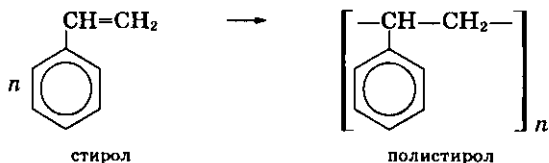


д) сополимеризация изопрена и изобутилена

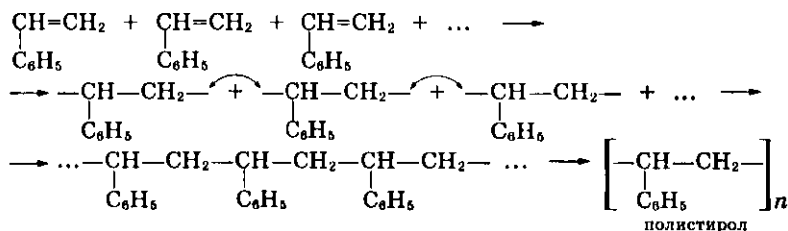


24-836. Схема полимеризации стирола:

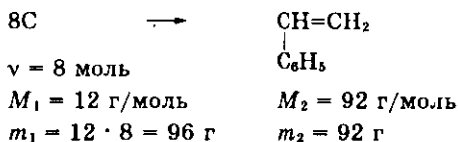




Полимеризация стирола протекает по схеме:



Решение. 1) Записываем стехиометрическую схему получения стирола из угля (углерода):



2) Определяем массу углерода, необходимую для получения 104 г стирола:

Для получения 92 г стирола необходимо 96 г углерода

• • 104 г • • x г •

$$x = \frac{104 \cdot 96}{92} = 108,52 \text{ г углерода.}$$

Ответ. Для получения 104 г стирола необходимо 108,52 г углерода.

24-838. 1) Вычисляем массу воды, содержащуюся в растворе с массовой долей HCl 37%:

100 г раствора — 37 г хлороводорода = 63 г воды.

2) Находим массу хлороводорода, содержащуюся в 20 г воды:

63 г воды поглощает 37 г хлороводорода

20 г • • x г •

$$x = \frac{20 \cdot 37}{63} = 11,75 \text{ г хлороводорода.}$$

3) Находим объем 11,75 г хлороводорода (HCl: $M = 36,5$ г/моль; $m = 36,5$ г; $\nu = 1$ моль; $V_m = 22,4$ л/моль; $V = 22,4$ л):

роде (холодная вулканизация). В процессе вулканизации линейные молекулы каучука «сшиваются», благодаря образованию сульфидных мостиков, в еще более крупные трехмерные молекулы — получается резина. Таким образом, пространственное строение, регулярность структуры и высокая молекулярная масса определяют высокую механическую прочность и эластичность резин из каучука.

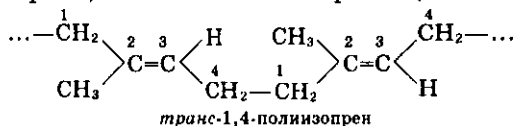
б) Резина и эбонит.

О резине см. выше (п. а).

В процессе вулканизации каучука присоединение серы к линейным молекулам происходит за счет двойных связей. Если серы берется 0,5 — 5% к массе каучука, то раскрываются не все двойные связи, а лишь некоторые из них. Доказательством этого служит то, что резина сохраняет непредельные свойства: она обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 за счет остающихся двойных связей. Если ввести серы до 20 — 50% от массы каучука, то происходит более полное насыщение двойных связей. Каучук с таким содержанием серы представляет собой твердое неэластичное вещество, называемое эбонитом. Он хорошо механически обрабатывается, негигроскопичен, стоек к действию щелочей и кислот, хороший диэлектрик. Эбонит применяется в качестве электроизолятора, из него изготавливают аккумуляторные баки, тару для хранения кислот и щелочей.

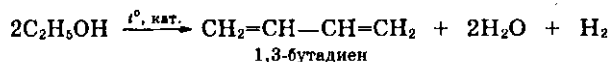
24-841. См. ответ № 24-819 и 24-830.

24-842. Гуттаперча является геометрическим изомером натурального каучука. Она также построена из элементарных звеньев изопрена, но только полимерная цепь имеет *транс*-форму:



Гуттаперча термопластична, легко кристаллизуется и менее эластична, чем каучук. Она имеет меньшее промышленное значение по сравнению с натуральным каучуком.

24-843. Получение синтетического каучука по способу С.В. Лебедева заключалось в полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия. Бутадиен предлагалось получать из этилового спирта при повышенной температуре над смешанным катализатором:



ходят по качеству и физико-механическим свойствам каждый из полимеров, взятых в отдельности.

Сополимеры стирола и бутадиена представляют собой каучукоподобный материал — бутадиен-стирольный каучук. Звенья стирола в его макромолекулах распределены нерегулярно. Он аморфный полимер и не способен к кристаллизации, его плотность $0,9—0,99$ г/см³. Он более прочен, изнosoустойчив и химически более стойкий, чем бутадиеновый каучук. Химическая стойкость сополимера объясняется тем, что наличие стирольных звеньев в полимерной цепи уменьшает относительное число двойных связей, от которых как раз зависит неустойчивость вещества. Бутадиен-стирольный каучук газо- и водостоек. Действие тепла, кислорода, озона, света вызывает глубокие структурные изменения, что ухудшает его физико-механические свойства.

Бутадиеновый каучук — продукт полимеризации бутадиена. Различают стереорегулярный и нерегулярный каучуки. Наибольшее значение имеет стереорегулярный каучук. Он отличается от нерегулярного значительно лучшей морозостойкостью, эластичностью, высокой стойкостью к тепловому старению, высокой износостойкостью. Стереорегулярный бутадиеновый каучук аморфный, его плотность $0,9—0,92$ г/см³. По эластичности и морозостойкости (-110°C) он превосходит бутадиен-стирольный каучук, но уступает ему по прочности, износостойкости и газопроницаемости. У него значительно меньше выражена поглощаемость воды, чем у бутадиен-стирольного каучука. По физическим свойствам, теплостойкости и стойкости к действию озона он близок к бутадиен-стирольному каучуку. Стереорегулярные бутадиеновые каучуки окисляются с большей скоростью, чем бутадиен-стирольные, особенно ускоряется окисление под действием света.

Стереорегулярный изопреновый каучук по эластичности, прочности и изнosoустойчивости превосходит бутадиеновый и бутадиен-стирольный каучуки и почти не уступает натуральному. В его макромолекуле группы CH_3 расположены не беспорядочно, а по одну и ту же сторону двойной связи в каждом звене, т. е. находятся в *цис*-положении. Это кристаллизующийся каучук. Регулярность в построении полимерной цепи обеспечивает его высокую прочность. Он обладает высокой клейкостью, подобно натуральному каучуку. По сравнению с бутадиеновым и бутадиен-стирольными каучуками изопреновый каучук обладает большей совокупностью ценных свойств.

24-847. Холодная вулканизация применяется при изготовлении тонких и мелких изделий, таких, как прорезиненные ткани, тонкие трубки и т. д. В процессе вулканизации их обрабатывают непродолжительное время в сероуглероде или хлориде серы S_2Cl_2 .

Примером холодной вулканизации является также вулканизация диоксидом марганца (IV) полисульфидных каучуков (тиоколов). Образование сетчатой, пространственной структуры происходит после смешения компонентов при комнатной температуре. На основе полисульфидных каучуков производятся строительные мастики для гидро- и теплоизоляции стыков блоков в панельных домах и других сооружениях.

24-848. Каучук используется для получения резины. Для этого составляют резиновую смесь, в которую наряду с каучуком вводят еще целый ряд компонентов (ингредиентов), каждый из которых имеет определенное назначение.

Вулканизирующие вещества (чаще всего сера) добавляют для обеспечения поперечного «сшивания» линейных молекул каучука в пространственную трехмерную сетку.

Наполнители (сажа, глина, мел и др.) увеличивают прочность вулканизатов, сопротивление растяжению, истиранию и надрыву.

Стабилизаторы — антиоксиданты, противостарители (фенил-β-нафтиламин) вводятся с целью предупреждения «старения» каучука, т. е. потери каучуком эластичности и других ценных свойств.

Ускорители вулканизации (меркаптобензтиазол) значительно сокращают время процесса, уменьшают расход серы, а некоторые из них снижают температуру вулканизации, что приводит к улучшению качества резины.

Активаторы ускорителей вулканизации (оксиды двухвалентных металлов Zn, Mg, Ca, Cd) облегчают прохождение реакций взаимодействия каучуков с вулканизирующими веществами и ускорителями, т. е. повышают эффективность структурирования каучуков.

Пластификаторы (мягчители) — жирные кислоты, мазуты, гудрон, каменноугольные смолы, канифоль и т. д. — используют для придания резиновой смеси и резине большей деформируемости при обработке и эластичности в широком интервале температур.

Таким образом, каучук в сыром виде не используется, он подвергается в смеси с ингредиентами переработке, так называемой вулканизации, переводящей его в резину.

24-849. Под старением резин подразумевают необратимое изменение их механических свойств под действием тепла, света, озона, кислорода, холода и других факторов. Старению способствуют также и механические нагрузки.

Старение вызывается легкостью окисления резины по месту связей $C=C$ у большинства каучуков, а также использованием резины как эластичного материала. Старение резин связано с образованием свободных радикалов, которые способны вызывать разрушение структуры или, наоборот, структурирование. Это приводит к утрате резиной герметизирующих свойств, появлению и росту трещин и др.

Если резина не содержит веществ, защищающих ее от окисления кислородом воздуха, воздействия теплоты, озона, света и других факторов, то ее свойства с течением времени сильно ухудшаются. Для предупреждения этих нежелательных изменений в резиновую смесь добавляют противостарители резин — это вещества, тормозящие процесс старения резин при их хранении и эксплуатации. Наиболее эффективными из них являются фенил- β -нафтиламин, продукты конденсации дифениламина с ацетоном и др. См. № 24-848.

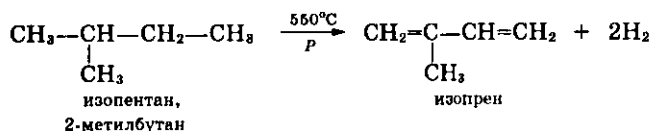
24-850. Регенерация резины — очистка старых резиновых изделий от текстильных тканей обработкой кислотами или щелочами и придание старой резине пластичности путем нагрева, добавкой мягчителей и др. Это основной и наиболее выгодный способ переработки изношенных резиновых изделий. Введение регенерата в резиновые смеси позволяет экономить каучук и другие ингредиенты, сокращать затраты труда и времени на их изготовление. Текстильное волокно, которое остается после регенерации, применяют для получения технической ваты, нетканых материалов и др.

24-851. Резина, содержащая ячейки, наполненные газом, называется пористой. Она отличается от газонаполненных пластмасс (пено- и поропласты) более высокими эластичными свойствами, способностью быстро восстанавливать первоначальные размеры после снятия нагрузки.

Пористая резина в больших количествах используется как высококачественный подошвенный материал, так как она обладает большой прочностью и малой теплопроводностью. Имея высокую прочность, а также амортизационные, тепло- и звукоизоляционные свойства, она применяется для получения сидений, матрасов, подкладок для синтетических покрытий

полов, герметизирующих или амортизирующих прокладок, тепло- и звукоизоляционных материалов для различных отраслей промышленности (для уплотнения дверей и люков автомашин, самолетов, судов и т. д.).

24-852. 1) Составляем уравнение реакции получения изопрена из изопентана:



$$M_1 = 72 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 72 \text{ кг}$$

$$M_2 = 68 \text{ кг/моль}$$

$$m_2 = 68 \text{ кг}$$

2) Определяем массу изопентана, необходимую для получения 680 кг изопрена:

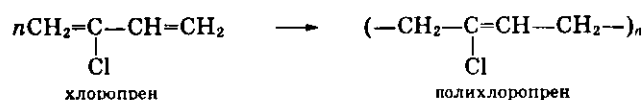
Для получения 68 кг изопрена необходимо 72 кг изопентана

• • 680 кг • • x кг •

$$x = \frac{680 \cdot 72}{68} = 720 \text{ кг изопентана.}$$

Ответ. Для получения 680 кг изопрена необходимо 720 кг изопентана.

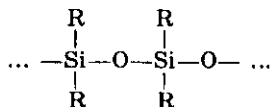
24-853. 1) Хлоропреновый каучук (наирит) относится к каучукам общего назначения. Уравнение реакции полимеризации хлоропрена:



Макромолекулы каучука имеют малоразветвленное строение. Из-за присутствия хлора в макромолекуле он негорюч, устойчив к действию агрессивных химических веществ, углеводородов и масел, обладает высокой термо- и светостойкостью, а также прочностью. Его применяют для наружной защитной оболочки кабелей вместо свинца и при гуммировке (обкладке) химической аппаратуры, изоляции проводов, производстве ремней, транспортных лент, прокладок, шлангов, подошв и каблучков и др.

2) Кремнийорганический (силиконовый) каучук относится к каучукам специального назначения. Макромолекулы име-

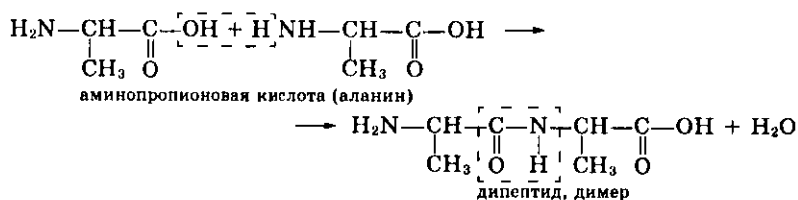
ют линейное строение и содержат в главной цепи чередующиеся атомы кремния и кислорода:



Кремнийорганический каучук обладает повышенной термостойкостью, высокой морозостойкостью, эластичностью в интервале температур от -60°C до $+200^{\circ}\text{C}$, электроизоляционными качествами.

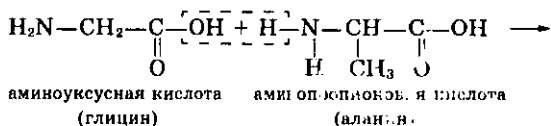
Его применяют для изготовления термостойких формовых прокладок, уплотнений, диафрагм, мембран, клапанов и других резино-технических изделий, работающих в условиях высоких и низких температур. Он находит широкое применение в авиационной промышленности для изготовления термостойких воздухопроводов и др., для теплозащиты оборудования спутников и ракет. Биологическая инертность дает возможность применять силиконовый каучук в медицине для изготовления трубок, применяющихся при переливании крови, искусственных клапанов сердца, имплантации органов лица (носа, ушей и др.).

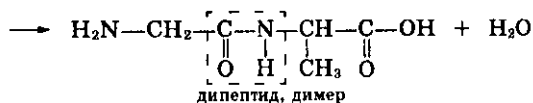
24-854.



24-855. Пептидная, или амидная, связь $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ образу-

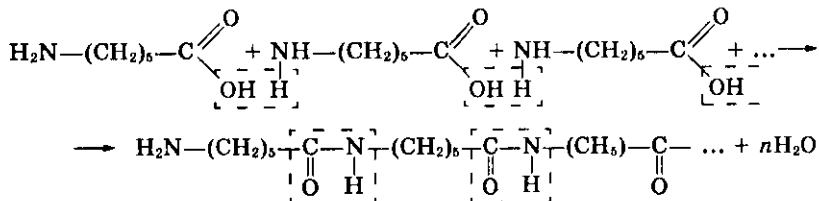
ется в том случае, если в реакцию друг с другом вступают молекулы аминокислот за счет имеющихся в их составе различных по характеру функциональных групп — аминогруппы и карбоксильной группы, причем в реакцию могут вступать не только одинаковые, но и различные аминокислоты. Образование полипептидов происходит по типу реакции поликонденсации:





24-856. См. ответ № 24-854, 24-855.

24-857. Уравнение реакции поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты:



1) Амфотерные органические соединения в отличие от неорганических могут взаимодействовать между собой, т. е. им свойственна реакция поликонденсации.

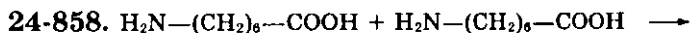
2) В молекуле аминокислоты имеются две различные функциональные группы: аминогруппа —NH₂ и карбоксильная группа —COOH. Для аминогруппы характерны основные свойства, для карбоксильной — кислотные, т. е. аминокислота одновременно обладает обоими этими свойствами, поэтому молекулы аминокислот могут взаимодействовать между собой.

3) Взаимодействие аминокислот протекает по типу реакции поликонденсации, в результате которой образуются полипептид и вода. По образующимся продуктам реакции ее можно сравнить с реакцией нейтрализации в неорганической химии, в ходе которой тоже образуются соль и вода.

4) При полимеризации ε-аминокапроновой кислоты получается полимер капрон. Его макромолекула имеет линейную структуру, состоящую из одинаковых элементарных (структурных) звеньев [—NH—(CH₂)₅—CO—]_n. Макромолекулы в полимере расположены хаотично.

5) В макромолекуле появляются новые связи — пептидные —CO—NH—.

6) Аминокислотные звенья входят в состав белков — высокомолекулярных соединений, молекулы которых состоят из остатков 20 аминокислот, соединенных друг с другом пептидной связью.



аминозидантовая кислота



24-859. Волокна капрон и энант относятся к полиамидным волокнам, так как в их полимерной цепи повторяется одна и та же амидная группировка $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$. Эти группировки

повторяются в молекулах капрона через пять, а энанта — через шесть атомов углерода.

Молекулярная масса энанта несколько больше молекулярной массы капрона. С этим связано уменьшение плотности энантового волокна, повышение его прочности и других показателей.

Для энантового волокна, как и для капрона, характерно упорядоченное расположение макромолекул, что определяет многие их свойства. И капрон и энант обладают высокой прочностью, которая зависит не только от ориентации макромолекул в волокне, но и от водородной связи между макромолекулами (рис. 81).

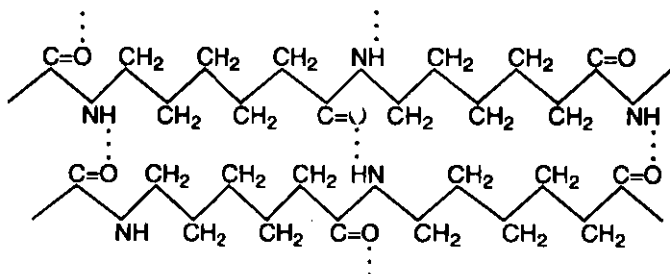


Рис. 81. Водородная связь у капрона

Стойкость к истиранию у энанта больше, чем у капрона. Хотя температуры плавления у них близки, но термостабильность выше у энанта. Оба полимера не стойки к растворам кислот, так как вступают в реакцию гидролиза по месту амидных связей. К их недостаткам как волокон следует отнести низкую гигроскопичность, которая у энанта меньше, чем у капрона, что является причиной их повышенной электризуемости. Энант отличается от капрона большей эластичностью, светостойкостью и прочностью.

24-860. К природным белковым волокнам относятся хлопок, лен, шерсть, шелк, а к синтетическим полиамидным волокнам — капрон, энант и нейлон. Обе группы волокон образованы высокомолекулярными соединениями, для которых характерно наличие группы атомов, называющейся амидной

связью —CO—NH— . Сходство в их строении сказывается на некотором сходстве в их свойствах: прочность, неустойчивость к действию кислот, эластичность.

Кроме сходства, имеются существенные различия в их строении. Полипептидные цепи белковых молекул в основном состоят из остатков различных α -аминокислот, в которых амидные (пептидные) группы повторяются через один углеродный атом. Каждая такая цепь содержит множество боковых ответвлений — радикалов, т. е. частей аминокислотных остатков, расположенных вне полимерной цепи (функциональные группы —COOH , —OH , —NH_2 , —SH). В полипептидной цепи сочетаются линейные и спиральные участки, что приводит к ослаблению прочности волокна.

В цепях макромолекул полиамидов также многократно повторяются амидные группировки, но в молекулах капрона — через пять, энанта — через шесть, а анида — через четыре и шесть атомов углерода. Расположение функциональных амидных групп на большом расстоянии друг от друга не способствует образованию боковых ответвлений. Макромолекулы полиамидов имеют линейное строение. Вследствие этого макромолекулы располагаются более тесно, что приводит к возрастанию сил межмолекулярного взаимодействия и большей прочности волокна.

Синтетические полиамидные волокна по прочности, устойчивости к многократным деформациям, эластичности, стойкости к истиранию, диэлектрическим свойствам, теплостойкости превосходят все природные волокна. В то же время они уступают природным волокнам по светостойкости, гигроскопичности, морозостойкости и по отношению к крашению общеупотребительными красителями.

24-861. Волокно характеризуется ориентированным расположением макромолекул вдоль его оси. В связи с этим для его образования лучше всего подходят полимеры с линейной структурой. Такие полимеры позволяют легче добиться подвижности макромолекул и расположения их вдоль оси волокна, а также закрепить это расположение макромолекул.

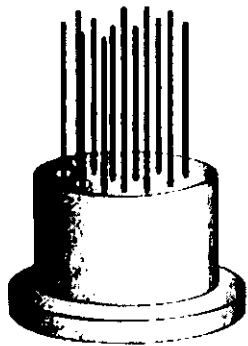


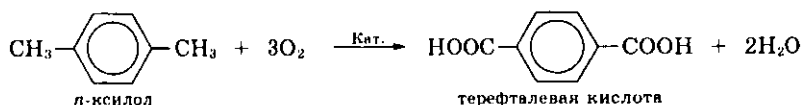
Рис. 82. Фильера

24-862. Изменение в расположении макромолекул уже происходит при прохождении расплава смолы через отверстия фильеры (рис. 82). Но их ориентация вдоль оси волокна значительно

усиливается при последующем вытягивании волокон на барабанах, вращающихся с разной скоростью. Следовательно, эти два приема позволяют добиться выпрямления макромолекул и упорядоченности их вдоль оси волокна (кристалличности), что значительно увеличивает прочность волокна.

24-863. Имеются два способа получения синтетических волокон: в растворе и расплаве. Само название показывает, что в первом случае можно достичь свободного перемещения линейных макромолекул путем растворения, а во втором случае — расплавления высокомолекулярных соединений. Выбор того или иного способа зависит от свойств, которыми обладает полимер, и от того, какой из них окажется экономичнее.

24-864. 1) Составляем уравнение реакции получения терефталевой кислоты из *n*-ксилола:



$$M_1 = 106 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 106 \text{ г}$$

$$M_2 = 166 \text{ г/моль}$$

$$m_2 = 166 \text{ r}$$

2) Находим теоретический выход терефталевой кислоты, если практический выход ее составляет 97%:

166 г терефталевой кислоты соответствует 97%-ному выходу

$$x = \frac{166 \cdot 100}{97} = 171,13 \text{ г терефталевой кислоты.}$$

3) Определяем массу *n*-ксилола, необходимую для получения 171,13 г терефталевой кислоты:

Из 106 г *п*-ксилола получается 166 г терефталевой кислоты

$$x = \frac{171,13 \cdot 106}{166} = 109,28 \text{ г л-ксилола.}$$

Ответ. Для получения 166 г терефталевой кислоты необходимо 109,28 г п-ксилола.

24-865. Стекло — конструкционный прозрачный неорганический полимер с высокой химической стойкостью, имеющий практически неограниченную сырьевую базу. Несмотря на свою хрупкость, относительно слабую стойкость к ударным нагруз-

кам, оно широко применяется во всех областях современных технологий. Имеет большое значение для пищевой, химической и строительной промышленности.

Цемент — один из немногих полимерных материалов, который при замешивании его с водой вступает в легко управляемые реакции гидратации и поликонденсации («схватывание»). Цемент широко применяется в строительстве.

Глина — древнейший конструкционный природный неорганический полимер. Изделия из глины получают путем формования и обжига при высоких температурах. Отличаясь высокой атмосферостойкостью, кирпичные здания и черепичные крыши являются одними из самых долговечных сооружений.

Слюда — неорганический природный полимер редкой слоистой структуры, отличается сочетанием прозрачности, уникальных диэлектрических свойств и стойкостью к высоким температурам. Применяется в радиотехнике и теплотехнике.

Тальк — природный неорганический полимер, широко используемый в виде мелкодисперсного наполнителя пластмасс и резин, так как имеет малую твердость и легко дробится. Тальк увеличивает прочностные характеристики композиционных материалов, их теплостойкость и антифрикционные свойства. Кроме того, из-за биологической инертности он широко применяется в медицине.

Асбест — природный тонковолокнистый неорганический полимер («горный лен»). Несмотря на доказанную вредность для человеческого организма, изделия из асбеста или асбеста в виде наполнителя незаменимы из-за сочетания в нем уникальной прочности и термостойкости (для теплоизоляции космических кораблей, коммуникаций теплоэлектростанций и др.).

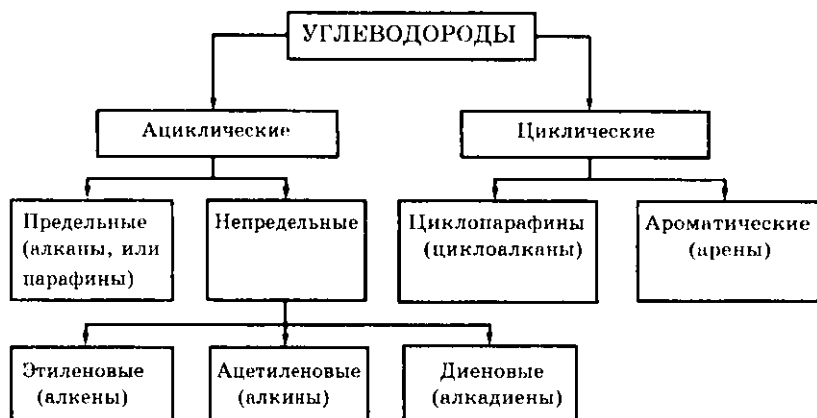
24-866. Поликарбонат — высокопрочный конструкционный термопластик, отличающийся уникальной стойкостью к ударным нагрузкам, хороший диэлектрик. Применяется для изготовления корпусов компьютеров, высоковольтных электрических приборов, допущен к контакту с пищевыми продуктами до температуры 100°C, поэтому из него делают большие емкости для питьевой воды, одноразовую посуду для пассажирской авиации.

Полисульфидный каучук (тиокол) — аморфный полимер, обладает высокой стойкостью к топливам, маслам и растворителям, морозостоек. Находит применение как герметизирующий материал в авиации, автомобильной и тракторной промышленности, в строительстве.

Полиуретановое волокно отличается высокой эластичностью при достаточно высокой прочности. По сравнению с другими волокнами имеет отличную износостойкость, биологически инертен. Из тканей на основе полиуретанового волокна шьют долговечное белье, спортивную одежду.

25. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

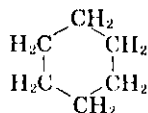
25-867. Углеводороды по типу углеродной цепи делятся на следующие классы:



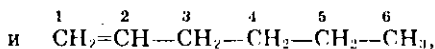
25-868. Общие формулы гомологических рядов углеводородов: а) предельных C_nH_{2n+2} ; б) циклопарафинов C_nH_{2n} ; в) этиленовых C_nH_{2n} ; г) ацетиленовых C_nH_{2n-2} ; д) диеновых C_nH_{2n-2} ; е) ароматических C_nH_{2n-6} .

Одинаковые общие формулы у циклопарафинов и этиленовых углеводородов (C_nH_{2n}), а также у ацетиленовых и диеновых углеводородов (C_nH_{2n-2}). Здесь представлена изомерия между классами органических соединений.

Изомерны друг другу циклопарафины (б) и этиленовые углеводороды (в):

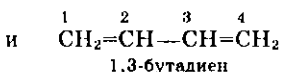
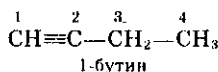


циклогексан



1-гексен

а также ацетиленовые (г) и диеновые (д) углеводороды:



25-869. Кислородсодержащие органические вещества делятся на следующие классы:



Азотсодержащие органические вещества делятся на следующие классы:



25-870. Общие формулы кислород- и азотсодержащих соединений:

а) одноатомные спирты $R-OH$

CH_3-CH_2-OH — этиловый спирт, этанол

б) альдегиды $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ — уксусный альдегид, этаналь

в) одноосновные карбоновые кислоты $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ — уксусная кислота, этановая кислота

г) сложные эфиры $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_3$ — уксуснометиловый эфир, метиловый

эфир уксусной кислоты, метилацетат

д) углеводы $C_n(H_2O)_m$

$C_6H_{12}O_6$ или $C_6(H_2O)_6$ — глюкоза

е) амины $R-NH_2$

$CH_3-CH_2-NH_2$ — этиламин

ж) аминокислоты $NH_2-R-COOH$

NH_2-CH_2-COOH — аминокислотная кислота, глицин

25-871. Функциональные группы имеют следующее строение:

а) гидроксильная группа $R \rightarrow \overset{\delta-}{O} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$ определяет свойства спиртов;

б) альдегидная группа $R \rightarrow \overset{\delta+}{C} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{O} \\ \searrow H \end{matrix}$ обуславливает свойства альдегидов;

в) карбоксильная группа $R \rightarrow \overset{\delta+}{C} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{O} \\ \searrow \begin{matrix} \curvearrowright \ddot{O} \leftarrow H \end{matrix} \end{matrix}$ определяет свойства карбоновых кислот;

г) аминогруппа $R \rightarrow \ddot{N} \begin{matrix} | \\ H \end{matrix}$ обуславливает основные свойства;

д) пептидная (амидная) группа $\begin{matrix} \overset{\delta-}{O} \\ \parallel \\ -C- \end{matrix} \begin{matrix} H \\ | \\ \ddot{N}- \end{matrix}$ определяет гидролиз.

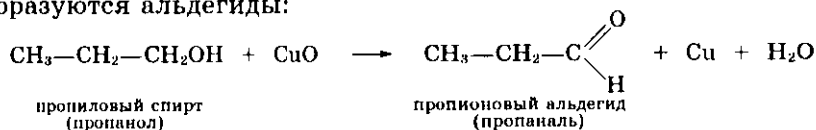
25-872. Из приведенных соединений имеют характерные функциональные группы лишь: а) спирты — гидроксильную

группу $-OH$; в) альдегиды — альдегидную группу $\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C \\ | \\ H \end{matrix}$;

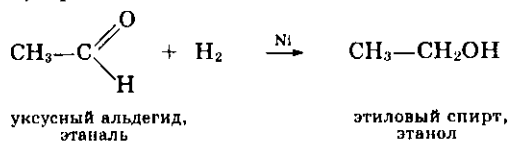
д) карбоновые кислоты — карбоксильную группу $\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C \\ | \\ OH \end{matrix}$

и е) амины — аминогруппу $-NH_2$. Соединения б, з и ж не имеют характерных функциональных групп.

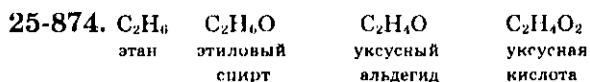
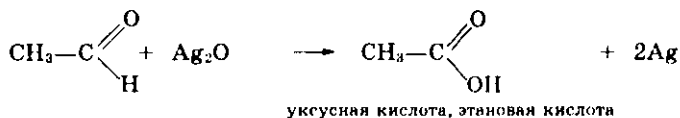
25-873. а) При окислении первичных одноатомных спиртов образуются альдегиды:



б) при восстановлении альдегидов образуются спирты:



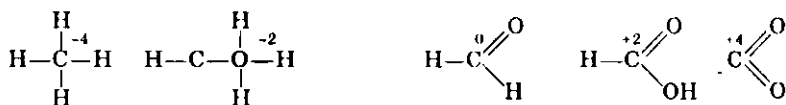
в) при окислении альдегидов образуются одноосновные карбоновые кислоты:



В этиловом спирте по сравнению с этаном появляется кислород, в уксусном альдегиде в отличие от этилового спирта один атом кислорода приходится на меньшее число атомов водорода, а в уксусной кислоте на то же число атомов углерода и водорода, что и в альдегиде, приходится не один, а два атома кислорода.

Этиловый спирт, уксусный альдегид и уксусную кислоту можно представить как продукты постепенного окисления углеводорода этана, потому что в них растет массовая доля кислорода 34,78; 36,36 и 53,34% соответственно. Это свидетельствует о все более глубоком окислении исходного этана в ряду спирт — альдегид — кислота.

25-875. Прийти к заключению о постепенном окислении атома углерода в соединениях можно на основании изменения его степени окисления:

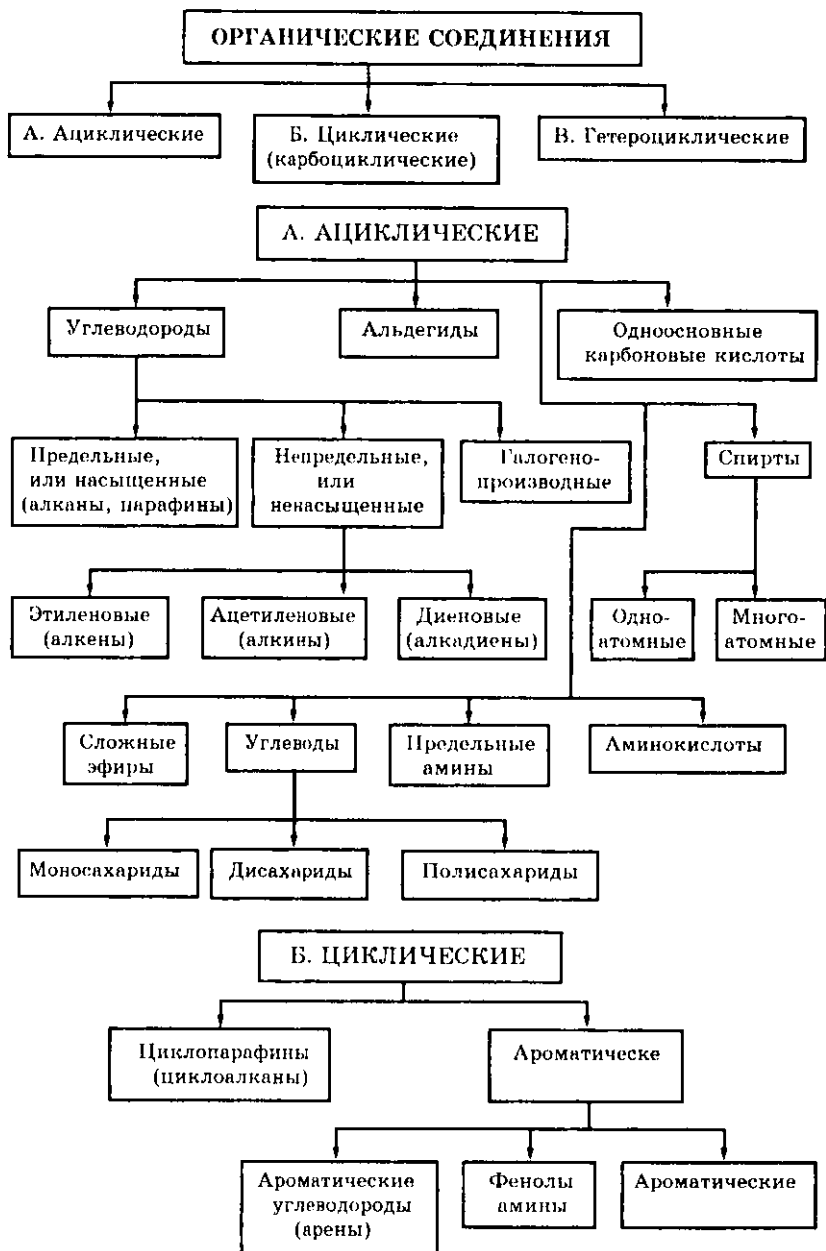


Таким образом, постепенное изменение степени окисления в соединениях от -4 до +4 подтверждает, что в приведенном ряду соединений происходит все более глубокое их окисление.

25-876. В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на ациклические — соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов, карбоциклические — соединения, в молекулах которых имеются циклы (кольца), образованные атомами углерода, и гетероциклические — соединения, в циклы которых входят и другие атомы, кроме атомов углерода.

В каждой группе органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения. Из основных простейших углеводородов можно вывести различные классы их производ-

ных, заменяя атомы водорода в углеводородах на функциональные группы. Такие производные имеют целый ряд типичных свойств, которые определяются их функциональными группами.

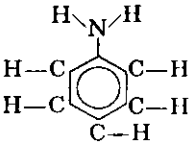


В. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ

Азотсодержащие гетероциклические соединения (пяти- и шестичленные)

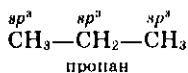
25-877. Электронное и пространственное строение молекул веществ начальных представителей основных классов органических соединений

№ п/п	Название класса веществ	Формула			Простран- ственная конфигу- рация
		молеку- лярная	структурная	электронная	
1	Углеводороды				
	а) предельные	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	Тетра- эдри- ческая Триго- нальная плоская Линейная
	б) этиленовые	C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
	в) ацетиленовые	C_2H_2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$	
	г) аромати- ческие	C_6H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \end{array}$		Шести- угольная плоская
2	Одноатомные предельные спирты	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{O}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Угол $\angle \text{COH} =$ $=110^\circ$
3	Альдегиды	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad // \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}: \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Плоская триго- нальная
4	Карбоновые кислоты	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad // \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}: \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	

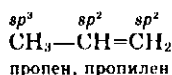
№ п/п	Название класса веществ	Формула			Простран- ственная конфигу- рация
		молеку- лярная	структурная	электронная	
5	Предельные амины	C_2H_7N	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{N}:\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array} $	$\angle \text{HNN} = 107^\circ$
6	Ароматичес- кие амины	C_6H_7N			

25-878. Для атомов углерода в углеводородах характерны три валентных состояния: sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизация.

В молекулах предельных углеводородов атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. У каждого атома углерода образуется четыре гибридных орбитали, и каждый из них образует четыре σ -связи с атомами водорода или углерода или с другими атомами. Например:

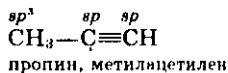


В молекулах этиленовых углеводородов атомы углерода в связи $\text{C}=\text{C}$ находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. У обоих атомов углерода образуется по три гибридных орбитали, и каждый атом образует три σ -связи: одну — с соседним атомом углерода в связи $\text{C}=\text{C}$, а две остальные — с атомами водорода или углерода. В этом случае у каждого углеродного атома при связи $\text{C}=\text{C}$ одна p -орбиталь не гибридизуется и сохраняет свою конфигурацию:

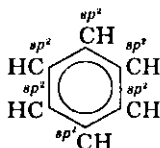


В молекулах ацетиленовых углеводородов атомы углерода в связи $\text{C}\equiv\text{C}$ находятся в состоянии sp -гибридизации. У обоих атомов углерода образуется по две гибридных орбитали, и каждый из атомов образует две σ -связи: одну — с сосед-

ним атомом углерода, а вторую — с атомом водорода или углерода. В данном случае у каждого атома углерода две p -орбитали не подвергаются гибридизации и сохраняют свою форму. Например:



В молекуле бензола — представителя ароматических углеводородов — все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Как и у этиленовых углеводородов, каждый из них имеет три гибридных орбитали, которые идут на образование трех σ -связей с атомами водорода и соседним атомом углерода. У каждого атома углерода одна p -орбиталь не гибридизуется и сохраняет свою конфигурацию:



25-879. Валентный угол у атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации равен $109^\circ 28'$, sp^2 -гибридизации — 120° и sp -гибридизации — 180° .

В молекуле метана все четыре sp^3 -гибридных орбитали, имеющие одинаковый заряд, максимально удалены друг от друга и направлены к вершинам правильного тетраэдра. Все валентные углы между осями гибридных орбиталей в молекуле метана равны и составляют угол $109^\circ 28'$.

В молекуле этилена все три sp^2 -гибридных орбитали также по той же причине находятся на наибольшем удалении друг от друга и направлены к углам правильного треугольника. Все гибридные орбитали расположены в одной плоскости под углом 120° .

В молекуле ацетилена две sp -гибридных орбитали также максимально удалены друг от друга и лежат на одной прямой, т. е. под углом 180° .

25-880. Для предельных углеводородов характерна только σ -связь. В их молекулах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и каждый из них имеет четыре sp^3 -гибридных орбитали, которые в результате перекрывания с облаками атомов водорода или углерода образуют прочные σ -связи. Они расположены на прямой, соединяющей ядра двух взаимодействующих атомов.

В молекуле метана все четыре sp^3 -гибридных орбитали перекрываются с σ -орбиталями четырех атомов водорода, вследствие чего возникает четыре σ -связи С—Н. В молекулах гомологов метана σ -связь образуется между атомами водорода и углерода (С—Н) и между атомами углерода (С—С).

25-881. Этиленовым и ацетиленовым углеводородам свойственна π -связь. Атомы углерода при двойной связи в этиленовых углеводородах находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. У каждого атома в этом случае остается одна p -орбиталь, которая не гибридизуется. Эта пара p -электронов — по одному от каждого атома углерода — и образует π -связь (этилен, пропилен и др.).

Атомы углерода при тройной связи в ацетиленовых углеводородах находятся в состоянии sp -гибридизации. В данном случае у каждого атома углерода остается по две p -орбитали, не подвергающихся гибридизации. За счет двух пар p -орбиталей и возникают две π -связи между атомами углерода (пропин, бутин и др.).

25-882. Единое π -электронное облако характерно для ароматических соединений. Его образование на примере бензола см. № 9-336, 9-337 и 9-346.

25-883. Для органических соединений характерны σ - и π -связи, представляющие собой разновидности ковалентной связи.

Двойные и тройные связи представляют собой сочетание σ - и π -связей. Например, химические свойства предельных углеводородов определяются наличием в их молекулах σ -связей, этиленовых углеводородов — наличием двойной связи, а ацетиленовых углеводородов — тройной связи. Ароматическая связь свойственна для ароматических соединений. Она состоит из атомов углерода, связанных между собой σ -связями и единым π -электронным облаком. Эта связь обуславливает специфические химические свойства бензола и его производных.

Водородная связь значительно слабее ковалентной связи, но она оказывает большое влияние как на химические, так и на физические свойства соединений. Она имеется в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах, белках и нуклеиновых кислотах. Особой прочностью отличаются внутримолекулярные водородные связи.

Пептидная (амидная) связь характерна для белков — высокомолекулярных соединений, состоящих из аминокислот, со-

единенных пептидной связью. Десятки и сотни различных аминокислот образуют полипептидные цепи. Образую цепь, аминокислоты могут соединяться друг с другом в различной последовательности. Этим объясняется огромное многообразие комбинаций аминокислотных остатков в полипептидных цепях.

25-884. Между структурой молекул и типом химической связи существует тесная связь.

Тип связи между углеродными атомами	Строение молекулы	Примеры
$C-C$ $C=C$ $C\equiv C$ Ароматическая	Тетраэдрическое Плоское тригональное Линейное Плоское циклическое	CH_3-CH_3 $CH_2=CH_2$ $CH\equiv CH$ C_6H_6

25-885. Между межатомным расстоянием и типом химической связи существует тесная связь.

Для предельных углеводородов характерна одинарная, или σ -связь, и расстояние между ядрами атомов углерода (длина связи) в молекулах составляет 0,154 нм. Например, в молекуле этана CH_3-CH_3 атомы углерода соединены ковалентными σ -связями и расстояние между ними 0,154 нм.

Двойная связь в этиленовых углеводородах представляет собой сочетание σ - и π -связей. Появление π -связи в молекулах приводит к тому, что атомы углерода еще более сближаются друг с другом, и поэтому длина двойной связи $C=C$ составляет 0,134 нм. Например, в молекуле этилена $CH_2=CH_2$ между атомами углерода имеется двойная связь и длина ее равна 0,134 нм.

В ацетиленовых углеводородах имеется тройная связь — сочетание одной σ - и двух π -связей. Установление второй π -связи вызывает еще большее сближение атомов углерода, и расстояние между их центрами равно 0,120 нм. Например, в молекуле ацетилена $CH\equiv CH$ имеется тройная связь и длина ее составляет 0,120 нм.

В молекуле бензола, которой свойственна ароматическая связь, под влиянием единого для молекулы π -электронного облака сокращаются расстояния между атомами углерода до 0,140 нм. Она представляет собой плоский шестиугольник с одинаковой длиной связи между атомами углерода 0,140 нм.

25-886. Между типами реакций и характером химических связей существует взаимосвязь.

Предельным углеводородам свойственны прочные одинарные, σ -связи. И они вступают в реакции замещения, расщепления, окисления и изомеризации. Все реакции протекают или при нагревании, или на свету, или в присутствии катализаторов.

Наличие двойной связи в молекулах этиленовых углеводородов определяет их химические свойства. За счет разрыва π -связи они легко вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации и изомеризации.

Особенности строения тройной связи в молекулах ацетиленовых углеводородов обуславливает их способность за счет разрыва двух π -связей вступать в реакции присоединения, замещения и полимеризации.

Ароматические углеводороды, которым свойственна ароматическая связь, вступают в реакции замещения и присоединения. При этом реакции замещения протекают у них легче, чем у предельных углеводородов, а реакции присоединения — труднее, чем у этиленовых углеводородов.

Примеры уравнений реакций см. № 10-377.

25-887. Взаимосвязь между структурой молекул и типами химической связи позволяет прогнозировать по структуре молекул вид связи. Так, если молекула имеет тетраэдрическую конфигурацию, то можно с уверенностью утверждать, что между атомами углерода в ней имеются σ -связи. Молекула с плоской, тригональной конфигурацией имеет между атомами углерода двойную связь, с линейной конфигурацией — тройную связь, а с плоской циклической конфигурацией — ароматическую связь.

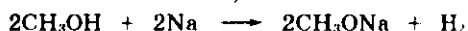
Эта взаимосвязь между структурой молекулы и видом связи основывается на различном валентном состоянии атома углерода. В предельных углеводородах в состоянии sp^3 -гибридизации атомы углерода все четыре гибридных орбитали затрачивают на образование σ -связей и молекула приобретает тетраэдрическую форму. Атомы углерода в этиленовых углеводородах в состоянии sp^2 -гибридизации тратят лишь три гибридных орбитали на образование σ -связей, которые располагаются в плоскости треугольника, а негибридизованная p -орбиталь идет на установление второй π -связи. Сочетание σ - и π -связи составляет двойную связь, а молекула приобретает плоскую треугольную форму. В ароматических углеводородах, где атомы углерода также находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, каждый атом углерода затрачивает по три

гибридных орбитали на установление σ -связей между атомами углерода, в бензольном кольце. Все σ -связи располагаются в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник. Шесть негибридизованных p -орбиталей образуют единое π -электронное облако. Такая связь называется ароматической, а молекула имеет плоскую циклическую форму.

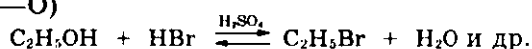
В состоянии sp -гибридизации — в ацетиленовых углеводородах — атомы углерода тратят лишь две гибридных орбитали на образование σ -связей, которые располагаются по одной линии. Две негибридизованных p -орбитали идут на установление двух π -связей. Сочетание одной σ - и двух π -связей приводит к образованию тройной связи, а молекула приобретает линейную форму.

25-888. Функциональные группы — группы атомов, входящие в состав соединений и обуславливающие их характерные химические свойства.

Гидроксильная группа —ОН спиртов определяет характерные реакции спиртов и обуславливает их значительную реакционную способность. Наиболее характерны реакции, обусловленные свойствами водорода в гидроксиле (реакции с разрывом связи O—H)

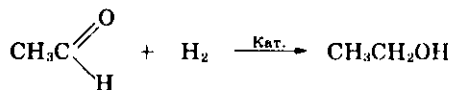


и свойствами самого гидроксила (реакции с разрывом связи C—O)



Альдегидная группа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ альдегидов определяет их

большую химическую активность. Важнейшими реакциями являются реакции присоединения за счет разрыва π -связи карбонильной группы



и реакции окисления по месту связи C—H альдегидной группы

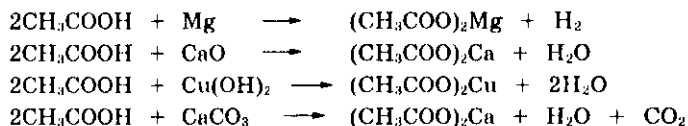


Карбоксильная группа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ карбоновых кислот определяет их химические свойства. Карбоновые кислоты изменя-

ют окраску индикаторов. Это обусловлено диссоциацией их на кислотный остаток и катионы водорода:



По месту водорода гидроксила карбоновые кислоты вступают с металлами в реакции замещения, в реакции обмена (с оксидами и гидроксидами металлов, солями слабых кислот):



Замещение гидроксила в карбоксильной группе остатком спирта (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров:

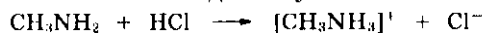


Реакции присоединения к карбонильной группе затруднены. Аминогруппа $-\text{NH}_2$ аминов определяет их основные свойства. Предельные амины, в отличие от ароматических (анилин и др.), изменяют окраску индикаторов:



Предельные амины, растворяясь в воде, присоединяют катионы водорода, а в растворе накапливаются гидроксид-ионы, что приводит к проявлению аминами щелочной реакции.

Амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



Таким образом, химические свойства соединений обусловлены присутствием функциональных групп.

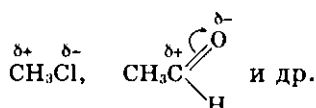
25-889. Химические свойства веществ определяются свойствами связей, имеющих в их молекулах, так как химические реакции — это разрыв и образование связей между атомами. Поэтому на химическую активность молекул влияет наличие в них полярных и неполярных связей.

Связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ — ковалентные σ -связи, практически неполярные, наиболее прочные, очень слабо поляризуются. Неполярные ковалентные σ -связи могут разрываться таким образом, что образуются свободные радикалы — кратковременно существующие частицы, обладающие большой реакционной способностью.

Предельные углеводороды, в молекулах которых имеется ковалентная σ -связь, обладают низкой реакционной способностью. В нормальных условиях они не взаимодействуют ни с

концентрированными кислотами, ни со щелочами, ни с окислителями (KMnO_4 , HNO_3 и др.). При нагревании или на свету, или в присутствии катализаторов они вступают в основном в реакции замещения, протекающие по радикальному механизму, а также в реакции разложения, окисления и изомеризации. В реакции присоединения они вообще не вступают вследствие насыщенности всех связей углерода в их молекулах.

Органические вещества не ионизированы. Но связи в молекуле могут быть полярными. Распределение и подвижность электронной плотности зависит от постоянной поляризации связей ($\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}=\text{O}$ и др.) и от их поляризуемости ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и др.). Молекулы, в которых атомы обладают разной электроотрицательностью, имеют полярную связь уже в статическом состоянии. На атомах с большей электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд, а на атомах с меньшей электроотрицательностью — частичный положительный. Например:



Но имеются неполярные молекулы, в которых связи могут увеличивать свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля (свободных ионов, молекул и др.), — т. е. обладают поляризуемостью. Например: молекулы этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ и симметрично построенные их гомологи приобретают полярность в момент реакции под действием различных факторов. π -Связи в молекулах по сравнению с σ -связями обладают более высокой поляризуемостью.

Молекулы органических веществ, в которых имеются полярные или легко поляризуемые связи, химически очень активны. Разрыв таких связей приводит к образованию разнотипно заряженных частиц — катионов и анионов.

Для непредельных углеводородов с кратными связями ($\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$) наиболее характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

25-890. Из приведенных соединений имеют ковалентную неполярную связь соединения *а*, *в* и *е*. Остальные имеют ковалентную полярную связь:

- а) CH_4 метан
- б) CH_3Cl хлорметан $\delta+ \quad \delta- \quad \text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$
- в) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен

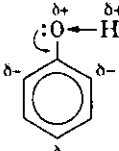
г) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ пропилен $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{CH}}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2}$

д) HCl хлороводород $\text{H} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$

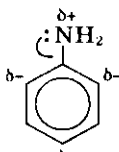
е) Br_2 бром

ж) CH_3OH метиловый спирт, метанол $\text{CH}_3-\overset{\delta-}{\text{O}} \leftarrow \overset{\delta+}{\text{H}}$

з) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ фенол



и) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ анилин



к) CH_3NH_2 метиламин $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta-}{\text{N}}\text{H}_2$

л) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ уксусная кислота $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta-}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta+}{\text{O}} \leftarrow \text{H} \end{matrix}$

м) $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ фторуксусная кислота $\text{F} \leftarrow \overset{\delta-}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \overset{\delta+}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta+}{\text{O}} \leftarrow \text{H} \end{matrix} \end{matrix}$

н) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$ уксусный альдегид, этаналь $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$

о) $\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ аминоксусная кислота $\text{CH}_2-\overset{\delta+}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta+}{\text{O}} \leftarrow \text{H} \end{matrix}$

25-891. Свойства веществ зависят от числа и вида атомов, входящих в состав молекулы, последовательности соединения атомов и взаимного влияния друг на друга. Связанные химической связью атомы оказывают влияние друг на друга. Поэтому свойства атомов, входящих в состав молекулы, зависят не только от их собственной природы, но и от окружающих атомов.

Сущность взаимного влияния атомов в молекулах заключается во взаимодействии электронных структур атомов, в результате чего у вещества появляются новые свойства, которые не сводятся к сумме свойств образующих его химических элементов.

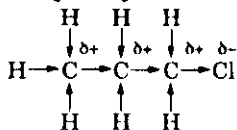
Различают взаимное влияние атомов, непосредственно связанных друг с другом и связанных не непосредственно, а через ряд других атомов.

В хлорметане CH_3Cl связь $\text{C}-\text{Cl}$ полярна и электронная плотность связи смещена от атома углерода к атому хлора как более электроотрицательному элементу. Вследствие этого на атоме хлора имеется частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный заряд

$\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$. Атом углерода, на котором уменьшается электронная плотность, стремится восполнить свой заряд, смещая электронную плотность от соседних атомов водорода. Связи $\text{C}-\text{H}$ становятся менее прочными, и атомы водорода легче замещаются на атомы хлора. Таким образом, хлор оказывает влияние на атомы радикала метила, на непосредственно связанный с хлором атом углерода. В то же время радикал влияет на свойства атома хлора: реакции протекают по месту сильно

полярной связи $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ (взаимодействие с металлическим натрием, реакция гидролиза). Следовательно, в молекуле хлорметана влияние атомов взаимное.

Влияние атома хлора на непосредственно не связанные с ним атомы можно рассмотреть на примере хлорпропана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Самый большой сдвиг электронной плотности происходит от непосредственно связанного с хлором атома углерода. Уменьшение своего заряда он восполняет за счет смещения электронной плотности от соседнего атома углерода и его атомов водорода. Второй атом углерода слабее оттягивает электронную плотность от третьего атома углерода и его атомов водорода. Третий атом углерода еще слабее оттягивает электронную плотность лишь от трех атомов водорода:



Таким образом, влияние атома хлора по цепи σ -связей постепенно уменьшается и наиболее подвижными (активными)

атомами водорода являются те, которые ближе всего находятся к электроотрицательному атому хлора. Поэтому они в первую очередь и вступают в реакцию замещения.

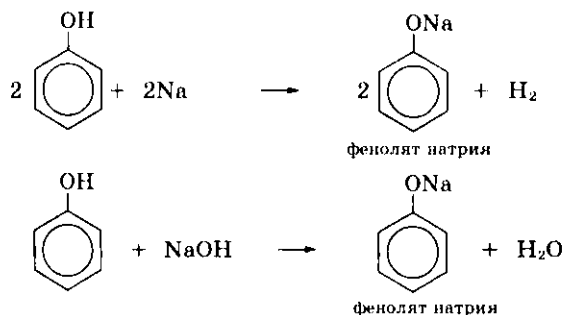
Причиной взаимного влияния атомов или групп атомов в молекулах могут быть электроотрицательность атомов, полярность молекул, поляризуемость связей, условия протекания реакций.

Примеры взаимного влияния атомов или групп атомов см. № 25-892.

25-892. Объяснение взаимного влияния бензольного ядра и гидроксильной группы в молекуле фенола см. № 14-482.

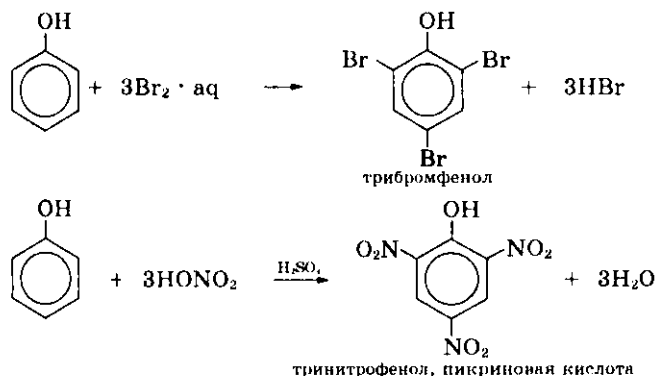
1. Реакции гидроксильной группы.

Фенол проявляет кислотные свойства, что объясняется влиянием радикала фенила C_6H_5 — на гидроксильную группу $-OH$:



2. Реакции бензольного ядра.

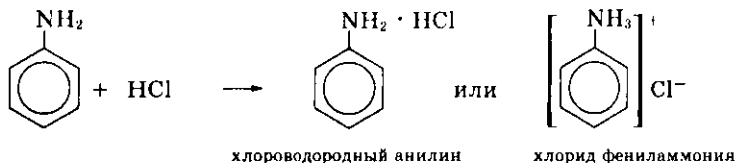
Гидроксильная группа тоже оказывает влияние на бензольное ядро. Атомы водорода в нем становятся более подвижными и легко замещаются на другие атомы или группы атомов в *орто*- и *пара*-положении.



Объяснение взаимного влияния бензольного ядра и амино-
группы в молекуле **анилина** см. № 19-692.

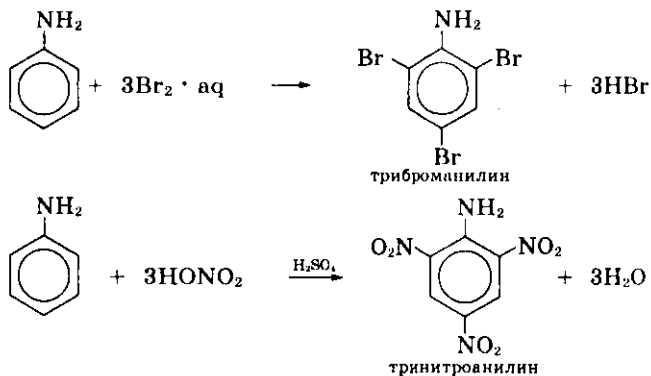
1. Реакции аминогруппы.

В анилине основные свойства аминогруппы ослаблены под
влиянием бензольного ядра. Водный раствор анилина не дает
щелочной реакции на индикаторы:



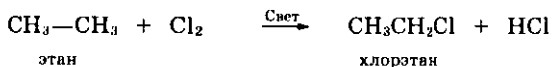
2. Реакции бензольного ядра.

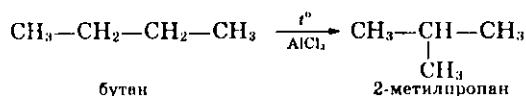
Аминогруппа, как и гидроксильная группа, облегчает за-
мещение атомов водорода в бензольном ядре в *орто*- и
пара-положениях:

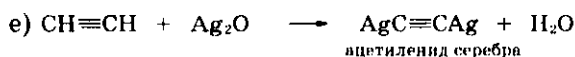
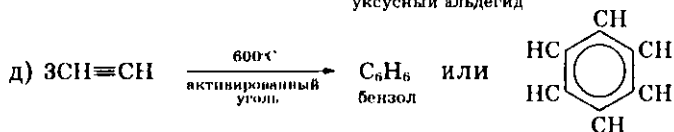
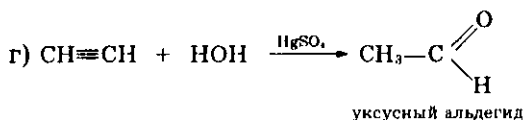
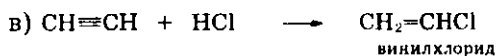


25-893. Существует зависимость между свойствами веществ
и характером имеющихся в них химических связей.

1. Соединения, в молекулах которых имеется одинарная,
или σ -связь, являются очень неактивными. Для них харак-
терны только реакции замещения, но они вступают еще в ре-
акции разложения, окисления и изомеризации. Одинарные
(σ -) связи определяют химические свойства предельных угле-
водородов. Из-за высокой прочности σ -связей для проведения
этих реакций необходима повышенная температура или свет,
или катализаторы, так как в обычных условиях они химичес-
ки инертны. Например:







4. Водородная связь.

Ответ см. № 12-438, 12-439, 12-440, 12-441 и 12-442.

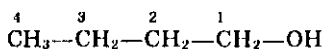
5. Ароматическая связь.

Ответ см. № 9-347 и 11-399.

25-894. Ответ см. № 11-409 и 11-411.

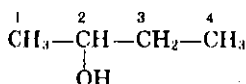
Кроме названных выше шести видов изомерии, имеются еще изомерия положения функциональных групп:

а) изомерия положения гидроксильных групп



н-бутиловый спирт,
1-бутанол

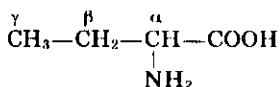
т. пл. $-89,5^\circ\text{C}$, т. кип. $117,7^\circ\text{C}$



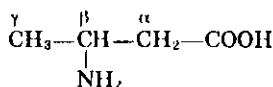
изобутиловый спирт,
2-бутанол

т. пл. $-89,0^\circ\text{C}$, т. кип. 100°C

б) изомерия положения аминогрупп

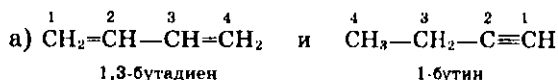


α-аминомасляная кислота
т. пл. 292°C

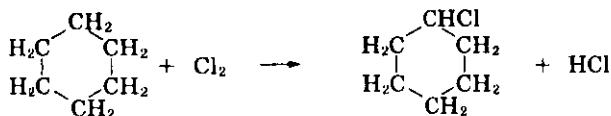


β-аминомасляная кислота
т. пл. 193°C

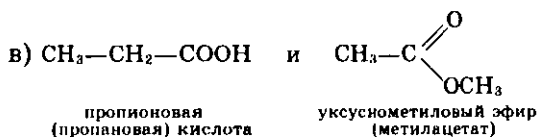
25-895. Все изомеры представляют один вид изомерии — изомерию между классами веществ: между диеновыми и ацетиленовыми углеводородами (а), между этиленовыми углеводородами и циклопарафинами (б) и между карбоновыми кислотами и сложными эфирами (в).







хлорциклогексан



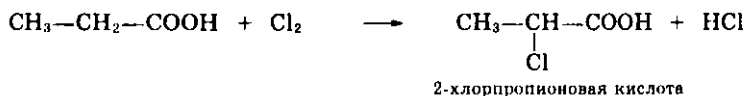
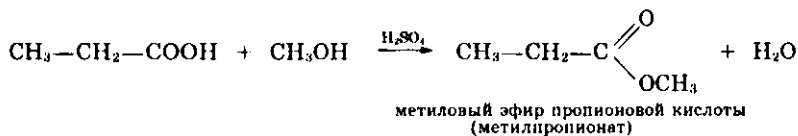
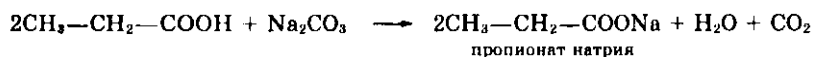
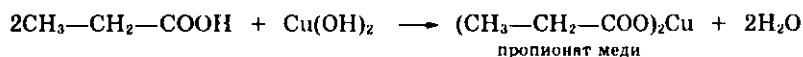
Оба изомера имеют одинаковый состав $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, но разные общие формулы: для карбоновых кислот $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$, а для

сложных эфиров $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{array}$. Наличие в пропионовой кислоте функциональной карбоксильной группы $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ опреде-

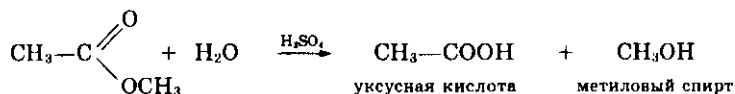
ляет ее химические свойства: в водных растворах она изменяет окраску индикаторов, взаимодействует с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, солями слабых кислот, со спиртами и галогенами. Например:



Под действием катиона водорода H^+ изменяется окраска индикаторов.



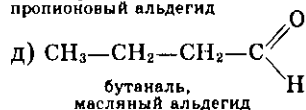
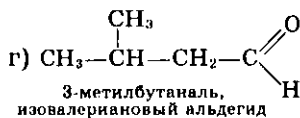
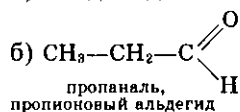
Структура уксуснометилового эфира определяет его химические свойства. Для него характерна реакция гидролиза:



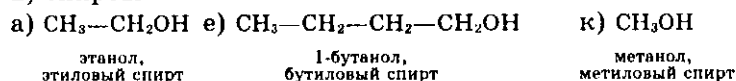
25-896. Ответ см. № 25-895.

25-897. I. Гомологами являются:

1) альдегиды



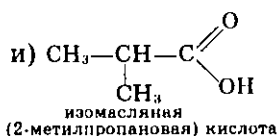
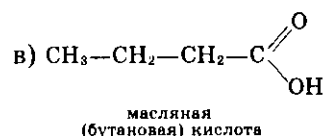
2) спирты



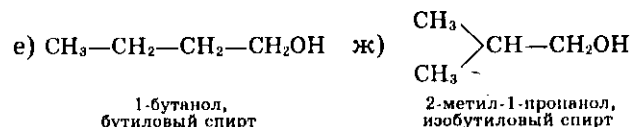
3) приведенные две кислоты (в и и) не являются гомологами.

II. Изомерами являются:

1) карбоновые кислоты

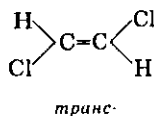
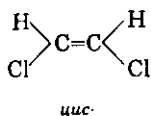
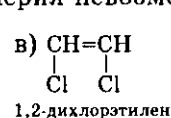


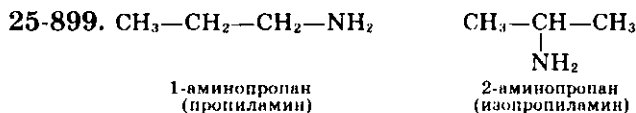
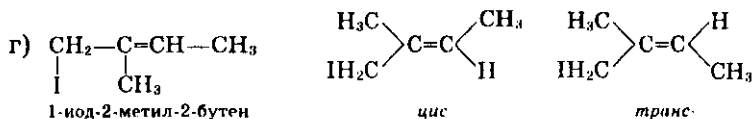
2) спирты



в) среди приведенных в задании альдегидов изомеры отсутствуют.

25-898. *цис-транс*-Изомеры могут иметь 1,2-дихлорэтен (в) и 1-иод-2-метил-2-бутен (г), а для остальных *цис-транс*-изомерия невозможна:



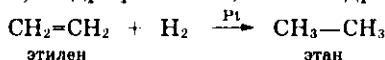


25-900. Классификация химических реакций не является строго определенной и зависит в основном от признаков, положенных в основу их классификации. Очень часто для этого используют характер превращения веществ, изменение степени окисления, тепловой эффект и др.

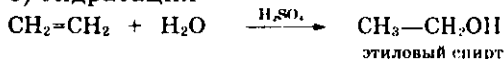
По первому признаку различают реакции соединения, разложения, замещения и обмена. Большинство органических реакций относятся к одному из этих типов реакций.

1. Реакции соединения. К ним относятся следующие реакции:

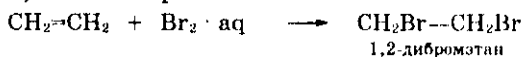
а) гидрирование, или гидрогенизация



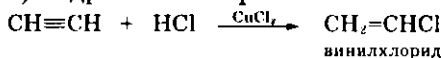
б) гидратация



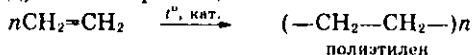
в) галогенирование



г) гидрогалогенирование

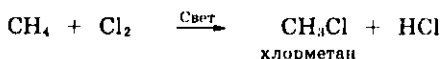


д) полимеризация

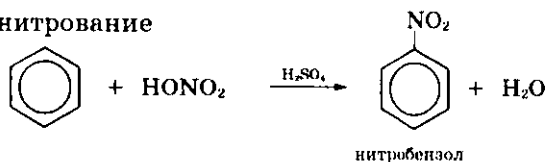


2. Реакции замещения. К ним относятся следующие реакции:

а) галогенирование

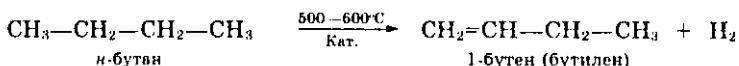


б) нитрование

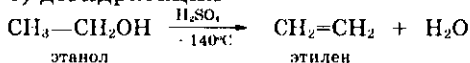


3. *Реакции разложения.* К ним относятся следующие реакции:

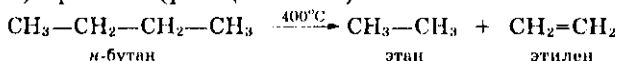
а) дегидрирование (отщепление водорода)



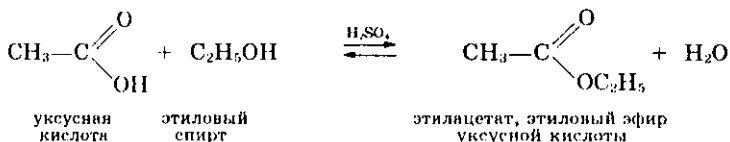
б) дегидратация



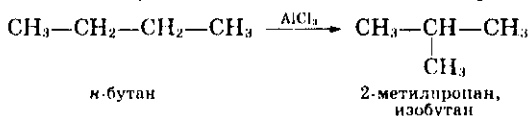
в) крекинг (расщепление)



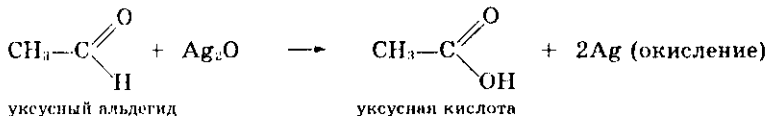
4. *Реакции обмена.* К ним относится реакция этерификации



5. *Реакция изомеризации* представляет собой особый тип реакции в органической химии. Например:



6. *Окислительно-восстановительные реакции.* В органических соединениях в окислительно-восстановительных реакциях определять степень окисления элементов и составлять схему перехода электронов из-за сложности не рекомендуется. Можно ограничиться лишь указанием, какое соединение является восстановителем и до какого соединения оно окисляется, а также отметить окислитель и до какого соединения он восстанавливается. Например:

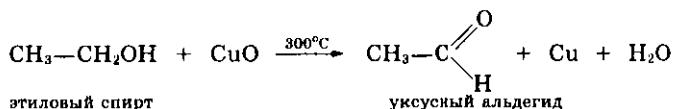
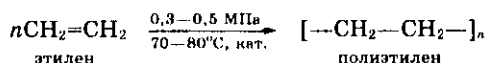
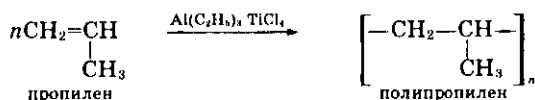
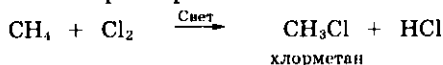


25-901. Молекулам органических соединений свойственна ковалентная связь, такие молекулы устойчивы. Их химическое строение (длинные углеродные цепочки, их разветвленность), электронное и пространственное строение (наличие π-связей и др.), высокая прочность связей C—C, C—O, C—H и

других определяет некоторые особенности протекания химических реакций с участием органических веществ. Реакции, в которых они участвуют, обычно протекают медленно, не секунды или минуты, а часы.

Как правило, в процессе реакции подвергается разрыву только одна связь, что приводит к ступенчатому прохождению ряда реакций. Кроме того, наряду с основной реакцией протекают побочные, что влияет на выход продуктов.

Все эти особенности реакций с органическими веществами приводят к необходимости проводить их при повышенных температурах, давлении и в присутствии катализаторов, т. е. создавать условия, влияющие на увеличение скорости реакций. Например:

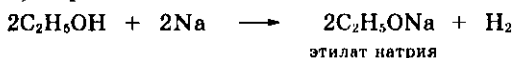


Таким образом, на скорость реакций с органическими веществами влияют температура, давление и присутствие катализатора.

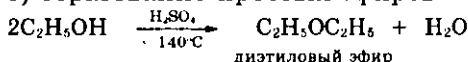
25-902. Уравнения реакций, обусловленных наличием функциональных групп.

1) Реакции гидроксильной группы:

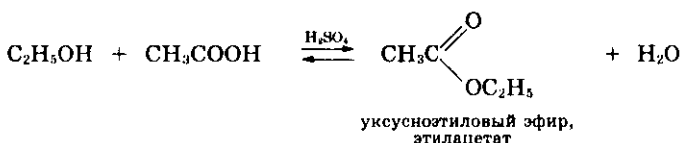
а) образование алкоголятов



б) образование простых эфиров

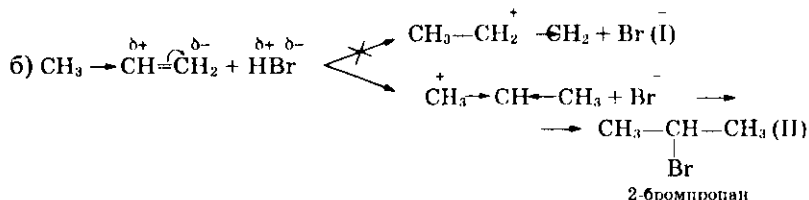
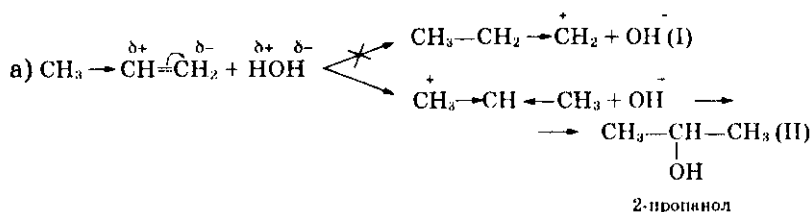


в) образование сложных эфиров



Правило Марковникова соблюдается при ионном механизме реакций.

25-904.



В обоих случаях реакция будет проходить преимущественно по второму направлению, так как оно требует меньше энергетических затрат.

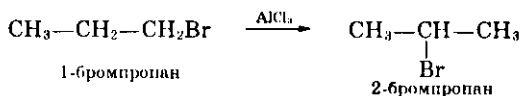
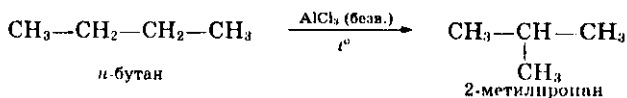
Двойная связь в молекуле пропилена поляризована еще до вступления ее в реакцию. И в реакции с молекулой воды, и с бромоводородом образуется два катиона (I и II). В катионе II положительный заряд на среднем атоме углерода частично

гасится двумя метильными радикалами $\text{CH}_3 \xrightarrow{\delta+} \text{CH}-\text{CH}_3$.

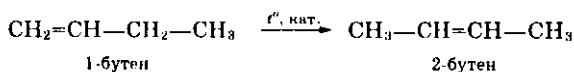
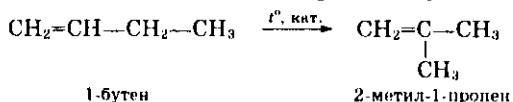
В катионе I положительный заряд находится под влиянием

одного радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2 \xrightarrow{\delta+} \text{CH}_2$. Более устойчив катион II, потому что неспаренный электрон делокализован между тремя атомами углерода. Это приводит к уменьшению энергии, и вероятность образования катиона II возрастает. Таким образом, эти реакции идут предпочтительно через те промежуточные продукты, в которых заряд не остается сосредоточенным у одного атома.

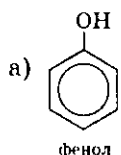
25-905. Процесс переработки нефти — крекинг, пиролиз, ароматизация — сопровождается изомеризацией углеводородов. Изомеризация, в отличие от других типов реакций, связана с превращением органического вещества в вещество другого строения, т. е. с иным расположением атомов или групп атомов в пространстве, без изменения состава и молекулярной массы. Например:



При изомеризации этиленовых углеводородов или изменяется строение углеродного скелета, или двойная связь перемещается, обычно в центр молекулы. Например:

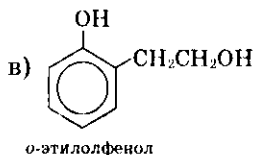


25-906. Фенол относится к классу фенолов, так как гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным ядром. Фенол проявляет слабые кислотные свойства (влияние бензольного ядра). В то же время в ядре молекулы фенола атомы водорода очень легко замещаются на атомы или группы атомов в *орто*- и *пара*-положениях (влияние гидроксильной группы).

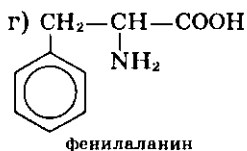


Фенилуксусная кислота относится к классу ароматических кислот, так как в радикале уксусной кислоты имеется радикал бензола — фенил. Для нее характерны все реакции, которые свойственны предельным одноосновным кислотам, но она более сильная по сравнению с ними. В бензольном ядре

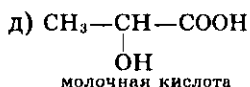
атомы водорода замещаются на атомы галогенов, нитрогруппу и др.



о-Этилолфенол относится к классу фенолоспиртов, так как в молекуле фенола в *о*-положении имеется остаток предельного одноатомного спирта. о-Этилолфенол проявляет двойственные функции. Как спирт он окисляется до альдегидов при повышенной температуре и в присутствии катализаторов. Как фенол он вступает в реакции галогенирования, нитрования.

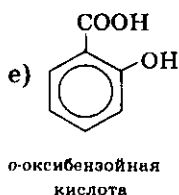


Фенилаланин относится к классу ароматических аминокислот, так как он содержит бензольное ядро, amino- и карбоксильную группы. Наличие в нем двух групп с прямо противоположными свойствами определяет его амфотерные свойства: кислотные (карбоксил) и основные (аминогруппа). По месту бензольного ядра могут протекать реакции замещения с галогенами и др.

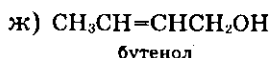


Молочная кислота принадлежит к классу оксикислот, так как в ее молекуле имеется две функциональных группы — карбоксильная и гидроксильная.

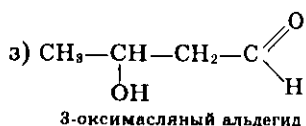
Она проявляет двойственные свойства. Молочная кислота проявляет более сильные кислотные свойства по сравнению с предельными одноосновными кислотами (влияние группы —OH). Она образует сложные эфиры и вступает во все реакции, характерные для одноосновных предельных карбоновых кислот. Как спирт она может окисляться, образуя альдегидокислоты.



о-Оксибензойная (салициловая) кислота, молекула которой содержит бензольное ядро, гидроксильную и карбоксильную группы, относится к классу фенолкарбоновых кислот. Она одновременно проявляет свойства и фенола, и кислоты, т. е. двойственные свойства.



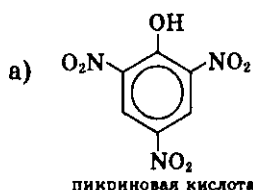
Присутствие в молекуле бутенала двойной связи и гидроксильной группы позволяет отнести его к классу непредельных спиртов. Он вступает во все реакции, которые характерны для предельных одноатомных спиртов, и во все реакции, которые типичны для веществ с двойными связями. Но непредельные свойства у него будут проявляться ярче, чем свойства предельных спиртов. Следовательно, бутенал обладает свойствами как спиртов, так и непредельных углеводов.



3-Оксимасляный альдегид содержит одновременно гидроксильную и альдегидную группу, поэтому он принадлежит к классу оксиальдегидов. Он проявляет обычные свойства одноатомных предельных спиртов и альдегидов. Но так

как альдегидная группа — одна из наиболее реакционноспособных, то свойства альдегидов у него проявляются сильнее, чем свойства спиртов.

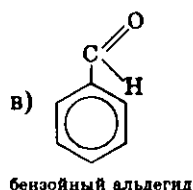
25-907.



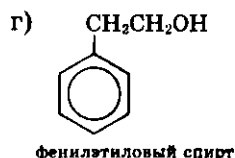
Пикриновая кислота (тринитрофенол) обладает сильными кислотными свойствами, образуя соли — пикраты.



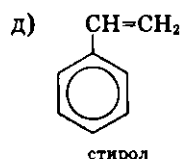
Аминобензойная кислота — амфотерное соединение и проявляет как кислотные (карбоксил), так и основные свойства (аминогруппа). Она образует производные при замещении в бензольном ядре.



Бензойный альдегид вступает во все химические реакции, характерные для предельных альдегидов. Альдегидная группа направляет новые заместители, преимущественно в *м*-положение бензольного ядра.



Фенилэтиловый спирт вступает в большинство реакций, характерных для предельных одноатомных спиртов.



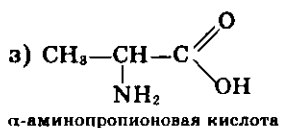
Для стирола (винилбензол) характерны реакции присоединения, он чрезвычайно легко полимеризуется.



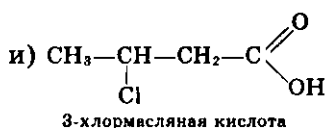
Для метакриловой кислоты характерно большинство реакций предельных одноосновных карбоновых кислот (карбоксильная группа) и ряд реакций непредельных углеводородов (двойная связь).



Гидроксиуксусная (гликолевая) кислота вступает во все реакции, характерные для предельных одноосновных кислот (карбоксил) и для предельных одноатомных спиртов (гидроксил).

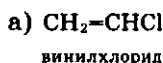


α -Аминопропионовая кислота (аланин) вследствие наличия в ней двух резко противоположных функциональных групп: карбоксильной (кислотной) группы и аминогруппы (основной) — проявляет амфотерные свойства, т. е. она может образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями.

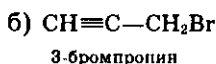


Присутствие хлора в углеводородном радикале 3-хлормасляной кислоты усиливает ее кислотные свойства.

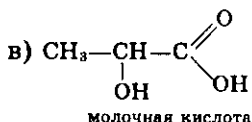
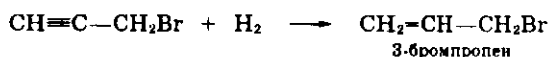
25-908.



В молекуле винилхлорида имеется одна двойная связь и атом хлора. Он является галогенопроизводным этилена, поэтому легко полимеризуется:

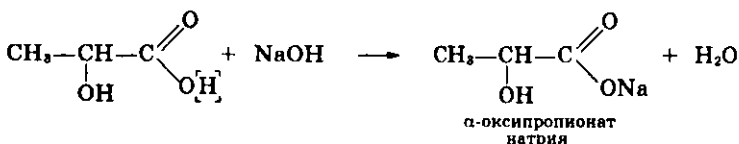


3-Бромпропин в своем составе содержит тройную связь и атом брома. Он является галогенопроизводным ацетиленового углеводорода, поэтому легко вступает в реакции присоединения:

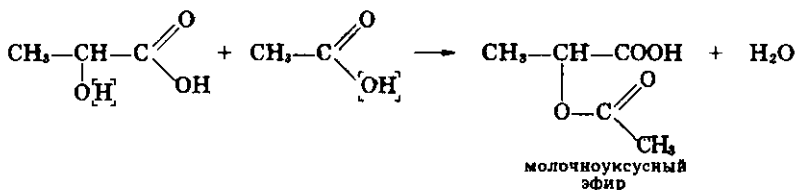


Молочная (α -оксипропионовая) кислота содержит две функциональные группы — карбоксильную и гидроксильную. Она проявляет свойства кислот и спиртов.

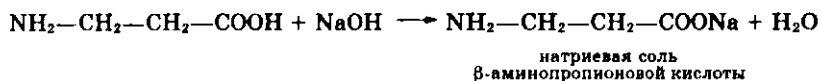
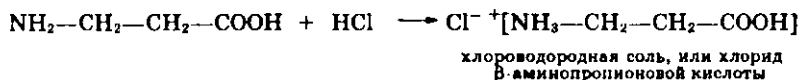
Реакции карбоксильной группы:



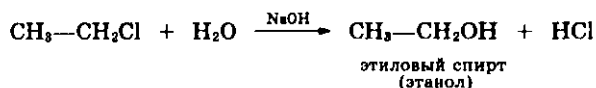
Реакции гидроксила спирта:



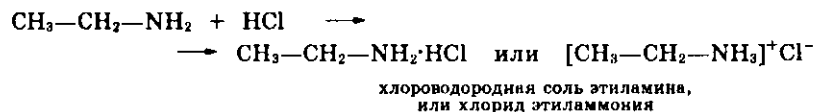
г) $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ β -Аминопропионовая кислота (аланин) имеет в своем составе две противоположные по свойствам функциональные группы — амино- и карбоксильную группу, поэтому она проявляет амфотерные свойства, образуя соли и с кислотами, и со щелочами:

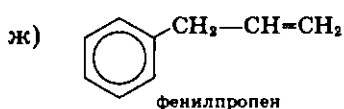


д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ Хлорэтан между атомами углерода имеет σ -связь, и в нем присутствует атом хлора, поэтому он является галогенопроизводным предельного углеводорода. Характерная реакция для него — это обмен галогена (хлора) на гидроксильную группу с образованием спирта:

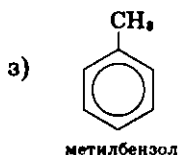
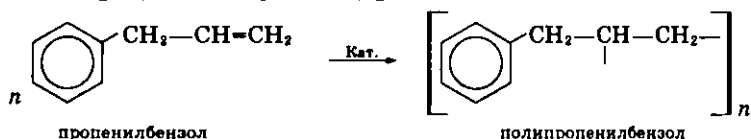


е) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ В молекуле этиламина содержится аминогруппа и предельный углеводородный радикал. Этиламин является представителем предельных аминов и проявляет основные свойства (аминогруппа):

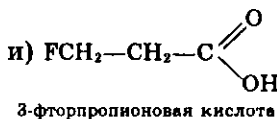
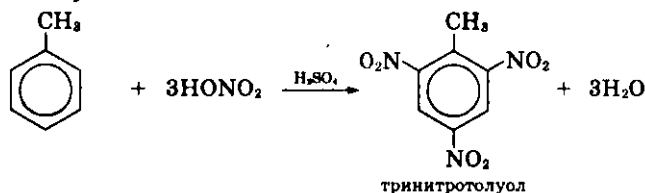




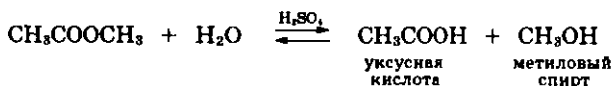
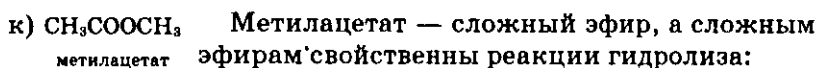
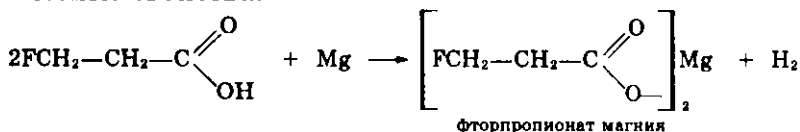
Молекула фенилпропена состоит из бензольного ядра и радикала пропенила. Фенилпропен относится к ароматическим углеводородам с непредельными боковыми цепями, поэтому для него характерна реакция полимеризации (двойная связь) и другие свойства непредельных углеводородов:



В молекуле метилбензола (толуола) имеет-ся бензольное кольцо и метильный радикал, который смещает электронную плотность в сторону бензольного ядра. Он облегчает протекание реакций замещения в бензольном ядре в орто- и пара-положениях:



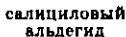
Появление атома фтора в 3-фторпропионовой кислоте приводит к сдвигу электронной плотности в его сторону, поэтому ослабляется связь О—Н и повышается ее степень диссоциации, а следовательно, и ее кислотные свойства:



Пропиленгликоль — многоатомный спирт. Для него характерны реакции взаимодействия с гидроксидами тяжелых металлов:



Салициловый спирт (салигенин) является одновременно и спиртом, и фенолом — фенолоспиртом. Для него характерны реакции окисления по месту атома углерода с гидроксилом спирта до салицилового альдегида:



Салициловый спирт также вступает в реакцию поликонденсации с образованием полимера, имеющего сетчатую (трехмерную) структуру:



九

димер

Димеры, в свою очередь, могут конденсироваться или друг с другом, или с другими молекулами до образования полимера.

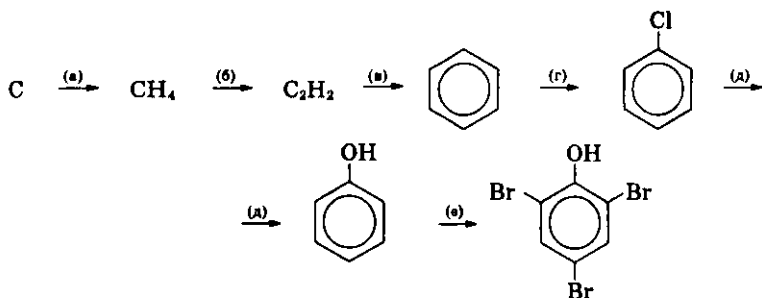
25-909. Генетическая связь между всеми классами органических соединений выражается в последовательности превращений от углеводов до наиболее сложных органических веществ — белков. Органические соединения тесно связаны между собой: из веществ одного класса путем химических реакций можно получать вещества других классов. А так как углеводы могут быть получены из неорганических веществ, то между всеми веществами природы — неорганическими и органическими — существует генетическая связь, единство.

Следовательно, все изученные классы веществ находятся в тесной генетической связи и представляют собой как бы ступени постепенного усложнения органических веществ.

В генетическом ряду молекулы могут содержать одинаковое число атомов углерода, но отличаться химическими связями или функциональными группами, могут иметь разное число атомов углерода, разные связи и функциональные группы. Для осуществления переходов от одной группы или класса к другой группе или классу за основу генетической связи берут реакции замещения, присоединения, разложения, окисления, восстановления и другие. При этом очень важно обращать внимание на изменения, происходящие в химическом и электронном строении веществ. Рассмотрим несколько примеров.

1. Углерод — 2,4,6-трибромфенол.

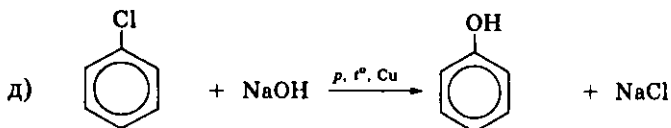
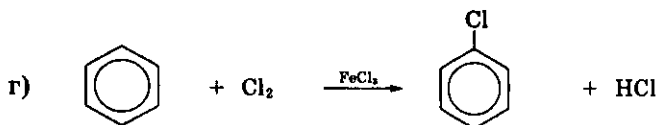
Примерная схема превращений:

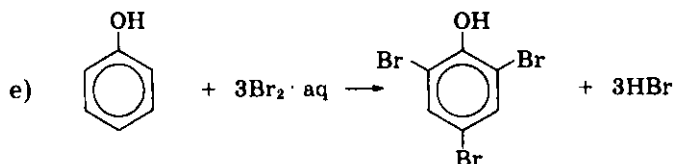


а) $\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CH}_4$ (тетраэдрическое строение)

б) $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ (линейное строение)

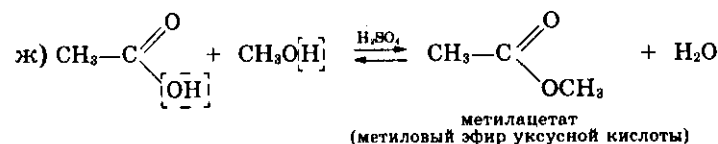
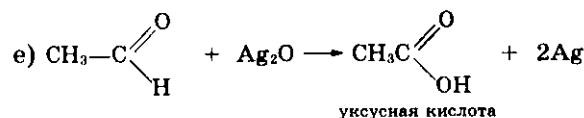
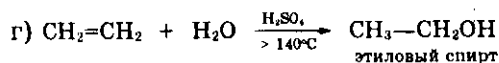
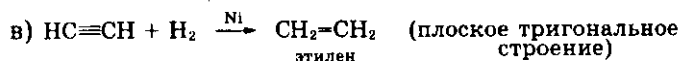
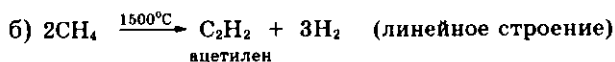
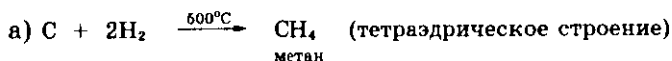
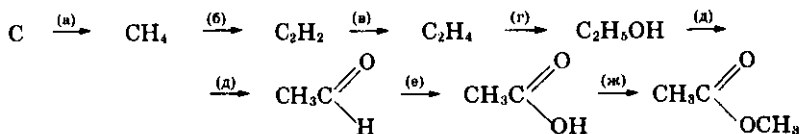
в) $3\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{активированный уголь}]{650^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_6$, или  (плоское циклическое строение)





2. Углерод — метилацетат.

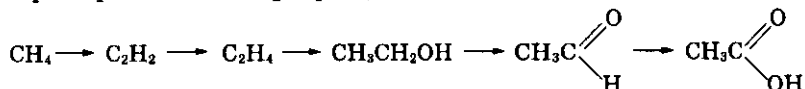
Примерная схема превращений:



25-910.

1. Метан — карбоновая кислота.

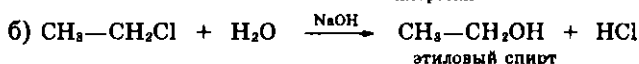
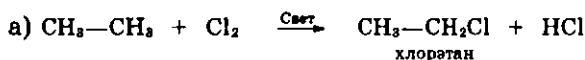
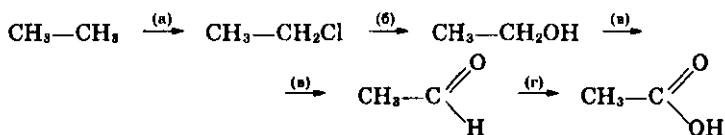
Примерная схема превращений:



Уравнения реакций см. № 25-909, п. 2.

2. Этан — карбоновая кислота.

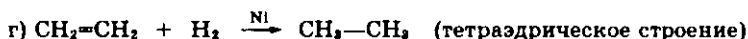
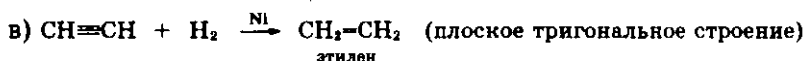
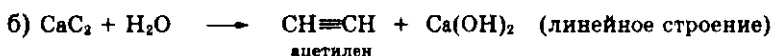
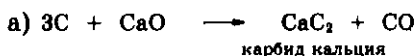
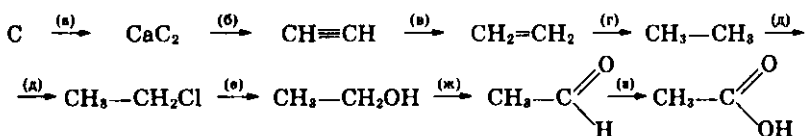
Примерная схема превращений:



Далее см. № 25-909, п. 2.

3. Углерод — карбоновая кислота.

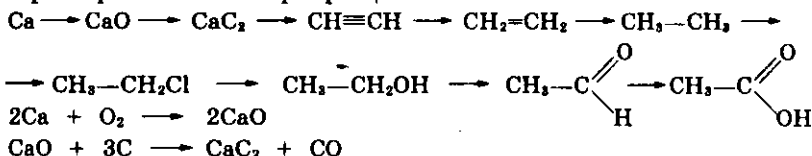
Примерная схема превращений:



Дальше см. выше, п. 2 и № 25-909, п. 2.

4. Неорганическое вещество — карбоновая кислота.

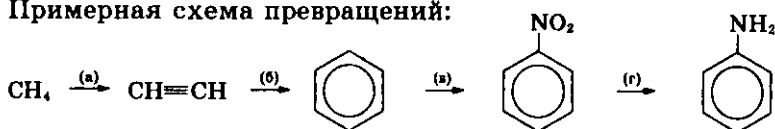
Примерная схема превращений:

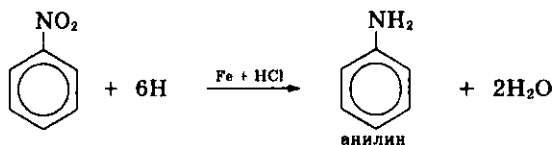
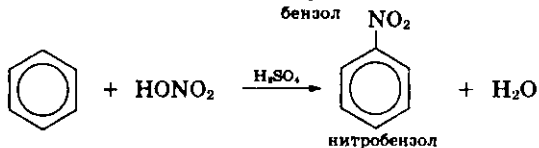
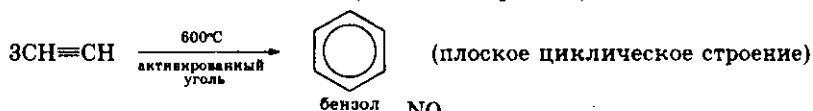


Далее см. выше, пп. 2 и 3, и № 25-909, п. 2.

25-911. 1) Метан — ароматический амин.

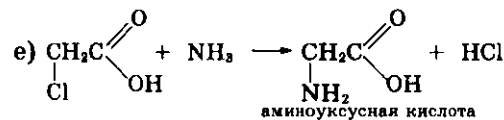
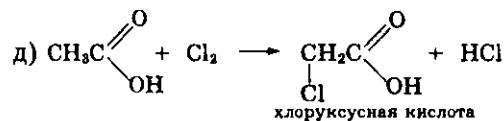
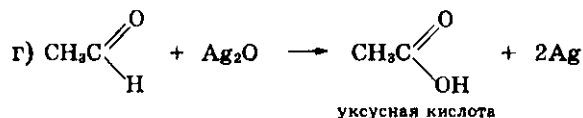
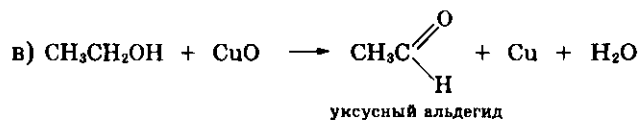
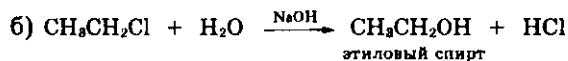
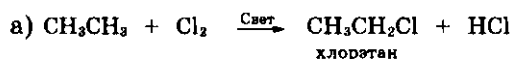
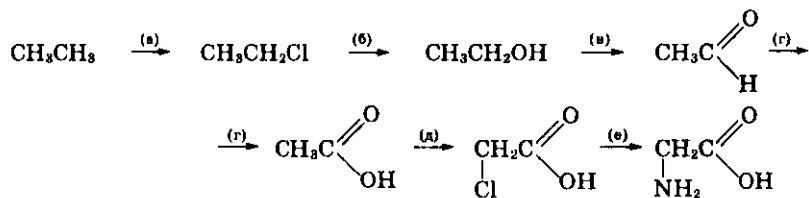
Примерная схема превращений:





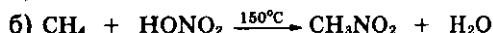
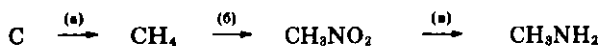
2) Этан — аминокислота.

Примерная схема превращений:

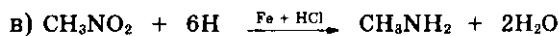


3) Углерод — предельный амин.

Примерная схема превращений:



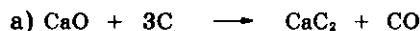
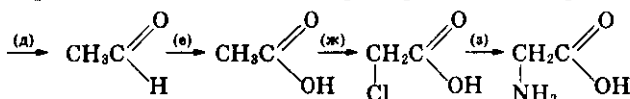
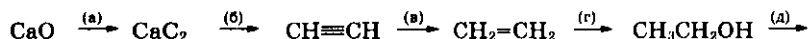
НИТРОМЕТАН



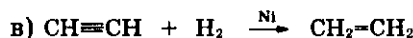
МЕТИЛАМИН

4) Неорганическое вещество — аминокислота.

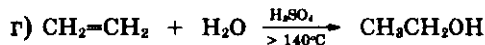
Примерная схема превращений:



ацетилен



STYLISH



ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

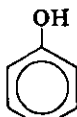
Далее см. выше, п. 2.

25-912.

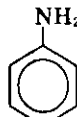
1)



бензол



фенол



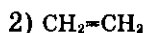
АНИЛИН

В молекулах всех трех соединений содержится бензольное ядро. Но у бензола нет заместителей и он принадлежит к ароматическим углеводородам. Хотя он и является ненасыщенным углеводородом, ему в большей степени свойственны реакции замещения. Влияние ароматической связи отражается на подвижности атомов водорода бензольного ядра, и реакции замещения протекают легче по сравнению с предельными углеводородами.

В феноле один атом водорода в бензольном ядре замещен на гидроксильную группу. Он начальный представитель класса

фенолов. Влияние бензольного ядра сказывается на подвижности атома водорода гидроксильной группы, в результате чего фенол проявляет слабые кислотные свойства. В то же время гидроксильная группа смещает электронную плотность в сторону бензольного ядра в *орто*- и *пара*-положения. Фенол легко вступает в реакции в этих положениях.

В анилине, в отличие от фенола, один атом водорода замещен на аминогруппу. Он относится к ароматическим аминам. Для него характерны основные свойства. Но он проявляет слабые основные свойства из-за влияния бензольного ядра на аминогруппу.



этилен



винилацетилен



дивинил

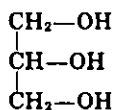
Все три соединения относятся к непредельным углеводородам: в молекуле этилена имеется одна двойная связь, в винилацетилене — одна двойная и одна тройная связь и в дивиниле — две двойные связи. Этилен — представитель этиленовых углеводородов, винилацетилен — производное ацетилена, в молекуле которого один атом водорода замещен радикалом винилом $-\text{CH}=\text{CH}_2$, и дивинил — диеновый углеводород.

Число кратных связей определяет химические свойства этих соединений. Все они легко вступают в реакции присоединения. Для этилена характерны все типичные свойства этиленовых углеводородов. Винилацетилен обладает высокой реакционной способностью, и для него характерны свойства этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Но, например, реакция гидрирования винилацетилена протекает с меньшей скоростью, чем этилена (влияние тройной связи), и в две стадии. Для дивинила характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, однако в них принимает участие не одна, а обе двойные связи. Например, дивинил вступает в реакцию гидрирования за счет π -связей крайних атомов углерода с перемещением двойной связи в середину молекулы (влияние двух двойных связей).

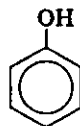
Всем трем соединениям свойственны реакции полимеризации. Этилен и дивинил — мономеры, используемые в производстве синтетических каучуков. Винилацетилен сам легко полимеризуется, но для получения каучука используется его производное — хлоропрен.



пропиловый спирт



глицерин



фенол

Сходство всех трех соединений заключается в наличии в молекулах гидроксильной группы —ОН. В то же время они отличаются числом гидроксильных групп и составом радикалов: пропиловый спирт относится к одноатомным предельным спиртам, глицерин — к многоатомным спиртам, а фенол, в молекуле которого гидроксильная группа непосредственно соединена с бензольным ядром, относится к фенолам.

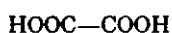
Наличие в молекулах гидроксильных групп определяет их химические свойства. Химические реакции пропилового спир-

та обусловлены наличием полярной связи $\overset{\delta-}{\text{O}} \leftarrow \overset{\delta+}{\text{H}}$, но ни кислотными, ни основными свойствами этот спирт не обладает. Увеличение числа гидроксильных групп в глицерине приводит к взаимному их влиянию, что отражается на подвижности атомов водорода гидроксильных групп. В результате глицерин проявляет слабые кислотные свойства: взаимодействует с гидроксидами тяжелых металлов.

О феноле см. выше, п. 1.



уксусная
кислота



щавелевая
кислота



аминоуксусная
кислота

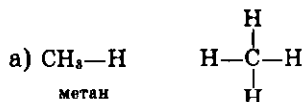
Все три соединения имеют одинаковое число атомов углерода (два) и функциональную карбоксильную группу. Различие между ними в том, что в молекуле уксусной кислоты имеется метильный радикал и одна карбоксильная группа, у щавелевой кислоты — две карбоксильных группы без радикала, а у аминоксусной кислоты с метиленовым радикалом соединены амино- и карбоксильная группы.

Наличие карбоксильных групп определяет химические свойства этих кислот. Уксусная кислота вследствие подвижности атома водорода в гидроксильной группе карбоксила проявляет все свойства неорганических кислот. Двухосновная щавелевая кислота вступает во все реакции, как и уксусная кислота. Особенность ее состоит в том, что в реакцию могут вступать или один или оба гидроксила одновременно. В связи с тем что карбоксильные группы в щавелевой кислоте расположены очень близко, она термически неустойчива: безводная кислота разлагается при нагревании выше температуры плавления (189°C).

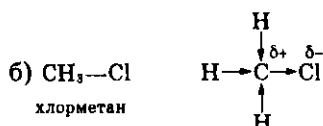
Аминоксусная кислота обладает амфотерными свойствами, так как в ней имеются одновременно карбоксильная группа (кислотные свойства) и аминогруппа (основные свойства). Обе

эти функциональные группы взаимодействуют между собой, в результате молекула аминокислоты становится биполярной, т. е. возможна внутримолекулярная нейтрализация.

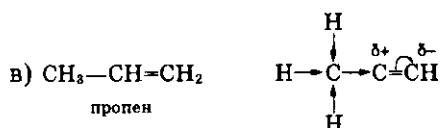
25-913. Для объяснения радикала —CH_3 в молекулах необходимо применять положение теории химического строения о зависимости свойств веществ от их состава, последовательности соединения атомов и их взаимного влияния друг на друга в молекулах.



В молекуле метана все связи C—H равноценны.

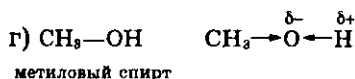


В молекуле хлорметана электронная плотность связи смещена в сторону атома хлора как более электроотрицательного элемента, и на нем появляется частичный отрицательный, а на атоме углерода — частичный положительный заряд. Атом углерода оттягивает электронную плотность от соседних атомов водорода, и связи C—H становятся менее прочными. Поэтому в молекуле хлорметана атомы водорода замещаются значительно легче, чем в молекуле метана.

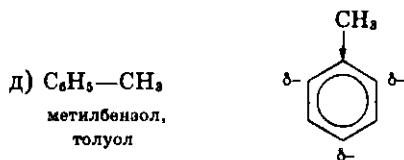


В метильном радикале на атоме углерода имеется частичный отрицательный заряд. Он появляется вследствие того, что атомы углерода и водорода имеют различную электроотрицательность и в результате этого электронная плотность оттянута от атомов водорода к атому углерода. Под его влиянием происходит сдвиг электронной плотности к среднему атому углерода, а это вызывает сильное смещение подвижного электронного облака π -связи к крайнему атому углерода. Такое смещение электронной плотности приводит к появлению на атоме углерода группы $=\text{CH}_2$ частичного отрицательного, а на

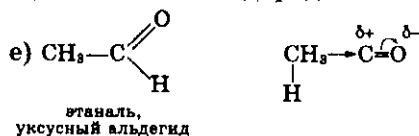
атоме углерода группы —CH= частичного положительного заряда. Следовательно, под влиянием метильного радикала в молекуле пропена наблюдается поляризация двойной связи. Это делает ее химически реакционноспособной, и она легко вступает в реакции присоединения и полимеризации.



В полярной связи O—H атом кислорода как более электроотрицательный элемент притягивает к себе электронную плотность от атома водорода и приобретает частичный отрицательный, а атом водорода — частичный положительный заряд. Вследствие этого атом водорода становится подвижным и легко замещается. Метильный радикал обладает способностью отталкивать от себя электроны и тем самым повышает частичный отрицательный заряд на атоме кислорода.

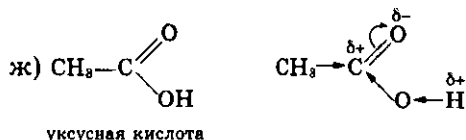


Метильный радикал смещает от себя электроны к бензольному ядру. В связи с этим в нем происходит перераспределение электронной плотности, нарушается единое π -электронное облако, что приводит к накоплению ее в *орто*- и *пара*-положениях (2,4,6-положениях). В этих местах и происходит замещение атомов водорода на атомы или группы атомов.

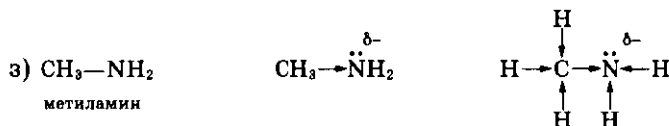


В этанале связь C=O сильно полярна, потому что электронная плотность π -связи смещена от атома углерода к атому кислорода как более электроотрицательному элементу. Поэтому на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный. Метильный радикал смещает электронную плотность к атому углерода и частично гасит положительный заряд на карбонильном атоме углерода, вследствие чего реакции присоеди-

нения несколько затрудняются и скорость их уменьшается.

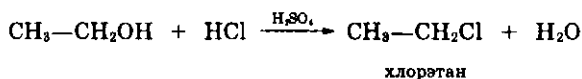
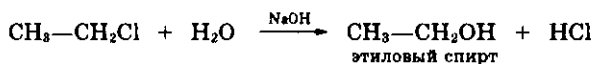


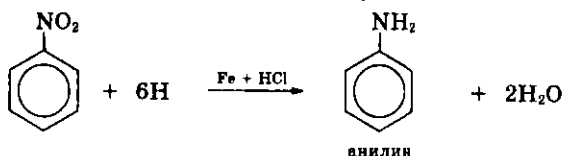
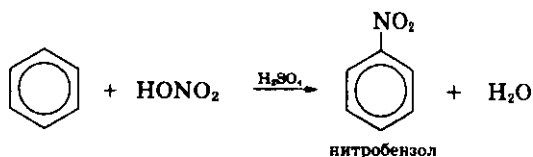
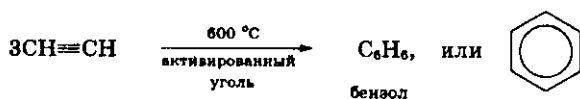
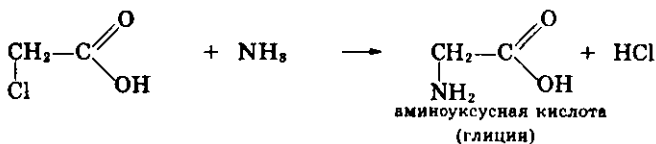
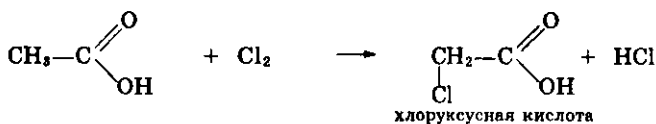
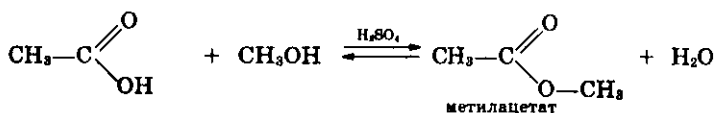
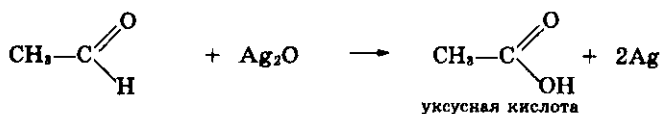
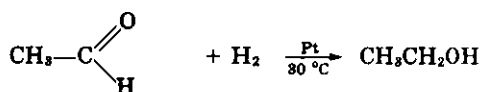
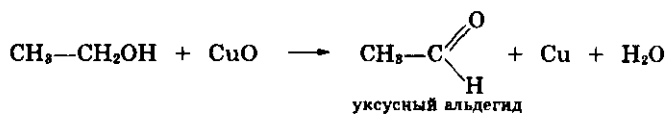
В молекуле уксусной кислоты связь $\text{C}=\text{O}$ полярна и по этой причине происходит перераспределение электронной плотности в карбоксильной группе по цепочке от атома углерода к карбонильному кислороду, от гидроксильного атома кислорода к атому углерода и от атома водорода к гидроксильному атому кислорода. В результате атом водорода становится подвижным и облегчается его отрыв в виде катиона. Этим обусловлены химические свойства уксусной кислоты. Но смещение электронов от атома кислорода гидроксильной группы $-\text{OH}$ частично нейтрализует положительный заряд на атоме углерода, что приводит к затруднению реакций присоединения в карбонильной группе. Метильный радикал, смещая от себя электронную плотность, частично нейтрализует положительный заряд на атоме углерода, что ослабляет силу кислоты.

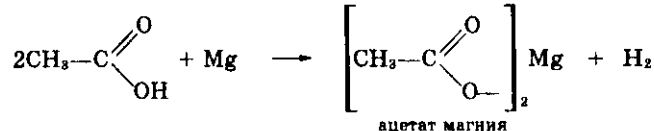
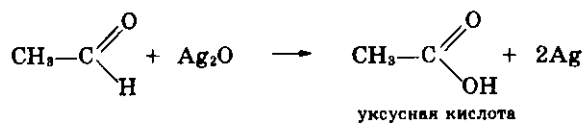
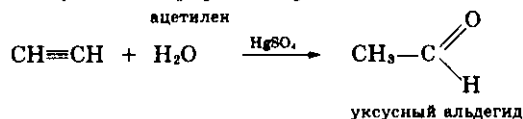
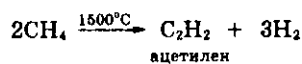
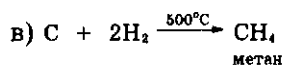
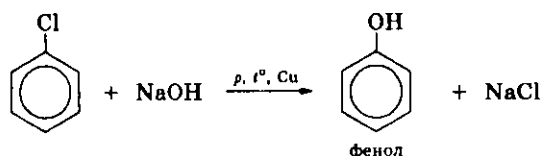
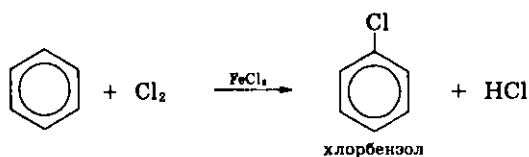


В метиламине под влиянием метильного радикала электронная плотность связи $\text{C}-\text{N}$ смещается немного к атому азота. В результате электронная плотность на азоте возрастает и на нем появляется частичный отрицательный заряд. Атом азота сильнее притягивает и прочнее удерживает ион водорода воды. Гидроксильные группы воды становятся более свободными, их концентрация в растворе увеличивается и щелочные свойства последнего возрастают.

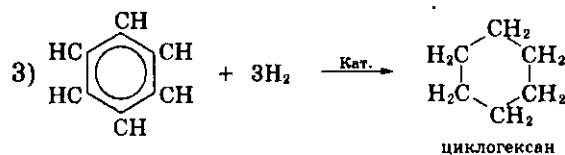
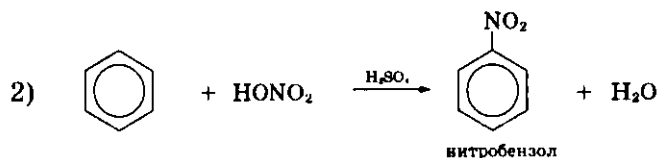
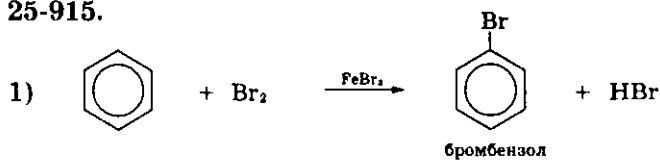
25-914.

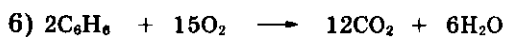
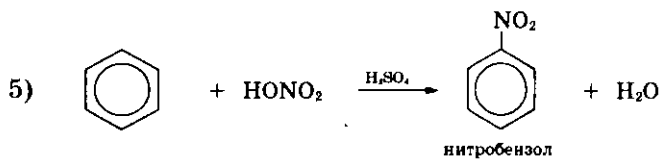
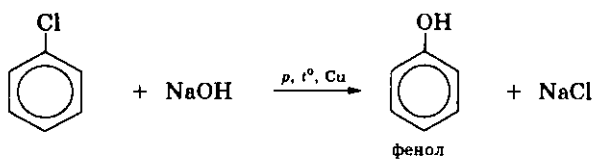
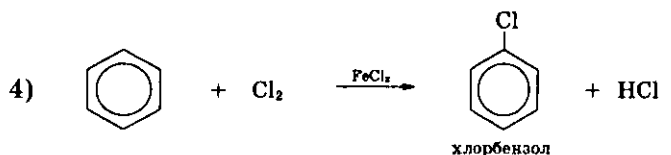




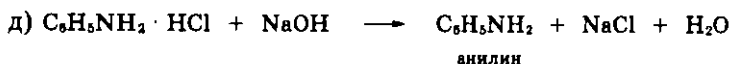
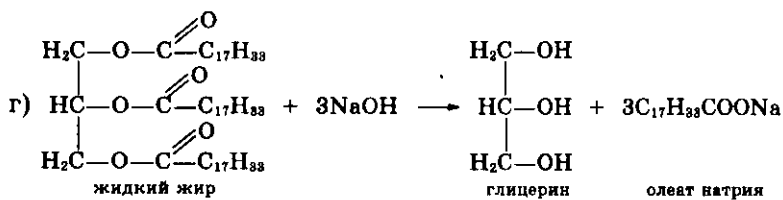
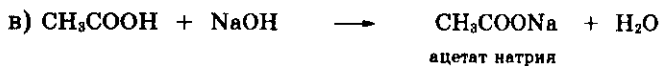
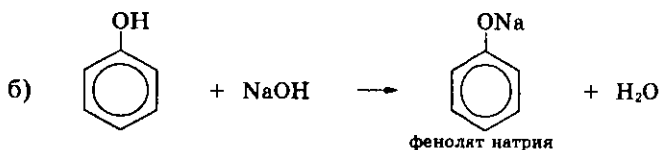
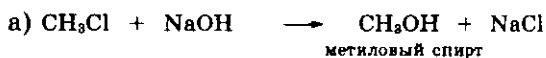


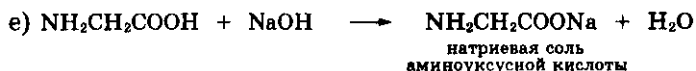
г) Схему и уравнения реакций см. № 25-909, п. 2. 25-915.





25-916.



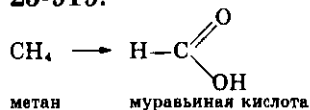


25-917. Механизм взаимного влияния атомов в молекулах:

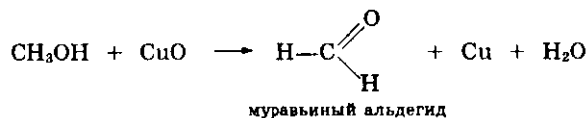
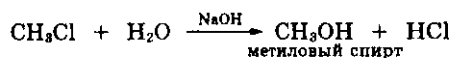
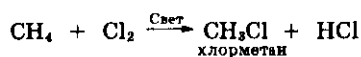
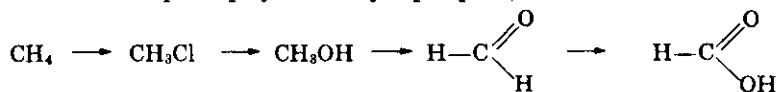
- а) одноатомных спиртов см. № 12-429, 12-436;
 б) многоатомных спиртов см. № 12-468, 12-469;
 в) альдегидов см. № 15-513;
 г) карбоновых кислот см. № 16-548, 16-555, 16-572.

25-918. Ответ см. № 16-575.

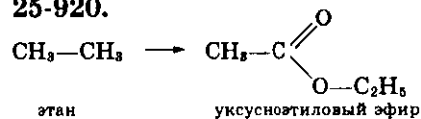
25-919.



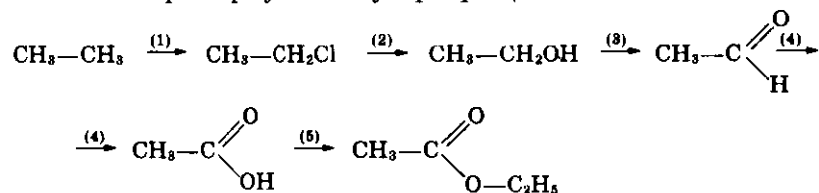
Составим примерную схему превращений:



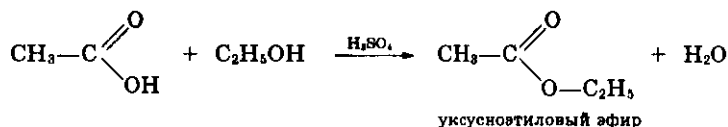
25-920.



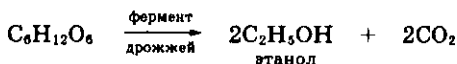
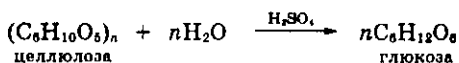
Составим примерную схему превращений:



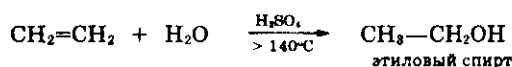
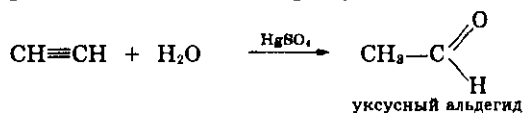
Уравнения реакций 1 — 4 см. № 25-911, 6.



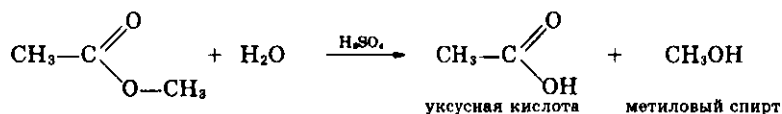
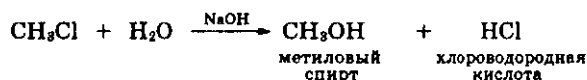
25-921.



25-922. Реакция гидратации — это присоединение воды с образованием одного продукта:

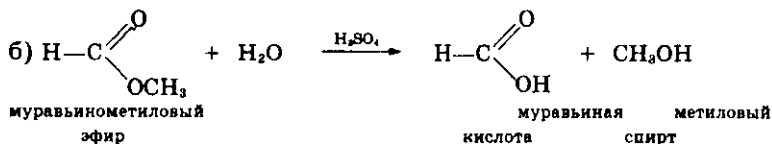
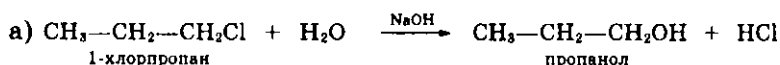


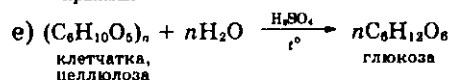
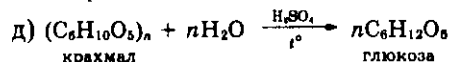
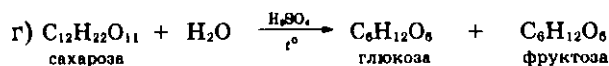
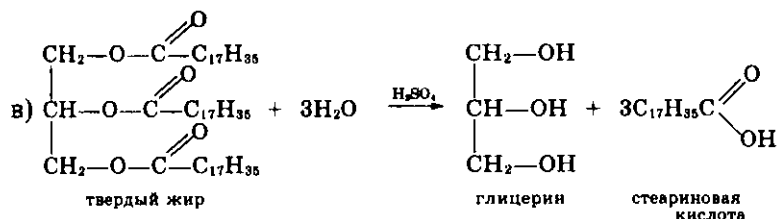
Реакция, при которой под действием воды происходит разложение вещества на два новых, называется гидролизом:



Таким образом, реакция гидратации отличается от реакции гидролиза числом продуктов реакции.

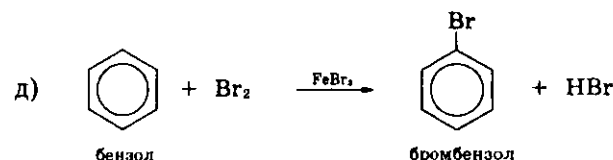
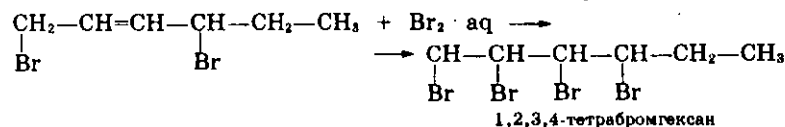
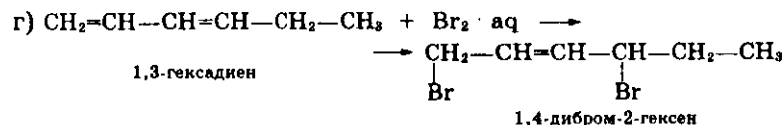
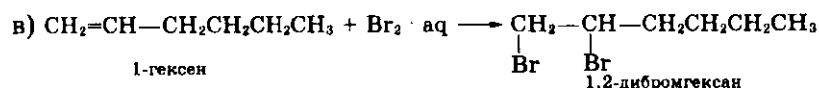
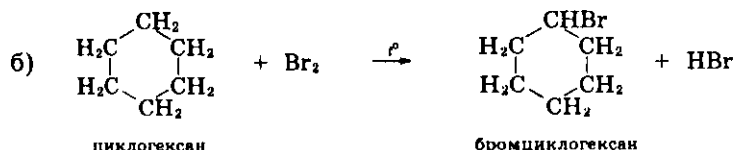
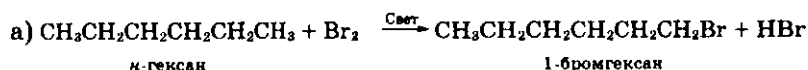
25-923.

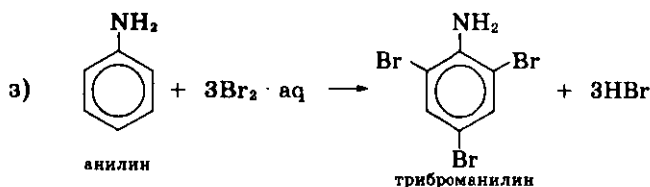
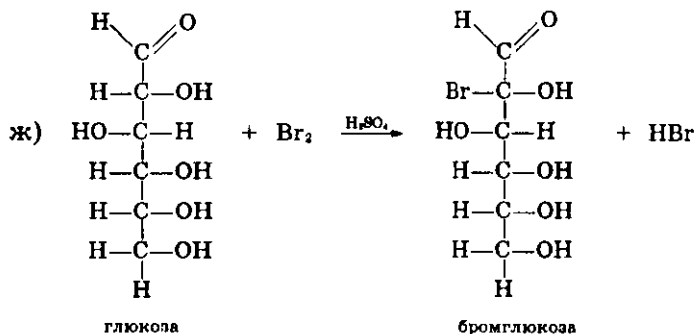
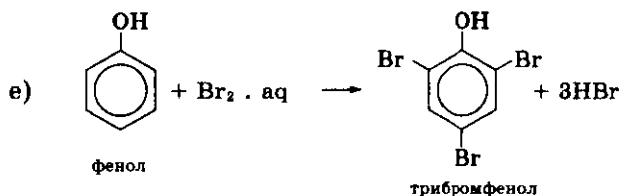




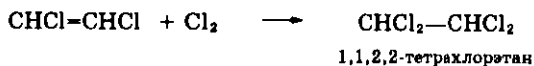
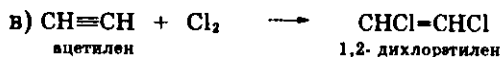
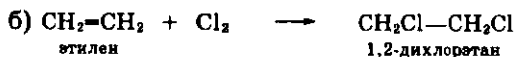
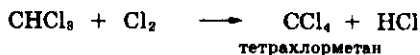
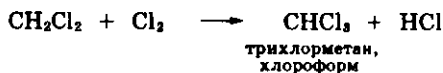
ж) Белок см. № 22-776.

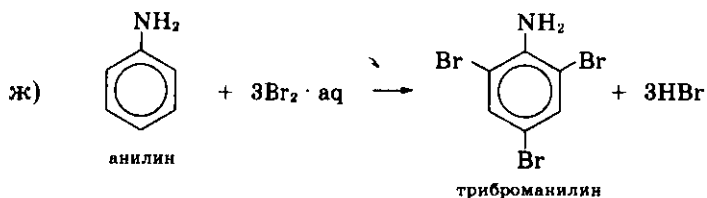
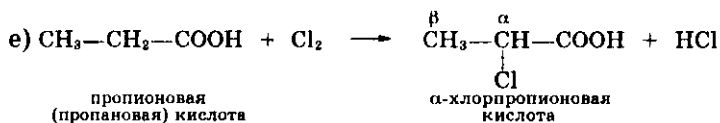
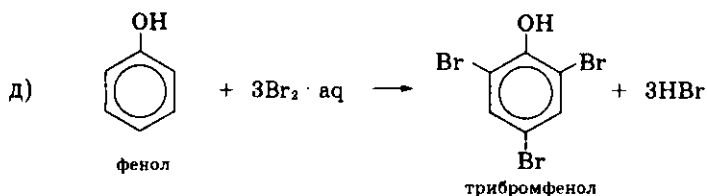
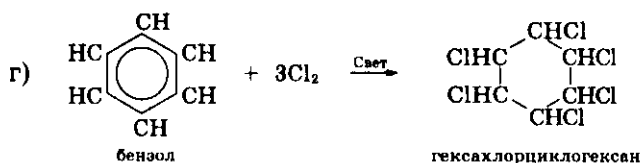
25-924.



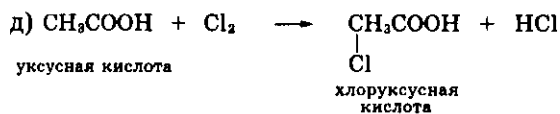
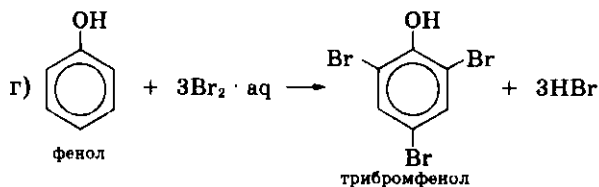
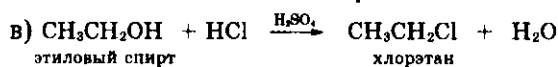
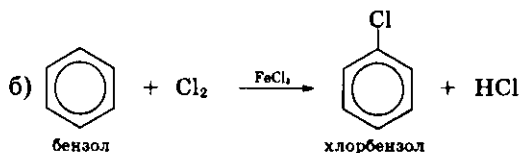


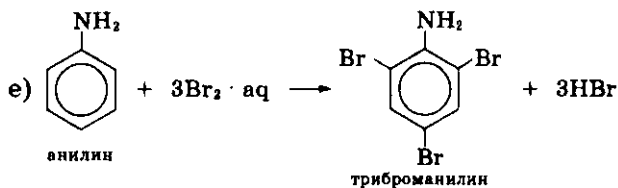
25-925.



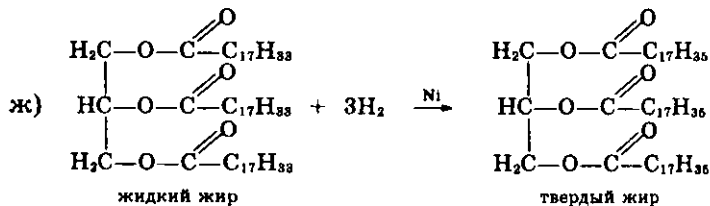
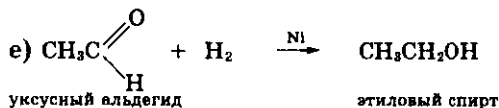
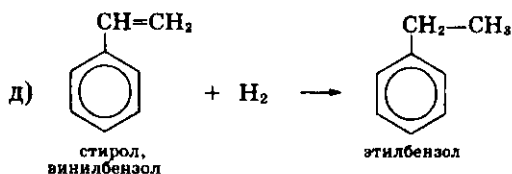
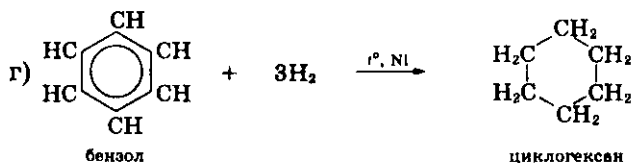
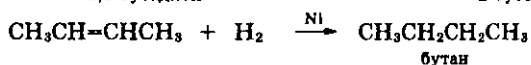
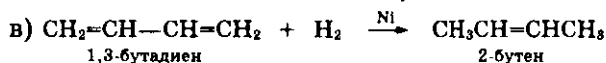
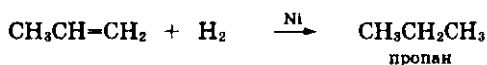
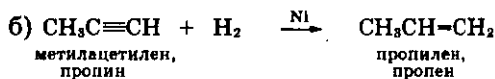
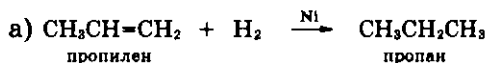


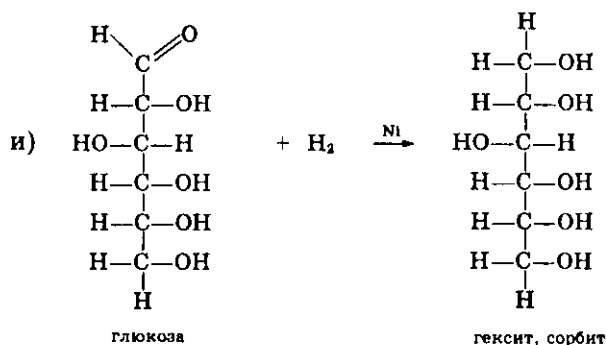
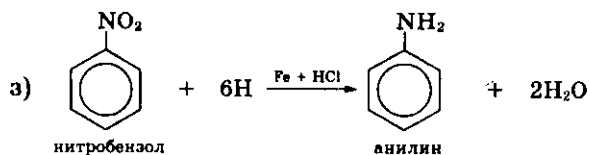
25-926.



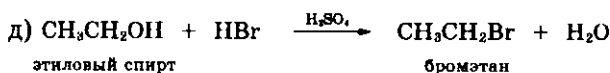
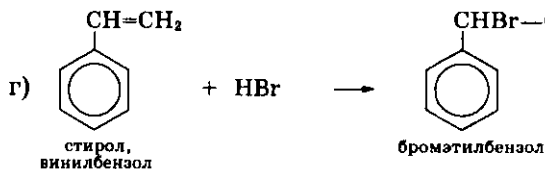
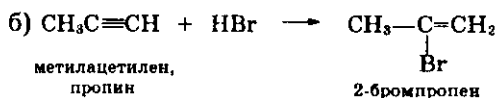
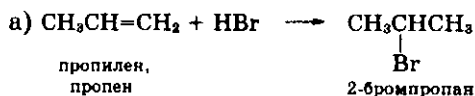


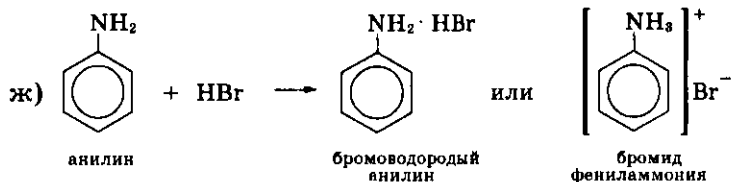
25-927.



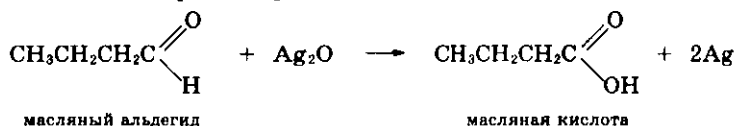
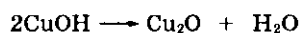
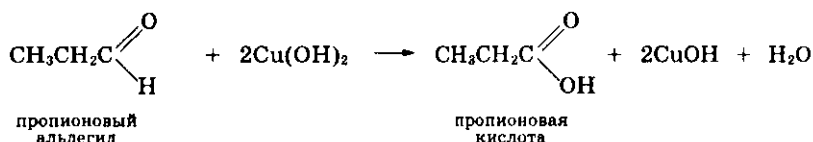
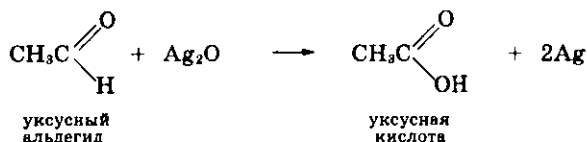


25-928.

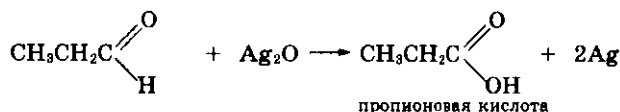
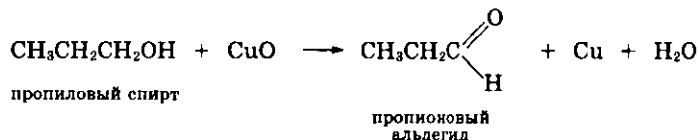
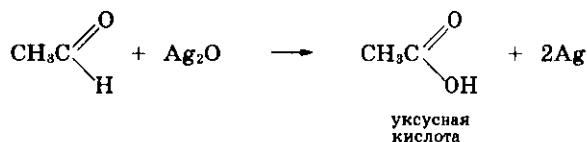
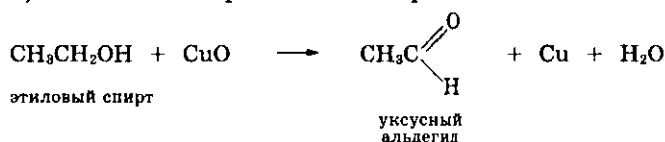


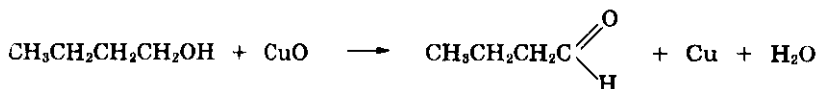


25-929. а) Окисление альдегидов:



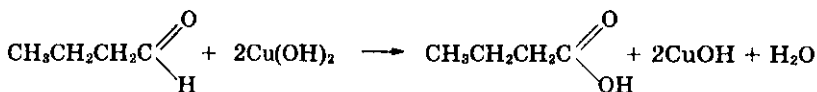
б) окисление первичного спирта:





бутиловый спирт

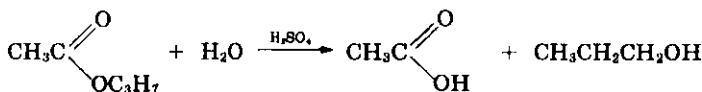
масляный
альдегид



масляная кислота



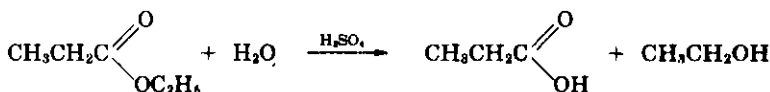
в) гидролиз сложного эфира:



уксуснопропиловый
эфир, пропилацетат

уксусная
кислота

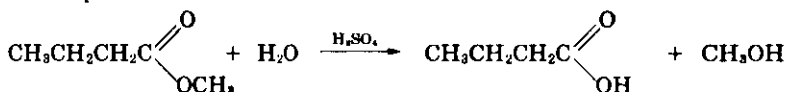
пропиловый
спирт



этиловый эфир
пропионовой кислоты,
этилпропионат

пропионовая
кислота

этиловый
спирт

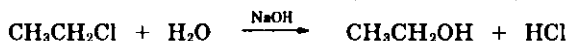


метиловый эфир
масляной кислоты

масляная кислота

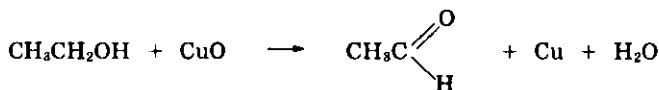
метиловый
спирт

г) галогенопроизводные предельных углеводов:

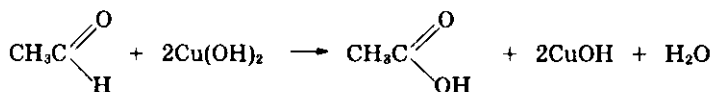


хлорэтан

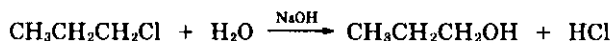
этиловый спирт



уксусный
альдегид

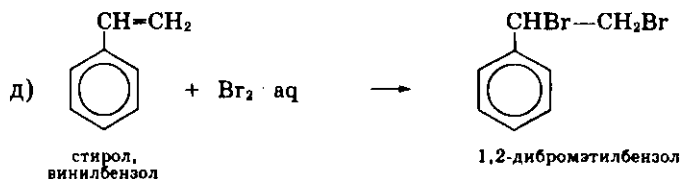
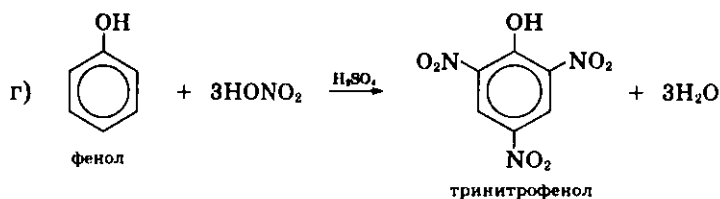


уксусная кислота



хлорпропан

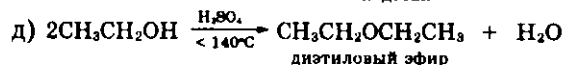
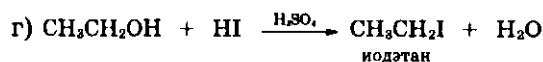
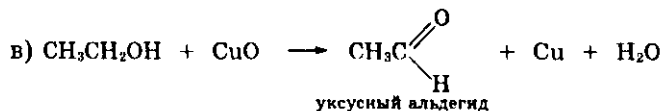
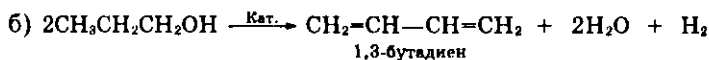
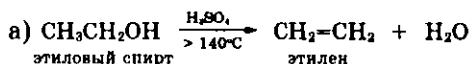
пропиловый спирт

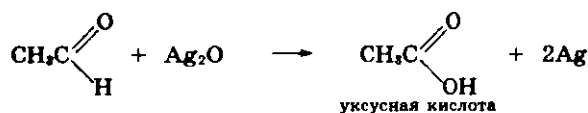
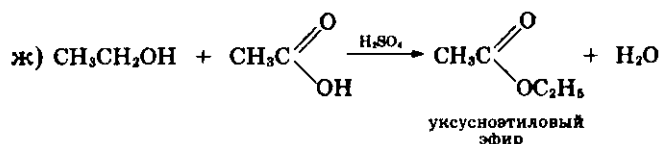
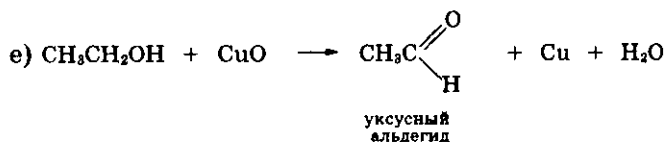


Все приведенные вещества в своем составе имеют бензольное ядро и относятся к ароматическим соединениям. Бензол — первый член гомологического ряда ароматических углеводородов. Стирол также ароматический углеводород с непредельным радикалом винилом в боковой цепи. Фенол — производное бензола, в молекуле которого имеется гидроксильная группа, непосредственно связанная с бензольным ядром; он представляет класс фенолов.

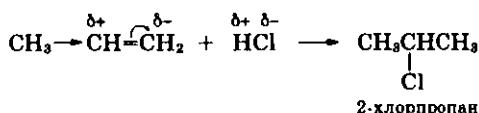
Структура молекул обуславливает их разные химические свойства. Бензол очень трудно вступает в реакции присоединения и легче — в реакции замещения (влияние ароматической связи), стирол очень легко вступает в реакции присоединения (наличие π -связи в радикале виниле), а фенол легко вступает в реакции замещения в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра (влияние гидроксильной группы).

25-931.

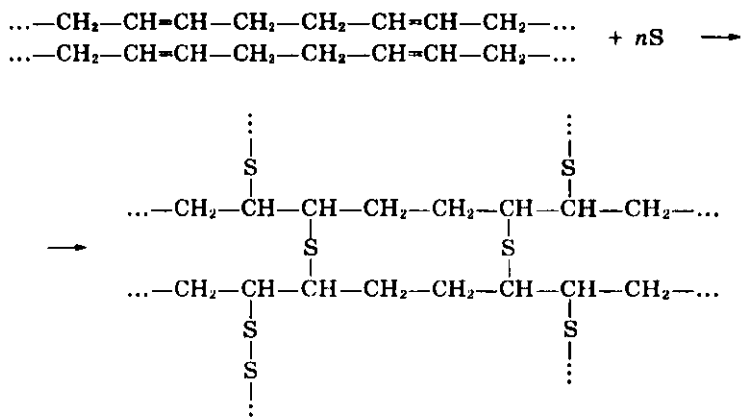




25-932. а) Взаимодействие несимметричного пропена с хлороводородом протекает по правилу Марковникова: водород присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, с которым связано наибольшее число атомов водорода, а атом галогена — к тому атому углерода, где их меньше:



б) Резина — вулканизированный каучук. В процессе вулканизации — нагревания каучука с серой и наполнителем (сажа и др.) — линейные макромолекулы каучука взаимодействуют с серой, которая как бы «сшивает» их друг с другом в крупные трехмерные молекулы, образуя сульфидные мостики:



Этим и объясняется повышенная прочность резины и ее устойчивость к растворителям.

в) В молекуле бензола имеется ароматическая связь. Она обуславливает его химические свойства. Для бензола характерны свойства предельных углеводородов — реакции замещения, которые у бензола протекают легче, и непредельных углеводородов — реакции присоединения, проходящие у бензола труднее по сравнению с непредельными углеводородами.

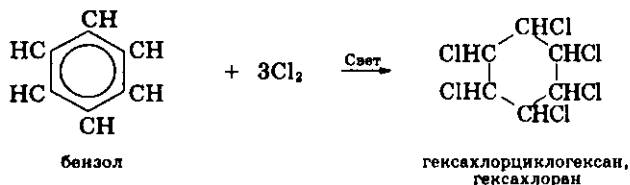
г) С увеличением молекулярной массы спиртов возрастает длина их углеводородного радикала и, соответственно, неполярная часть молекулы. Этим объясняется уменьшение растворимости спиртов в воде с ростом их молекулярной массы.

д) Глюкоза — альдегидоспирт, т. е. в составе ее молекулы имеется альдегидная и пять гидроксильных групп. Они и определяют ее двойственные свойства — она проявляет свойства альдегидов и многоатомных спиртов.

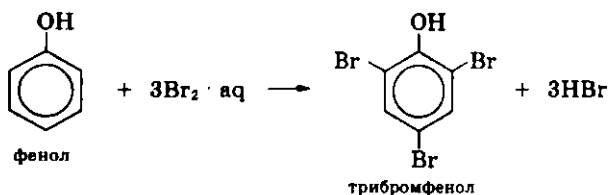
е) Капрон относится к полиамидным полимерам, в линейных молекулах которых многократно повторяются амидные (пептидные) связи. Под действием света, кислот и других факторов эти связи разрываются и изделия из капрона разрушаются.

25-933. В бензоле имеется ароматическая связь, т. е. замкнутая и устойчивая система, которая состоит из шести атомов углерода, связанных между собой σ -связями и единым π -электронным облаком. Такая связь обеспечивает равномерное распределение электронной плотности, что делает все связи между атомами одинаковыми. Бензол вступает в реакции присоединения с большим трудом и при жестких условиях.

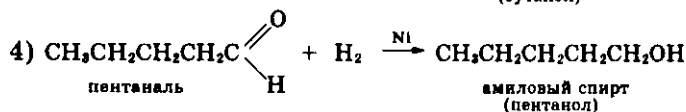
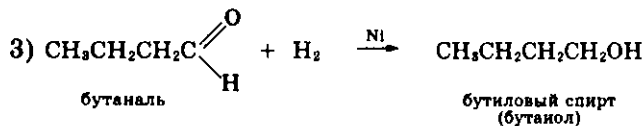
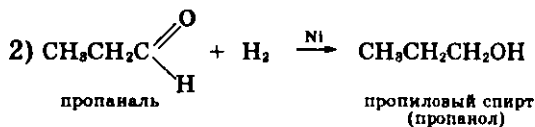
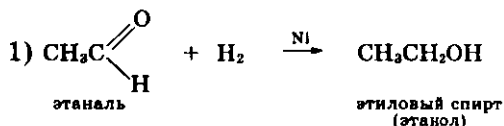
Под действием света происходит активизация всего бензольного ядра, разрывается единое π -электронное облако и атомы хлора присоединяются одновременно по всей молекуле, образуя галогенопроизводное циклогексана. Например:



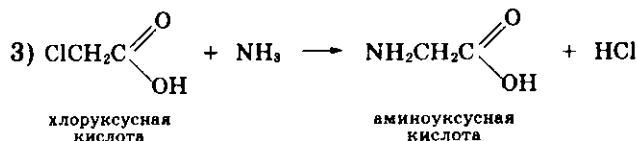
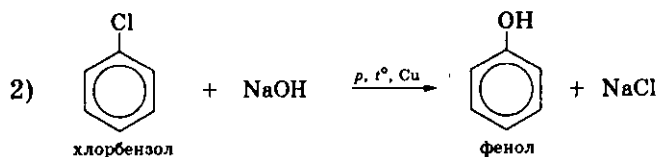
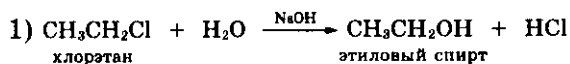
Фенол — производное бензола, его молекула состоит из бензольного ядра и гидроксильной группы. Гидроксильная группа смещает электронную плотность в сторону бензольного ядра. Это вызывает повышение электронной плотности во всем ядре бензола, но больше всего она концентрируется у атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях (2, 4 и 6) по отношению к гидроксильной группе. В этих положениях и происходит особенно легко замещение атомов водорода. Например:



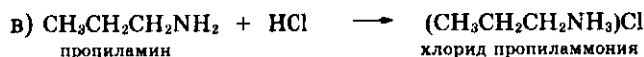
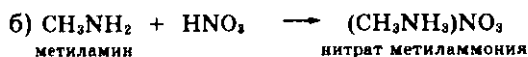
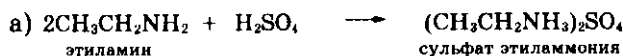
25-934.



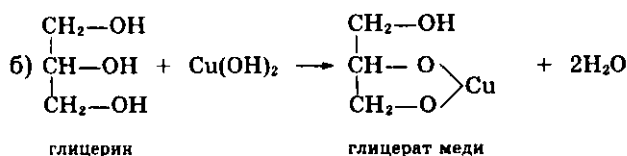
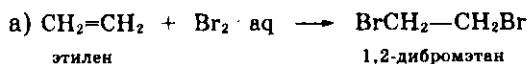
25-935.



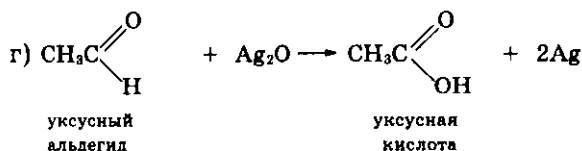
25-936.



25-937.



в) Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ с раствором хлорида железа (III) дает фиолетовое окрашивание.



атоме азота вследствие сдвига от двух радикалов. Появившийся частичный отрицательный заряд больше, чем у метиламина и аммиака, что позволяет более активно присоединять и прочно удерживать ион водорода. Это приводит к усилению щелочных свойств диметиламина, и они выражены у него сильнее по сравнению с метиламином и аммиаком.

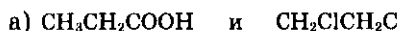
У метиламина имеется один метильный радикал и, естественно, у него основные свойства проявляются слабее, чем у диметиламина, но сильнее, чем у аммиака.

Ароматический амин анилин проявляет более слабые основные свойства по сравнению с предельными аминами и аммиаком. Это связано с влиянием радикала фенила C_6H_5 — на аминогруппу. Под его воздействием электронная плотность на атоме азота аминогруппы уменьшается и протон слабее удерживается, что сказывается на ослаблении его основных свойств.

Таким образом, все заданные вещества можно расположить в ряд по степени увеличения основных свойств:



25-939.



пропионовая
кислота

хлорпропионовая
кислота

Появление атома хлора в хлорпропионовой кислоте приводит к тому, что он, будучи сильно электроотрицательным элементом, притягивает к себе электронную плотность. В результате на карбоксильном углероде возникает частичный положительный заряд. Это вызывает смещение к нему электронов атома кислорода и ослабляет связь $O—H$. Поэтому степень диссоциации хлорпропионовой кислоты выше, чем пропионовой, а соответственно, выше и ее кислотность.

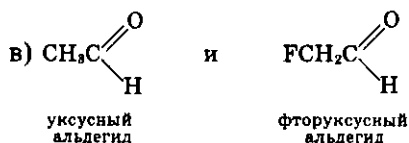


анилин

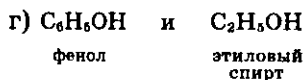
метиламин

В состав молекул входят два радикала C_6H_5 — и CH_3 — разной природы и поэтому оказывающих противоположное действие на основность соединений. Радикал фенил C_6H_5 — ослабляет основные свойства, а метильный радикал CH_3 — усиливает их. Меньшая основность анилина связана с тем, что радикал фенил оттягивает электронную плотность от азота на себя. Вследствие этого на атоме азота она уменьшается, что ослабляет связывание азотом протона, поэтому анилин проявляет более слабые основные свойства, чем метиламин. Ме-

тильный радикал сдвигает электронную плотность к атому азота, и на нем возникает частичный отрицательный заряд, что способствует присоединению к нему протона, поэтому метиламин обладает более сильными основными свойствами по сравнению с анилином.

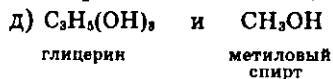


Реакционная способность альдегидов зависит от величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы: чем больше заряд, тем больше активность. Атом фтора и метильный радикал оказывают противоположное действие на величину положительного заряда на карбонильном углероде. В уксусном альдегиде он частично нейтрализован смещением электронов от метильного радикала. Во фторуксусном альдегиде он увеличен за счет смещения электронов в сторону фтора как сильно электроотрицательного элемента. Следовательно, положительный заряд на карбонильном атоме углерода больше у фторуксусного альдегида, поэтому он более реакционноспособен.



У этилового спирта радикал C_2H_5 — почти не вызывает поляризацию связи O—H , т. е. не повышает кислотных свойств гидроксильной группы. В молекуле фенола радикал фенил C_6H_5 — оттягивает к себе электроны от атома кислорода гидроксильной группы. Атом кислорода, в свою очередь,

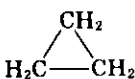
смещает к себе электронную плотность связи $\overset{\delta-}{\text{O}}\text{—}\overset{\delta+}{\text{H}}$. В результате полярность связи повышается, атом водорода становится более подвижным, т. е. кислотные свойства у фенола повышаются. Сравнивая влияние радикалов на поляризацию связи O—H , можно утверждать, что у фенола кислотные свойства выражены сильнее, чем у этилового спирта.



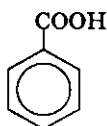
Глицерин и метиловый спирт отличаются между собой радикалами и числом гидроксильных групп. Последнее обстоя-

тельство имеет важное значение для определения их кислотных свойств. Три гидроксильных группы в молекуле глицерина оказывают взаимное влияние друг на друга, что способствует увеличению полярности связей $O-H$. Это приводит к некоторому усилению его кислотных свойств. У метилового спирта имеется одна гидроксильная группа и метильный радикал почти не вызывает поляризации связи $O-H$, т. е. не повышает ее кислотных свойств. Таким образом, глицерин с большим числом гидроксильных групп имеет более выраженные кислотные свойства по сравнению с метиловым спиртом, у которого одна гидроксильная группа.

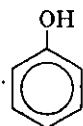
25-940. Для определения гомологических рядов веществ сначала следует составить все возможные структурные формулы, соответствующие молекулярным. Затем назвать ряд и написать общую формулу.

C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$ пропан	Предельные углеводороды	C_nH_{2n+2}
C_3H_6	$CH_3CH=CH_2$ или пропен 	Этиленовые углеводороды и циклопарафины	C_nH_{2n}
C_3H_4	$CH_3C\equiv CH$ или пропин $CH_2=C=CH_2$ аллен	Ацетиленовые или диеновые углеводороды	C_nH_{2n-2}
C_3H_8O	$CH_3CH_2CH_2OH$ пропиловый спирт	Предельные одноатомные спирты	$R-OH$
C_3H_6O	$CH_3CH_2C(=O)H$ пропионовый альдегид	Альдегиды	$R-C(=O)H$
$C_3H_6O_2$	$CH_3CH_2C(=O)OH$ пропионовая кислота	Предельные одноосновные кислоты	$R-C(=O)OH$
C_3H_9N	$CH_3CH_2CH_2NH_2$ пропиламин	Предельные амины	$R-NH_2$

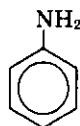
25-941.



бензойная кислота



фенол

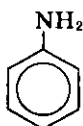


анилин

Все три соединения содержат один и тот же радикал C_6H_5- , но каждое из них имеет функциональную группу, определяющую его химические свойства: аминогруппа $-NH_2$ обуславливает основные свойства, гидроксильная группа $-OH$ —

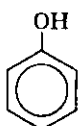
свойства спиртов и карбоксильная группа $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ — кислот-

ные свойства. Исходя из взаимного влияния радикала и функциональных групп можно предположить, что анилин проявляет слабые основные свойства, фенол — слабые кислотные свойства и бензойная кислота — сильные кислотные свойства. Следовательно, все эти соединения по степени увеличения их кислотности можно расположить в ряд:



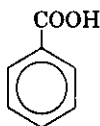
анилин

<



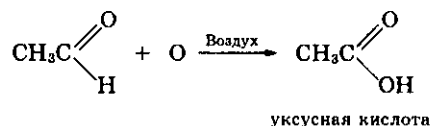
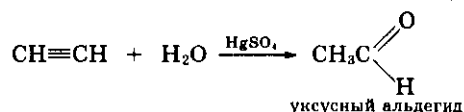
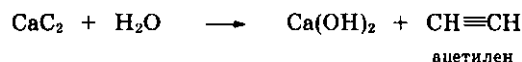
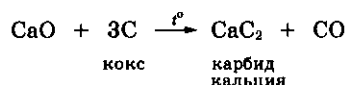
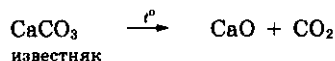
фенол

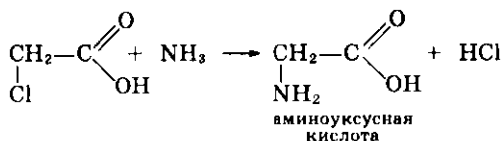
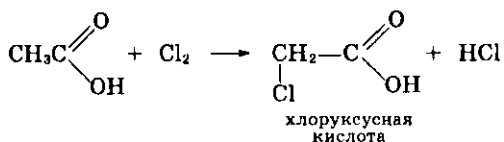
<



бензойная кислота

25-942.



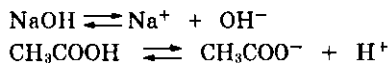


25-943. Полярность связи $\text{O}-\text{H}$ в молекулах зависит от наличия в них радикалов. Зависимость ее от радикалов у одноатомных предельных спиртов и фенола рассмотрены в № 25-939, г. В карбоновых кислотах атом углерода карбоксильной группы, имеющий частичный положительный заряд, притягивает электроны атома кислорода гидроксильной группы. В результате электронная плотность на нем уменьшается и он сильнее притягивает к себе электроны связи $\text{O}-\text{H}$. Это приводит к увели-

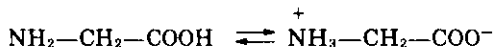
чению полярности связи $\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$, атом водорода становится подвижным и может легко отрываться в виде протона.

Таким образом, причина повышения полярности связи в группе $\text{O}-\text{H}$ в ряду спирты — фенолы — карбоновые кислоты зависит от взаимного влияния радикалов и функциональных групп, а также атомов в функциональных группах. У карбоновых кислот полярность связи $\text{O}-\text{H}$ больше, чем у фенолов, а у фенолов больше, чем у спиртов.

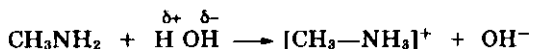
25-944. Из предложенных соединений лишь гидроксид натрия NaOH и уксусная кислота CH_3COOH являются электролитами. Их молекулы в воде диссоциируют на ионы и, растворы проводят электрический ток:



Аминоуксусная кислота представляет собой продукт взаимной нейтрализации амино- и гидроксильной групп, т. е. внутреннюю соль (биполярный ион). Молекула аминокислоты ионизирована, но не может диссоциировать, соответственно, раствор ее неэлектропроводен:



Метиламин при растворении в воде присоединяет катионы водорода, что способствует накоплению в растворе гидроксид-ионов. Водный раствор метиламина имеет щелочную реакцию и проводит электрический ток.



В молекуле уксусного альдегида положительный заряд на атоме углерода связи $\overset{\delta+}{\text{C}}\overset{\delta-}{\text{=O}}$ придает ему большую реакционную способность. Он легко вступает в реакции с соединениями, имеющими отрицательный заряд или свободную электронную пару. Уксусный альдегид не диссоциирует на ионы и не является электролитом.

У этилового спирта под влиянием радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ происходит смещение электронной плотности к атому кислорода, связанному с гидроксильной группой. На нем возрастает отрицательный заряд, и к нему сильнее притягивается атом водорода, поэтому отщепление его в виде катиона затруднено. Этиловый спирт не диссоциирует на ионы и не проводит электрический ток.

Глюкоза как альдегидоспирт не подвергается диссоциации и не является электролитом. В растворе глюкозы имеются молекулы не только с открытой цепью атомов углерода, но и циклические.

В молекуле пропана между атомами углерода и водорода имеются ковалентные неполярные σ -связи, поэтому пропан не диссоциирует на ионы и не проводит электрический ток.

25-945. Наличие водородных связей влияет на растворимость веществ. Этим объясняется растворимость спиртов в воде, в отличие от углеводородов, которые не образуют с водой водородных связей и поэтому не растворяются в ней. Например, первые представители класса спиртов метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях.

Водородная связь влияет на температуру кипения веществ. Например, температура кипения спиртов выше, чем других соединений близкой к ним молекулярной массы:

$\text{CH}_3\text{—CH}_3$ этан	CH_3NH_2 метиламин	CH_3OH метиловый спирт
$M_r = 30$ т. кип. $-88,6^\circ\text{C}$	$M_r = 31$ т. кип. $-6,7^\circ\text{C}$	$M_r = 32$ т. кип. $+65^\circ\text{C}$

25-946. Водородная связь наиболее характерна для спиртов, карбоновых кислот, целлюлозы и белков. Она заметно влияет на физические и химические свойства этих соединений.

Спирты имеют высокую температуру кипения, потому что для разрыва водородной связи между молекулами требуется затратить дополнительную энергию. При растворении спиртов в воде появляется водородная связь между молекулами спирта и воды. С увеличением молекулярной массы спиртов уменьшается их растворимость, потому что увеличивается неполярная часть молекулы.

В карбоновых кислотах водородная связь более прочная по сравнению со спиртами, так как в молекулах кислот более полярная связь $O-H$. Кроме того, жидкие кислоты состоят из удвоенных молекул — димеров. Следовательно, водородная связь в кислотах, как и в спиртах, определяет их высокие температуры кипения и растворимость в воде, которая понижается с увеличением их молекулярной массы.

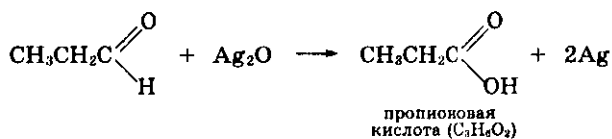
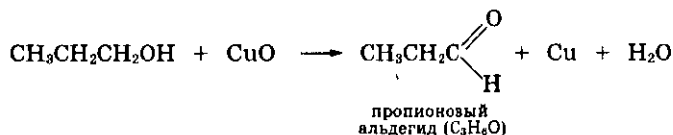
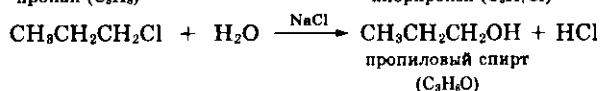
Молекулы целлюлозы имеют только линейную структуру. Но так как в звеньях целлюлозы имеются гидроксильные группы, между длинными линейными макромолекулами возникает водородная связь. Она придает высокую механическую прочность волокнам.

В образовании вторичной структуры белка важную роль играют водородные связи между группами $>C=O$ и $>N-H$,

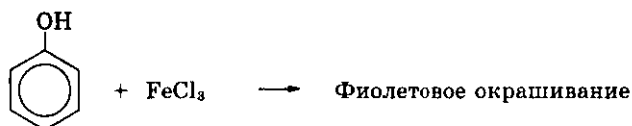
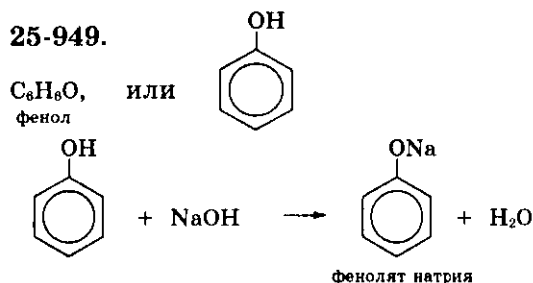
благодаря которым происходит формирование и поддержание плотной спиральной конфигурации полипептидной цепи. В третичной структуре белка также могут возникать водородные связи между отдельными радикалами полипептидных цепей. Они, наряду с другими связями, поддерживают ее структуру.

25-947. Молекула этилового спирта имеет одну гидроксильную группу, этиленгликоля — две гидроксильных группы и глицерина — три гидроксильных группы, которые принимают участие в образовании водородной связи. Для того чтобы перевести эти вещества из жидкого состояния в газообразное, необходимо затратить дополнительную энергию, чтобы разорвать водородную связь между молекулами. Естественно, для разрыва трех водородных связей в молекуле глицерина требуется больше энергии, чем для разрыва двух таких связей в молекуле этиленгликоля, а тем более одной связи в молекуле этилового спирта. По этой причине глицерин имеет самую высокую температуру кипения ($290^{\circ}C$), немного меньше — этиленгликоль ($197,8^{\circ}C$) и самую низкую — этиловый спирт ($73,3^{\circ}C$).

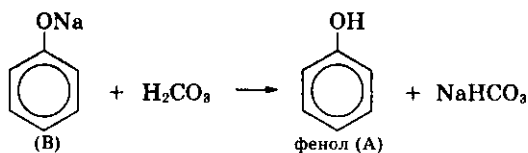
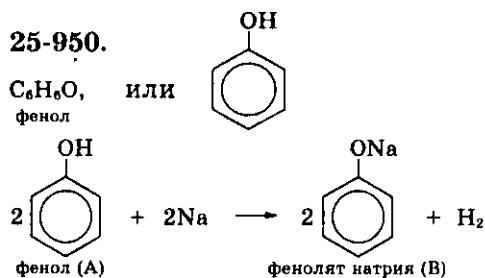
25-948.



25-949.



25-950.



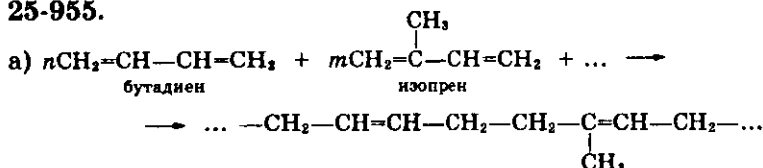
В полимерах разветвленной структуры имеются точки, в которых соединяются более двух отрезков линейной молекулы. Такие разветвления образуются в процессе различных реакций полимеризации и поликонденсации. Наличие разветвлений затрудняет кристаллизацию, поэтому они обладают невысокими физико-механическими свойствами. Такими полимерами являются крахмал, полиэтилен высокого давления и др.

Полимеры трехмерной (сетчатой) структуры при нагревании разлагаются, они не плавятся, совершенно нерастворимы, менее эластичны, чем линейные полимеры, хрупки, отличаются особенно высокой прочностью, которая зависит от числа межмолекулярных связей: чем их больше, тем выше твердость и механическая прочность полимера. Они называются реактопластами. К ним относятся фенолформальдегидные, эпоксидные смолы, резина и др.

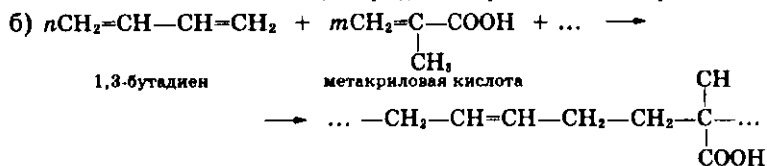
Таким образом, на свойства полимеров оказывает влияние не только химическое строение полимера, но и размеры и форма его макромолекул.

25-954. См. табл. 10 в приложении.

25-955.



цепь бутадиен-изопренового сополимера



цепь бутадиен-метакрилового сополимера

25-956. а) Фенол — твердое бесцветное кристаллическое вещество, на воздухе кристаллы окисляются и краснеют, обладает характерным запахом.

Анилин — бесцветная маслообразная жидкость, легко окисляется, на воздухе буреет.

б) Глицерин — густая сиропобразная жидкость, сладкого вкуса, весьма гигроскопичен.

Этиловый спирт — подвижная прозрачная жидкость с пря-
тым запахом и жгучим вкусом.

в) Бензол — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, при охлаждении замерзает в чешуйчатые кристаллы, плавящиеся при $5,5^{\circ}\text{C}$, плотн. $0,88 \text{ г/см}^3$.

Бензин — бесцветная или слабо желтая жидкость со своеобразным запахом, t зам. = -60°C , плотн. $0,65 \text{ г/см}^3$.

г) Уксусная кислота — бесцветная жидкость с острым своеобразным запахом, резким вкусом, кипит при $+118^{\circ}\text{C}$.

Глюкоза — белый кристаллический порошок, хорошо растворяется в воде, сладкая на вкус.

д) Крахмал — белый порошок, напоминающий пшеничную муку, нерастворим в холодной воде, с иодом дает синее окрашивание, при растирании крахмала между пальцами скрипит.

Пшеничная мука — белый порошок, напоминающий крахмал, растворима в холодной воде, иод не окрашивает, при растирании между пальцами не скрипит.

е) Белок — коллоидный раствор белого цвета, в воде не растворяется, при нагревании свертывается.

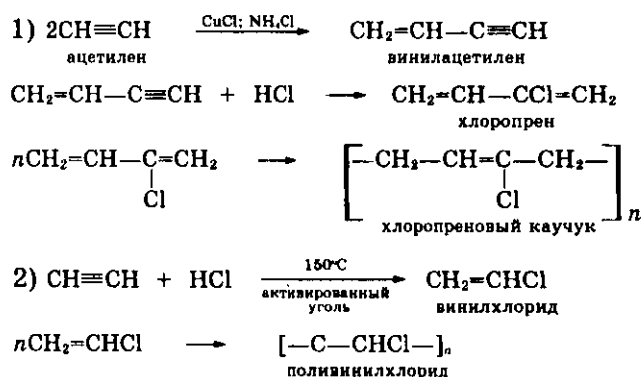
Анилин см. п. а.

ж) Этиловый спирт и уксусная кислота. Ответ см. п. б и г.

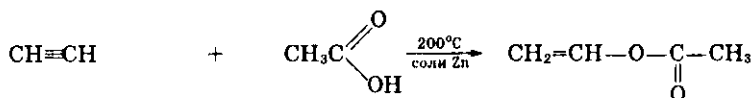
з) Полиэтилен — белое, полупрозрачное, жирное наощупь вещество с плотностью $0,92 - 0,95 \text{ г/см}^3$, t пл. $100 - 110^{\circ}\text{C}$, можно вытянуть нити.

Фенолоформальдегидная смола — вещество коричневого цвета, изделия из нее обладают высокой механической прочностью, при нагревании не размягчаются, термостойки до 200°C .

25-957.



25-958. 1) Составляем уравнение реакции получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты:



$$M_1 = 26 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = 60 \text{ г/моль}$$

$$M_3 = 86 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 26 \text{ г}$$

$$m_2 = 60 \text{ г}$$

$$m_3 = 86 \text{ г}$$

2) Находим массу 120 л винилацетата ($\rho = 0,934 \text{ г/см}^3$):

$$m = 120 \cdot 0,934 = 112,08 \text{ г винилацетата.}$$

3) Определяем массу ацетилена, необходимую для получения 112,08 г винилацетата:

Для получения 86 г винилацетата необходимо 26 г ацетилена

• • 112,08 г • • • x г •

$$x = \frac{112,08 \cdot 26}{86} = 33,88 \text{ г ацетилена.}$$

4) Определяем массу уксусной кислоты, необходимую для получения 112,08 г винилацетата:

86 г винилацетата получают из 60 г уксусной кислоты

112,08 г • • • x г • •

$$x = \frac{112,08 \cdot 60}{86} = 78,2 \text{ г уксусной кислоты.}$$

Ответ. Для получения 120 л винилацетата необходимо 33,88 г ацетилена и 78,2 г уксусной кислоты.

25-959. 1) Находим массу формальдегида в 2 кг раствора формалина:

$$m = 2 \cdot 0,37 = 0,74 \text{ кг формальдегида.}$$

2) Находим массу метилового спирта в 2 кг формалина:

$$m = 2 \cdot 0,08 = 0,16 \text{ кг метилового спирта.}$$

Ответ. В 2 кг формалина содержится 0,74 кг формальдегида и 0,16 кг метилового спирта.

25-960. 1) Составляем уравнение реакции получения винилфторида из ацетилена:



$$M_1 = 26 \text{ г/моль}$$

$$V_{m, 2} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$m_1 = 26 \text{ г}$$

$$V_2 = 22,4 \text{ л}$$

2) Находим объем винилфторида, образовавшегося из 52 г ацетилена:

Из 26 г ацетилену образуется 22,4 л винилфторида

• 52 г • • • х л •

$$x = \frac{52 \cdot 22,4}{26} = 44,8 \text{ л ацетилену.}$$

Ответ. Из 52 г ацетилену можно получить 44,8 л винилфторида.

25-961. 1) Составляем уравнение реакции получения нитроэтана из этана и азотной кислоты:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ л/моль} \quad M_2 = 63 \text{ г/моль} \quad M_3 = 75 \text{ г/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ л} \quad m_2 = 63 \text{ г} \quad m_3 = 75 \text{ г}$$

2) Определяем объем этана, необходимый для получения 91 г нитроэтана:

Для получения 75 г нитроэтана требуется 22,4 л этана

• • 91 г • • • х л •

$$x = \frac{91 \cdot 22,4}{75} = 27,18 \text{ л этана.}$$

3) Находим массу азотной кислоты с массовой долей 100%, необходимую для получения 91 г нитроэтана:

Для получения 75 г нитроэтана необходимо 63 г азотной кислоты

• • 91 г • • • х г •

$$x = \frac{91 \cdot 63}{75} = 76,44 \text{ г азотной кислоты.}$$

4) Определяем массу азотной кислоты с массовой долей 15%, необходимую для получения 91 г нитроэтана:

В 100 г раствора содержится 15 г азотной кислоты

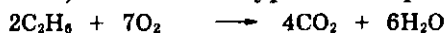
• х г • • 76,44 г • •

$$x = \frac{100 \cdot 76,44}{15} = 509,6 \text{ г азотной кислоты.}$$

Ответ. Для получения 91 г нитроэтана необходимо 27,18 л этана и 509,6 г азотной кислоты с массовой долей 15%.

25-962. По уравнениям реакций, в которых участвуют этан, пропан и бутан, исходя из объемов реагирующих газов (коэффициентов), можно произвести расчет, не прибегая к вычислению относительных молекулярных масс. Для метана необходимо определить количество вещества и объем.

А. 1) Составляем уравнение реакции горения этана:



2 л 7 л

2) Находим объем кислорода, необходимый для сжигания 2 л этана:

Для сжигания 2 л этана необходимо 7 л кислорода

• • 2 л • • x л •

$$x = \frac{2 \cdot 7}{2} = 7 \text{ л кислорода.}$$

3) Находим объем воздуха, необходимый для сжигания 2 л этана:

100 л воздуха содержат 21 л кислорода

x л • • 7 л •

$$x = \frac{100 \cdot 7}{21} = 33,33 \text{ л воздуха.}$$

Б. 1) Составляем уравнение реакции горения пропана:



1 л 5 л

2) Находим объем кислорода, необходимый для сжигания 3 л пропана:

Для сжигания 1 л пропана необходимо 5 л кислорода

• • 3 л • • x л •

$$x = \frac{3 \cdot 5}{1} = 15 \text{ л кислорода.}$$

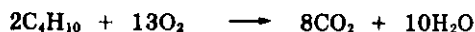
3) Определяем объем воздуха, необходимый для сжигания 3 л пропана:

100 л воздуха содержат 21 л кислорода

x л • • 15 л •

$$x = \frac{100 \cdot 15}{21} = 71,43 \text{ л воздуха.}$$

В. 1) Составляем уравнение реакции горения бутана:



2 л 13 л

2) Вычисляем объем кислорода, необходимый для сжигания 4 л бутана:

Для сжигания 2 л бутана необходимо 13 л кислорода

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & 4 \text{ л} & & & x \text{ л} & \\
 & \cdot & & \cdot & & & \\
 x = \frac{13 \cdot 4}{2} & = & 26 \text{ л кислорода.}
 \end{array}$$

3) Вычисляем объем воздуха, необходимый для сжигания 4 л бутана:

100 л воздуха содержит 21 л кислорода
 $x \text{ л} \quad \cdot \quad \cdot \quad 26 \text{ л} \quad \cdot$

$$x = \frac{100 \cdot 26}{21} = 123,81 \text{ л воздуха.}$$

Г. 1) Составляем уравнение реакции горения метана:



$$\begin{array}{ll}
 \nu = 1 \text{ моль} & \nu = 2 \text{ моль} \\
 & V_m = 22,4 \text{ л/моль} \\
 & V = 22,4 \text{ л} \cdot 2 = 44,8 \text{ л}
 \end{array}$$

2) Находим объем кислорода, необходимый для сжигания метана количеством вещества 2 моль:

Для сжигания 1 моль метана необходимо 44,8 л кислорода
 $\cdot \quad \cdot \quad 2 \text{ моль} \quad \cdot \quad \cdot \quad x \text{ л} \quad \cdot$

$$x = \frac{2 \cdot 44,8}{1} = 89,6 \text{ л кислорода.}$$

3) Определяем объем воздуха, необходимый для сжигания метана количеством вещества 2 моль:

100 л воздуха содержит 21 л кислорода
 $x \text{ л} \quad \cdot \quad \cdot \quad 89,6 \text{ л} \quad \cdot$

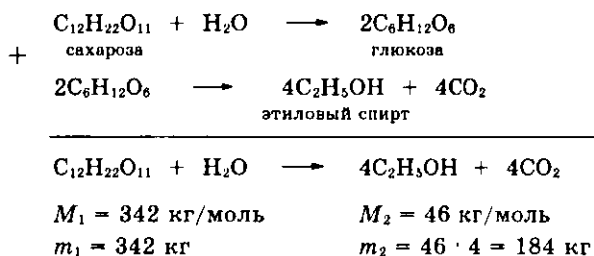
$$x = \frac{89,6 \cdot 100}{21} = 426,67 \text{ л воздуха.}$$

Д. Вычисляем общий объем воздуха, необходимый для сжигания смеси метана, этана, пропана и бутана.

$$426,67 \text{ л} + 33,33 \text{ л} + 71,43 \text{ л} + 123,81 \text{ л} = 655,24 \text{ л.}$$

Ответ. Для сжигания смеси из 2 л этана, 2 моль метана, 3 л пропана и 4 л бутана необходимо 655,24 л воздуха.

25-963. 1) Составляем уравнения реакций получения этилового спирта из сахара (сахарозы):



2) Находим массу сахара (сахарозы), содержащуюся в 1 т мелассы:

$$m = 1000 \text{ кг} \cdot 0,5 = 500 \text{ кг сахара (сахарозы)}.$$

3) Определяем массу спирта, которую можно получить из 500 кг сахара:

Из 342 кг сахара можно получить 184 кг этилового спирта

$$\bullet \quad 500 \text{ кг} \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad x \text{ кг} \quad \bullet \quad \bullet$$

$$x = \frac{500 \cdot 184}{342} = 269 \text{ кг этилового спирта}.$$

4) Находим объем 269 кг этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ кг/м}^3$):

$$m = 269 : 0,8 = 336,25 \text{ м}^3 \text{ этилового спирта}.$$

Ответ. Из 1 т мелассы можно получить 336,25 м³ этилового спирта.

25-964. 1) Вычисляем массу 150 л метанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$):

$$m = 150 \cdot 0,8 = 120 \text{ кг метанола}.$$

2) Определяем объем древесины, необходимый для получения 120 кг метанола:

Из 1 м³ древесины получают 6 кг метанола

$$\bullet \quad x \text{ м}^3 \quad \bullet \quad \bullet \quad 120 \text{ кг} \quad \bullet$$

$$x = \frac{1 \cdot 120}{6} = 20 \text{ м}^3 \text{ древесины}.$$

3) Определяем массу дистиллята, из которой можно получить 120 кг метанола, если выход его из дистиллята составляет 5%:

Из 100 кг дистиллята получается 5 кг метанола

$$\bullet \quad x \text{ кг} \quad \bullet \quad \bullet \quad 120 \text{ кг} \quad \bullet$$

$$x = \frac{120 \cdot 100}{5} = 2400 \text{ кг дистиллята}.$$

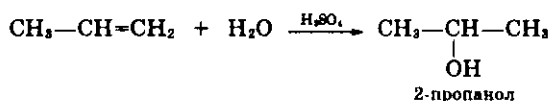
Ответ. Для получения 150 л метанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$) необходимо 20 м³ древесины и 2400 кг дистиллята.

26. ЗАДАНИЯ С ВЫБОРОМ ОТВЕТА¹

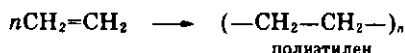
- 26-965. 3. sp^3 -Гибридизация.
26-966. 2. sp^2 -Гибридизации.
26-967. 1. sp -Гибридизации.
26-968. 2. sp^2 -Гибридизации.
26-969. 2. sp^2 -Гибридизация.
26-970. 2. σ -Связи.
26-971. 2. Одна σ -связь и одна π -связь.
26-972. 2. Одна σ -связь и две π -связи.
26-973. 5. Пептидные.
26-974. 2. Водородные.
26-975. 2. Водородным. 5. Ковалентным.
26-976. 3. Пептидной.
26-977. 6. Единое π -электронное облако.
26-978. 2. Двойная.
26-979. 3. Тройная.
26-980. 4. Пептидная.
26-981. 1. 0,154 нм.
26-982. 2. 0,134 нм.
26-983. 3. 0,120 нм.
26-984. 3. 0,140 нм.
26-985. 1. $109^\circ 28'$.
26-986. 3. 120° .
26-987. 2. 180° .
26-988. 3. 120° .
26-989. 1. Тетраэдрическое.
26-990. 2. Плоское тригональное.
26-991. 3. Линейное.
26-992. 1. Тетраэдрическое.
26-993. 1. Тетраэдрическое.
26-994. 2. Плоское тригональное.
26-995. 3. Линейное.
26-996. 1. Метан.
26-997. 2. Этилен.
26-998. 3. Ацетилен.
26-999. 2. Бензол.
26-1000. 1. б) Резина. 2. в) Фенолоформальдегидная смола.
26-1001. 1. б) Полистирол. 2. б) Полиэтилен.

¹В этих заданиях из нескольких ответов следует выбрать один правильный. Учащиеся должны самостоятельно обосновать свой выбор на основе приобретенных знаний.

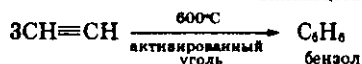
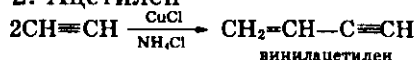
- 26-1002. 1. Предельных.
 26-1003. 2. Этиленовые. 5. Диеновые.
 26-1004. 3. Ацетиленовые.
 26-1005. 3. Ароматические.
 26-1006. 3. Водородная.
 26-1007. 1. Спирты. 3. Альдегиды. 5. Карбоновые кислоты.
 6. Амины.
 26-1008. 3. Гидроксильная.
 26-1009. 3. Альдегидная.
 26-1010. 2. Карбоксильная.
 26-1011. 1. α -Глюкозы.
 26-1012. 3. β -Глюкозы.
 26-1013. 3. Сахарозы.
 26-1014. 2. Двадцать.
 26-1015. 3. Первичная.
 26-1016. 3. Этиленовым.
 26-1017. 1. б) Этиленовые углеводороды и циклопарафины.
 2. б) Ацетиленовые и диеновые углеводороды.
 3. а) Одноатомные предельные спирты и простые эфиры.
 4. б) Одноосновные предельные карбоновые кислоты и сложные эфиры.
 26-1018. 1. Предельных.
 26-1019. 3. Присоединения.
 26-1020. 1. Замещения. 3. Присоединения.
 26-1021. 3. Замещения и присоединения.
 26-1022. 3. Тетраэдрическая.
 26-1023. 3. Сначала плоская тригональная, а затем тетраэдрическая.
 26-1024. 2. 2-Пропанол.



- 26-1025. 1. Этилен

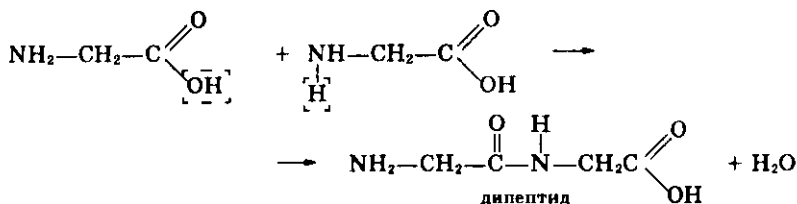


2. Ацетилен

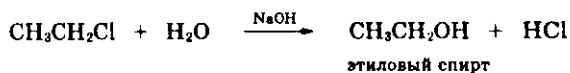


26-1026. 1. Формальдегид и фенол. Ответ см. № 24-817.

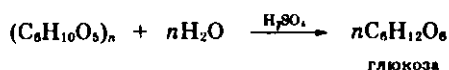
2. Аминокислоты



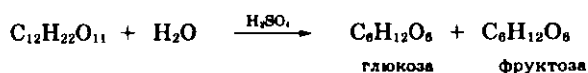
26-1027. 1. Хлорэтан



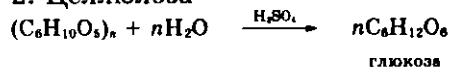
2. Крахмал



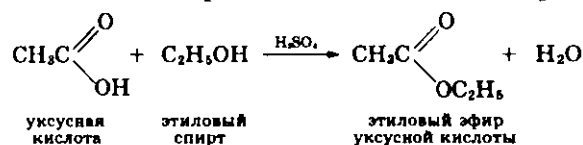
26-1028. 1. Сахароза



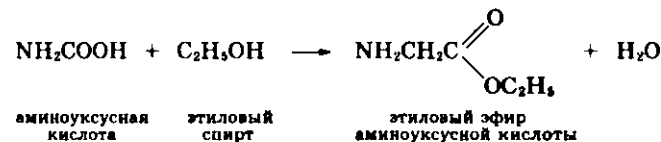
2. Целлюлоза



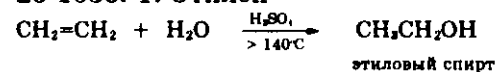
26-1029. 1. Карбоновые кислоты и спирты



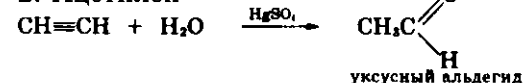
2. Аминокислоты и спирты



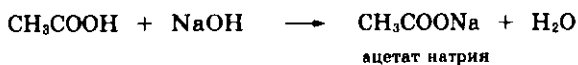
26-1030. 1. Этилен



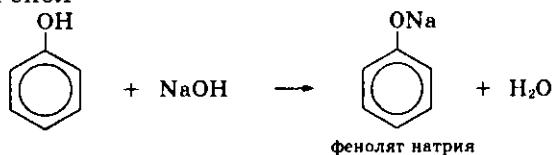
2. Ацетилен



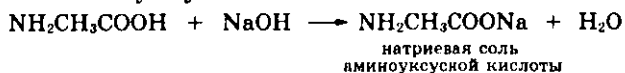
26-1031. 1. Уксусная кислота



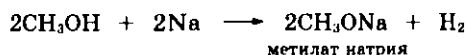
2. Фенол



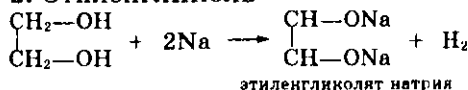
3. Аминоуксусная кислота



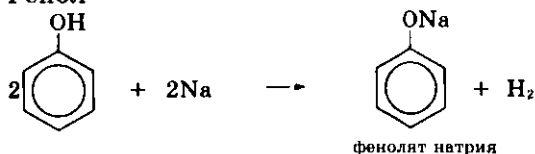
26-1032. 1. Метиловый спирт



2. Этиленгликоль



3. Фенол



26-1033. 1. Первичная.

26-1034. 2. Вторичная.

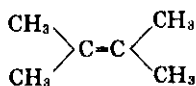
27. ЗАДАНИЯ, ИМЕЮЩИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
НАПРАВЛЕННОСТЬ

27-1035. По отношению к нагреванию полимеры и получаемые на их основе пластмассы делят на термопластичные и термореактивные. Структура термопластичного полимера и пластмассы на его основе совпадает, поэтому различные изделия из таких пластмасс при необходимости можно подвергать повторной переработке. Например, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.

Структура термореактивных полимеров и пластмасс на их основе не совпадает. Полимер при нагревании утрачивает пла-

стичность, становится неплавким и нерастворимым, так как в нем происходит химическое взаимодействие между линейными макромолекулами и образуется пространственная структура. Повторно переработать такой материал уже невозможно, так как утеряно свойство пластичности. Примером могут служить фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, полиуретаны.

27-1036. Полимеры, или высокомолекулярные соединения, — продукты полимеризации мономеров, например этиленовых углеводородов и их производных. Выбор мономера зависит от наличия в молекулах двойной связи. Однако это важное, но не единственное условие. Нужно, чтобы мономер имел определенное строение. В его молекуле возле атомов углерода двойной связи не должно быть много радикалов, которые как бы «заслоняют» двойную связь, тем самым вызывая пространственные затруднения для вступления в реакцию полимеризации, например:



2,3-диметил-2-бутен

Мономерами при поликонденсации могут быть любые соединения, содержащие в молекулах две или несколько функциональных групп. При поликонденсации бифункциональных соединений обычно образуются линейные полимеры, а соединений, содержащих более двух функциональных групп, — полимеры с разветвленной и пространственной структурой.

27-1037. Для активизации мономера при цепной полимеризации применяются инициаторы и катализаторы. Инициаторы ускоряют процесс полимеризации: иницирует реакцию специально вводимое вещество, способное дать свободные радикалы ($\text{R} \cdot$), которые соединяются с молекулой мономера и входят в состав образующейся макромолекулы. К ним относятся перекись бензоила и диэтила, азосоединения и др.

Катализаторы ускоряют полимеризацию и также вступают во взаимодействие с исходным веществом, но остаются без изменений после реакции, т. е. не расходуются в процессе реакции. К ним относятся хлорид алюминия, натрий и др. С помощью специальных катализаторов получают полимеры с особым упорядоченным стереорегулярным строением, например полипропилен и полистирол стереорегулярного строения и др.

Ингибиторы замедляют или вовсе прекращают течение реакции полимеризации. Они быстрее, чем молекула мономера, реагируют со свободными радикалами или макромолекулами, в результате чего рост цепи прекращается. Ингибиторами пользуются при хранении мономеров. К ним относятся многоатомные фенолы, ароматические амины и др.

27-1038. Ответ см. № 24-826.

27-1039. Многие виды пластмасс по многим свойствам не только не уступают металлам, но и превосходят их. Они обладают важными свойствами: высокая механическая прочность, малая плотность, химическая устойчивость к агрессивным средам, электроизоляционные свойства, тепло- и холодостойкость, низкая теплопроводность, хорошие адгезионные свойства, прозрачность, нетоксичность, биостойкость и др. Так, пластмасса, армированная стекловолокном, обладает почти в два раза большей прочностью по сравнению с мягкой сталью; плотность полиэтилена почти в три раза меньше плотности алюминия. Себестоимость изделий из пластмасс значительно ниже, чем изделий из цветных металлов и сплавов. Например, себестоимость деталей, изготовленных из древеснослоистых пластиков, в 5 — 10 раз ниже себестоимости деталей из бронзы. В ряде отраслей промышленности, в том числе в химическом машиностроении, пластмассы используются как конструкционные материалы. Так, полипропилен употребляется для изготовления трубопроводов, вентилях, насосов, фильтров и т. д.

Широкое применение пластмассы нашли в машиностроении, авиа-, автомобиле- и тракторостроении, в ракетостроении, радиопромышленности, электротехнике, кабельной промышленности и др. Этому способствовали такие пластмассы, как полистирол — один из наиболее распространенных легких материалов, поливинилхлорид — наиболее дешевый материал, полиуретан, обеспечивающий высокую прочность и износостойкость изделий, феноло-формальдегидные смолы, обладающие высокой термостойкостью, и др.

В отличие от металлов, пластмассы не проводят электрический ток, они горючи, менее термостойки.

27-1040. Основными способами переработки пластмасс являются: прессование, литье под давлением, экструзия (шприцевание), формование из листов, намотка, напыление, сварка и механическая обработка. Выбор способа переработки зависит от принадлежности пластмасс к термопластичной или тер-

морерактивной группе. Например, прессование — самый распространенный способ переработки терморерактивных пластмасс, а методом литья под давлением и экструзии перерабатывают в основном термопластичные материалы. Общими способами для переработки металлов и пластмасс являются прессование, литье под давлением, формование из листов, сварка и механическая обработка.

27-1041. а) Основой классификации полимеров на термопластичные и терморерактивные является изменение их свойств при нагревании. Свойства термопластичных материалов при изменении температуры изменяются обратимо. Полимер может менять свою форму при нагревании и затем сохранять ее при охлаждении. Его можно повторно переработать в изделиях. К термопластам относят полиэтилен, полистирол и др. Свойства терморерактивных полимеров при нагревании изменяются необратимо, потому что линейные макромолекулы взаимодействуют между собой, образуя пространственную структуру. При этом утрачивается пластичность, и перерабатывать повторно эти полимеры уже невозможно. К терморерактивным относятся фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны и др.

б) Классификация полимеров на полимеризационные и поликонденсационные основана на характере химических превращений, в результате которых получают полимер того или иного типа. Путем полимеризации получают полимеры линейной структуры, иногда разветвленной. Они имеют тот же элементарный состав, что и мономеры. К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид и др.

В процессе поликонденсации получают полимеры линейной или пространственной структуры.

Мономеры, используемые в реакциях поликонденсации, содержат две или более функциональных групп атомов, в ходе реакции образуются побочные низкомолекулярные продукты: вода, галогеноводород и др. К конденсационным полимерам относятся фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, полиамиды и др.

27-1042. И фаолит, и текстолит — пластмассы на основе фенолоформальдегидных смол. В качестве наполнителя для фаолита используется асбест, а иногда графит и тальк, для текстолита — тканые и нетканые материалы. Фаолит — хороший антикоррозионный и футеровочный материал. Из него из-

готовляют корпуса адсорберов, колонн, холодильников и т. д., а также большие трубы, краны, вентили, фитинги. На основе фаолита в сочетании с хлопчатобумажной тканью или стеклотканью изготовляют многослойный материал текстолит, который перерабатывают в листы, трубы и фасонные изделия, отличающиеся высокой прочностью.

Текстолит имеет невысокую плотность, хорошо поддается всем видам механической обработки и склеиванию, теплостойкость 125 — 140°C, отличается высокой прочностью, химической стойкостью, хороший диэлектрик. Из него изготовляют электро- и радиотехнические детали, крупные конструкционные детали — шкивы, зубчатые колеса, вкладыши подшипников прокатных станов и др., а также детали узлов трения.

27-1043. Поливинилхлорид (ПВХ) — полимер преимущественно линейного строения, продукт белого цвета, имеет высокую прочность и теплостойкость, трудно растворяется, жесткий, твердый пластик, негорюч, нестоек к действию света. Непластифицированный поливинилхлорид применяется для изготовления трубопроводов, вентилей, насосов, фильтров и т. д.

Винипласт — поливинилхлорид, подвергнутый термической обработке при 160 — 170°C с добавлением стабилизаторов; твердая масса, которая хорошо склеивается и подвергается механической обработке. Отличается большой химической стойкостью, высокими диэлектрическими показателями и механической прочностью, негорюч. Применяется для получения труб, предназначенных для химически агрессивных сред, изготовления и футеровки электролизных и травильных ванн, резервуаров для кислот и щелочей, деталей аккумуляторов, отделочных материалов, упаковочного материала для бытовых товаров и др.

Недостатками материалов на основе поливинилхлорида являются потеря эластичности при низких и высоких температурах, способность набухать во многих растворителях.

27-1044. а) Фенопласты — пластмассы на основе термореактивных фенолоформальдегидных смол. Изделия и покрытия из них обладают хорошей прочностью, тепло- и морозостойкостью, высокой атмосферостойкостью в любых климатических условиях, термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами, стойкостью к воде, органическим растворителям, растворам кислот и солей. В зависимости от

наполнителей их применяют для изготовления антифрикционных деталей и деталей электротехнического назначения, тормозных устройств (тормозных колодок, колец).

б) Полиэтилентерефталат (лавсан) — прозрачный, термостойкий, высокопрочный термопластичный полимер. Отличается химической стойкостью и биологической инертностью. Применяется для изготовления основы магнитных лент, упаковочных пленок и коробок, бутылок для напитков. Широко используется для производства волокна. В настоящее время разработана технология переработки утилизированных бутылок в волокна, что уменьшает загрязнение окружающей среды.

в) Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас) — аморфный линейный полимер, обладает высокой светопрозрачностью, прочностью, хороший диэлектрик, отличается масло-, бензо- и водостойкостью. Он легко поддается механической обработке, распиливается и сверлится, его можно склеивать и сваривать. Полиметилметакрилат используется как органическое стекло. Его применяют в машино- и приборостроении, при изготовлении посуды, украшений, часовых стекол, различных бытовых и санитарных предметов, из него делают зубные протезы, искусственные глаза и др.

г) Полистирол — твердая полупрозрачная масса, обладает очень высоким электрическим сопротивлением, исключительно влагостоек, устойчив к щелочам, галогеноводородам, имеет низкую теплостойкость, хрупок. Применяется как заменитель стекла, в качестве электроизоляционного материала в радиотехнике и телевидении, для изготовления осветительной аппаратуры, посуды, пуговиц, гребней и т. д.

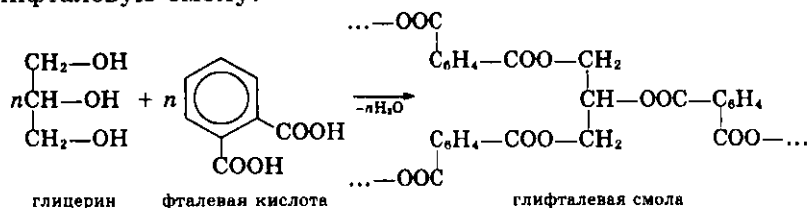
д) Фторопласт-4 — твердый белого цвета продукт, самая тяжелая пластмасса ($\rho = 2,1 \dots 2,3 \text{ г/см}^3$), его химическая стойкость выше, чем у других полимеров, термопластичен, обладает высокими диэлектрическими свойствами, он ни в чем не растворим, негорюч. Его применяют для изготовления электро- и радиотехнических изделий, химически стойких труб, насосов, волокон, антифрикционных материалов, уплотнительных деталей и т. д. Пленки из него используются для антикоррозионных покрытий алюминиевых, оцинкованных и стальных листов. Существенным недостатком фторопласта-4 является низкая износоустойчивость и хладотекучесть.

е) Стеклопластики — материалы, полученные на основе различных полимерных связующих, стекловолоконистых наполнителей (ткани, ленты, волокна, нити и т. д.) и других

добавок. Они обладают высокой прочностью при низкой плотности, хорошими электроизоляционными свойствами, влагостойкостью, теплостойкостью, радиопрозрачностью, устойчивостью ко многим агрессивным средам, низкой теплопроводностью. Стеклопластики применяются в судостроении (корпуса судов), транспортном машиностроении (кузова автомобилей, цистерны и др.), в авиации и ракетной технике (радиопрозрачные обтекатели, лопасти вертолетов и др.), в химической промышленности (коррозионностойкое оборудование и трубопроводы), в строительстве (несущие и облицовочные элементы), в электро- и радиотехнике (изоляторы, фольгированные диэлектрики и др.).

27-1045. Глицерин — важнейший представитель многоатомных спиртов. Он представляет собой бесцветную, вязкую, гигроскопическую, сладкую на вкус жидкость, с водой смешивается во всех отношениях.

Одно из важнейших свойств глицерина — способность к образованию сложных эфиров. Путем полиэтерификации (поликонденсации) глицерина с дикарбоновой фталевой кислотой получают высокомолекулярную смолу полиэфирного типа — глифталевую смолу:



В связи с тем что в молекуле глицерина имеется три гидроксильных группы, возникает возможность образования трехмерного полимера.

Глифталевая смола представляет собой высоковязкий липкий продукт. Ее растворяют в различных органических растворителях, добавляют красители и получают эмали и краски, которые применяют для окраски автомобилей, вагонов, станков, сельскохозяйственных машин, лыж, швейных машин и т. д.

27-1046. Фенол, или карболовая кислота, — начальный представитель класса одноатомных фенолов. Фенол — кристаллическое вещество с характерным запахом, на воздухе вследствие окисления розовеет. Он плохо растворим в воде, но при температуре около 70°C смешивается с водой в любых

соотношениях. Ядовит. При попадании на кожу вызывает ожоги. Растворы фенола с хлоридом железа (III) дают фиолетовое окрашивание — качественная реакция для распознавания фенолов.

Химические свойства фенола определяет взаимное влияние бензольного ядра и гидроксильной группы. Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу приводит к тому, что фенол проявляет слабые кислотные свойства. В отличие от спиртов, он взаимодействует не только с металлическим натрием, но и со щелочью. Гидроксильная группа увеличивает подвижность атомов водорода в бензольном ядре, поэтому фенол легко вступает в реакции замещения с бромной водой, азотной кислотой и др. Замещение атомов водорода происходит в *орто*- и *пара*-положениях (2, 4, 6-положениях).

Фенол в качестве исходного вещества используется для получения красителей, лекарственных веществ, гербицидов и т. д., но главным образом для производства синтетических смол, циклогексанола и на его основе волокон капрона и нейлона.

Фенол вступает в реакцию поликонденсации с альдегидом с образованием высокомолекулярных соединений — фенолоформальдегидных смол. Они обладают высокой атмосферо- и термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами, растворяются в растворах едких щелочей и многих органических растворителях.

На основе фенолоформальдегидных смол с наполнителями, пластификаторами, смазывающим веществом (олеаты, стеараты) и другими ингредиентами получают фенопласты разных видов и назначений, удовлетворяющих требования промышленности. В зависимости от характера наполнителя получают текстолит (пропитанная фенолоформальдегидной смолой хлопчатобумажная ткань), стеклотекстолит (пропитанные смолой стекловолокно или стеклоткань), гетинакс (пропитанная смолой бумага), древеснослоистые пластики или дельта-древесину (пропитанные слои древесного шпона). Фенопласты не горючи, термостойки до 200°C, атмосфероустойчивы и обладают высокими механическими свойствами, особенно с наполнителями. Они находят широкое применение в различных областях техники и промышленности. Из волокнитов, для которых наполнителями служат волокна различного происхождения, делают маховики, штурвалы, детали корпусов и др. Текстолит и древеснослоистые пластики используют в производстве мебели, деталей узлов трения, а также крупных

конструкционных деталей. Стеклотекстолит применяется в машиностроении, самолето- и судостроении, электро- и радиотехнике.

Исходный продукт для капрона — капролактамы получают из фенола. Волокно капрон по внешнему виду похоже на натуральный шелк. Оно по прочности значительно превосходит его, но уступает по гигроскопичности, капрон также недостаточно термостоек, но механически прочен, устойчив к истиранию, но не устойчив к действию кислот. Волокно капрон применяется для изготовления высокопрочного корда, канатов, сетей, тканей и трикотажных изделий.

27-1047. Формальдегид (муравьиный альдегид) — начальный представитель класса альдегидов. Это газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде и спиртах. Водный раствор, содержащий около 40% альдегида, называется *формалином*. При хранении или при упаривании он превращается в твердый полимер — параформальдегид.

В формальдегиде отсутствует радикал, поэтому он обладает очень высокой реакционной способностью. В нем карбониль-

ная группа >C=O сильно поляризована и на атоме углерода имеется значительный положительный заряд. Соседний атом водорода мало влияет на заряд атома углерода, поэтому некоторые химические свойства формальдегида резко отличаются от свойств других гомологов, он сильный восстановитель.

Наличие в формальдегиде карбонильной группы >C=O определяет его способность к многочисленным реакциям окисления, присоединения, замещения, и они проходят энергичнее по сравнению с его гомологами. Для него характерны реакции поликонденсации и полимеризации. Так, он вступает в реакции поликонденсации с фенолом с образованием фенолоформальдегидных смол (см. № 24-817 и 27-1046), с мочевиной с образованием карбамидных смол и т. д., на основе которых получают соответствующие пластмассы.

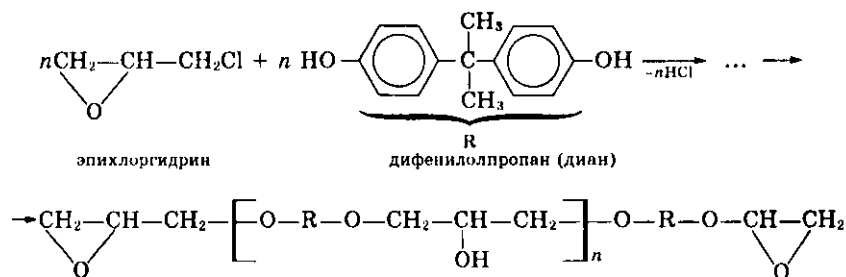
Мочевиноформальдегидные смолы применяют в качестве связующих для получения аминопластов, слоистых пластиков и клеев. Водоземulsionные смолы с глицерином снижают хрупкость полимера, и используются они для получения тепло- и звукоизоляционного пенопласта — мипоры, широко используемого в строительстве.

Формальдегид склонен к реакции полимеризации, в процессе которой получают высокомолекулярный полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Это линейный полимер, представляющий собой кристаллическое вещество белого цвета, термопластичен, хороший диэлектрик. Его используют для замены цветных металлов и сплавов в машиностроении и других областях промышленности. Срок службы изделий из него большой, так как он не корродирует. Изделия из полиформальдегида отличаются высокой износоустойчивостью, хорошими фрикционными свойствами, малой ползучестью, обладают лучшими эксплуатационными свойствами, чем детали из полиамидов, фенопластов и других конструкционных пластмасс. Из него изготовляют высокоточные втулки, зубчатые колеса, шестерни, пружины и т. д. Без этого полимера невозможно создание современной аудио- и видеотехники.

27-1048. Эпоксидные смолы — это олигомеры и полимеры, содержащие в макромолекуле группы $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$. В зависимости

от молекулярной массы они представляют собой жидкости различной вязкости или твердые продукты. Их получают в две стадии взаимодействия эпоксидных соединений, например эпихлоргидрина и двухатомных фенолов, например дифенилолпропана (диан).

На первой стадии получают олигомер, являющийся линейным низкомолекулярным термопластом, который чаще всего и называют эпоксидной смолой:



По химической природе олигополимер — это простой эфир с боковыми гидроксильными и двумя концевыми эпоксидными группами. На второй стадии, при отверждении смолы, олигомер переходит в неплавкое и нерастворимое состояние, твердый продукт вследствие поликонденсации с образованием эпоксидного полимера пространственной структуры с ря-

дом ценнейших свойств. В качестве отвердителя часто используют амины. Вторая стадия процесса может быть осуществлена в диапазоне температур от -20 до $+200^{\circ}\text{C}$, в котором меньше всего протекают побочные реакции. При отверждении смол не выделяются летучие вещества, что позволяет сравнительно просто их перерабатывать.

Эпоксидные смолы имеют высокую прочность, отличные адгезионные свойства, хорошую химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, малую усадку при отверждении и после отверждения, обладают большой гибкостью, окрашиваются и способны совмещаться с другими полимерами.

Известно большое количество клеев и покрытий из эпоксидных смол, которые отличаются атмосферо- и химической стойкостью. В эпоксидные смолы можно вводить различные наполнители: порошки, волокна, ткани и др. Важнейшей областью применения смол является получение конструкционных стекло- и углепластиков, которые имеют отличные физико-механические характеристики. Из них готовят высокопрочные корпуса автомобилей, особенно рефрижераторов, защитные шлемы для мотоциклистов, контактные штанги троллейбусов, шесты для прыжков в высоту, удилища, лодки, яхты и многое другое.

Эпоксидные смолы используют в качестве связующих для изготовления абразивных и фрикционных материалов, герметиков, пенопластов и др. Введение смол в другие полимеры повышает их прочность, теплостойкость, адгезию.

27-1049. Для получения из каучука резиновых изделий в него вводят разнообразные ингредиенты. Они необходимы для придания резине желательных свойств, предотвращения необратимых деформаций и старения изделий.

Вулканизирующие вещества (сера и др.) добавляют для обеспечения поперечного сшивания линейных молекул и образования трехмерной структуры.

Ускорители вулканизации (оксид магния, гидроксид кальция, тиазолы, ксантогенаты и др.) улучшают свойства получаемых вулканизатов. Они сокращают время процесса, уменьшают расход серы, и опасность перевулканизации, некоторые значительно снижают температуру вулканизации.

Для предотвращения окисления каучуков кислородом воздуха под воздействием тепла, света и других факторов в резиновую смесь добавляют *противостарители*. Ими могут быть органические соединения самых разных классов.

Пластификаторы (мягчители), такие, как жирные кислоты, мазулы, гудроны, каменноугольные смолы, канифоли и др., придают резиновой смеси и резине большую деформируемость при обработке и мягкость в широком интервале температур.

Основными наполнителями для резиновых смесей являются сажи. Без них ухудшаются физико-механические свойства каучуков (прочность при растяжении, сопротивляемость раздиру и т. д.).

27-1050. 1) *Получение бутадиен-стирольного каучука методом эмульсионной сополимеризации.* Процесс сополимеризации бутадиена со стиролом проводится в водной эмульсии при температуре от 5 до 50°C. Водную фазу с эмульгатором, например канифольное мыло, и углеводородную шихту (смесь бутадиена со стиролом) смешивают в соотношении 1:1. В полученную эмульсию добавляют активатор. Совместную полимеризацию осуществляют как непрерывный процесс в соединенных последовательно автоклавах. Инициаторами полимеризации служат органические пероксиды. Реакцию проводят до тех пор, пока в последнем автоклаве степень превращения мономера в полимер не достигнет 60%. Из полученного латекса отгоняют непрореагировавшие мономеры и возвращают их на полимеризацию. Из него же коагуляцией выделяют каучук. Бутадиен-стирольный каучук является универсальным каучуком, из которого получают большинство резиновых изделий.

2) *Получение бутылкаучука сополимеризацией.* Бутылкаучук получают сополимеризацией изобутилена (95 — 99%) и изопрена (1 — 5%) в растворе CH_3Cl или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ при температуре -100°C под действием катализатора AlCl_3 по непрерывному методу. Предъявляются высокие требования к мономерам и растворителям по содержанию в них различных примесей. Реакция протекает очень быстро.

В нижнюю часть полимеризатора подают охлажденную шихту изобутилена, изопрена и CH_3Cl . Сюда же подают охлажденный раствор катализатора AlCl_3 в CH_3Cl . Температуру около -100°C поддерживают с помощью жидкого этилена. Шихта и раствор катализатора поступают в полимеризатор непрерывно. Суспензию полимера после добавления стеарата цинка (предотвращает слипание частиц бутылкаучука) и соответствующего противостарителя (антиоксиданта) подают в испаритель с горячей водой. В нем происходит удаление непрореагировавших мономеров. Отделенная от воды крошка сушится, вальцуется и упаковывается.

Бутилкаучук обладает линейной структурой. Важнейшая область его применения — производство автомобильных камер, прорезиненных тканей и др.

3) *Получение хлоропренового каучука эмульсионной полимеризацией.* В промышленности его получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена. В качестве эмульгаторов используют канифольное мыло в сочетании с другими эмульгаторами. Инициаторами полимеризации служат органические и неорганические пероксиды, персульфат калия и др. Хлоропреновый каучук получают по непрерывной схеме. Процесс проводят при 40°C в реакторе. В конце полимеризации в латекс вводят эмульсии и антиоксидант. Каучук выделяют из латекса непрерывной коагуляцией с вымораживанием или действием электролитов.

Хлоропреновые каучуки широко применяются для наружной обкладки кабелей (вместо свинца) и при футеровке химической аппаратуры, для изготовления транспортных лент и других резино-технических изделий, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами.

27-1051. Кордные нити и ткани — это относительно толстые крученые нити и текстильные материалы, которые используют для изготовления каркаса автомобильных и авиационных шин, а также некоторых резинотехнических изделий, например транспортных лент, приводных ремней и др. Эксплуатационные свойства кордной ткани определяются свойствами кордных нитей. Кордный каркас составляет с резиной монолитную конструкцию. В шинах он является силовым элементом, воспринимающим практически всю нагрузку. Качество корда определяется толщиной и скрученностью нити, а также ее механическими и некоторыми физическими и химическими свойствами.

Сравнение свойств вискозного и капронового корда приведено в таблице.

№ п/п	Признаки	Вискозный корд		Капроновый корд	
		достоинство	недостатки	достоинство	недостатки
1.	Прочность	—	Ниже	Выше	—
2.	Плотность	—	Выше	Ниже	—
3.	Сохранение прочности в мокром состоянии	—	Ниже	Выше	—

Продолжение табл.

№ п/п	Признаки	Вискозный корд		Капроновый корд	
		достоинство	недостатки	достоинство	недостатки
4.	Термостойкость	—	Ниже	Выше	—
5.	Теплостойкость	—	Выше	Ниже	—
6.	Адгезия к резинам	Хорошая	—	—	Низкая
7.	Ползучесть	Ниже			Выше
8.	Усадка при повышенной температуре	Ниже			Повышенная
9.	Устойчивость к истиранию	—	Ниже	Выше	—
10	Устойчивость к действию многократной деформации (на изгиб)	—	Ниже	Выше	

Из таблицы видно, что оба корда по многим показателям не уступают один другому и дополняют друг друга. Капроновый корд эффективнее всего применять для шин, используемых в тяжелых дорожных условиях, где они подвергаются действию больших нагрузок (авиация, грузовой автотранспорт). Вискозный корд, качество которого высокое, а стоимость и затраты труда ниже, чем капронового, следует использовать для покрышек, работающих на качественных дорогах (троллейбусный, автобусный и легковой транспорт).

27-1052. Полимеры, из которых изготавливаются волокна, могут быть использованы как пластики. В то же время не все полимеры, применяемые как пластики, могут служить для приготовления волокон. Чтобы данный полимер мог стать пригодным для формования волокон, он должен обладать определенными свойствами.

Волокнообразующие полимеры должны плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях, образуя достаточно вязкие концентрированные растворы. Это связано с тем, что в этих условиях отдельные макромолекулы или их агрегаты могут перемещаться относительно друг друга, и тогда полимеру можно придать форму волокна.

Макромолекулы волокнообразующих полимеров должны иметь линейную или слаборазветвленную форму и обладать

регулярной, а в некоторых случаях и стереорегулярной структурой. Гибкость макромолекул должна быть достаточно высокой. Полимеры с трехмерной (сетчатой) структурой не могут быть использованы для получения волокон, так как они не могут быть переведены в расплав или раствор.

В зависимости от назначения волокон (технические или текстильные) желательно, чтобы в макромолекулах волокнообразующих полимеров содержались (или отсутствовали) те или иные полярные и реакционноспособные группы (ОН, СООН, NH_2 , CN, Cl, F и др.).

Для получения волокон с высокими механическими свойствами необходимо, чтобы полимер имел достаточно высокую молекулярную массу. Вязкость расплавов или растворов, из которых готовятся волокна, а также прочность волокон очень зависят от степени полимеризации.

Материал, полученный из волокнообразующих полимеров, должен обладать достаточно высокой температурой размягчения, чтобы ткань не сплавлялась при глажении и сохраняла высокую прочность в широком интервале температур. Кроме этого, материал должен оказывать достаточно сильное противодействие деформации, а также обладать устойчивостью к действию растворителей и отбеливающих средств и к солнечному свету, износостойкостью, теплопроводностью, несминаемостью, окрашиваемостью, не должен быть токсичен.

27-1053. Производство химических волокон состоит из трех основных стадий: 1) приготовление прядильного раствора или расплава; 2) формование волокна; 3) обработка и отделка полученных нитей.

1. Приготовление прядильных растворов или расплавов. Раствор или расплав полимера очищают от примесей, пузырьков воздуха и вводят туда добавки для термо- и светостабилизации волокон, их крашения и т. п. Затем раствор или расплав подают на прядильную машину для формования волокна.

2. Формование волокна. Прядильный раствор или расплав продавливают через мелкие отверстия (фильеры) в среду, которая вызывает затвердевание полимера в виде тонких волокон (см. рис. 82).

Если полимер плавится, то осуществляют прядение из расплава. Средой, вызывающей затвердевание полимера, является холодный воздух. В тех случаях, когда прядение осуществляется из раствора, различают сухое прядение и мокрое. При сухом прядении раствор полимера находится в летучем ра-

створителе и средой, вызывающей его затвердевание, является горячий воздух, в котором растворитель испаряется. Мокрое прядение осуществляется из раствора полимера в нелетучем растворителе. В этом случае растворитель удаляется при поступлении раствора в другую жидкость, не растворяющую полимер, находящуюся в осадительной ванне.

Прядильный раствор или расплав в процессе превращения тонких струек вязкой жидкости в волокна одновременно вытягивается. Происходит ориентация звеньев линейных молекул в волокне, что улучшает его свойства. Иногда волокно дополнительно вытягивается в осадительной ванне. Вытяжка волокон осуществляется и после выхода с прядильной машины в пластическом состоянии на специальных вытяжных машинах. Вытяжка волокон приводит к увеличению их прочности.

3. Обработка и отделка нитей. После формования моноволокна текстильные и кордные нити подвергают обработке различными реагентами, замасливаю, сушке, кручению, крашению, перемотке, упаковке.

27-1054. Моноволокно или мононить — одиночное элементарное химическое волокно большой длины. Для его формования пригодно большинство волокнообразующих полимеров, но чаще всего используют капрон, нейлон и др. Моноволокно чаще всего формуют из расплава через фильеру с одним или несколькими отверстиями. Затвердевание полимера осуществляется холодным воздухом. Моноволокно из растворов получается невысокой прочности. Для придания прочности сформированное моноволокно подвергают ориентационному вытягиванию. В зависимости от вида исходного полимера, условий формования и обработки можно получить моноволокно различной толщины и прочности и разного назначения. Тонкое моноволокно обычно используется для чулочных и трикотажных изделий, толстое моноволокно под названием искусственного волоса и щетины идет на изготовление сит, щеток, кистей и других изделий. Капроновое моноволокно обладает высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, но недостаточной атмосферостойкостью. Его применяют в качестве рыболовной лески, из него изготавливают рыболовные сети, канаты и др.

Штапельные волокна получают, если выпускаемые пучки (жгуты) из элементарных волокон (моноволокон) разрезают или разрывают на небольшие отрезки в несколько десятков миллиметров. Для их производства применяют фильеры с

большим числом отверстий. Пучок волокон (жгут) подвергается вытягиванию. После формования и вытягивания жгут режут на отдельные пучки волокон (штапельки) и направляют на отделку или же отделивают в виде жгута. Вырабатывают в основном резаное штапельное волокно. Операции его отделки подобны отделке текстильных нитей. Штапельное волокно смешивают с натуральными и синтетическими волокнами и перерабатывают в ткани и другие изделия широкого потребления. Например, смешение такого штапеля (10 — 15%) с натуральной шерстью повышает носкость тканей и улучшает их внешний вид.

Комплексные волокна представляют собой склеенный продольно пучок многих параллельно расположенных моноволокон. Длина этих моноволокон может быть от нескольких десятков до нескольких сотен миллиметров. При большой длине (многие метры) они дают элементарную нить, которая называется также филаментом.

27-1055. К качеству любых волокон и нитей, идущих на переработку в текстильные изделия, предъявляются определенные требования. К таким показателям качества относятся ровнота и гладкость, блеск или матовость, цвет, устойчивость к сминаемости, изнашиваемости, теплостойкость и др. Знание, соблюдение и определение их на ранней стадии производства волокон позволяет своевременно предупредить или исправить брак и соответственно повысить качество выпускаемой продукции. Многие из них можно определять с помощью органолептических методов (зрения, обоняния, осязания и др.) еще до точной их диагностики на приборах в заводской лаборатории.

Визуально (на глаз) можно установить, ровная ли по всей длине нить, нет ли перехватов, узелков. Она не должна иметь ворсистости. Этот дефект связан с чрезмерно большой фильерной вытяжкой. Наличие ворсистости в дальнейшем при переработке может привести к обрыву нити. Серый цвет волокна связан с наличием на его поверхности серы, которая осталась после промывки водой. По цвету нити можно судить о скорости протекания химических реакций в осадительной ванне. Так, зеленоватый оттенок нити указывает на неполное разложение (омыление) ксантогената. Устойчивость к изнашиванию можно определять по изменению матовости и цвета верхнего слоя нитей в ткани. Устойчивость к сминаемости — по длительности визуального наблюдения складок в местах

перегибов ткани. Относительную теплостойкость устанавливают по воздействию на ткань утюга и по характерному запаху деструкции того или иного полимера. Электростатические свойства тканей — по «залипанию» одежды.

27-1056. В промышленности распространены два метода формования волокон: из расплава и раствора. Формование волокон из раствора осуществляют двумя способами — сухим и мокрым. Подробнее см. № 27-1053, п. 2.

27-1057. После формования (прядения), вытягивания и кручения вискозное волокно в виде пучка (жгута) или в нарезанном виде подвергается текстильной отделке, которая состоит из следующих операций.

1. Вискозное волокно промывают водой от избытка кислоты и других компонентов осадительной ванны.

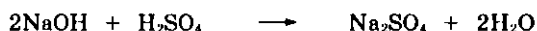
2. Проводят десульфурацию — удаление с поверхности волокна остатков элементарной серы, которая придает волокнам грязно-желтый или серый оттенок. Для этого обычно используют раствор NaOCl , который не влияет на качество волокон, и снова промывают водой.

3. Осуществляют отбеливание (разрушение пигментов) волокон, используемых для получения изделий белого цвета или окрашиваемых в светлые тона, с помощью растворов NaOCl или H_2O_2 в щелочной среде. И снова волокна тщательно промывают водой.

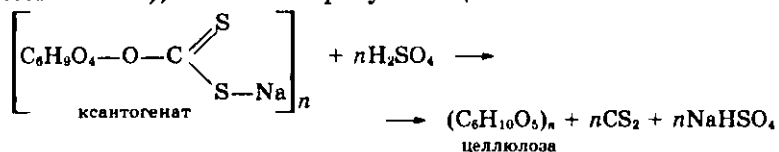
4. Наносят на поверхность волокон для придания им мягкости, эластичности и снижения электризуемости антистатик, смягчители, регуляторы трения, поверхностно-активные вещества и др. После отделки волокна сушат, перематывают и в виде бобин или шпульт отправляют потребителю.

27-1058. Наиболее часто используется метод мокрого формования волокна из прядильного раствора. В этом случае подготовленный для формования раствор полимера продавливается через фильеры и в виде тонких струек попадает в осадительную ванну, в которой содержится водный раствор серной кислоты и соли — сульфаты натрия и цинка. При соприкосновении с этими веществами тонкие струйки полимера коагулируют (затвердевают) и превращаются в тонкие волокна.

В осадительной ванне происходят различные процессы. Серная кислота нейтрализует свободный едкий натр (растворитель ксантогената):



Под действием серной кислоты ксантогенат разрушается (омыляется), и вновь образуется целлюлоза:



Наряду с целлюлозой выделяется сероуглерод, а в ходе побочных реакций — сероводород, оксид серы (IV) и сера. Эти газы вредны для здоровья, а сера загрязняет волокна (см. № 27-1057).

Скорость разложения ксантогената зависит от концентрации водородных ионов в осадительной ванне. Слишком быстрое разложение приводит к получению волокна низкого качества из-за неоднородности его структуры. Для снижения степени диссоциации серной кислоты в осадительную ванну вводят соли сульфата натрия и цинка. В результате реакции между кислотой и компонентами полимера протекают равномерно и структура волокна получается более однородной с достаточно высокой прочностью и удлинением.

Эти процессы протекают в одной ванне и носят название *однованного способа* формования волокна.

Формование волокна можно проводить и последовательно в двух ваннах. В одной из них происходит коагуляция полимера под воздействием солей, а в другой — разложение (омыление) ксантогената под действием кислоты. Такой способ формования называется *двухванным*.

Сравним оба способа формования волокна.

Оформление обоих способов в принципе сходно (осадительная ванна, реагенты и др.). Различие состоит в том, что при однованном способе все реагенты находятся в одной ванне, а при двухванном — в двух ваннах в соответствии со стадиями химических процессов.

Сущность химических процессов в обоих способах одинакова: коагуляция полимера и разложение (омыление) ксантогената до целлюлозы.

Сходным образом происходит и отверждение нити, но при однованном способе этот процесс происходит интенсивнее, чем при двухванном, потому что совмещаются химические и ориентационные процессы.

Оба способа сопровождаются выделением газов (CS_2 , H_2S , SO_2), очень вредных для человека и загрязняющих окружающую

щую среду, так как способы очистки их пока несовершенны. Поэтому следует строго выполнять правила техники безопасности.

Достоинством однованного способа является его интенсивность и компактность аппаратного оформления, позволяющего совмещать химические и ориентационные процессы. Но получение волокна хорошего качества (однородного) связано с высокими требованиями к регулировке и стабильности режима его формования (концентрация, температура, скорость и др.).

Двухванный способ позволяет обособить процесс коагуляции ксантогената целлюлозы от процесса омыления его до исходной целлюлозы. При этом ориентационные процессы заканчиваются до начала омыления, что дает возможность более четко и полно завершить протекание формования структуры волокна по всей его толщине. Оно в меньшей мере зависит от температуры и концентрации растворов состава осадительной ванны, чем при однованном способе. Вторая ванна, где в основном и завершаются химические и ориентационные процессы, может иметь повышенную температуру для облегчения ориентационных процессов. Таким образом, двухванный способ дает возможность изменять режим процесса формования волокна и в меньшей степени зависеть от стабильности поддержания параметров режима и сырья для получения качественного волокна.

Недостатком двухванного способа является сложное аппаратное оформление.

27-1059. Сухой способ формования волокна заключается в продавливании раствора или расплава в воздушную среду. Нагретый воздух имеет малое сопротивление, поэтому скорость нити может достигать 1000 — 4000 м/мин. В случае мокрого способа формования волокно после фильтра попадает в жидкость. Вязкость растворов и их сопротивление велико по сравнению с воздухом, поэтому скорость формования волокна не превышает 80 — 150 м/мин.

Следовательно, главным отличием способов является разная производительность.

При сухом способе нельзя одновременно с формованием волокна изменять его химическую природу, как, например, это происходит при омылении в процессе получения вискозного волокна. Однако сухой способ позволяет формировать волокна из неплавких полимеров.

При мокром способе большая вязкость рабочей среды содействует уменьшению обрывов нити после фильеры, а также более интенсивному ориентационному процессу.

Число отверстий в фильере при сухом способе достигает не более 200, а при мокром — 12 000 — 20 000 и более. Для снижения стоимости волокон при сухом способе не проводится ориентационная вытяжка и термофиксация (длительное нагревание под натяжением).

Сухой способ формования более прост в части аппаратурного оформления, производительнее, дешевле по сравнению с мокрым способом. Поэтому его выгодно применять для получения комплексных нитей (например, ацетатных волокон), а мокрый способ — для штапельных волокон повышенной толщины (вискозных и др.).

По воздействию на окружающую среду и тот, и другой способы экологически опасны. При сухом способе воздействие меньше с учетом регенерации паров растворителя на уловительных системах, тогда как даже мощные очистные сооружения не способны скомпенсировать загрязнение водной среды при производстве волокна по мокрому способу.

27-1060. Сходство и различие методов формования волокон из расплава и раствора (сухой и мокрый способы) можно представить в виде таблицы:

№ п/п	Признаки	Формование волокон		
		из расплава	из раствора	
			сухой способ	мокрый способ
1.	Аппаратурное оформление	Простое	Простое	Сложное
2.	Место формования волокна	Прядильная шахта	Прядильная шахта	Осадительная ванна
3.	Среда, в которой формируется волокно	Инертный газ, охлаждение	Воздух, нагрев	Раствор кислоты и солей
4.	Скорость движения волокна	1000 – 4000 м/мин	до 1000 м/мин	80 – 150 м/мин
5.	Перерабатываемые полимеры	Только термопластичные	Растворимые и неплавкие	Растворимые и неплавкие
6.	Структура полимера	Не изменяется	Не изменяется	Может изменяться
7.	Химический состав полимера	Не изменяется	Не изменяется	Может изменяться
8.	Количество отверстий в фильере	До 1000	Не более 200	12 000 – 20 000 и более

№ п/п	Признаки	Формование волокон		
		из расплава	из раствора	
			сухой способ	мокрый способ
9.	Вид производимых волокон	Комплексные и в меньшей мере штапельные	Комплексные	Штапельные
10.	Качество волокна	Очень высокое	Высокое	Хорошее
11.	Экологическая безопасность	Практически безопасен	Необходима утилизация растворителя	Вредные газы и растворы подлежат утилизации

Сравнение методов формования волокон показывает, что аппаратное оформление процесса наиболее сложное при мокром способе, что, естественно, отражается на стоимости волокон, поэтому он менее экономичен, чем другие.

Самая высокая производительность достигается при формовании из расплава, что делает этот способ более экономичным по сравнению с другими.

Формование нитей из расплава протекает без изменения химической природы полимера, как при сухом способе, но в инертной среде, поэтому из расплава получают волокна очень высокого качества. При этом способе выделяется минимальное количество вредных веществ, что делает его практически безопасным для окружающей среды.

Оба метода формования волокна — и в расплаве и в растворе — имеют ограничения по природе перерабатываемых полимеров. Для формования волокон из расплава пригодны только термопласты, а в растворе — растворимые и неплавкие полимеры.

Количество отверстий в фильере наименьшее при сухом, а наибольшее при мокром способе, поэтому для выпуска комплексных волокон наиболее пригоден сухой, а штапельных — мокрый способ. Из расплава получают чаще комплексные, чем штапельные волокна.

Основным недостатком формования волокон из расплава является невозможность применения фильер с большим числом отверстий, что отражается на ограничении получения видов волокон. Недостаток сухого способа — малое число отверстий и вредность производства, а мокрого способа — сложность аппаратного оформления и большая вредность производства.

Таким образом, эффективность процесса формирования волокон и их качество зависят не только от технического оформления процесса, природы полимера, но и от условий формирования (скорость, температура, время, состав реагентов и др.). Сравнивая методы, можно сказать, что наиболее сходны между собой формирование из расплава и сухой способ. Мокрый способ как бы стоит особняком, но, несмотря на свои недостатки, он все же заполняет пробел в получении ценного штапельного волокна. См. № 27-1059.

27-1061. В пластификационной ванне должен находиться раствор серной кислоты и различных солей при температуре 90°C. Подавляющее большинство традиционных материалов не в состоянии обеспечить длительную работоспособность ванны. Даже значительная часть известных полимерных материалов непригодна для работы в столь жестких условиях эксплуатации.

При выборе полимеров для желобов пластификационной ванны следует учитывать их химическую стойкость при повышенных температурах, доступность самого материала, его стоимость. Этим требованиям отвечают такие полимерные материалы, как непластифицированный поливинилхлорид, пентапласт и фторпласт. Поливинилхлорид химически стоек, термопластичен, доступен, дешев, достаточно надежно склеивается и сваривается. Но даже он в таких условиях при длительной эксплуатации теряет прочность. Пентапласт — термопластичный полимер, по физико-механическим свойствам похожий на полипропилен, но превосходящий по химической стойкости поливинилхлорид.

Наиболее долговечным и стойким к условиям эксплуатации пластификационной ванны является фторопласт. Исключительная химическая стойкость и долговечность в сочетании с механической прочностью даже при высоких температурах делают фторопластовую футеровку наиболее надежной. Есть трудности со сваркой и склеиванием фторопласта, но, применяя порошковое напыление, можно получить футеровку высокого качества. Применение фторопласта сдерживается только малым количеством выпускаемого полимера и высокой его ценой.

27-1062. Качество целлюлозы — исходного сырья в производстве вискозного волокна — определяет не только стабильность режимов переработки, но и физико-механические характеристики получаемого волокна, его качество. В основном

как сырье для получения вискозного волокна сейчас используется древесная целлюлоза. Приготовление этого вида целлюлозы аналогично подготовительным операциям производства бумаги, но требования по чистоте продукта выше. Можно выделить не менее пяти направлений, по которым проводится качественная оценка целлюлозного сырья.

1. Содержание высокомолекулярной, так называемой α -целлюлозы. Это целлюлоза, не растворимая в 17,5%-ном растворе NaOH при 20°C в течение 1 часа. Такой целлюлозы должно быть в сырье 95 — 96%. Чем выше содержание α -целлюлозы в исходном сырье, тем выше прочность получаемого волокна.

2. Вязкость. Этот показатель, как и первый, свидетельствует о стабильности состава сырья. Чем стабильнее вязкость целлюлозного сырья, тем более стабилен и управляем технологический процесс. При нестабильной вязкости требуется корректировка технологических режимов крупнотоннажного производства, что трудоемко и дорого.

3. Зольность, т. е. содержание минеральных примесей. Она зависит от качества промывки. Переработка целлюлозы с высокой зольностью загрязняет фильтры, меняет их производительность, тем самым нарушая стабильность технологического процесса.

4. Сорность целлюлозы — содержание посторонних включений как результат непроварки сырья и загрязнения ее в процессе изготовления, что также сказывается на последующей фильтрации в процессе производства волокна.

5. Реакционная способность целлюлозы. Этот показатель определяется на пробе из партии сырья как возможность в результате химических процессов приготовить вискозу, которая затем может быть продавлена через отверстия фильера.

Таким образом, исходное целлюлозное сырье тщательно и многосторонне оценивается перед запуском в производство. Крупнотоннажное производство, каким является производство волокон, требует стабильности технологии, где качество исходного сырья имеет важное значение.

27-1063. При формировании вискозного волокна на всех трех стадиях (получение прядильного раствора, формирование волокна и его отделка) протекают следующие процессы.

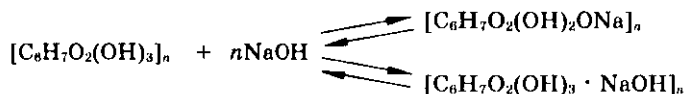
1. Мерсеризация целлюлозы, связанная с частичным разрушением межмолекулярных сил, образованием новой щелочной целлюлозы, набуханием целлюлозы в щелочи и др. Подробнее см. № 27-1064.

2. Приготовление рабочего раствора щелочи путем очистки (фильтрации или отстаивания) отработанного раствора щелочи.
3. Измельчение щелочной целлюлозы, которое способствует увеличению поверхности материала, а соответственно, и скорости проникновения сероуглерода к целлюлозным волокнам и взаимодействия с ними при ксантогенировании.
4. Предсозревание щелочной целлюлозы сводится к продолжительному выдерживанию отжатой измельченной щелочной целлюлозы при определенной температуре (окисление целлюлозы кислородом воздуха), вследствие чего снижается вязкость растворов целлюлозы и ее молекулярная масса.
5. Получение ксантогената целлюлозы (взаимодействие щелочной целлюлозы с CS_2) и растворение его в разбавленном растворе едкого натра, в результате чего получается вязкий прядильный раствор, называемый вискозой, используемый для формования волокна. Подробнее см. № 27-1065.
6. Подготовка вискозы к формованию волокна сводится к смешиванию определенного количества разной вискозы для получения однородного продукта; созреванию вискозы (см. п. 4); очистке вискозы от загрязнений путем фильтрования; удалению из вискозы воздуха, пузырьки которого при формовании вызывают обрывы волокон и снижают качество нитей; введению добавок, которые влияют на скорость созревания вискозы и уменьшение засоряемости фильер в ходе формования волокна и др.
7. Формование волокна осуществляется мокрым способом в кислотно-солевых осадительных ваннах, в которых идут процессы коагуляции (отверждение), разложения (омыление) и вытягивания (ориентация макромолекул вдоль оси волокна). Подробнее см. № 27-1053, 27-1056, 27-1058 и 27-1065.
8. Отделка текстильной нити связана с ее промывкой (удаление кислоты, солей и других загрязнений), десульфурацией (удаление серы с поверхности волокна при помощи воды и различных реагентов), отбелкой (окисление органических веществ, придающих нити желтоватый оттенок с помощью белящих растворов), шлихтованием (придание волокнам связности, т. е. получение монолитной нити, что в дальнейшем не дает возможности появления ворса при переработке нити) и другими операциями.
9. Сушка, кручение и перемотка нити. Сушка волокна препятствует усадке волокна в изделиях при их изготовлении и носке, стирке и т. д. Кручение повышает прочность и связ-

ность отдельных волокон. Перемотка нити из химического волокна на бобины снижает затраты на упаковку и транспортировку продукции заказчику.

10. Сортировка и упаковка нити. Сортировка производится путем осмотра бобин при дневном свете. Каждую бобину завертывают в мягкую бумагу или целлофан и пачками по 9 бобин в каждой контейнерами отправляют заказчику.

27-1064. Одним из первых процессов получения вискозы из целлюлозы является мерсеризация. Она проводится с целью получения щелочной целлюлозы. Для этого исходную целлюлозу обрабатывают водным раствором едкого натра NaOH в аппаратах периодического или непрерывного действия. При мерсеризации происходит сильное набухание целлюлозы в концентрированной щелочи, растворение ее низкомолекулярных полисахаридов (гемицеллюлозы), которые ухудшают качество ксантогената и готового волокна, а также образование совершенно нового вещества — щелочной целлюлозы. Химические изменения заключаются в протекании реакций с одновременным образованием алкоголятов клетчатки и молекулярного соединения целлюлозы и гидроксида натрия:

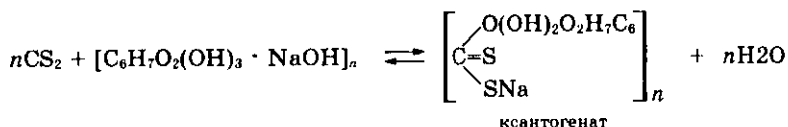


В процессе мерсеризации происходит некоторое уменьшение молекулярной массы целлюлозы вследствие окислительной деструкции за счет кислорода воздуха в присутствии щелочи.

После окончания процесса мерсеризации щелочную целлюлозу отжимают от избытка щелочного раствора и отправляют на измельчение. Измельченная щелочная (мерсеризованная) целлюлоза представляет собой пушистую белую массу.

27-1065. Процесс ксантогенирования целлюлозы очень сложен. Достаточно сказать, что мерсеризация целлюлозы — это подготовительный этап к ксантогенированию. Так, обработка целлюлозы едким натром, приводящая к набуханию волокна, способствует ускорению проникновения сероуглерода в полимер.

В основе ксантогенирования лежит перевод щелочной целлюлозы в раствор и восстановление ее на базе получения ксантогената целлюлозы. Он образуется в ходе взаимодействия щелочной целлюлозы с сероуглеродом, и этот процесс называют ксантогенированием:



Ксантогенат — неустойчивое соединение, и под действием щелочи он распадается с образованием целлюлозы и сероуглерода. Поэтому наряду с основной реакцией протекает взаимодействие едкого натра с сероуглеродом. Ксантогенирование проводят в специальных аппаратах — ксантогенаторах.

Ксантогенат — это сложный эфир целлюлозы и дитиоугольной (ксантогеновой) кислоты, имеет оранжевую окраску, если с примесями, и светло-желтую, если без примесей, растворим в воде и растворе едкого натра. При растворении ксантогената в щелочи образуется вязкий раствор, называемый вискозой (от лат. *viscosus* — клейкий, липкий). Этот раствор фильтруют (очищают от примесей) и под вакуумом удаляют пузырьки воздуха, появившиеся при растворении. Загрязнения затрудняют в дальнейшем формование волокна, а пузырьки воздуха при формовании вызывают обрывы волокон. Затем его еще выдерживают в течение 20 — 40 ч для созревания вискозы. В этот период происходит ряд химических и физико-химических процессов, приводящих к изменению химического состава и свойств вискозы и облегчающих последующее формование волокна из раствора.

27-1066. Сущность процесса формования вискозного волокна, как и других химических волокон, состоит в упорядочении расположения макромолекул вдоль оси волокна, что обеспечивает ему достаточную прочность.

Как природные, так и синтетические волокнообразующие полимеры состоят из линейных молекул, но расположены они в массе полимера беспорядочно, и получить непосредственно из них волокно невозможно. Поэтому для получения вискозного волокна и других химических волокон необходимо исходное полимерное вещество обработать так, чтобы макромолекулы расположились вдоль оси волокна (ориентировались). Для этого прежде всего нужно преодолеть силы взаимного притяжения между макромолекулами, разобщить их и, когда они смогут свободно перемещаться, добиться упорядочения их расположения вдоль оси волокна и обязательно закрепить это новое расположение макромолекул. Поэтому цель технологического процесса производства вискозного волокна в реализации этой главной задачи — добиться максимальной ори-

ентации волокна в процессе формования из раствора и последующей его вытяжки.

При растворении клетчатки происходит разъединение макромолекул под влиянием растворителя, и они могут перемещаться относительно друг друга. Незначительная ориентация макромолекул уже происходит при прохождении вискозы через тонкие отверстия фильер и в осадительной ванне при преодолении сопротивления жидкости. В ванне происходит коагуляция (затвердевание) вискозы в форме волокна. Но наибольшая ориентация макромолекул все же достигается при последующей вытяжке волокна.

27-1067. На свойства и структуру волокон влияет процесс их формования. Волокна, сформованные в неодинаковых условиях, имеют разную структуру и свойства.

Важными условиями, влияющими на структуру и свойства волокон, являются устройство фильеры, ориентационная вытяжка, скорость движения нити, температура, состав, концентрация и среда раствора в осадительной ванне.

Волокно получают продавливанием раствора вискозы через фильеру. Материал, из которого она сделана, размер, форма и число отверстий определяют качество волокна. Поэтому устройство фильеры должно точно соответствовать назначению волокна.

При получении волокна на его качество наиболее сильно влияет ориентационная вытяжка. Этот процесс определяет прочность волокна, так как формирует структуру полимера.

Ориентационная вытяжка волокна повышает однородность его структуры. Уже при прохождении раствора через фильеру линейные макромолекулы вискозы располагаются параллельно друг другу (ориентируются), и этот процесс продолжается в осадительной ванне в ходе преодоления сильного гидродинамического сопротивления раствора. Степень вытяжки зависит от скорости движения нити и температуры в ванне, а режим — от толщины нити. Для получения очень прочных волокон нить пропускают через пластификационную ванну, в которой находится разбавленная серная кислота при 95°C. Под действием высокой температуры макромолекулы приобретают подвижность, т. е. возможность перемещаться относительно друг друга, что благоприятствует дополнительной вытяжке и ориентации, а значит, улучшению структуры и свойств волокна.

На структуру и свойства волокна влияет качество вискозы, состав и концентрация растворов веществ, а также процессы

в осадительной ванне в ходе коагуляции (отверждения) вискозы и разложения ксантогената (омыления) до целлюлозы в кислотнo-солевой среде. При медленной коагуляции волокно состоит из крупных, а при быстрой — из мелких структурных элементов. Мелкокристаллическая структура свойственна очень прочным волокнам, например кордным.

Для улучшения однородной структуры волокна и его основных свойств увеличивают концентрацию сульфата цинка ZnSO_4 , а концентрацию H_2SO_4 снижают, регулируют соотношение скоростей процессов коагуляции и восстановления целлюлозы. Например, изменение концентрации позволяет проводить изменение длины волокна. Омыление ксантогената до исходной целлюлозы изменяет ее структуру и свойства. Например, резкое снижение ее растворимости приводит к повышению плотности свежесформованной нити, а соответственно, и ее прочности.

Температура формования волокон обычно составляет 40 — 55°C, а скорость движения нити 40 — 100 м/мин. Для получения качественных волокон необходимо, чтобы состав и концентрация веществ, температура в осадительной ванне и скорость отдельных процессов были стабильны. Изменение какого-нибудь одного из этих условий приводит к ухудшению свойств волокон.

Таким образом, получение прочных эластичных волокон — процесс достаточно сложный, так как непосредственно процесс отверждения нити измеряется десятками и сотыми долями секунды и требует точного соблюдения и выполнения условий, с помощью которых можно достичь однородной структуры и оптимальных свойств волокна.

27-1068. Готовые волокна подвергаются отделочной обработке. Необходимо удалить сульфаты, серную кислоту, серу и другие загрязнения. К отделке относятся следующие операции: промывка нити, десульфурация, отбелка, шлихтование и др.

Подробнее см. № 27-1057, 27-1068, п. 8.

27-1069. Характерной особенностью получения вискозного кордного волокна является вытягивание свежесформованной вискозной нити в горячей воде с небольшим количеством серной кислоты с целью его упрочнения. Вискозный корд более прочен, чем хлопковый, поэтому он его усиленно заменяет в изделиях. Кордные нити производят на специальных машинах непрерывного действия, в которых одновременно про-

исходит формование, промывка, замасливание, сушка и кручение волокна. Но затем нити дополнительно скручивают. Сначала скручивается одна нить, а затем две или три в обратном направлении. Этим достигается, при некоторой потере прочности, большая эластичность и стойкость корда к динамическим нагрузкам. В связи с тем что корд должен иметь большую по сравнению с текстильными нитями прочность и теплостойкость, для его производства пригодны только специальные сорта целлюлозы. А использование определенных составов ванн и модификаторов позволяет получать волокно высокого качества. Выносливость изделий из корда и резины зависит не только от их конструкции, свойств корда и резины, но и от прочности связи между кордом и резиной (адгезии). Кордное волокно используется и в виде специальных тканей.

27-1070. Штапельное вискозное волокно представляет собой резаное на короткие отрезки (штапельки) волокно, которое при смешении с другими волокнами дает текстильную продукцию более высокого качества. Чаще всего волокна собирают в жгут в ванне, режут, а сушку и отделку осуществляют в резаном виде. Или же его выпускают готовым в виде жгута, а режут потом. Химические процессы протекают в ванне с составом, близким составам для текстильных волокон. Главной отличительной особенностью процесса является большое число отверстий в фильере. Волокно собирается в жгут, поэтому в ванну вводят химические добавки, предотвращающие процесс слипания волокна. Для аппаратов получения штапельного волокна характерен упрощенный механизм вытяжки. Другим, не менее важным отличием производства штапельных волокон является очень большая производительность оборудования, что связано с большим числом фильер, формованием со сбором в жгуты и упрощенной вытяжкой. Все это делает штапельное волокно довольно дешевым в производстве. Так, по затратам труда на единицу продукции этот вид волокна в 3 — 4 раза выгоднее хлопкового и шерстяного. См. № 27-1054.

27-1071. Целлюлоза и уксусный ангидрид — основное сырье, а уксусная кислота и ацетон — материалы для получения искусственного ацетатного волокна.

Целлюлоза, или клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_n$, — природный полисахарид, высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из β -глюкозы. В каждом элементарном звене содержится 3 гидроксильных группы:



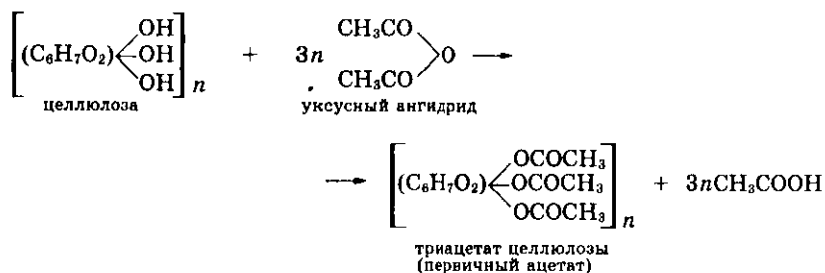
Целлюлоза — твердое волокнистое вещество, в воде и органических растворителях не растворяется, обладает большой механической прочностью, так как ее макромолекулы имеют только линейную структуру. Из химических свойств важными являются способность подвергаться гидролизу и образовывать за счет гидроксильных групп простые и сложные эфиры.

Уксусная кислота CH_3COOH — кристаллическое вещество с т. пл. $16,6^\circ\text{C}$. Ее кристаллы прозрачны как лед, поэтому ее называли ледяной уксусной кислотой. Уксусная кислота имеет характерный острый запах, ее 70 — 80% -ный водный раствор называется уксусной эссенцией, а 7 — 9% -ный раствор — столовым уксусом. Проявляет химические свойства неорганических кислот, а со спиртами образует сложные эфиры.

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ — жидкость с острым запахом, тяжелее воды, но не растворим в ней, растворяется в бензоле, хлороформе, эфире и др., т. кип. 140°C , очень реакционноспособен, с водой образует кислоту, а со спиртами — сложные эфиры и кислоту.

Ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ — бесцветная жидкость с приятным запахом, хорошо растворяется в воде, т. кип. $56,1^\circ\text{C}$, очень хороший растворитель многих органических веществ.

Если обработать целлюлозу уксусным альдегидом в присутствии катализаторов (уксусной, серной и других кислот), то получают сложный эфир уксусной кислоты и целлюлозы или ацетат целлюлозы — ацетилцеллюлозу. Она служит сырьем для производства ацетатного волокна:



Триацетат целлюлозы не растворяется в ацетоне, но содержащий 61 — 62% (от массы ацетилцеллюлозы) связанной уксусной кислоты, растворяется в ледяной уксусной кислоте, метиленхлориде и других растворителях.

Для производства ацетатного волокна применяется диацетат целлюлозы, содержащий 53 — 55% (от массы ацетилцеллюлозы) связанной уксусной кислоты, растворимый в ацетоне. Он получается омылением триацетата целлюлозы:



Сложные эфиры целлюлозы с уксусным ангидридом ди- и триацетат целлюлозы называются ацетилцеллюлозой. Она является сырьем для получения ацетатного волокна. Концентрированные растворы ее в органических растворителях применяются для формирования ацетатного волокна сухим и мокрым способом.

Ацетилцеллюлоза должна образовывать вязкие концентрированные, прозрачные и хорошо фильтруемые растворы в выбранном растворителе. Ацетилирование целлюлозы должно быть оптимальным, а содержание примесей минимальным. Важное значение для лучшего и стабильного формования волокна имеет устойчивость как химического состава, так и молекулярной массы (степень полимеризации) ацетилцеллюлозы.

27-1072. Сырьем для получения волокна является капролактam. Он в свою очередь служит сырьем для получения поликапроамида — смолы капрон:



Капролактam — кристаллическое вещество белого цвета, т. пл. 68 — 70°C, хорошо растворим в воде, спирте, эфире, бензоле и плохо — в алифатических углеводородах. Под воздействием водных растворов кислот и щелочей капролактam подвергается гидролизу до ε-аминокапроновой кислоты.

Из капролактама в процессе полимеризации в среде чистого азота, при температуре около 250°C и давлении в присутствии активатора получают поликапроамид.

Поликапроамид — твердая белая роговидная масса, без запаха, устойчив к действию растворителей, обладает высокой водопоглощаемостью, для человеческого организма безвреден. В основном он как сырье в виде гранул используется для получения капронового волокна. Поэтому он должен иметь большую молекулярную массу порядка 10 000 — 35 000, белый

цвет (без продуктов окисления), т. пл. 215°C, должен быть монолитным (без пустот и раковин), полностью освобожден от низкомолекулярных соединений (моно-, ди- и тримеров капролактама). Такой поликапроамид в виде гранул поступает для переработки в волокно методом формования из расплава.

27-1073. В ходе формования волокна капрон происходят следующие физико-химические процессы.

1. Хранение крошки (гранул). Она хранится в бункере, наполненном азотом, чтобы снизить до минимума окисление.

2. Сушка гранул поликапроамида. Она связана с удалением влаги и летучих примесей. Влага снижает качество волокна, а если ее много, то расплав «вскипает» от пара, что делает невозможным продавливание его через фильеру фильеры.

3. Плавление полимера (гранул поликапроамида). Полиамид капрон — термопластичный полимер с относительно небольшим интервалом возможных температур переработки. В процессе формования волокна при повышенной температуре полимер под влиянием кислорода воздуха подвергается термодеструкции, влияющей на качество волокна. Чтобы свести ее к минимуму, в полимер добавляют стабилизатор, а плавление и вытяжку проводят в среде чистого инертного газа азота.

4. Охлаждение волокна. Свежесформованные капроновые волокна после фильеры охлаждают, отверждают и вытягивают в среде чистого азота или воздуха.

5. Отделка волокна. Свежесформованные волокна отличаются небольшой прочностью и имеют большое удлинение. Дополнительная вытяжка, термообработка, кручение и др. способствуют приобретению волокнами необходимых качеств.

27-1074. Капроновый корд получают из смолы, имеющей высокую молекулярную массу. Волокно после формования вытягивают примерно в 5 раз, а иногда осуществляют дополнительную горячую вытяжку (см. № 27-1067), которая способствует предотвращению разнашиваемости (увеличению в размерах) изделий в процессе их эксплуатации.

Капроновые кордные нити значительно прочнее, эластичнее, износоустойчивее вискозных. Они имеют также меньший по сравнению с вискозными показатель потери свойств при пониженных и повышенных температурах. Но капроновое волокно обладает более низкой адгезией к резинам, чем вискозное.

К недостаткам капронового корда следует отнести его ползучесть под нагрузкой, повышенную усадку при повышенных температурах.

Для увеличения термостойкости корда и устойчивости его к старению в полимер добавляют специальные вещества. Как и другие кордные волокна, их подвергают специальному кручению. См. № 27-1051.

27-1075. Характерная особенность производства капронового штапельного волокна — непрерывный способ его получения.

Капроновое штапельное волокно получается, как и текстильный шелк, моноволокно и кордная нить, из капроновой смолы на машинах, но для него используют фильеры с большим числом отверстий и меньшим диаметром. Штапельное волокно получается как поточным, так и непрерывным способом. Но более прогрессивным является непрерывный способ, так как в нем объединены все стадии получения волокна в единый непрерывный процесс производства.

Из прядильной шахты пучок волокон поступает в резательно-вытяжную машину, благодаря которой можно осуществлять непрерывное вытяжение нити и резку ее на штапельки. Далее идет вымывание из волокна низкомолекулярных соединений, отжим и обработка его антистатическим раствором, сушка, рыхление, упаковка.

Непрерывный способ по сравнению с поточным позволил уменьшить применение ручного труда, повысить эффективность производства и улучшить качество штапельного волокна.

27-1076. Полиэфирное волокно, выпускаемое из полиэтилентерефталата, называется лавсаном.

Исходным сырьем для получения лавсана являются эфир ароматической двухосновной терефталевой кислоты — диметилтерефталат (ДМТ) и двухатомный спирт — этиленгликоль. В процессе их поликонденсации образуется полиэтилентерефталат.

Для получения высококачественного полимера нужно применять очень чистые исходные материалы.

Терефталевая кислота $\text{HCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ — бесцветное

кристаллическое вещество, т. пл. 425°C ; нерастворима в воде, эфире, ацетоне, но растворима в горячей серной кислоте; при нагревании, не плавясь, возгоняется.

Диметилтерефталат $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ — белое кри-

сталлическое вещество, т. пл. $140,6^\circ\text{C}$.

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ — жидкость, т. кип. $197,4^\circ\text{C}$, без запаха, сладкий на вкус, ядовит, гигроскопичен, с водой смешивается во всех отношениях.

Полиэтилентерефталат $(\text{—OC—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{O—})_n \text{—}$

твердое вещество белого или светло-кремового цвета, средняя относительная молекулярная масса $20 \text{—} 40\,000$, при обычных условиях не растворяется в воде и органических растворителях, подвергается деструкции под действием воды, щелочей, кислот

и др. с разрывом сложноэфирной связи $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O—} \end{array}$, обладает

малой гигроскопичностью, высокой термостойкостью ($280 \text{—} 290^\circ\text{C}$), хороший диэлектрик.

Волокно лавсан имеет отличную химическую стойкость, морозостойкость и теплостойкость. Устойчиво к атмосферным воздействиям, в том числе к свету. Его эластичность в виде штапельного волокна близка к эластичности шерсти. Очень прочное, лучше, чем все неспециальные волокна.

27-1077. Уксусный ангидрид как сырье используется в производстве ацетатных волокон. См. № 27-1071.

27-1078. Капролактam как сырье применяется для получения самого распространенного волокна — капронового. См. № 27-1072.

27-1079. Адипиновая кислота как исходный материал используется для получения полиамидного волокна — анида (найлон).

Адипиновая кислота $\text{HOOC—(CH}_2)_4\text{—COOH}$ — двухосновная (дикарбоновая) кислота, белое кристаллическое вещество, т. пл. 153°C , растворяется в горячей воде, возгоняется.

Адипиновая кислота с гексаметилендиамином $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ в метаноле при $275 \text{—} 280^\circ\text{C}$ в атмосфере азота образует соль АГ (гексаметилендиаминадипат), которая является сырьем для получения волокна анид (найлон).

27-1080. Терефталевая кислота как сырье применяется для производства волокна лавсан. См. № 27-1076.

27-1081. Вискозные и полиакрилонитрильные волокна, в свою очередь, используются как сырье для получения углеродного волокна. Эти волокна сначала подготавливают к обработке (удаляют замасливатели, вводят вещества, способствующие образованию графитоподобных структур). Затем следу-

ют две стадии термообработки при температурах 1500 — 3000°С в инертной среде азота или аргона. В результате получают углеродный остаток волокнистой формы, который потом (на второй стадии) переходит в графитоподобные плотные структуры волокна. В процессе обработки волокно подвергается вытяжке, необходимой для повышения прочности.

Углеродные волокна по сочетанию показателей прочности, плотности и термостойкости превосходят все известные волокна. Они также являются хорошими проводниками электричества. Их отличает очень высокая химическая стойкость. Сейчас из углеродного волокна делают различные нагревательные элементы, фильтры, защитную одежду и углепластики. Без современных углепластиков невозможны были бы достижения в теннисе, велосипедном и водных видах спорта. Ракетки, весла, колеса и рамы, мачты и лыжные палки, удочки и многие другие изделия из углепластиков быстро вытесняют изделия из традиционных материалов. Применение углеродного волокна в качестве упрочняющего компонента конструкционных пластиков и создание из них углерод-углеродных композиционных материалов являются самыми перспективными направлениями. Это основа современной авиации и ракетостроения.

27-1082. Для получения полипропиленового волокна используется стереорегулярный полипропилен, который доступен и сравнительно дешев. Он может быть переработан в волокно высокопроизводительным способом прядения из расплава.

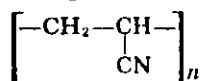
Сочетание высокой химической стойкости, прочности и теплостойкости с эластичностью делает полипропиленовое волокно сравнимым с капроновым. Оно отлично работает на многократный изгиб, но хуже, чем капроновое, на истирание. Из-за своей химической инертности полипропиленовое волокно практически не окрашивается обычными красителями. Для повышения светостойкости и снижения термоокислительной деструкции в полимер вводят стабилизаторы.

Кроме монопилей и штапельного волокна, из полипропилена делают пленочные волокна. Их получают из ориентированной пленки путем ее расщепления и кручения. Это особый вид объемных волокон, применяемых в упаковочных материалах (ткани, жгуты).

Наибольшее применение полипропиленовые волокна находят в производстве нетонущих канатов, сетей, технических тканей типа брезента. Незаменимо полипропиленовое штапель-

ное волокно при производстве ковров. В сочетании с другими волокнами из него делают пледы, одеяла, ткани для верхней одежды.

27-1083. Волокно, выпускаемое под торговой маркой «нитрон», представляет собой полиакрилонитрил — полимер, элементарное звено которого имеет строение



Полиакрилонитрильное волокно формируют только из растворов по сухому и мокрому способу. Оно выпускается в основном в виде объемных нитей, штапельного волокна. Главная особенность этого волокна — близость к шерсти по механическим свойствам. Оно обладает хорошей эластичностью, похоже на шерсть и применяется вместе с шерстью или заменяет ее. Изделия из такой смеси очень прочные. По свето- и атмосферостойкости ему нет равных волокон.

Волокну нитрон свойственны прочность, несминаемость, морозостойкость (до -50°C), термостойкость, устойчивость к действию обычных растворителей, малая теплопроводность (хорошо сохраняет тепло). В то же время у него низкая гигроскопичность и устойчивость к истиранию (ниже, чем у капрона), оно трудно поддается окрашиванию.

Хорошая химическая стойкость волокна позволяет использовать его в технике для изготовления фильтров, а также подвергать текстильные изделия из него химчистке без изменения их свойств.

Применяется полиакрилонитрильное волокно для получения текстильных изделий в смеси с другими волокнами. Из него изготавливают ковры, ткани для костюмов и пальто, верхний трикотаж (с шерстью) и др. Смешивая его с вискозой и хлопком, можно получить высокого качества бельевые, обивочные, портьерные и другие ткани.

Из-за низкой устойчивости волокна к истиранию и носке оно непригодно для чулочно-носочных изделий.

27-1084. Стекланные волокна получают продавливанием стекломассы из плавильной печи через фильеры. Длина непрерывного волокна может достигать 20 км и более. Если расплав после фильеры прервать паром, воздухом или газом, то можно получить штапельное волокно длиной от 1 до 50 см.

Химический состав стеклнной массы определяет свойства стекловолокна — высокая тепло- и химическая стойкость, хо-

рошие диэлектрические свойства, механическая прочность, низкая теплопроводность и малый коэффициент термического расширения.

Кварцевые и кремнеземные волокна имеют очень высокую теплостойкость (до 1700°C), отличную водостойкость и являются хорошими диэлектриками. Если в стеклянной массе есть оксиды меди и серебра, то такие волокна обладают полупроводниковыми свойствами. Для ряда стекол характерна высокая прочность получаемого волокна, отличные оптические свойства.

Волокна можно применять как единичные (волоконная оптика), так и в виде жгутов, лент, тканей (для тепло- и электроизоляции и др.). Они применяются как армирующий компонент с различными связующими в композиционных материалах.

Стекловолокно применяется в строительстве — при штукатурных работах, в ответственных конструкциях с цементом, жидким стеклом, гипсом. В сочетании с резиноподобными материалами и смолами — как надежный, прочный и долговечный кровельный материал.

С многими полимерными материалами в качестве связующих стеклянные волокна дают уникальные конструкционные композиты — стеклопластики. Для хорошей адгезии волокна на его поверхность наносят специальные вещества — аппреты. Без стеклопластиков невозможно себе представить современную технику и спорт. Они широко применяются для корпусов ракет, самолетов, лодок, яхт, автомобилей. Из них делают емкости, трубы, антенны и много других изделий, где требуется прочность, химическая стойкость, технологичность и долговечность. Современные соревнования прыгунов с шестом невозможны без стеклопластикового шеста, легкого, прочного и упругого.

Производство стеклянных волокон — область, где поиск новых, совершенных технологий не прекращается.

28. ЗАДАНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА

28-1085. Этан, этилен и ацетилен представляют собой три разных гомологических ряда: предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводов. Они отличаются между собой не только длиной, но и характером связи. В молекуле этана связь

C—C одинарная связь (σ -связь) и расстояние между центрами атомов C—C составляет 0,154 нм. В молекуле этилена имеется двойная связь C=C, которая состоит из одной σ - и одной π -связи. Появление π -связи способствует сближению атомов углерода друг с другом, поэтому длина двойной связи в молекуле этилена равна 0,134 нм. В молекуле ацетилена тройная связь C $\equiv$ C, состоящая из одной σ - и двух π -связей. Образование третьей связи вызывает еще большее сближение атомов углерода, и расстояние между их центрами уменьшается до 0,120 нм.

По длине и характеру связей можно предположить химические свойства вещества. Этану свойственны реакции замещения, этилену — реакции присоединения и полимеризации, а ацетилену — реакции присоединения, полимеризации и замещения.

28-1086.

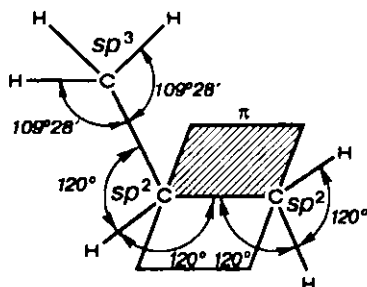


Рис. 83. Графическое изображение строения молекулы пропена

28-1087. Метан, в молекуле которого валентный угол равен $109^\circ 28'$, имеет тетраэдрическую конфигурацию. Такой угол может появиться при условии, если все четыре sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода участвуют в образовании σ -связей. σ -Связи в молекуле метана очень прочные, и для него свойственны реакции замещения. Молекула этилена, валентный угол в которой 120° , имеет линейную тригональную конфигурацию. Этот угол характерен для σ -связей, когда в их образовании принимают участие три sp^2 -гибридных орбитали атомов углерода, а четвертая, негибридизованная, p -орбиталь от каждого из атомов, соединенных двойной связью, участвует в образовании π -связи. За счет π -электронов, которые более подвижны и менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем σ -электроны, этилен легко вступает в реакции присоеди-

ния и полимеризации. Ацетилен, валентный угол в молекуле которого равен 180° , имеет линейную конфигурацию. В образовании σ -связи в таких молекулах участвуют лишь две sp -гибридных орбитали, а по две негибридизованных p -орбитали от каждого из атомов углерода, соединенных кратной связью, образуют две π -связи. Они и определяют химические свойства ацетилена — реакции присоединения, полимеризации и замещения.

28-1088. Длина связи между атомами углерода $0,140$ нм и валентный угол 120° характерны для ароматической связи бензола. Молекула бензола имеет плоскую, циклическую конфигурацию. Она возможна, если в образовании σ -связей между шестью атомами углерода участвуют sp^2 -гибридные орбитали, а по одной негибридизованной p -орбитали от каждого атома углерода участвует в установлении единого замкнутого π -электронного облака. Такая ароматическая связь, состоящая из атомов углерода, соединенных между собой σ -связями и единым π -электронным облаком, определяет структуру и свойства бензола. Для него характерны реакции замещения, протекающие легче по сравнению с предельными углеводородами, и реакции присоединения, которые протекают труднее, чем у этиленовых углеводородов.

Валентный угол 120° показывает, что электроны атомов углерода находятся только в состоянии sp^2 -гибридизации. В образовании σ -связей в молекуле бензола участвуют 18 sp^2 -гибридных орбиталей, из них 12 между атомами углерода и 6 между атомами углерода и водорода.

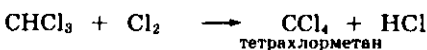
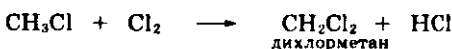
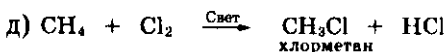
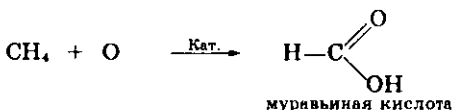
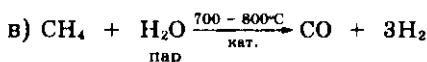
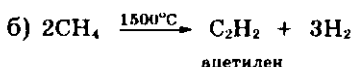
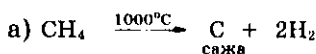
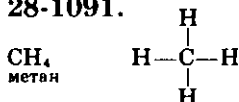
28-1089. В молекуле этилена π -связь образуется за счет двух негибридизованных p -орбиталей от каждого атома углерода. Они сохраняют свою форму объемных восьмерок и располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно плоскости σ -связей. Происходит частичное боковое их перекрывание между собой выше и ниже плоскости σ -связей с образованием новой π -связи. См. рис. 40.

В молекуле ацетилена, как и в молекуле этилена, две π -связи устанавливаются за счет четырех негибридизованных p -орбиталей по две от каждого атома углерода. Все они также сохраняют форму объемных восьмерок, располагаются взаимно перпендикулярно и при боковом перекрывании двух пар p -орбиталей образуют две π -связи. См. рис. 47.

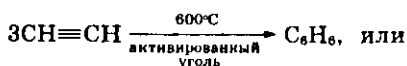
28-1090. В молекуле бензола единое π -электронное облако образуется за счет шести негибридизованных p -орбиталей —

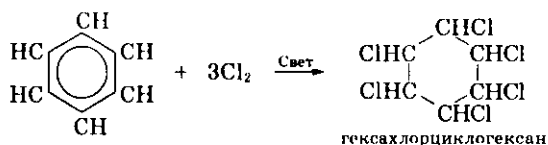
по одной от каждого из шести атомов углерода. Они также сохраняют свою форму объемных восьмерок и располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно к плоскости σ -связей. При боковом их перекрывании образуется единое для всей молекулы замкнутое π -электронное облако с максимальной электронной плотностью выше и ниже плоскости σ -связей. Электронная плотность в молекуле бензола распределяется равномерно, поэтому все связи между атомами углерода одинаковые. См. рис. 56.

28-1091.

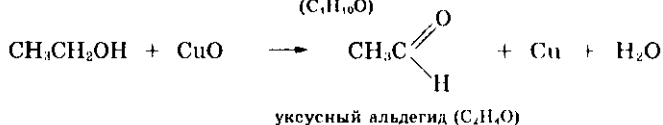
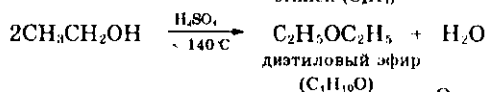
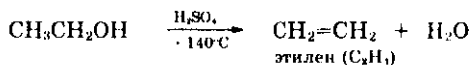
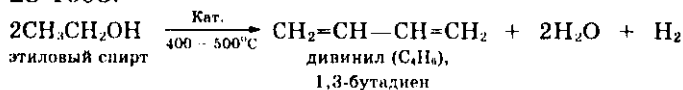


28-1092.

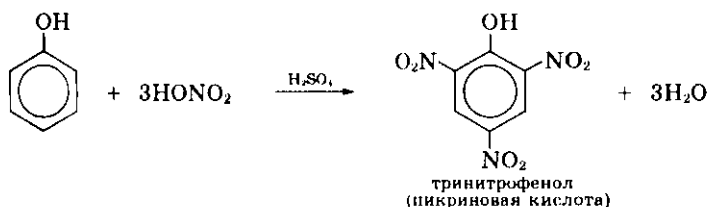
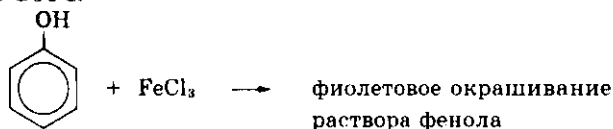




28-1093.

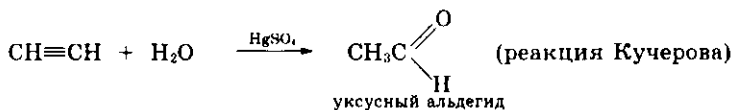
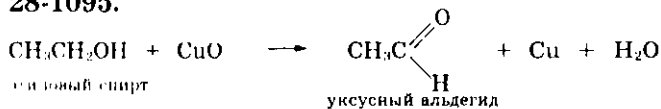


28-1094.



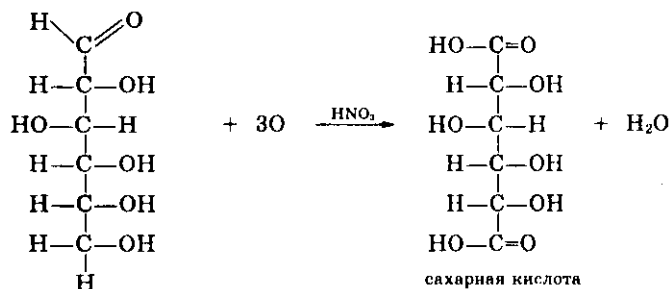
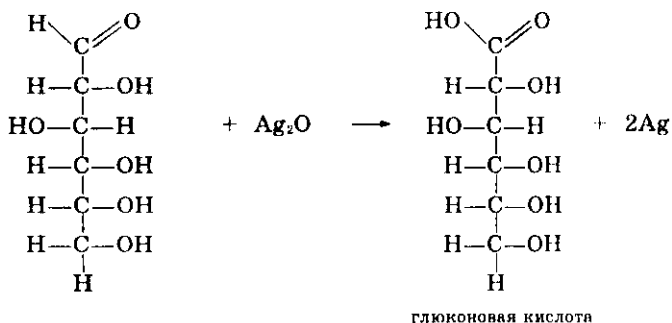
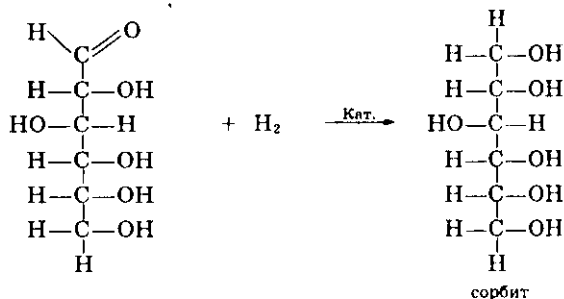
фенолят натрия

28-1095.

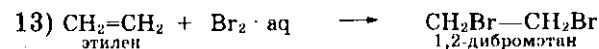


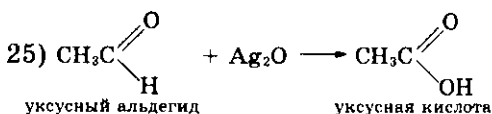
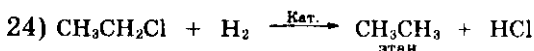
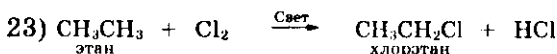
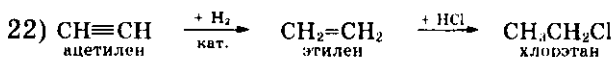
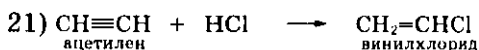
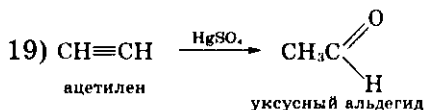
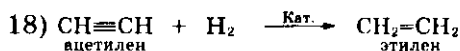
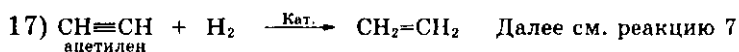
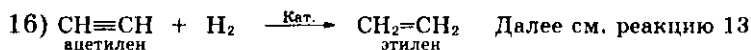
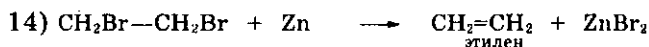


28-1096.

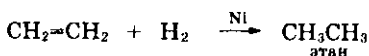
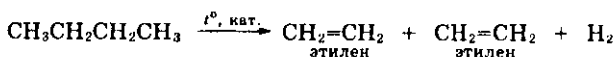
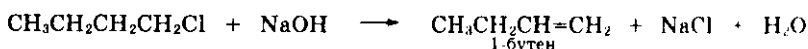
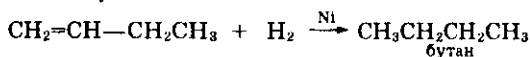
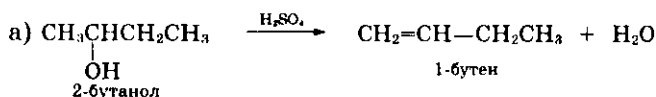


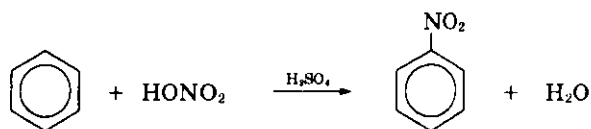
Chemical reaction network diagram showing 25 reactions between 10 chemical species. The species are: $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$, and $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$. The reactions are numbered 1 through 25.



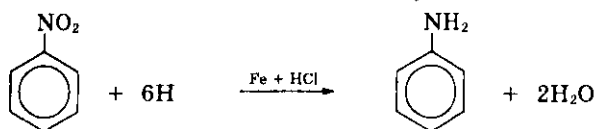


28-1098.

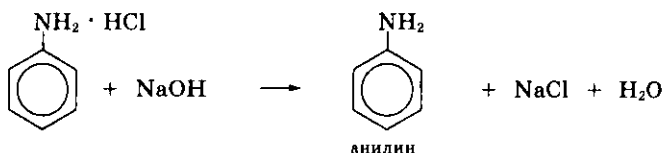
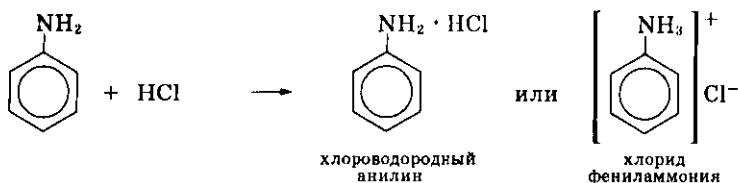




нитробензол

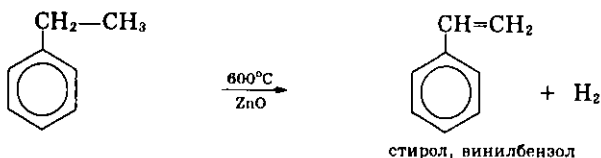
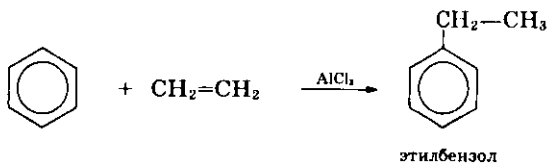
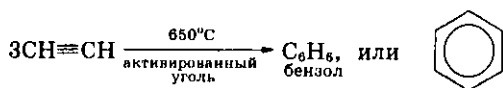


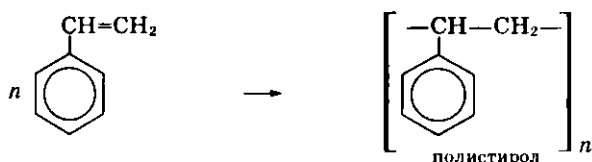
анилин



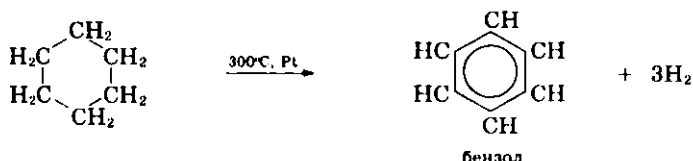
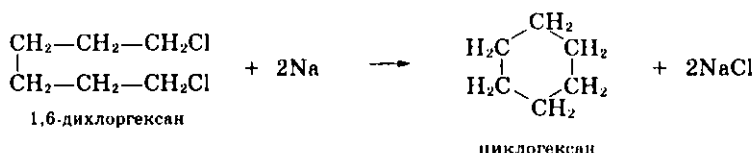
28-1099. Ответ см. № 11-411.

28-1100. а) Метан $\longrightarrow$ ацетилен $\longrightarrow$ бензол $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ этилбензол $\longrightarrow$ стирол $\longrightarrow$ полистирол.



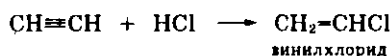
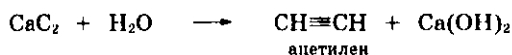


б) 1,6-дихлоргексан $\longrightarrow$ циклогексан $\longrightarrow$ бензол $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ этилбензол $\longrightarrow$ стирол $\longrightarrow$ полистирол.



Далее см. уравнения реакций выше, п. а.

28-1101. Углерод $\longrightarrow$ карбид кальция $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ ацетилен $\longrightarrow$ винилхлорид $\longrightarrow$ поливинилхлорид.

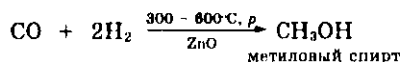
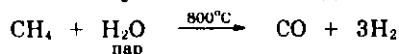


28-1102. Сырьем для получения метилового спирта являются древесина и метан.

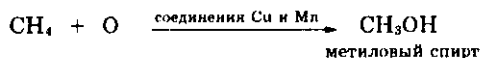
Основными способами получения метилового спирта являются следующие:

1. Сухая перегонка древесины. Метиловый спирт содержится в водном слое (1 — 2%).

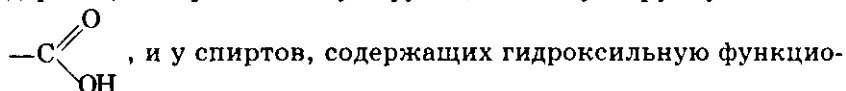
2. Синтез из CO и H₂ (синтез-газ), образующегося в результате конверсии метана водяным паром:



3. Неполное окисление метана:



28-1103. Кислотные свойства веществ проявляются в способности водорода отщепляться в виде протона H^+ и замещаться на металл. Такие свойства имеются у карбоновых кислот, содержащих карбоксильную функциональную группу



нальную группу —OH . Мерой кислотности является степень диссоциации.

В гидроксильной группе спиртов связь O—H полярна. Атом кислорода из-за смещенной к нему электронной плотности связи O—H имеет частичный отрицательный заряд. Атом водорода вследствие смещения электронной плотности к кислороду имеет частичный положительный заряд. Он приобретает небольшую подвижность и замещается атомами щелочных металлов (натрием, калием и др.). На активность атома водорода влияют предельные углеводородные радикалы. Они отталкивают от себя электронную плотность, увеличивая отрицательный заряд на атоме кислорода. Это приводит к упрочнению связи O—H и, соответственно, к снижению легкости отщепления водорода. Одноатомные спирты, хотя и имеют в своем составе гидроксильную группу, не проявляют ни кислотных, ни основных свойств, т.е. они практически нейтральные вещества. Спирты не изменяют окраску индикаторов, не диссоциируют на ионы в растворах и не проводят электрический ток.

В карбоновых кислотах, в отличие от спиртов, гидроксильная

группа OH входит в состав карбоксила $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$, содержащего еще карбонильную группу >C=O , которая сильно по-

ляризована. Под влиянием атома углерода этой группы, имеющего частичный положительный заряд, усиливается поляризация связи O—H . Это приводит к сильному смещению электронной плотности от атома водорода к атому кислорода, и водород легко отщепляется в виде протона. Карбоновые кис-

лоты проявляют кислотные свойства, и они выражены сильнее, чем у спиртов.

Таким образом, гидроксильная группа в карбоксиле кислот находится под влиянием карбонильной группы атомов >C=O ,

где кислород имеет частичный отрицательный заряд, а гидроксильная группа спиртов испытывает влияние углеводородных радикалов (нейтральных), поэтому карбоксильная группа кислот легче отщепляет водород по сравнению с гидроксильной группой спиртов. В результате спирты являются нейтральными веществами, а кислоты имеют ярко выраженный кислотный характер.

28-1104. Карбонильная группа C=O в альдегидах сильно поляризована за счет сдвига электронной плотности π -связи

от атома углерода к атому кислорода $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$. В результате на атоме углерода возникает значительный положительный заряд, который влияет на реакционную способность карбонильной группы: чем выше заряд, тем больше скорость протекания реакций присоединения.

В карбоксильной группе ни одна из связей — ни C=O , ни C—O — не имеет карбонильного характера. Это объясняется тем, что положительный заряд на атоме углерода в связи C=O , образовавшийся за счет кислорода карбонильной группы, возмещается вследствие притягивания электронов атома кислорода гидроксильной группы. В результате этот сдвиг электронов частично нейтрализует положительный заряд на атоме углерода и реакционная способность карбонильной группы затруднена: двойная связь становится устойчивее, поэтому реакции присоединения по месту связи C=O проходят в жестких условиях по сравнению с альдегидами.

В карбоксиле гидроксильная группа связана не с углеводородным радикалом, как в спиртах, а с карбонильной группой и под ее влиянием связь между атомами кислорода и водорода ослабляется, подвижность атома водорода увеличивается, поэтому он способен отщепляться в виде протона. За счет разрыва связи C—O в реакцию может вступить вся гидроксильная группа —OH . Например, замещение гидроксила в кислоте остатком спирта приводит к образованию сложных эфиров.

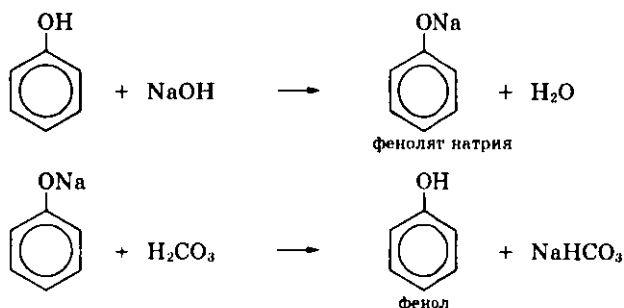
28-1105. Из четырех предложенных веществ: этана C_2H_6 , этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ацетальдегида $\text{CH}_3\text{C}^{\text{O}}\text{H}$ и уксус-

ной кислоты $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ лишь два вещества — этиловый спирт

и уксусная кислота имеют в своем составе гидроксильную группу, которая определяет образование водородных связей. За счет этих связей отдельные молекулы как спирта, так и уксусной кислоты соединяются между собой.

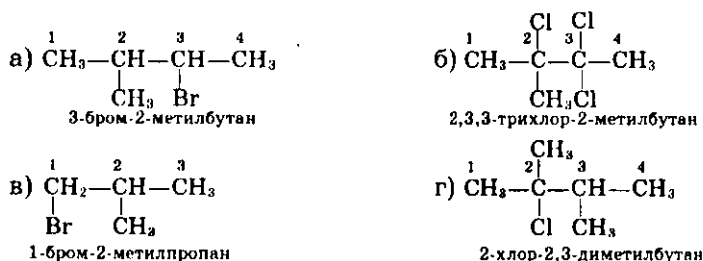
Сопоставляя температуры кипения этих соединений, можно сделать вывод: при более высокой температуре кипят этиловый спирт и уксусная кислота, образующие межмолекулярные водородные связи. На разрыв этих связей нужно затратить дополнительную энергию, чтобы молекулы стали свободными и вещества приобрели летучесть. В молекуле уксусной кислоты связь $\text{O}—\text{H}$ в карбоксиле более полярна, чем в гидроксильной группе этилового спирта. Кроме того, молекулы кислоты образуют димеры, т. е. две молекулы кислоты, соединенные двумя водородными связями, поэтому ее температура кипения выше температуры кипения спирта.

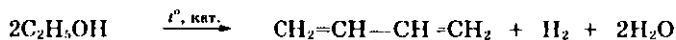
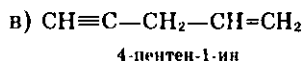
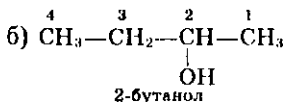
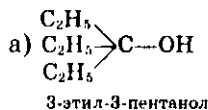
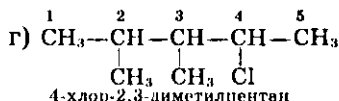
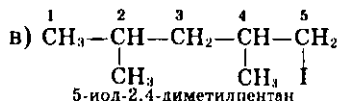
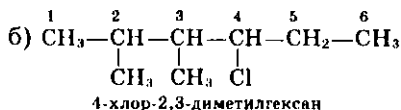
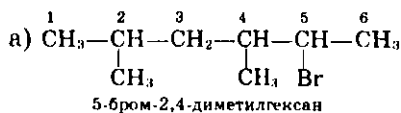
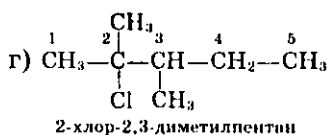
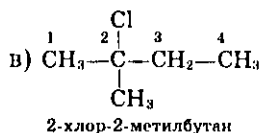
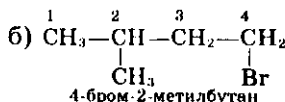
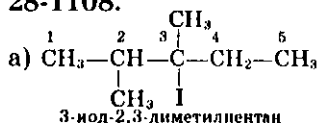
28-1106. Если пропускать углекислый газ в прозрачный раствор фенолята натрия, то постепенно выделится фенол:



Этот опыт подтверждает, что угольная кислота обладает более сильными кислотными свойствами, чем фенол.

28-1107.





$$\begin{array}{ll} M_1 = 46 \text{ кг/моль} & M_2 = 54 \text{ кг/моль} \\ m_1 = 46 \cdot 2 = 92 \text{ кг} & m_2 = 54 \text{ кг} \end{array}$$

54 кг 1,3-бутадиена получают из 92 кг спирта
180 кг " " " x кг "

$$x = \frac{180 \cdot 92}{54} = 306,67 \text{ кг } 100\% \text{-ного этилового спирта.}$$

3) Определяем массу этилового спирта с массовой долей 96%, необходимую для получения 180 кг 1,3-бутадиена:

В 100 кг 96%-ного спирта содержится 96 кг спирта

* x кг 96%-ного * * 306,67 кг *

$$x = \frac{306,67 \cdot 100}{96} = 319,45 \text{ кг этилового спирта.}$$

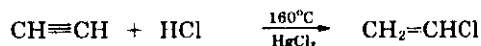
4) Находим объем 319,45 кг этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$):

$$V = \frac{319,45}{0,8} = 399,31 \text{ л этилового спирта.}$$

Ответ. Для получения 180 кг 1,3-бутадиена необходимо взять 399,31 л этилового спирта.

28-1112. а) Получение из ацетилена 2 кг винилхлорида.

1) Составляем уравнение реакции:



$$M_1 = 26 \text{ кг/моль}$$

$$M_2 = 62,5 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 26 \text{ кг}$$

$$m_2 = 62,5 \text{ кг}$$

$$V_{m,1} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ м}^3$$

2) Находим массу ацетилена, необходимую для получения 2 кг винилхлорида:

Для получения 62,5 кг винилхлорида необходимо 26 кг ацетилена

* * 2 кг * * x кг *

$$x = \frac{26 \cdot 2}{62,5} = 0,832 \text{ кг ацетилена.}$$

3) Определяем объем ацетилена, необходимый для получения 2 кг винилхлорида:

62,5 кг винилхлорида получают из 22,4 м³ ацетилена

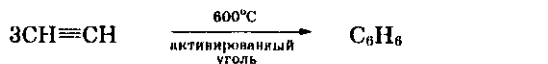
2 кг * * * x м³ *

$$x = \frac{22,4 \cdot 2}{62,5} = 0,72 \text{ м}^3 \text{ ацетилена.}$$

Ответ. Для получения 2 кг винилхлорида необходимо 0,832 кг, или 0,72 м³, ацетилена.

б) Получение из ацетилена 2 кг бензола.

1) Составляем уравнение реакции:



$$M_1 = 26 \text{ кг/моль}$$

$$M_2 = 78 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 26 \cdot 3 = 78 \text{ кг}$$

$$m_2 = 78 \text{ кг}$$

$$V_{m,1} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$V_1 = 22,4 \cdot 3 = 67,2 \text{ м}^3$$

2) Находим массу ацетилена, необходимую для получения 2 кг бензола:

Для получения 78 кг бензола необходимо взять 78 кг ацетилена

• • 2 кг • • • x кг •

$$x = \frac{2 \cdot 78}{78} = 2 \text{ кг ацетилена.}$$

3) Определяем объем ацетилена, необходимый для получения 2 кг бензола:

Для получения 78 кг бензола необходимо взять 67,2 м³ ацетилена

• • 2 кг • • • x м³ •

$$x = \frac{2 \cdot 67,2}{78} = 1,72 \text{ м}^3 \text{ ацетилена.}$$

Ответ. Для получения 2 кг бензола нужно взять 2 кг, или 1,72 м³, ацетилена.

в) Получение из ацетилена 2 кг уксусного альдегида.

1) Составляем уравнение реакции:



$$M_1 = 26 \text{ кг/моль}$$

$$M_2 = 44 \text{ кг/моль}$$

$$m_1 = 26 \text{ кг}$$

$$m_2 = 44 \text{ кг}$$

$$V_{m,1} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ м}^3$$

2) Находим массу ацетилена, необходимую для получения 2 кг уксусного альдегида:

44 кг уксусного альдегида получают из 26 кг ацетилена

2 кг • • • • x кг •

$$x = \frac{2 \cdot 26}{44} = 1,18 \text{ кг ацетилена.}$$

3) Определяем объем ацетилена, необходимый для получения 2 кг уксусного альдегида:

$$2 \text{ кг} \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad x \text{ м}^3 \quad \bullet$$

Ответ. Для получения 2 кг уксусного альдегида необходимо взять 1,18 кг, или 1,02 м³, ацетилена.

$$3\text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$$

$$m_1 = 26 \cdot 3 = 78 \quad m_2 = 78 \text{ r}$$

$$m = 78 \cdot 0,5 = 39 \text{ г.}$$

Из 78 г ацетилена можно получить 78 г бензола

4) Определяем практический выход бензола:

[illegible]

Ответ. Практический выход бензола составляет 25% от теоретического.

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 890,31 \text{ кДж/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л}$$

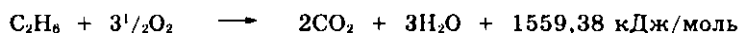
890,31 кДж теплоты выделяется при сжигании 22,4 л метана

222,57 кДж • • • • х л •

652

Ответ. Для выделения 222,57 кДж теплоты с кислородом должно вступить в реакцию 5,6 л метана.

28-1115. 1) Составляем термохимическое уравнение реакции горения этана:



$$\nu = 1 \text{ моль}$$

$$M = 30 \text{ г/моль}$$

$$m = 30 \text{ г}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л}$$

2) Находим, сколько теплоты выделится, если сгорит этана:

а) 78,4 л

$$\begin{array}{ccccccc} 1559,38 \text{ кДж теплоты выделяется при сжигании} & 22,4 \text{ л этана} \\ x \text{ кДж} & * & * & * & * & 78,4 \text{ л} & * \end{array}$$

$$x = \frac{78,4 \cdot 1559,38}{22,4} = 5457,83 \text{ кДж теплоты.}$$

б) 45 г

$$\begin{array}{ccccccc} 1559,38 \text{ кДж теплоты выделяется при сжигании} & 30 \text{ г этана} \\ x \text{ кДж} & * & * & * & * & 45 \text{ г} & * \end{array}$$

$$x = \frac{45 \cdot 1559,38}{30} = 2339,07 \text{ кДж теплоты.}$$

в) 0,25 моль

$$\begin{array}{ccccccc} 1559,38 \text{ кДж теплоты выделяется при сжигании} & 1 \text{ моль этана} \\ x \text{ кДж} & * & * & * & * & 0,25 \text{ моль} & * \end{array}$$

$$x = \frac{0,25 \cdot 1559,38}{1} = 389,85 \text{ кДж теплоты.}$$

3) Определяем объем этана, который необходимо сжечь, чтобы выделилось 389,97 кДж теплоты:

$$\begin{array}{ccccccc} 1559,38 \text{ кДж теплоты выделяется при сжигании} & 22,4 \text{ л этана} \\ 389,97 \text{ кДж} & * & * & * & * & x \text{ л} & * \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 389,97}{1559,38} = 5,6 \text{ л этана.}$$

4) Определяем, какую массу этана необходимо сжечь, чтобы выделилось 389,97 кДж теплоты:

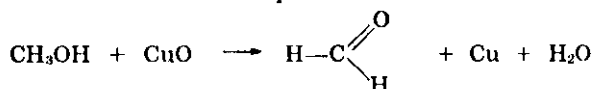
$$\begin{array}{ccccccc} 1559,38 \text{ кДж теплоты выделяется при сжигании} & 30 \text{ г этана} \\ 389,97 \text{ кДж} & * & * & * & * & x \text{ г} & * \end{array}$$

$$x = \frac{30 \cdot 389,97}{1559,38} = 7,5 \text{ г этана.}$$

Ответ. 1. При сжигании 78,4 л, 45 г и 0,25 моль этана выделилось соответственно 5457,83, 2339,07 и 389,85 кДж теплоты. 2. Для получения 389,97 кДж теплоты необходимо сжечь 5,6 л, или 7,5 г этана.

28-1116

1) Составляем уравнение реакции получения формальдегида из метилового спирта:



$\nu = 1$ моль

$M_1 = 32$ г/моль

$m_1 = 32$ г

$\nu = 1$ моль

$M_2 = 30$ г/моль

$m_2 = 30$ г

2) Определяем массу 0,5 моль метилового спирта:

$$m = 0,5 \cdot 32 = 16 \text{ г.}$$

3) Находим массу формальдегида, полученную при окислении 16 г метилового спирта:

Из 32 г метилового спирта образуется 30 г формальдегида

• 16 г • • • x г •

$$x = \frac{16 \cdot 30}{32} = 15 \text{ г формальдегида.}$$

4) Находим массу раствора:

Растворенное вещество + растворитель = раствор,

15 г формальдегида + 50 г воды = 65 г раствора.

5) Определяем массовую долю (%) формальдегида в 65 г раствора:

65 г раствора содержит 15 г формальдегида

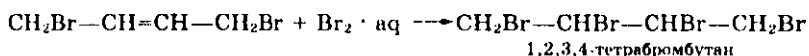
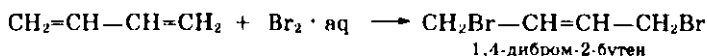
100 г • • • x г •

$$x = \frac{100 \cdot 15}{65} = 23 \text{ г, или } 23\%.$$

Ответ. Массовая доля формальдегида в растворе, полученном при окислении 0,5 моль метилового спирта, составляет 23%.

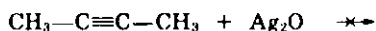
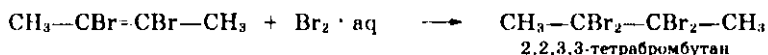
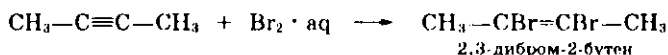
28-1117. Вещество состава C_4H_6 соответствует общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, которая может принадлежать диеновым и ацетиленовым углеводородам. Диеновый углеводород $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,3-бутадиен), молекула которого содержит две двойные свя-

зи, может легко присоединять две молекулы брома и не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра:



Молекулярная формула C_4H_6 может также принадлежать двум изомерам ацетиленовых углеводородов: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (2-бутин) и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (1-бутин).

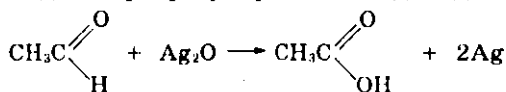
Ацетиленовые углеводороды типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, не имеющие водорода при тройной связи, с аммиачным раствором оксида серебра не взаимодействуют. Значит, из двух изомеров 2-бутин не будет взаимодействовать с аммиачным раствором оксида серебра, но он легко присоединяет две молекулы брома:



1-Бутин взаимодействует и с оксидом серебра, и с двумя молекулами брома.

Ответ. Молекулярная формула состава C_4H_6 соответствует двум структурным формулам. Одна из них принадлежит диеновому углеводороду $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,3-бутадиену), а другая — ацетиленовому углеводороду $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (2-бутину).

28-1118. 1) Составляем уравнение реакции восстановления оксидом серебра уксусного альдегида:



$$M_1 = 44 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = 108 \text{ г/моль}$$

$$m_1 = 44 \text{ г}$$

$$m_2 = 108 \cdot 2 = 216 \text{ г}$$

2) Находим массу уксусного альдегида, окисленную в процессе реакции:

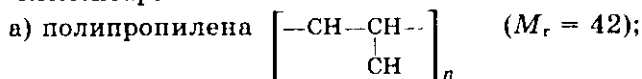
При окислении 44 г уксусного альдегида образуется 216 г серебра

• • x г • • • 5,4 г •

$$x = \frac{44 \cdot 5,4}{216} = 1,1 \text{ г уксусного альдегида.}$$

Ответ. При восстановлении 5,4 г серебра расходуется 1,1 г уксусного альдегида.

28-1119. 1) Определяем относительную молекулярную массу элементарного звена:



б) целлюлозы ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n ($M_r = 162$);

в) натурального каучука (C_5H_8)_n ($M_r = 68$).

2) Связь между средней относительной молекулярной массой полимера и степенью полимеризации выражается уравнением:

$$M_r(\text{п.}) = M_r(\text{эл. зв.})n,$$

где $M_r(\text{п.})$ — средняя относительная молекулярная масса полимера; $M_r(\text{эл. зв.})$ — относительная молекулярная масса элементарного звена; n — степень полимеризации полимера.

Исходя из этого уравнения вычисляем среднюю относительную молекулярную массу полимеров:

а) полипропилена:

$$M_r(\text{п.}) = 300 \cdot 42 = 126\,000;$$

б) целлюлозы (хлопковой):

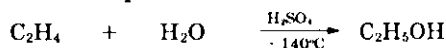
$$M_r(\text{п.}) = 15\,000 \cdot 162 = 2\,430\,000;$$

в) натурального каучука:

$$M_r(\text{п.}) = 2500 \cdot 68 = 170\,000.$$

Ответ. Средняя относительная молекулярная масса полипропилена, целлюлозы (хлопковой) и натурального каучука составляет 126 000, 2 430 000 и 170 000 соответственно.

28-1120. 1) Составляем уравнение реакции получения этилового спирта из этилена:



$$V_{\text{м.1}} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$M_2 = 46 \text{ кг/моль}$$

$$V_1 = 22,4 \text{ м}^3$$

$$m_2 = 46 \text{ кг}$$

2) Находим массу этилового спирта, образовавшуюся из 1 м³ этилена:

Из 22,4 м³ этилена образуется 46 кг этилового спирта

$$\begin{array}{ccccccc} \bullet & 1 \text{ м}^3 & \bullet & & \bullet & x \text{ кг} & \bullet \end{array}$$

$$x = \frac{46 \cdot 1}{22,4} = 2,05 \text{ кг этилового спирта (теоретический выход).}$$

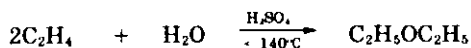
3) Определяем практический выход этилового спирта:

2,05 кг этилового спирта соответствует 100%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ кг} & \bullet & & \bullet & & 85\% \text{-ному} & \bullet \end{array}$$

$$x = \frac{2,05 \cdot 85}{100} = 1,74 \text{ кг этилового спирта (практический выход).}$$

4) Составляем уравнение реакции получения диэтилового эфира из этилена:



$$V_{m,1} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$M_2 = 74 \text{ кг/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ м}^3 \cdot 2 = 44,8 \text{ м}^3$$

$$m_2 = 74 \text{ кг}$$

5) Находим массу диэтилового эфира, образовавшуюся из 1 м³ этилена:

Из 44,8 м³ этилена образуется 74 кг диэтилового эфира

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & 1 \text{ м}^3 & \cdot & & \cdot & x \text{ кг} & \cdot \end{array}$$

$$x = \frac{74 \cdot 1}{44,8} = 1,65 \text{ кг диэтилового эфира (теоретический выход).}$$

6) Определяем практический выход диэтилового эфира:

1,65 кг диэтилового эфира соответствует 100%-ному выходу

$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ кг} & \cdot & & \cdot & & 2\% \text{-ному} & \cdot \end{array}$$

$$x = \frac{1,65 \cdot 2}{100} = 0,033 \text{ кг диэтилового эфира (практический выход).}$$

Ответ. Из 1 м³ этилена можно получить, в зависимости от условий реакции, 1,74 кг этилового спирта и 0,033 кг диэтилового эфира.

28-1121. 1) Определяем массу углерода в 0,22 г оксида углерода (CO₂: M = 44 г/моль; m = 44 г):

В 44 г оксида углерода (IV) содержится 12 г углерода (IV)

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & 0,22 \text{ г} & \cdot & & \cdot & x \text{ г} & \cdot \end{array}$$

$$x = \frac{0,22 \cdot 12}{44} = 0,06 \text{ г углерода.}$$

2) Определяем массу водорода, содержащуюся в 0,09 г воды (H₂O: M = 18 г/моль; m = 18 г):

В 18 г воды содержится 2 г водорода

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & 0,09 \text{ г} & \cdot & & \cdot & x \text{ г} & \cdot \end{array}$$

$$x = \frac{0,09 \cdot 2}{18} = 0,01 \text{ г водорода.}$$

3) Устанавливаем, содержится ли еще какой-нибудь элемент в данном веществе.

Сумма масс углерода и водорода:

$$0,06 + 0,01 = 0,07 \text{ г.}$$

Значит, если сгорело 0,11 г вещества, то разность $(0,11 - 0,07) = 0,04$ г показывает, что вещество состоит из трех элементов. Третьим элементом может быть кислород и на его долю приходится 0,04 г.

4) Находим соотношение числа атомов элементов:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{0,06}{12} : \frac{0,01}{1} : \frac{0,04}{8} = 0,005 : 0,01 : 0,005 = 1:2:1.$$

В веществе содержится 1 атом углерода, 2 атома водорода и 1 атом кислорода. Следовательно, простейшая формула этого вещества CH_2O .

Ответ. Простейшая формула вещества CH_2O .

28-1122. 1) Определяем относительную молекулярную массу элементарного звена полимеров:

а) полиэтилена $(-\text{CH}-\text{CH}-)_n$ — $M_r = 28$;

б) крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — $M_r = 162$;

в) полиакрилонитрила $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$ — $M_r = 53$.

2) Степень полимеризации связана со средней относительной молекулярной массой полимера уравнением (см. № 28-1119):

$$n = \frac{M_r(\text{п})}{M_r(\text{эл. зв.})}.$$

Исходя из этого уравнения, вычисляем степень полимеризации полимеров:

а) полиэтилена:

$$n = 120\,400 : 28 = 4300;$$

б) крахмала:

$$n = 972\,000 : 162 = 6000;$$

в) полиакрилонитрила:

$$n = 59\,890 : 53 = 1130.$$

Ответ. Степень полимеризации полиэтилена низкого давления, крахмала и полиакрилонитрила составляет 4300, 6000 и 1130 соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Сравнение химических свойств этиленовых и ацетиленовых углеводородов

Химические свойства	Сходство	Различие		
		этиленовые углеводороды	ацетиленовые углеводороды	
1	2	3	4	
Признак, определяющий химические свойства	Наличие кратных связей	Наличие двойной связи	Наличие тройной связи	
Ненасыщенность молекул		Меньшая ненасыщенность	Большая ненасыщенность	
Теплота образования		1410 кДж/моль	1229,63 кДж/моль	
Энергия связей		а) двойной связи 620 кДж/моль б) σ -связи 350 кДж/моль в) π -связи 270 кДж/моль	а) тройной связи 810 кДж/моль б) σ -связи 350 кДж/моль в) двух π -связей 460 кДж/моль	
Реакционная способность		Более активно вступают в реакции присоединения и окисления	Менее активно вступают в реакции присоединения и окисления	

1	2	3	4
Реакции			
а) Гидрирование	Гидрирование	Реакция идет в присутствии катализаторов с большой скоростью: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3-\text{CH}_3$	Реакция идет в присутствии катализаторов, но с меньшей скоростью: а) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, Pt}} \text{CH}_2=\text{CH}_2$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$ Реакцию можно остановить на стадии образования этиленового углеводорода
б) Галогенирование	Галогенирование	Реагируют почти мгновенно: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \cdot \text{aq} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	Реакция протекает постепенно с уменьшением ее скорости: а) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \cdot \text{aq} \rightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}$ б) $\text{CHBr}=\text{CHBr} + \text{Br}_2 \cdot \text{aq} \rightarrow \text{CHBrBr}_2-\text{CHBrBr}_2$

1	2	3	4
в) Гидрогалогенирование	Гидрогалогенирование	Галогеноводороды взаимодействуют активно, с большой скоростью: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	Реакция протекает в присутствии катализаторов медленно, и лишь вторая стадия протекает быстрее: а) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}_2$ б) $\text{CH}_2=\text{CHBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}_2$
г) Гидратация	Гидратация	Реакция протекает в присутствии кислот: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Присоединение воды происходит только в присутствии катализаторов: $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$
д) Полимеризация	Полимеризация	Образуются только полимеры: $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \xrightarrow{\text{кат.}} (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Образуются димеры и тримеры: $3\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[600^\circ\text{C}]{\text{акт. уголь}} \text{C}_6\text{H}_6$ $2\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{NH}_4\text{Cl}]{\text{Cu}_2\text{Cl}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
е) Замещение			$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{AgC}\equiv\text{CAg} + \text{H}_2\text{O}$
ж) Горение	Горение	Горит светящимся пламенем: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Горит сильно коптящим пламенем: $2\text{CH}\equiv\text{CH} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
з) Окисление	Окисление	Изменение окраски раствора KMnO_4 происходит практически мгновенно: а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4\text{KMnO}_4 \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{r}^\circ}$ $\xrightarrow{\text{r}^\circ} 2\text{CO}_2 + \text{KOH} + 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{MnO}_2 +$ $1,2\text{-этанediол}$ $+ 2\text{KOH}$	Изменение окраски раствора KMnO_4 происходит медленно: $3\text{CH}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} + 8\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Сравнение строения этиленовых и ацетиленовых углеводородов

Признаки	Сходство	Различие	
		этиленовые углеводороды	ацетиленовые углеводороды
1	2	3	4
Валентное состояние атома углерода	Гибридизация	sp^2 -гибридизация	sp -гибридизация
Вид связи	Ковалентная связь	Двойная связь	Тройная связь
Состав связи	σ - и π -Связь	σ - и π -Связь	σ - и две π -связи
Местоположение кратных связей в углеродной цепи	Могут находиться в любом месте углеродной цепи		
Энергия связей		а) двойной связи 620 кДж/моль б) σ -связи 350 кДж/моль в) π -связи 270 кДж/моль	а) тройной связи 810 кДж/моль б) σ -связи 350 кДж/моль в) двух π -связей 460 кДж/моль
Валентные углы		120°	180°
Длина связи		0,134 нм	0,120 нм
Геометрическое строение	Пространственное	Тригональное плоское	Линейное

1	2	3	4
Электроны, участвующие в образовании σ -связи	s - и p -Электроны в гибридованном состоянии	Перекрывание трех гибридных орбиталей	Перекрывание двух гибридных орбиталей
Расположение σ -связи в пространстве		σ -Связи расположены в плоскости, в которой находятся ядра всех атомов углерода и водорода	Все три σ -связи расположены на одной прямой
Электроны, участвующие в образовании π -связи	p -Электроны	Боковое перекрывание одной негибризованной p -орбитали от каждого атома углерода при двойной связи	Боковое перекрывание двух негибризованных p -орбиталей от каждого атома углерода при тройной связи
Расположение π -связи в пространстве		π -Связь лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи	Две π -связи расположены в двух взаимно-перпендикулярных областях
Характер перекрывания p -орбиталей π -связи		Боковое перекрывание p -орбиталей над и под плоскостью σ -связи	Боковое перекрывание p -орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях вне оси σ -связи

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Степень перекрывания p -орбиталей π -связи		Перекрывание p -орбиталей превосходит на меньшей площади, чем при образовании тройной связи	Перекрывание p -орбиталей превосходит на большей площади, чем при образовании двойной связи
Свободное вращение атомов вокруг π -связи	Невозможно		
Поляризация связей		Меньше (4,2)	Больше (6,2)
Наличие пространственной изомерии	Геометрическая, или <i>cis-транс</i> -изомерия	Имеется	Отсутствует
Наличие структурной изомерии	Изомерия углеродного скелета, положения кратных связей (двойных и тройных), изомерия классов органических веществ		

Таблица 3

Сравнение электронного строения молекул этана, ацетилена и бензола

Признаки	Сходство	Различие			
		этан	этилен	ацетилен	бензол
1	2	3	4	5	6
Валентное состояние атома углерода	Гибридизация	sp^3 -Гибридизация	sp^2 -Гибридизация	sp -Гибридизация	sp^2 -Гибридизация
Вид связи	Ковалентная	Одинарная	Двойная	Тройная	Ароматическая
Состав связи		σ -Связь	σ - и π -Связь	σ -Связь и две π -связи	σ -Связи и единое π -электронное облако
Энергия связи		350 кДж/моль	620 кДж/моль	810 кДж/моль	487,1 кДж/моль
Длина связи		0,154 нм	0,134 нм	0,120 нм	0,140 нм
Валентный угол		109°28'	120°	180°	120°
Пространственное строение	Геометрическое строение	Тетраэдрическое	Плоское тригональное	Линейное	Плоское циклическое
Электроны, участвующие в образовании σ -связи	s - и p -Электроны в гибридизованном состоянии	Перекрывание четырех гибридизованных орбиталей	Перекрывание трех гибридизованных орбиталей	Перекрывание двух гибридизованных орбиталей	Перекрывание трех гибридизованных орбиталей

Продолжение табл. 3

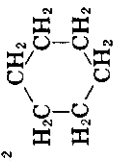
1	2	3	4	5	6
Расположение σ -связи в пространстве		Все σ -связи расположены зигзагообразно. Из-за постоянного движения молекул углеродная цепь принимает различные положения в пространстве	Все σ -связи расположены в плоскости, в которой находятся ядра всех атомов углерода и водорода	Все σ -связи расположены на одной прямой	Все σ -связи расположены в плоскости шестиугольника
Электроны, участвующие в образовании π -связи			Перекрывание одной негибризованной p -орбитали от каждого атома углерода	Перекрывание негибризованных p -орбиталей по две от каждого атома углерода	Перекрывание шести негибризованных p -орбиталей, по одной от каждого атома углерода с образованием единого π -электронного облака
Расположение π -связи в пространстве			π -Связь лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи	Две π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных областях	Единое π -электронное облако расположено по обе стороны плоскости шестиугольника
Характер перекрывания орбиталей при образовании σ -связи	Перекрывание орбиталей происходит по прямой, соединяющей ядра атомов				

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
Характер перекрывания p -орбиталей при образовании π -связи			Боковое перекрывание p -орбиталей над и под плоскостью σ -связи	Боковое перекрывание p -орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях вне оси σ -связи	Боковое перекрывание p -орбиталей над и под плоскостью правильного шестиугольника
Поляризуемость связи $C-C$	Очень трудно (1,3)				
Поляризуемость кратной и ароматической связей			Больше поляризуемость связи $C-C$ и меньше — связи $C\equiv C$ (4,2)	Больше поляризуемость связей $C-C$ и $C=C$ (6,2)	Легкая поляризуемость
Степень перекрывания орбиталей при образовании σ -связи	Площадь перекрывания орбиталей увеличивается от $s-s$ к $s-p$ и $p-p$				
Степень перекрывания p -орбиталей при образовании π -связи			Перекрывание p -орбиталей происходит на меньшей площади, чем при образовании тройной связи	Перекрывание p -орбиталей происходит на большей площади, чем при образовании двойной связи	Перекрывание p -орбиталей происходит на меньшей площади, чем при образовании двойной связи
Свободное вращение атомов вокруг σ -связи		Возможно			

Таблица 4

Сравнение состава, строения и свойств гексана, циклогексана и бензола

Признаки	Сходство	Различие		
		н-гексан	циклогексан	бензол
1	2	3	4	5
1. Состав	Все молекулы имеют в своем составе шесть атомов углерода	C_6H_{14} $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	C_6H_{12} 	C_6H_6 
2. Строение				
2.1. Валентное состояние	Гибридизация	sp^3 -Гибридизация	sp^3 -Гибридизация	sp^2 -Гибридизация
2.2. Вид связи	Ковалентная	Одинарная	Одинарная	Ароматическая
2.3. Состав связи		σ -Связь	σ -Связь	σ -Связи и единое π -электронное облако
2.4. Энергия связи		350 кДж/моль		487,1 кДж/моль
2.5. Длина связи		0,154 нм		0,140 нм
2.6. Валентный угол		109°28'	109°28'	120°
2.7. Пространственное строение	Геометрическое строение	Тетраэдрическое	Циклическое, не имеет плоского строения	Плоский шестигранник

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5
2.8. Электроны, участвующие в образовании σ -связи	s - и p -Электроны в гибридованном состоянии	Перекрывание четырех гибридных орбиталей	Перекрывание четырех гибридных орбиталей	Перекрывание трех гибридных орбиталей
2.9. Расположение σ -связи в пространстве		Зигзагообразно	Построен из недеформированных тетраэдров	Все σ -связи расположены в одной плоскости правильного шестиугольника
2.10. Электроны, участвующие в образовании π -связи				Негибридизованные шесть p -орбиталей при боковом перекрывании образуют единое π -электронное облако
2.11. Расположение π -связи в пространстве				Единое π -электронное облако расположено по обе стороны плоскости шестиугольника
2.12. Свободное вращение атомов вокруг связи		Возможно	Возможно	Невозможно
2.13. Поляризация связей		Очень трудно поляризуется	Очень трудно поляризуется	Легко поляризуется

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5
3. Химические свойства				
3.1. Признак, определяющий химические свойства	Наличие связей	Наличие σ -связей	Наличие σ -связей	Наличие ароматической связи
3.2. Реакционная способность		Химически пассивен, т.е. при обычных условиях трудно вступает в химические реакции, преимущественно реакции замещения	Проявляет небольшую химическую активность. Характерны преимущественно реакции замещения	Проявляет относительно небольшую химическую активность. Склонен больше к реакциям замещения, чем присоединения
3.3. Реакции				
3.3.1. Реакции замещения	Реакция замещения	Протекает с трудом	Протекает с трудом	Реакция протекает легче, чем у гексана, так как мало затрагивается бензольное ядро
а) галогенирование	Галогенирование	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Свет.}} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl} + \text{HCl}$	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{I}^0} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl} + \text{HCl}$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Кат.}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

1	2	3	4	5
б) нитрование	Нитрование	$C_6H_{14} + HONO_2 \xrightarrow{P_2O_5} C_6H_{13}NO_2 + H_2O$	$C_6H_{12} + HONO_2 \xrightarrow{P_2O_5} C_6H_{11}NO_2 + H_2O$	$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$
3.3.2. Дегидрирование		$C_6H_{14} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} C_6H_{12} + H_2$	$C_6H_{12} \xrightarrow{P_2O_5} C_6H_6 + 3H_2$	Не подвергается
3.3.3. Окисление		$C_6H_{14} \xrightarrow{O_2} 2CH_3CH_2COOH + H_2O$ пропионовая кислота	$C_6H_{12} \xrightarrow{O_2} HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2O$ адипиновая кислота	Не окисляется
3.3.4. Реакция присоединения			Цикл достаточно прочен, и реакции присоединения с его разрывом циклогексану не свойственны	Реакции присоединения протекают очень трудно из-за прочности бензольного ядра
а) гидрирование				$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Pd} C_6H_{12}$
б) галогенирование				$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{C_6H_5Cl} C_6H_5Cl_6$

Таблица 5

Сравнение химических свойств предельных, этиленовых и ароматических углеводородов

Признаки	Сходство	Различие			
		предельные углеводороды	этиленовые углеводороды	ацетиленовые углеводороды	ароматические углеводороды
1	2	3	4	5	6
1. Признак, определяющий химические свойства	Наличие связей	σ-Связь	Двойная связь	Тройная связь	Ароматическая связь
2. Состав связи			σ- и π-Связь	σ-Связь и две π-связи	σ-Связи и единое сплошное π-электронное облако
3. Энергия связи		350 кДж/моль	620 кДж/моль	810 кДж/моль	487,1 кДж/моль
4. Длина связи		0,154 нм	0,134 нм	0,120 нм	0,140 нм
5. Валентный угол		109°28'	120°	180°	120°
6. Реакционная способность		Низкая реакционная способность. Характерны реакции замещения	Высокая реакционная способность. Характерны реакции присоединения	Высокая реакционная способность. Характерны реакции присоединения и замещения	Относительно небольшая химическая активность. Наиболее характерны реакции замещения, но свойственны и реакции присоединения

1	2	3	4	5	6
7. Реакции					
7.1. Замещение					
а) галогенирование		$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{C}_{\text{свет}}} \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{HCl}$			$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
б) нитрование		$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{t^{\circ}, p} \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$			$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
в) с аммиачным раствором серебра				$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{AgC}\equiv\text{CAg} + \text{H}_2\text{O}$	
7.2. Присоединение					
а) гидрирование			$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3-\text{CH}_3$	1) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_2=\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{Pd}]{\text{Pd}} \text{C}_6\text{H}_{12}$
б) галогенирование			$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2\text{aq} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	а) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \cdot \text{aq} \longrightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}$ б) $\text{CHBr}=\text{CHBr} \xrightarrow{+\text{Br}_2, \text{aq}} \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{yФ}]{\text{yФ}} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
в) гидрогалогенирование			$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$	
г) гидратация			$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	
7.3. Полимеризация			$n \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	а) $3\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[600^\circ\text{C}]{\text{акт. уголь}} \text{C}_6\text{H}_6$ б) $2\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{CuCl}_2} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
7.4. Окисление	Окисление	При обычных условиях устойчивы к действию кислорода и окислителей. При 150°C и в присутствии катализаторов образуют кислотородсодержащие соединения: спирты, альдегиды, кетоны	а) $3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 (\text{p-p}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 1,2-этидиол + $2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ б) каталитическое окисление $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2-\text{CH}_2$ оксид этилена	$3\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{KMnO}_4 (\text{p-p}) \rightarrow 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} + 8\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ окислят калия	Бензол стоек к действию окислителей. Гомологи бензола окисляются легче. Окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется

1	2	3	4	5	6
7.5. Горение	Горение	$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ $\xrightarrow{400^\circ C} CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_2=CH_2$	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$	$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$
7.6. Термическое разложение (крекинг)					
7. Изомеризация		$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{AlCl_3, 400^\circ C} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{AlCl_3, 400^\circ C} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_2=CH-CH_2CH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3CH=CHCH_3$	$CH_3CH_2C \equiv CH \xrightarrow{NaOH, спирт, p.p.} CH_3CH_2C \equiv CH$	

Таблица 6

Сравнение связей

Признаки	Виды связей			ароматическая
	одинарная	двойная	тройная	
Вид гибридизации атомов углерода	sp^3 -Гибридизация	sp^2 -Гибридизация	sp -Гибридизация	sp^2 -Гибридизация
Состав связи	σ -Связь	σ - и π -связь	σ - и две π -связи	σ -Связи и единая π -электронная система
Характер перекрывания связей	Все σ -связи расположены в одной плоскости. образно	Все σ -связи расположены в одной плоскости. Одна π -связь между атомами углерода, образованная парой негибризованных p -электронов, перпендикулярна плоскости, в которой расположены σ -связи	Все σ -связи расположены на одной линии. Две π -связи между атомами углерода, образованные двумя парами негибризованных p -электронов, лежат во взаимно перпендикулярных областях	Все σ -связи расположены в плоскости правильного шестиугольника. Единое сплошное π -электронное облако, образованное шестью негибризованными p -электронами, располагается под и над плоскостью шестиугольника
Межъядерные расстояния	0,154 нм	0,134 нм	0,120 нм	0,140 нм
Энергия связи	350 кДж/моль	620 кДж/моль	810 кДж/моль	487,1 кДж/моль
Валентные углы	109°28'	120°	180°	120°
Вращение атомов вокруг связей	Допускает вращение	Не допускает вращения	Не допускает вращения	Не допускает вращения

Таблица сравнения

Углеводороды	Структурная изомерия		
	изомерия цепи, или углеводородного скелета	изомерия положения	
		двойной связи	тройной связи
Предельные углеводороды	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{n-бутан} \\ & 1 & 2 & 3 \\ & \text{H}_3\text{C} & -\text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{2-метилпропан} \end{array}$		
Этиленовые углеводороды	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{1-бутен} \\ & 1 & 2 & 3 \\ & \text{CH}_2 & =\text{C}- & \text{CH}_3 \\ & \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{2-метил-1-пропен} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{1-бутен} \\ & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & \text{CH}_3 & -\text{CH}=\text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & \text{2-бутен} \end{array}$	
Ацетиленовые углеводороды	$\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{HC} & \equiv\text{C}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{1-пентин} \\ & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & \text{HC} & \equiv\text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & & \\ & & \text{CH}_3 \\ & \text{3-метил-1-бутин} \end{array}$		$\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{HC} & \equiv\text{C}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{1-пентин} \\ & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & \text{CH}_3 & -\text{C}\equiv\text{C}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & \text{2-пентин} \end{array}$
Диеновые углеводороды	$\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH}- & \text{CH}=\text{CH}- & \text{CH}_2 \\ & \text{1,3-пентадиен} \\ & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & \text{CH}_2 & =\text{C}- & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{2-метил-1,3-бутадиен,} \\ & \text{или изопрен} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH}- & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \text{1,3-бутадиен} \\ & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & \text{CH}_2 & =\text{C}- & \text{CH}=\text{CH}_3 \\ & \text{1,2-бутадиен} \end{array}$	

Таблица 7

видов изомерии

Структурная изомерия		Пространственная изомерия
изомерия положения	изомерия между классами соединений	геометрическая, или <i>цис-транс</i> -изомерия
атомов галогенов		
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{CHCl}_2-\text{CH}_3 \\ \text{1,1-дихлорэтан} \\ 1 \quad 2 \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{1,2-дихлорэтан} \end{array}$		
$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{CH}_2=\text{CCl}_2 \\ \text{1,1-дихлорэтен} \\ 1 \quad 2 \\ \text{ClHC}=\text{CHCl} \\ \text{1,2-дихлорэтен} \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{1-пропен} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \\ \text{циклопропан} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{2-бутен} \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \\ \text{цис-изомер} \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{транс-изомер} \end{array}$
$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2 \\ \text{1,1-дихлор-3-бутин} \\ 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{1,2-дихлор-3-бутин} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{2-бутин} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{1,3-бутадиен} \end{array}$	
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{ClHC}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{1,2-дихлор-1,3-бутадиен} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{2,3-дихлор-1,3-бутадиен} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{HC}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{1,3-пентадиен} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{1-пентин} \end{array}$	

Сходство и различие реакций полимеризации и поликонденсации

Таблица 8

Признаки	Сходство	Различия	
		реакция полимеризации	реакция поликонденсации
Исходные вещества	Мономеры	Одинаковые мономеры, содержащие кратные связи	Разные мономеры, содержащие две или несколько функциональных групп, они могут быть разными или одинаковыми
Состав элементарного звена		Состав элементарного звена полимера соответствует составу исходного мономера	Состав элементарного звена полимера не соответствует составу исходных мономеров
Продукты реакции		Образуется лишь одно высокомолекулярное соединение	Образование высокомолекулярного соединения сопровождается выделением побочных низкомолекулярных веществ, как например, H_2O , NH_3 , HCl и др.
Молекулярная масса		Молекулярная масса полимера во много раз больше, чем молекулярная масса мономера	Молекулярная масса продуктов полимеризации не является суммой молекулярных масс исходных молекул, она во много раз больше
Особенности реакции		Непрерывный в большинстве случаев протекающий по цепному механизму процесс. Реакция необратима. Промежуточные продукты полимеризации — неустойчивые частицы: радикалы, ионы. Схему уравнения реакции см. № 24-813	Ступенчатый процесс: одна молекула присоединяется за другой. Обратимая реакция. В результате взаимодействия функциональных групп образуются промежуточные устойчивые соединения — димеры, тримеры и т.д. Их можно выделить в свободном виде. Схему уравнения реакции см. № 24-813

Таблица 9
Строение и свойства полистирола, полиэтилена и полипропилена

Признаки сравнения	Полистирол	Полиэтилен	Полипропилен
Мономер	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Элементарное звено	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Геометрическая форма	Линейная	Линейная	Линейная
Степень кристалличности (упорядоченное расположение молекул), %	Аморфный	75 — 90	75
Плотность, г/см ³	1,05 — 1,07	0,95 — 0,97	0,90
Температура плавления, °С	80 (230)	120 — 130	160 — 170
Средняя молекулярная масса	50 000 — 300 000 и выше	80 000 — 800 000	80 000 — 200 000
Стереорегулярное строение	Стереорегулярный	Термопластичен	Стереорегулярный
Отношение к нагреванию	Термопластичен	Термопластичен	Термопластичен
Диэлектрические свойства	Диэлектрик	Диэлектрик	Диэлектрик
Морозостойкость, °С	-40°	-50°	-30°
Химическая стойкость	Химически стоек	Химически стоек	Химически стоек
Водостойкость	Водостоек	Водостоек	Водостоек
Хрупкость	Хрупок	Нет	Хрупок

Строение и свойства пластмасс, каучуков и волокон

Материал	Строение	Свойства
Пластмассы	Линейная структура, высокая степень кристалличности	Невысокая плотность, механическая прочность, устойчивость к воде и многим химическим реагентам, хорошие тепло- и электроизоляционные свойства, способность к окрашиванию, легкость переработки и у многих — возможность вторичной переработки
Каучуки	Трехмерная структура, невысокая кристалличность, стереорегулярность	Высокая эластичность и механическая прочность, атмосферостойкость, хорошая водо- и газопроницаемость, стойкость к окислению, высокая износостойкость и адгезия. Вторичная переработка невозможна
Волокна	Линейная структура, невысокая кристалличность	Большая прочность, эластичность, износостойкость, способность к окрашиванию, хорошая теплостойкость, атмосферостойкость. В большинстве случаев возможна вторичная переработка

Литература

Вивюрский В. Я. Учись приобретать и применять знания по химии. — М., 1999. — 120 с.

Вивюрский В. Я. Обучение химии в средних профтехучилищах. — Минск., 1987. — 188 с.

Гузик Н. П. Обучение органической химии. — М., 1988. — 223 с.

Краткая химическая энциклопедия. — М., 1967. — Т. I—V

Нечаев А. П. Органическая химия. — М., 1988. — 318 с.

Пак М. Микрокалькуляторы на уроках химии. — М., 1988. — 64 с.

Пак М. Алгоритмы в обучении. — М., 1993. — 64 с.

Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т. Органическая химия. — М., 1981. — 592 с.

Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. — М., 1989. — 445 с.

Потапов В. М. Органическая химия. — М., 1983. — 367 с.

Ряузов А. Н., Груздев В. А., Костров Ю. А., Сигал М. Б. Технология химических производств. — М., 1974. — 511 с.

Стародубцев Д. С. Органическая химия. — М., 1991. — 367 с.

Химия. Справочные материалы./Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М., 1993. — С. 115—194.

Цветков Л. А. Преподавание органической химии в средней школе. — М., 1988. — 239 с.

Чернобельская Г. М., Чертков И. Н. Химия. — М., 1991. С. 298—559.

Чертков И. Н. Методика формирования у учащихся основных понятий органической химии. — М., 1991. — 189 с.

Энциклопедия полимеров. — М., 1972. Т. 1—3.

Оглавление

	Задания	Ответы
Предисловие	3	
Набор деталей для моделирования	7	
§ 1. Метан	11	113
§ 2. Предельные углеводороды	14	128
§ 3. Галогенопроизводные предельных углеводородов	21	145
§ 4. Этилен	23	155
§ 5. Этиленовые углеводороды	27	173
§ 6. Диеновые углеводороды	34	208
§ 7. Ацетилен	35	213
§ 8. Ацетиленовые углеводороды	39	231
§ 9. Бензол	43	247
§ 10. Гомологи бензола	46	265
§ 11. Генетическая связь между углеводородами	48	277
§ 12. Одноатомные спирты	51	301
§ 13. Многоатомные спирты	55	323
§ 14. Фенолы	56	328
§ 15. Альдегиды	58	337
§ 16. Карбоновые кислоты	63	364
§ 17. Сложные эфиры. Жиры	69	396
§ 18. Углеводы	71	406
§ 19. Амины	75	426
§ 20. Аминокислоты	79	447
§ 21. Азотосодержащие гетероциклические соединения	80	457
§ 22. Белки	81	459
§ 23. Нуклеиновые кислоты	83	475
§ 24. Синтетические высокомолекулярные соединения	—	479
§ 25. Задания для повторения	88	515
§ 26. Задания с выбором ответа	99	595

	Задания	Ответы
§ 27. Задания, имеющие профес- сиональную направленность	104	598
§ 28. Задания смешанного типа	107	635
Приложение		659
Литература		685

Учебное издание

Вивюрский Василий Яковлевич
Вопросы, упражнения и задачи
по органической химии
с ответами и решениями

Зав. редакцией А.Н. Соколов

Редактор А.В. Бородина

Зав. художественной редакцией И.А. Пшеничников

Компьютерная верстка С.У. Рожек

Корректор Н.В. Белозерова

Лицензия ЛР № 064380 от 04.01.96.

Гигиенический сертификат № 77.ЦС.04.952.П.01653.С.98
от 28.08.98.

Сдано в набор 27.04.99. Подписано в печать 15.07.99.

Формат 60 x 90 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Гарнитура «SchoolBook».

Печать офсетная. Усл. печ. л. 43,0.

Тираж 10 000 экз. (1-й завод 1–5 000 экз.).

Зак. № 2778.

•Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС•.

117571, Москва, просп. Вернадского, 88,

Московский педагогический государственный университет.

Тел. 437-99-98, 430-04-92, 437-25-52, тел./факс: 932-56-19.

E-mail: vlados@dol.ru

<http://www.vlados.ru>

Республиканская ордена «Знак Почета»

типография им. П.Ф. Анохина.

185005, Петрозаводск, ул. «Правды», 4.