

Г.Е.РУДЗИТИС Ф.Г.ФЕЛЬДМАН

ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**УЧЕБНИК
ДЛЯ 10 КЛАССА
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЙ**

*Рекомендовано
Министерством
общего и профессионального образования
Российской Федерации*

7-е издание

Москва «Просвещение» 2000

УДК 373.167.1:547

ББК 24.2я72

P83

Рукопись удостоена премии
на конкурсе школьных учебников химии

- ▲ Материал для повторения
- Дополнительный материал
- ? Вопросы и упражнения для самопроверки
- Задачи

Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г.

P83 Химия: Орган. химия: Учеб. для 10 кл. общеобразоват.
учреждений. — 7-е изд. — М.: Просвещение, 2000. — 160 с.: ил. —
ISBN 5-09-009898-0.

УДК 373.167.1:547

ББК 24.2я72

© Издательство «Просвещение», 1997

© Художественное оформление.

Издательство «Просвещение», 1997

Все права защищены

ISBN 5-09-009898-0

Как пользоваться учебником

Изучение органической химии основывается на некоторых общих закономерностях, которые были рассмотрены в курсе неорганической химии. Поэтому рекомендации, которые даны к учебнику неорганической химии, следует еще раз внимательно прочитать и использовать при изучении курса органической химии. Однако следует учесть, что органические вещества в основном молекулярного строения и в связи с этим обладают некоторыми особенностями.

Если при изучении неорганической химии мы руководствовались периодическим законом Д. И. Менделеева и составленной на его основе периодической системой химических элементов, то при освоении курса органической химии ведущей является теория строения органических веществ, разработанная русским ученым А. М. Бутлеровым. Поэтому все положения данной теории следует основательно усвоить и научиться использовать их при изучении всего курса органической химии.

Органических веществ очень много. Ознакомление с ними начинается с так называемых предельных углеводородов. Этот материал является основой для дальнейшего изучения других классов органических соединений. В связи с этим ваш успех в усвоении курса органической химии во многом будет определяться тем, насколько вы хорошо усвоите тему «Предельные углеводороды». Учебный материал этой и всех последующих тем изложен по единому плану:

1. Строение молекул и определение данного класса соединений.
2. Изомерия и номенклатура.
3. Получение: а) в лаборатории, б) в промышленности.
4. Физические свойства.
5. Химические свойства.
6. Применение.
7. Генетическая связь с другими классами органических соединений.

Чтобы помочь вам в работе с учебником, наиболее важный материал, например формулировки главнейших понятий и определений, в книге выделен различным шрифтом.

Начало текста дополнительного материала и учебного материала, предназначенного для более глубокого усвоения темы при повторении и при подготовке к выпускному экзамену по химии, отмечено условным знаком, окончание — горизонтальной чертой.

Для самоконтроля знаний в процессе самостоятельной учебной работы систематически используйте приведенные в конце каждой главы вопросы, упражнения и задачи. Особо-

Знает и желает, что

... Один из самых видных химиков нашей страны Н. Д. Зелинский, обращаясь к молодежи, сказал: «Я знаю, что никакие советы не могут заменить личного опыта, но, может быть, они помогут тебе с меньшей затратой сил добиться успеха, предотвратив неправильных поступков, от ошибок...»

... термин «органическая химия» появился впервые в 1808 г. в «Учебнике химии» И. Берцелиуса.

бенно большое внимание уделите схемам, в которых отражены генетические связи между классами органических соединений. В этих схемах синие стрелки указывают связь между органическими веществами, впервые изучаемыми вами на уроке. Вы должны составить уравнения соответствующих химических реакций с указанием условий их протекания. Черными же стрелками в этих схемах обозначена связь между органическими веществами, которые рассматриваются при обобщающем повторении и при подготовке к экзамену. Только тогда, когда по схемам генетических связей вы правильно составите все уравнения соответствующих химических реакций, вы можете быть уверены, что основной учебный материал вами усвоен. Соответствующие связи между отдельными веществами отражены и на рисунках, показывающих применение отдельных веществ. В этих рисунках синие и черные стрелки использованы по тому же принципу, что и в схемах, отражающих генетические связи веществ.

Рекомендованная единая система изучения всех классов органических соединений с использованием различных схем, таблиц, рисунков и других наглядных материалов, а также разработанная авторами система вопросов, упражнений и задач значительно облегчит вашу самостоятельную учебную работу по усвоению большого фактического материала органической химии и позволит успешно подготовиться к зачетам и экзаменам.

Дорогие друзья, приступая к изучению органической химии, вы должны знать, что все сведения по химии, полученные на уроках, нужны не только для сдачи экзаменов. Они пригодятся вам в трудовой деятельности, в вашей повседневной жизни. Сейчас весь мир осознает, что выживание человечества во многом будет зависеть от состояния окружающей среды. К существующему экологическому состоянию природы, иногда весьма тревожному, отчасти привело и незнание людьми основных закономерностей химии, ее практических достижений. Поэтому знание химии необходимо для человека с любой профессией, так как долг каждого из нас — способствовать развитию и сохранению цивилизации на нашей планете.

ВВЕДЕНИЕ

*Знаете ли
вы, что*

... в 1827 г. был издан первый учебник органической химии, автором которого был И. Берцелиус.



Вёлер Фридрих
(1800—1882)

Немецкий химик. Иностранный член Петербургской АН (с 1853 г.). Его исследования посвящены как неорганической, так и органической химии. Открыл циановую кислоту (1822), получил алюминий (1827), бериллий и иттрий (1828).

Вещества органические и неорганические. Возникновение органической химии. В начале XIX столетия все известные вещества делили по их происхождению на две группы: *вещества минеральные* и *вещества органические*. Многие ученые тех времен считали, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах при помощи «жизненной силы». Такие идеалистические взгляды ученых назывались *виталистическими* (от лат. *vita* — жизнь).

Большой удар взглядам виталистов нанес немецкий химик Ф. Вёлер. Он впервые получил органические вещества из неорганических: в 1824 г. — щавелевую кислоту, а в 1828 г. — мочевину. Щавелевая кислота встречается в растениях, а мочевина образуется в организме человека и животных.

Дальнейшие органические синтезы (в 1845 г. немецкий ученый А. В. Кольбе искусственным путем получил уксусную кислоту, в 1854 г. французский ученый М. Бертло синтезировал жир, а в 1861 г. русский ученый А. М. Бутлеров получил сахаристое вещество) полностью опровергли утверждение виталистов о том, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах. Реакционное учение виталистов потерпело полное поражение. По этому поводу Ф. Энгельс писал: «Благодаря получению неорганическим путем таких химических соединений, которые до того времени порождались только в живом организме, было доказано, что законы химии имеют ту же силу для органических тел, как и для неорганических, и была заполнена значительная часть той якобы навеки непреодолимой пропасти между неорганической и органической природой...» (Энгельс Ф. Диалектика природы.— М., 1969.— С. 14).

Непреодолимой пропасти между неорганическими и органическими веществами, действительно, не существует. Они отличаются лишь некоторыми особенностями. *Большинство неорганических веществ имеют немолекулярное строение*, поэтому они обладают высокими температурами плавления и кипения (I, с. 14. Тут и далее римской цифрой I обозначен учебник «Химия 8», а цифрой II — «Химия 9»). *Органические же вещества*, как правило, *молекулярного строения*, поэтому они имеют низкие температуры плавления. Почти все органические вещества горючи и легко разлагаются при нагревании.

Знаете ли вы, что

... первое определение органической химии было дано в учебнике органической химии А. Кекуле в 50-х годах XIX в.

... углерода в земной коре всего лишь 0,12%

... в середине XIX в. шведский химик Й. Берцелиус синтезировал уже более 100 различных соединений.



Кекуле Фридрих Август (1829—1896)
Немецкий химик-органик. Его исследования были сосредоточены в области теоретической органической химии и органического синтеза. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырехосновным элементом (одновременно с А. В. Г. Кольбе).

Органическая химия и ее значение. Из курса биологии вам уже известно, что возможно взаимное превращение неорганических и органических веществ. Это свидетельствует о том, что между ними нет принципиальных различий. Почему же органические вещества рассматривают в специальном курсе, который традиционно называют органической химией? Одной из причин этого является тот факт, что *в состав молекул всех органических веществ входит углерод*, тогда как в неорганической химии подобного примера нет.

Органическая химия — это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода и их превращения.

Это определение не является абсолютно точным. Так, например, оксид углерода (IV), оксид углерода (II), угольная кислота, карбонаты, карбиды и некоторые другие соединения, в состав молекул которых входит углерод, по характеру свойств относят к неорганическим веществам.

В наши дни к органическим веществам относят углеродсодержащие вещества, как те, которые образуются в живых организмах, так и те, которые синтезируют. К синтетическим веществам относят различные полимеры, из которых получают пластмассы, красители, волокно, медицинские препараты и т. д.

Насчитывается более 13 млн. органических веществ, и их число продолжает расти. Это объясняется тем, что атомы углерода способны соединяться между собой и образовывать различные цепи практически любого размера. Неорганических же веществ известно всего около 500 000. Такое большое число органических веществ и их особые свойства тоже объясняют, почему органическая химия изучается отдельно от неорганической.

Ученые-химики, которые в своих исследованиях опирались на материалистическое мировоззрение, создали научные основы, способствующие развитию органической химии.

Одним из таких выдающихся русских ученых был А. М. Бутлеров, который создал теорию химического строения органических соединений. На ее основе органическая химия стала быстро развиваться как отдельная отрасль науки. В сравнительно короткий срок было синтезировано множество органических соединений и возникли совершенно новые отрасли химической промышленности. Русский ученый Н. Н. Зinin в 1842 г. разработал промышленный метод получения анилина из бензола. Этот метод стал основой для производства синтетических красителей. По методу, разработанному академиком С. В. Лебедевым, в нашей стране в 1932 г. впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. В развитие нефтяной промышленности огромный вклад внесли

В. В. Марковников (1837—1904) и Н. Д. Зелинский (1861—1953).

В наши дни особая роль принадлежит органической химии в разработке методов производства веществ, заменяющих такие пищевые продукты, как жиры и масла. Не менее важна роль органической химии в переработке сельскохозяйственных продуктов, нефти, природного газа и каменного угля.

С этими и многими другими важными аспектами современной органической химии вы ознакомитесь при дальнейшем ее изучении.

Ответьте на вопросы 1—5 (с. 11).

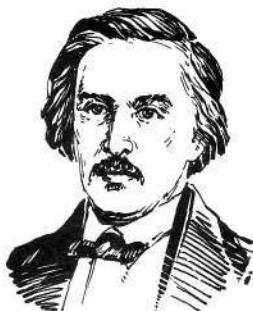
ГЛАВА I

Теория химического строения органических соединений. Электронная природа химических связей



Фраклэнд Эдуард
(Франкланд)
(1825—1899)

Английский химик-органик. Ввел понятие о «соединительной си-ле» (1852), явившееся предшественником понятия «валентность».



Жерар Шарль Фреде-
рик
(1816—1856)

Французский химик,
академик. Впервые
указал на взаимное
влияние атомов в мо-
лекуле. Предложил
классификацию орга-
нических соединений.

§ 1. Возникновение теории химического строения органических веществ

Развитие промышленности и торговли с начала XIX столетия предъявляло все более высокие требования многим отраслям науки, в том числе и органической химии. Например, нужно было обеспечить текстильную промышленность красителями. Для развития пищевой промышленности необходимо было совершенствовать методы переработки сельскохозяйственных продуктов. Начали разрабатываться новые методы синтеза органических веществ. Но всему этому мешало недостаточное теоретическое обоснование практических задач. Например, ученые не могли объяснить валентность углерода в таких соединениях, как этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и др. Было непонятно, почему могут существовать различные вещества с одинаковой относительной молекулярной массой. Например, молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и такая же молекулярная формула у фруктозы — одной из составных частей меда. Однаковую молекулярную формулу C_2H_6O имеют этиловый спирт и диметиловый эфир. Ученые-химики также не могли объяснить, почему два элемента — водород и углерод — могут образовывать такое большое число различных соединений и почему органических веществ существует так много.

Научно обоснованный ответ на все эти вопросы и дала теория химического строения органических соединений, созданная А. М. Бутлеровым.

Ответьте на вопросы 6 и 7 (с. 11).

§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ

Создание теории строения органических соединений связано с несколькими именами химиков XIX в.: Э. Франкланда, Ш. Ф. Жерара, Ф. А. Кекуле, А. С. Купера и др. Решающая роль в развитии этой теории (1861) принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову. Он подробно разработал понятие о

химическом строении веществ (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил, что химическое строение вещества определяет его свойства, и доказал, что его теория имеет большое значение в предсказании новых веществ.

А. М. Бутлеров (1828—1886) сформулировал основные идеи теории строения органических веществ в виде следующих положений:

1. Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности согласно их валентностям. Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров называл химическим строением. В соответствии с этими представлениями валентность элементов условно изображают черточками.

Схематическое изображение строения молекул называется *формулами строения* или *структурными формулами*.

Основываясь на положениях о четырехвалентности углерода и способности его атомов образовывать цепи и циклы, строят структурные формулы органических веществ.

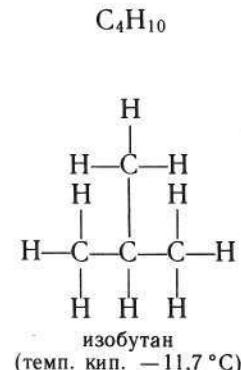
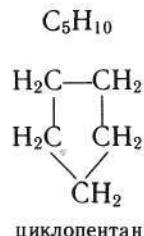
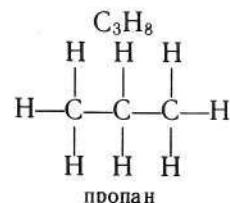
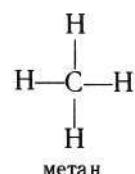
2. Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекул, но и от порядка соединения атомов в молекулах. Данное положение теории строения органических веществ объяснило, в частности, явление *изомерии*. Существуют соединения, которые содержат одинаковое число атомов одних и тех же элементов, но связанных в различном порядке. Такие соединения обладают разными свойствами и называются *изомерами*.

Изомерия — это такое явление, при котором могут существовать несколько веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся строением молекул.

Изомерия в органической химии очень распространена; с ней мы встретимся при изучении всех классов органических веществ.

3. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы предвидеть свойства. Например, свойства неорганических веществ зависят от строения кристаллических решеток (I, с. 131). Отличительные свойства атомов от ионов объясняются их строением (II, с. 12). В дальнейшем мы убедимся, что органические вещества с одинаковыми молекулярными формулами, но разным строением отличаются по физическим и химическим свойствам.

4. Атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга. Как нам уже известно, свойства неорганических соединений, содержащих гидроксогруппы, зависят от того, с какими атомами они связаны — с ато-





Бутлеров
Александр Михайлович
(1828—1886)
Русский химик, академик Петербургской АН (с 1874 г.). Создатель теории химического строения органических веществ (1861). Предсказал и изучил изомерию многих органических соединений. Синтезировал многие вещества.

Знаете ли вы, что

... теорию строения органических веществ А. М. Бутлеров освещает в своем учебнике «Введение к полному изучению органической химии», первое издание которого было в 1864 г.

мами металлов или неметаллов. Так, например, гидроксо-группу содержат как основания, так и кислоты. Однако свойства этих веществ разные.

В дальнейшем мы убедимся, что органические соединения также могут иметь различные свойства в зависимости от того, с какими атомами или группами атомов связаны гидроксильные группы. (В органической химии, в отличие от неорганической, атомную группу OH все еще называют гидроксильной группой.)

Ответьте на вопросы 8—12 (с. 11).

§ 3. Значение теории строения органических веществ А. М. Бутлерова

В истории человечества известно сравнительно немного ученых, открытия которых имеют всемирное значение. В области органической химии такие заслуги принадлежат Александру Михайловичу Бутлерову.

Разработанная им теория не только объяснила строение молекул всех известных органических веществ и их свойства, но и дала возможность теоретически предвидеть существование неизвестных и новых веществ, найти путь их синтеза. Прошло более 120 лет с тех пор, как была создана теория химического строения органических веществ А. М. Бутлерова, но и теперь химики всех стран используют ее в своих работах. Новейшие достижения науки пополняют данную теорию, уточняют и находят все новые подтверждения правильности ее основных идей. Так, например, современные представления о характере движения электронов в атомах раскрывают на основе этой теории сущность взаимного влияния атомов и атомных групп в химических соединениях и сущность образования и разрыва химических связей.

Ответьте на вопрос 13 (с. 11).

§ 4. Электронная природа химических связей в органических соединениях

Повторите из курса неорганической химии 8 класса § 44 (с. 127).

Органические соединения отличаются от неорганических в основном тем, что первые обладают молекулярным строением. Между атомами в их молекулах существуют ковалентные связи с незначительной полярностью. Эти связи в органических соединениях, так же как и во многих неорганических соединениях, образуются в результате перекрывания $s-s$ -, $s-p$ -, $p-p$ -электронных облаков. Могут обра-

зовываться σ - и π -связи (I, с. 128—129). Для органических соединений, также как и для неорганических, характерно явление гибридизации (II, с. 80). Как и в неорганических соединениях, атомы в молекулах органических соединений в зависимости от полярности химической связи приобретают частичные заряды. В неорганической химии эти заряды обозначаются целыми числами и называются степенями окисления (I, с. 134). В органической же химии частичные заряды принято изображать буквами $\delta+$ и $\delta-$. Смещение электронной плотности от одного атома к другому в большинстве случаев в электронных формулах органических веществ (как и в неорганических) указывается смещением общих связывающих электронных пар, а иногда стрелкой \rightarrow .

Вам уже известно, что при протекании химических реакций происходит перегруппировка атомов или атомных групп. В результате этого разрываются существующие связи и образуются новые. С процессом разрыва ковалентных связей вы ознакомились при изучении химических свойств галогенов (I, с. 145). Аналогично происходит разрыв связей и во многих реакциях, в которых участвуют органические вещества. Эти процессы будут далее рассмотрены при изучении конкретных реакций.

Ответьте на вопросы 14 и 15.

1. Каковы были взгляды виталистов на получение органических веществ?
2. Какие ученые экспериментально доказали ошибочность взглядов виталистов? Кратко охарактеризуйте открытия этих ученых.
3. Как Ф. Энгельс оценил разгром виталистических взглядов?
4. Почему органическую химию выделили в отдельный раздел химии?
5. Какие вещества называются органическими?
6. Поясните, какие затруднения возникли в развитии органической химии до создания теории строения органических веществ А. М. Бутлерова.
7. Какие противоречия выявились при определении валентности углерода: а) в молекуле этана C_2H_6 ; б) в молекуле пропана C_3H_8 ? Как эти противоречия устранила теория строения А. М. Бутлерова?
8. Изложите основные положения теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова.
9. Что подразумевал А. М. Бутлеров под химическим строением вещества? В качестве примеров приведите как органические, так и неорганические вещества.
10. На конкретных примерах поясните, что такое изомерия.
11. Приведите примеры из курса неорганической химии, которые доказывают, что свойства веществ зависят от их строения, а строение — от их свойств.
12. Приведите примеры, подтверждающие, что в молекулах атомы или группы атомов влияют друг на друга.
13. Охарактеризуйте научное и практическое значение теории строения А. М. Бутлерова.
14. Поясните характер движения электронов в атомах элементов малых периодов.
15. Какова сущность процесса образования ковалентных связей с учетом характера движения электронов в атомах? Свой ответ поясните конкретными примерами.

*Знаете ли
вы, что...*

... А. М. Бутлеров основные идеи химического строения органических веществ впервые изложил в докладе «О химическом строении веществ», с которым он выступил на съезде естествоиспытателей в Шпайере в 1861 г.

ГЛАВА II

Предельные углеводороды (алканы или парафины)

Повторите из курса неорганической химии 9 класса § 13 (с. 29—30) и § 28 (с. 78—80).

Углеводороды — это органические соединения, состоящие из двух элементов — углерода и водорода. Таких соединений очень много. Алканы — название предельных углеводородов по международной номенклатуре. Парафины — исторически сохранившееся название предельных углеводородов (лат. *parum affinis* — малоактивный). По сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны.

Нам уже известно строение молекул углеводородов метана CH_4 пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} (с. 9). В молекулах этих соединений все валентные связи углерода и водорода полностью насыщены. Вот почему эти углеводороды не способны к реакциям присоединения. В этой связи данному классу углеводородов можно дать такое определение:

Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} , которые не присоединяют водород и другие элементы, называются предельными углеводородами или алканами (парафинами).

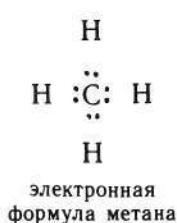
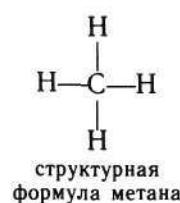
В общей формуле буква n — целое число, показывающее, сколько атомов углерода содержится в молекуле данного углеводорода. Так, например, в молекуле углеводорода де-кана содержится 10 атомов углерода. Его молекулярная формула $\text{C}_{10}\text{H}_{2 \cdot 10 + 2}$, т. е. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

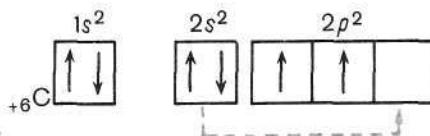
Простейшим представителем предельных углеводородов является метан.

Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана CH_4 .

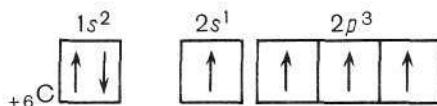
Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем водород (2,1), (I, с. 126), то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода.

Однако такая формула не отражает пространственного строения молекулы. Чтобы это показать, необходимо вспомнить о формах электронных облаков и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням. Например, строение атома углерода изображают следующей схемой:





Так как на втором энергетическом уровне p -подуровне имеется свободная орбиталь, то на нее может перейти один из $2s^2$ -электронов:

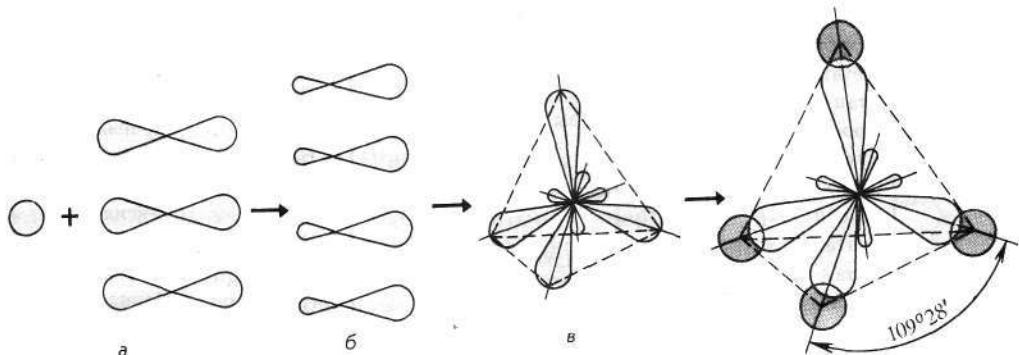


В результате все четыре наружных электрона второго энергетического уровня в атоме углерода окажутся неспаренными, и атом углерода в возбужденном состоянии становится четырехвалентным.

Чтобы понять, как происходит образование химических связей в молекуле метана перекрыванием электронных облаков и почему молекула метана имеет тетраэдрическое строение, нужно вспомнить учебный материал о гибридизации электронных облаков. В учебнике «Химия 9» представление о гибридизации дано на с. 80. На рисунке 1 нашей книги показано, как происходит гибридизация, т. е. взаимное выравнивание s - и p -электронных облаков в атоме углерода (*а* и *б*). Эти облака после гибридизации располагаются в пространстве так, что их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдра (*в*). При образовании молекул метана CH_4 вершины этих гибридных облаков перекрываются с облаками электронов атомов водорода (*г*).

Так как в этом случае в гибридизации участвуют один s -электрон и три p -электрона, то такой ее вид называется sp^3 -гибридизацией.

Рис. 1. Схема выравнивания (гибридизация) s - и p -электронных облаков в атоме углерода (*а* и *б*) и расположение гибридных электронных облаков в пространстве (*в*); перекрытие гибридных облаков атома углерода с s -электронными облаками атомов водорода в молекуле метана (*г*).



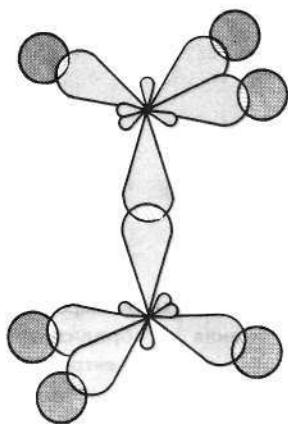


Рис. 2. Образование молекулы этана перекрыванием двух гибридных электронных облаков атомов углерода.

Гомологический ряд метана. Существует много углеводородов, сходных с метаном, т. е. гомологов метана (греч. «гомолог» — *сходный*). В их молекулах имеются два, три, четыре и более атомов углерода. Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов CH_2 . Например, если мысленно к молекуле метана CH_4 добавить группу CH_2 (группу CH_2 называют *гомологической разностью*), то получается следующий углеводород ряда метана — этан C_2H_6 и т. д. Формулы углеводородов ряда метана даны в таблице 1.

Электронное и пространственное строение предельных углеводородов. Электронное и пространственное строение других представителей предельных углеводородов сходно со строением молекулы метана.

В молекуле этана C_2H_6 химическая связь образуется между двумя атомами углерода перекрыванием двух гибридных электронных облаков (рис. 2).

Так как гибридные электронные облака атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то при образовании молекулы пропана C_3H_8 направление химической связи между вторым и третьим атомами углерода не может совпадать с направлением связи между первым и вторым атомами углерода. Образуется угол $109^{\circ}28'$ (рис. 3). Такие же углы существуют между четвертым, пятым и другими атомами углерода. Углеродная цепь поэтому принимает зигзагообразную форму (рис. 4), но при изображении формул эти углы не показывают ($\text{CH}_3—\text{CH}_2—\text{CH}_3$ и т. д.).

Ответьте на вопросы 1—5 (с. 22).

Изомерия и номенклатура. Так как углеводородов (в том числе предельных) очень много, то для них между-

Таблица 1. Предельные углеводороды

Формула	Название	Температура кипения (в $^{\circ}\text{C}$) и состояние при нормальных условиях	Радикал	Название радикала
CH_4	Метан	—161,6		
C_2H_6	Этан	—88,6		
C_3H_8	Пропан	—42,1	Газы	
C_4H_{10}	Бутан	—0,5		
C_5H_{12}	Пентан	+36,07		
C_6H_{14}	Гексан	+68,7	Жидкости	
C_7H_{16}	Гептан	+98,5		
C_8H_{18}	Октан	+125,6		
C_9H_{20}	Нонан	+150,7		
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	+174,0		

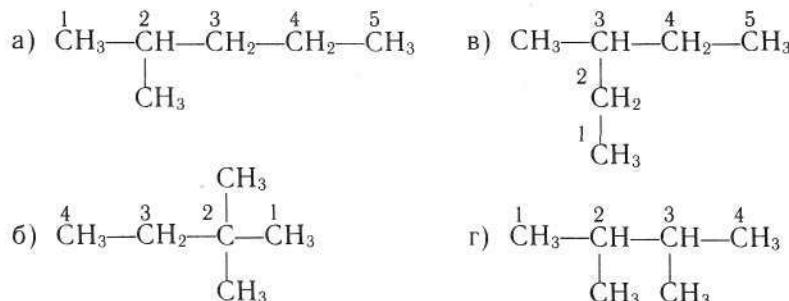
народным союзом теоретической и прикладной химии принята специальная номенклатура — International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC (ИЮПАК). Она была уточнена в 1979 г. Чтобы пользоваться ею, необходимо более подробно ознакомиться с понятием "радикал" и явлением изомерии.

В таблице 1 даны формулы десяти первых предельных углеводородов. Если мысленно вычесть из их формул по одному атому водорода, то получаются группы атомов, которые называют *радикалами*. Названия радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффикса **-ан** на **-ил**, например: метил CH₃—, этил CH₃—CH₂—, пропил CH₃—CH₂—CH₂—, бутил CH₃—CH₂—CH₂—CH₂— и т. д. С радикалами предельных углеводородов мы будем встречаться при дальнейшем изучении курса органической химии.

Многочисленность углеводородов объясняется явлением изомерии (с. 9). С возрастанием числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко увеличивается. Так, например, у бутана их 2, у пентана — 3, у гексана — 5, а у декана C₁₀H₂₂ — уже 75.

Для составления названий предельных углеводородов с разветвленной цепью принимают, что во всех молекулах атомы водорода замещены различными радикалами. Для определения названий данного углеводорода придерживаются определенного порядка:

1. Выбирают в формуле наиболее длинную углеродную цепь и символы атомов углерода в ней нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе разветвление:



2. Называют *радикалы* (начиная с простейшего) и при помощи цифр указывают их место у нумерованных атомов углерода. Если у одного и того же атома углерода находятся два одинаковых радикала, тогда номер повторяют дважды. Число одинаковых радикалов указывают при помощи чисел на греческом языке («ди» — два, «три» — три, «тетра» — четыре и т. д.) (см. формулы в п. 1):

а) 2-метил...

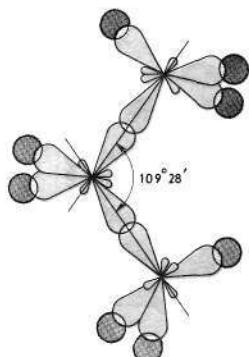


Рис. 3. Направление химических связей в молекуле пропана.

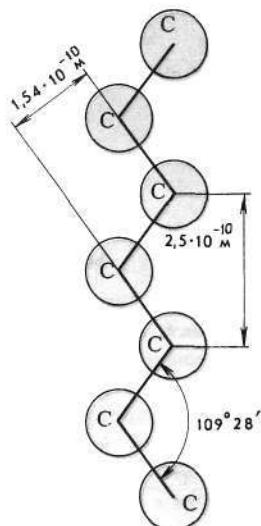


Рис. 4. Зигзагообразная форма углеродной цепи.

б) 2,2-диметил...

в) 3-метил...

г) 2,3-диметил...

3. Полное название данному углеводороду дают по числу атомов углерода в нумерованной цепи:

а) 2-метилпентан

б) 2,2-диметилбутан

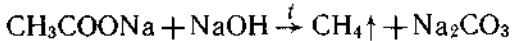
в) 3-метилпентан

г) 2,3-диметилбутан

Ответьте на вопросы 6—9 (с. 22).

Нахождение в природе. Простейший представитель предельных углеводородов — метан — образуется в природе в результате разложения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Этим объясняется появление пузырьков газа в заболоченных водоемах. Иногда метан выделяется из каменноугольных пластов и накапливается в шахтах. Метан составляет основную массу природного газа (80—97%). Он содержится и в газах, выделяющихся при добыче нефти. В состав природного газа и нефтяных газов входят также этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и некоторые другие. Газообразные, жидкые и твердые предельные углеводороды содержатся в нефти.

■ Получение. В лаборатории метан получают при нагревании ацетата натрия CH_3COONa с твердым гидроксидом натрия (рис. 5):



Этан и другие предельные углеводороды с более длинной углеродной цепью можно получить при взаимодействии однородных галогенопроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием:

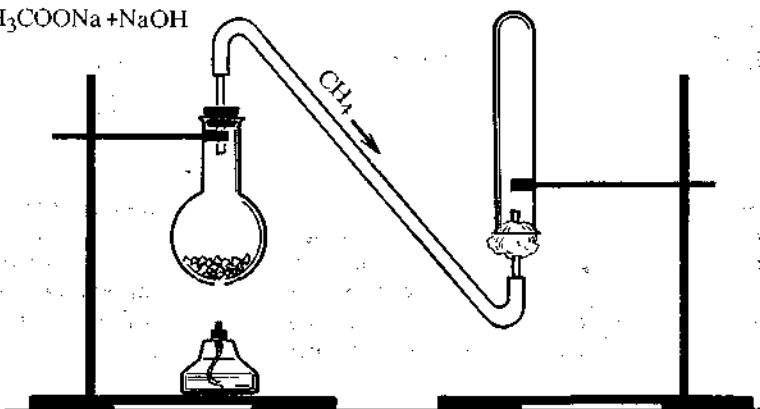
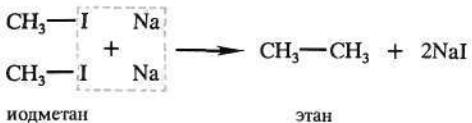


Рис. 5. Получение метана в лаборатории.



Первым эту реакцию в 1855 г. осуществил французский химик А. Вюрц (реакция Вюрца).



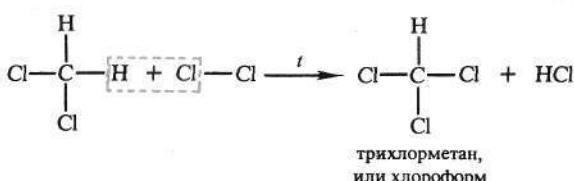
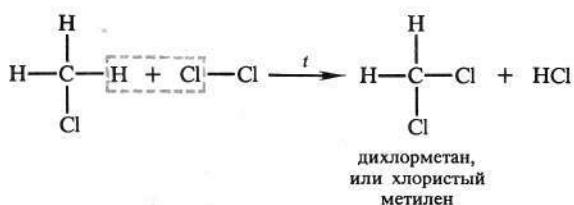
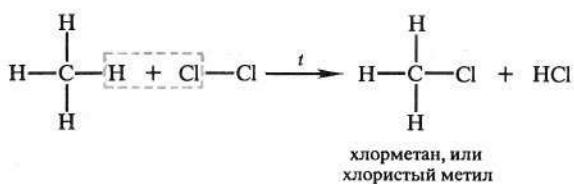
Ответьте на вопросы 10 и 11 (с. 22).

Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, почти в 2 раза легче воздуха, мало растворим в воде. Этан, пропан, бутан при нормальных условиях — газы, от пентана до пентадекана — жидкости, а следующие гомологи — твердые вещества (табл. 1). Пропан и бутан под давлением могут находиться в жидком состоянии и при обыкновенной температуре.

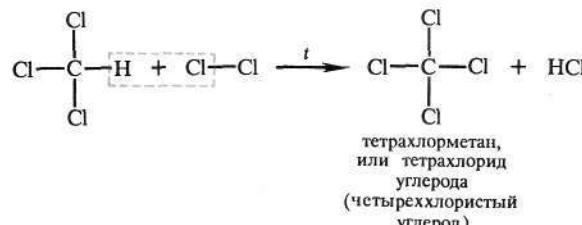
Как видно по данным таблицы 1, с увеличением относительных молекулярных масс предельных углеводородов закономерно повышаются их температуры кипения и плавления.

Химические свойства. 1. Наиболее характерными реакциями предельных углеводородов являются реакции замещения. Так, например, при освещении метан реагирует с хлором (при сильном освещении может произойти взрыв):

Вюрц Шарль Адольф (1817—1884) Французский химик, академик. Научные работы относятся к органической и неорганической химии. Открыл и синтезировал многие органические вещества (метиламин и этиламин, фенол, оксид этилена и др.).



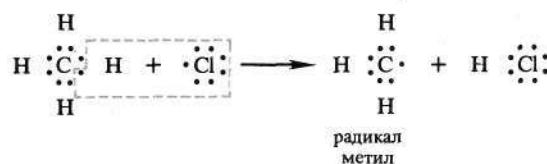
Знаете же, что
... смесь различных предельных углеводородов получают, нагревая уголь в атмосфере водорода, при высокой температуре и давлении. Этую смесь используют в качестве жидкого топлива в двигателях, а также как ценнейшее сырье в органическом синтезе.



Фактически реакции предельных углеводородов с галогенами происходят более сложно. Нам уже известно (I, с. 146), что при поглощении световой энергии молекулы хлора распадаются на атомы:



Атомы хлора с одним неспаренным электроном химически очень активны. При их столкновении с молекулой метана происходит реакция, в результате которой образуется свободный химически очень активный радикал метил:



Активность радикала метила тоже объясняется наличием неспаренного электрона (неиспользованной валентности).

Частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются свободными радикалами.

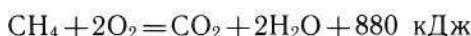
Из вышесказанного следует, что реакция метана с хлором протекает по *свободнорадикальному механизму*. Радикал метил (который существует лишь несколько тысячных долей секунды) реагирует с другой молекулой хлора, разрывает связи между атомами и отщепляет свободные атомы хлора с неспаренными электронами. Таким образом рождаются новые химически активные частицы, которые вызывают дальнейшие превращения. С такими реакциями мы уже познакомились в курсе неорганической химии. Характерным примером является взаимодействие хлора с водородом (I, с. 146).

Реакции, в результате которых происходит цепь последовательных превращений, называются цепными реакциями.

В разработке теории цепных реакций большую роль сыграли труды академика, лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семенова.

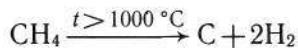
Аналогично реагируют с хлором этан, пропан и другие предельные углеводороды. Образовавшиеся вещества называются галогенопроизводными. Многие из них используются в качестве растворителей. Так как предельные углеводороды реагируют с галогенами только при повышенной температуре или под воздействием света, бромную воду при обычной температуре они не обесцвечивают.

2. Все предельные углеводороды горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Метан горит бесцветным пламенем, с выделением теплоты:



Смесь метана с кислородом (в объемном отношении 1 : 2) или с воздухом (1 : 10) при поджигании сгорает со взрывом. Взрыв может происходить и при других объемных отношениях смеси предельных углеводородов с воздухом. Поэтому смеси метана, этана, пропана и бутана с воздухом очень опасны. Они иногда могут образоваться в каменноугольных шахтах, в заводских котельных, в мастерских и в жилых помещениях.

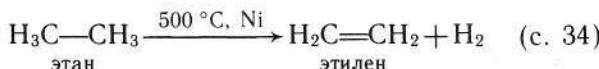
3. При сильном нагревании (выше 1000 °C) без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются:



▲ Если метан нагреть до более высокой температуры (1500 °C), то реакция происходит так:



Эта реакция дегидрирования (отщепления водорода) имеет большое промышленное значение (производство каучуков, пластмасс и др.), так же как и дегидрирование других предельных углеводородов, в том числе этана C₂H₆:



Этилен широко используется в производстве спирта, синтетических каучуков и других веществ.

4. Углеводороды нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании подвергаются реакциям изомеризации и превращаются в углеводороды разветвленного строения:



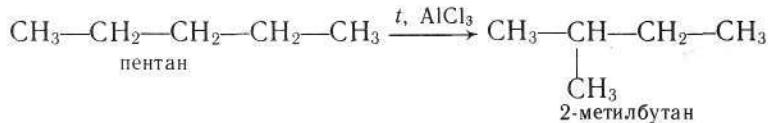
Семенов
Николай Николаевич
(1896—1987)

Русский физик и физико-химик, академик. Лауреат Нобелевской премии (1956). Научные исследования относятся к учению о химических процессах, катализе, цепных реакциях, теориях теплового взрыва и горения газовых смесей.

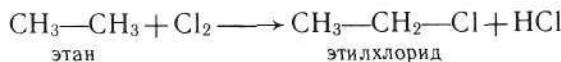
*знаете ли
вы, что*

... часто употребляемый в медицине иодоформ CHI_3 легко можно получить в школьной лаборатории. Для этого помещают в пробирку 3—5 мл этилового спирта и несколько кристалликов иода (можно взять иодную тинктуру, разбавив ее водой). Затем к раствору иода приливают раствор гидроксида натрия до обесцвечивания раствора иода. Потом пробирку опускают в сосуд с теплой водой. Через некоторое время после охлаждения выпадают желтые кристаллы.

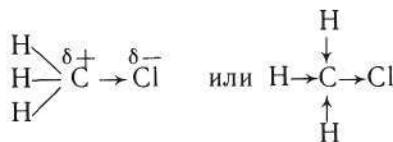
... моторное топливо должно быть максимально устойчивым к детонации. Наиболее легко детонируют углеводороды нормального строения, например н-пентан (стойкость к детонации равна нулю). Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например изооктан (2,2,4-триметилпентан). Так, если октановое число бензина равно 93, то это означает, что он ведет себя как смесь 93% изооктана и 7% н-пентана. Повышение детонационной стойкости топлива добиваются добавле-



Взаимное влияние атомов в молекулах галогенопроизводных углеводородов. Самое характерное химическое свойство предельных углеводородов — реакции замещения. Примером такой реакции является взаимодействие предельных углеводородов с галогенами. Мы подробно рассмотрели реакцию метана с хлором. Аналогично с галогенами реагируют и другие предельные углеводороды:



Галогенопроизводные углеводороды обладают некоторыми особенностями. Согласно теории А. М. Бутлерова, это объясняется взаимным влиянием атомов и атомных групп в химических соединениях. С точки зрения современных представлений об электронных облаках и их взаимном перекрывании, с учетом электроотрицательности химических элементов взаимное влияние атомов и атомных групп, например в метилхлориде, объясняется так. У атомов хлора электроотрицательность больше, чем у атомов углерода (I, с. 126, табл. 20). Поэтому электронная плотность связи (область перекрывания электронных облаков) смещена от атома углерода в сторону атома хлора. Вследствие этого атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом углерода — частичный положительный заряд. Приобретенные частичные заряды обозначаются $\delta+$ и $\delta-$:



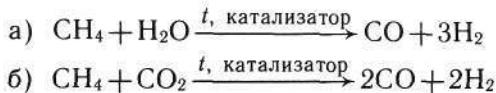
Влияние атома хлора распространяется не только на атом углерода, но и на атомы водорода. Из-за этого электронная плотность от атомов водорода смещается в сторону атома углерода и химические связи между атомами водорода и углерода становятся более полярными. В результате атомы водорода в молекуле метилхлорида оказываются менееочно связанными с атомом углерода и легче замещаются на хлор, чем первый атом водорода в молекуле метана. Из-за смещения электронных плотностей от атома водорода к атому углерода значение положительного заряда последнего уменьшается. Поэтому ковалентная связь

между атомами углерода и хлора становится менее полярной и более прочной.

Ответьте на вопросы 12—16 (с. 22). Решите задачи 1—3 (с. 23).

Применение метана очень разнообразно (рис. 6). В виде природного газа метан широко используется в качестве топлива. Метан является исходным продуктом для получения метанола, уксусной кислоты, синтетических каучуков, синтетического бензина и многих других ценных продуктов. Для синтеза многих упомянутых продуктов в промышленности используется так называемый синтез-газ, который получают из метана. Обычно объемный (молярный) состав этого газа соответствует смеси, состоящей из одного объема оксида углерода (II) и двух объемов водорода ($\text{CO} + 2\text{H}_2$). Синтез-газ можно получить: 1) в газогенераторах (II, с. 84) и 2) из метана.

Для получения синтез-газа из метана обычно используются два процесса, протекающие при $800—900^\circ\text{C}$ и в присутствии катализаторов (Ni , MgO или Al_2O_3):



На производстве часто одновременно проводятся обе реакции.

Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана. Например, хлорметан CH_3Cl — газ, который легко сжижается и при последующем испарении поглощает большое количество теплоты. Поэтому он применяется в холодильных установках. Дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорме-

нием к нему антидегидаторов. Один из них — тетраэтилсиликат $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Но так как он ядовит, то во многих странах от него отказались. Более эффективный антидегидатор — марганецорганическое соединение $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, которое не является ядовитым и не загрязняет воздух.

... трихлорметан CHCl_3 (хлороформ) долгое время применяли в медицине для наркоза. Триодметан CHI_3 (иодоформ) — желтый порошок — применяется в медицине для ускорения заживления открытых ран. Тетрахлорметан CCl_4 образует тяжелые пары, которые изолируют горящий предмет от доступа кислорода воздуха. Поэтому CCl_4 применяют для тушения пожаров.

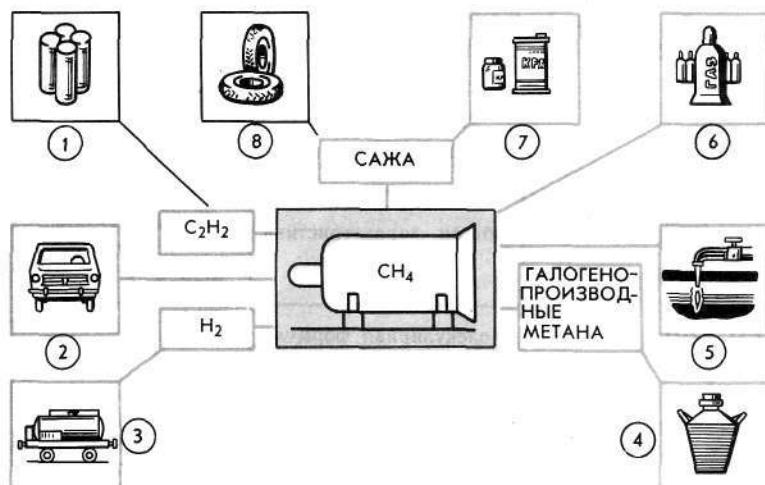


Рис. 6. Применение метана и его соединений: 1 — получение синтетического каучука; 2 — горючее для двигателей внутреннего сгорания; 3 — получение синтетического бензина; 4 — растворители; 5 — применение при резке и сварке металлов; 6 — топливо; 7 — получение типографской краски; 8 — резины.

тан (хлороформ) CHCl_3 и **тетрахлорметан** (тетрахлорид углерода) CCl_4 — жидкости, которые используются в качестве растворителей.

▲ Средние члены гомологического ряда (C_7 — C_{17}) применяются как растворители и моторное топливо. Высшие алканы — для производства высших жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел и др.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 17—19 (с. 22). Решите задачи 4—7 (с. 23).

? 1. Как расположены электроны по энергетическим уровням и подуровням в атоме углерода? Почему в атоме углерода возможно распаривание $2s$ -электронов и какова у них форма электронных облаков?

2. Изобразите электронные формулы метана и этана. Поясните, как образуются химические связи в молекулах этих веществ при перекрывании соответствующих электронных облаков.

3. Опытным путем доказано, что у метана тетраэдрическая форма строения молекул. Как этот экспериментальный факт объясняет учение о формах электронных облаков и их гибридизации?

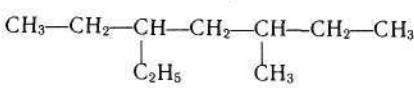
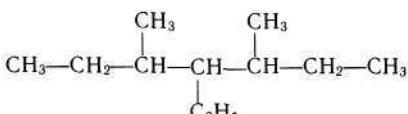
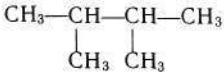
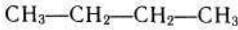
4. Какие соединения называются предельными углеводородами? Приведите примеры.

5. Какие вещества называются гомологами? Приведите примеры.

6. Что называется радикалами? Напишите формулы и названия радикалов, которые можно вывести из первых шести предельных углеводородов.

7. Составьте сокращенные структурные формулы и подпишите названия всех возможных изомеров гексана.

8. Приведите названия предельных углеводородов, которые имеют следующие формулы:



9. Изобразите структурную формулу 2,2,4-триметилпентана.

10. Где и в каком виде предельные углеводороды встречаются в природе?

11. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить предельные углеводороды.

12. Охарактеризуйте физические свойства предельных углеводородов.

13. Какие химические свойства свойственны предельным углеводородам? Напишите уравнения последовательного хлорирования этана.

14. Как опытным путем можно отличить метан от водорода?

15. При каких условиях происходит дегидрирование: а) метана; б) этана? Напишите уравнения соответствующих реакций и поясните, какое значение имеют эти реакции на практике.

16. На примере этилхлорида на основе современных представлений об электронных облаках и их перекрывании раскройте сущность взаимного влияния атомов в молекуле.

17. Как на производстве из угля и метана получают так называемый синтез-газ? Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

18. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



19. Составьте конспект ответа, характеризующего метан и этан, заполнив таблицу.

Общая характеристика вещества	Характеристика	
	метана	этана
Молекулярная формула		
Структурная формула		
Электронная формула		
Образование связей		

Продолжение

Общая характеристика вещества	Характеристика	
	метана	этана
Нахождение в природе		
Получение: а) в лаборатории б) в промышленности		
Физические свойства		
Химические свойства		
Применение		

1. Вычислите, во сколько раз пропан легче или тяжелее воздуха. Какова масса (в г) 1 л пропана при нормальных условиях?

2. Сколько образуется кубических метров оксида углерода (IV) при сжигании: а) 5 м³ этана; б) 5 кг этана (н. у.)?

3. Какой объем кислорода и воздуха потребуется для сжигания 67,2 м³ бутана?

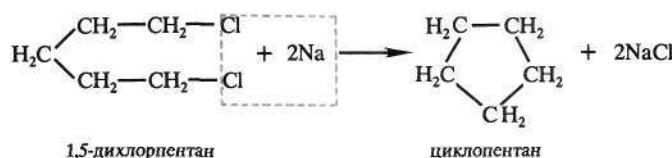
4. Вычислите, сколько хлора в литрах и в граммах потребуется, чтобы получить 202 г хлорметана.

5. Какой объем воздуха потребуется, чтобы сжечь 50 м³ газа, содержащего 90% метана, 5% этана, 3% оксида углерода (IV) и 2% азота?

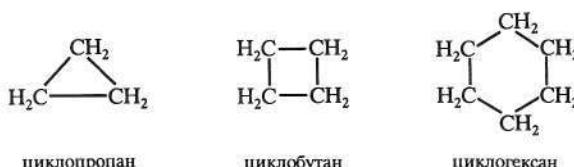
6*. Углеводород содержит 81,82% углерода. Масса 1 л этого углеводорода (н. у.) составляет 1,964 г. Найдите молекулярную формулу углеводорода, составьте его структурную формулу и назовите. (Образцы решения задач, обозначенных звездочкой, даны в учебнике «Химия 9» на с. 158—173.)

7*. При сжигании 8,6 г углеводорода получили 26,4 г оксида углерода (IV) и 12,6 г воды. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода, если его плотность по отношению к воздуху равна 2,966. Напишите структурные формулы всех изомеров углеводорода и назовите их.

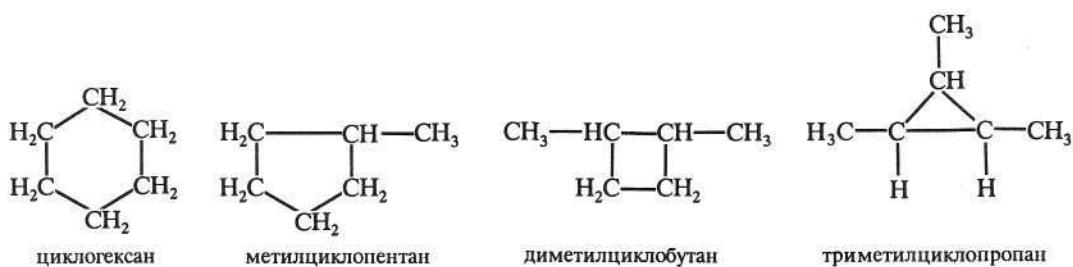
В отличие от ранее рассмотренных предельных углеводородов, в молекулах которых все углеродные атомы образуют открытые цепи, имеются углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). Так, например, при действии на 1,5-дихлорпентан активным металлом цепь углеродных атомов замыкается и образуется циклический углеводород цикlopентан:



Известны циклопарафины, молекулы которых состоят из трех, четырех и шести атомов углерода:



У циклопарафинов возможна изомерия. Например, молекулярной формуле C_6H_{12} соответствует несколько веществ — изомеров; изомерия этих соединений связана с наличием боковых углеводородных цепей:



Общая формула циклопарафинов C_nH_{2n}

Нахождение в природе. Циклопарафины главным образом находятся в составе некоторых нефтей. Отсюда и другое название циклопарафинов — *нафтины*. Пяти- и шестичлен-

ные циклопарафины были впервые выделены из нефти и изучены профессором Московского университета В. В. Марковниковым (с. 66).

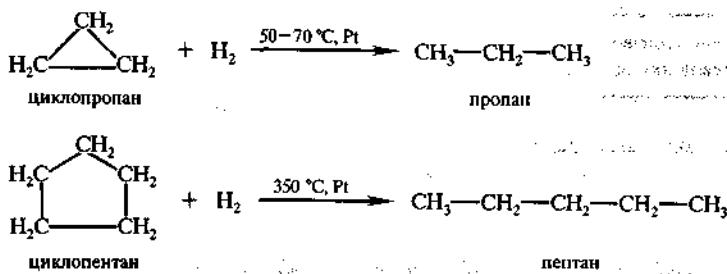
Получение. Как уже было сказано, в лаборатории циклопарафины получают из дигалогенопроизводных предельных углеводородов, действуя на них активными металлами. Циклопарафины можно выделить и из нефти.



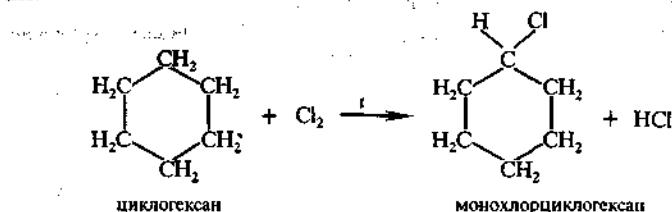
Марковников
Владимир Васильевич
(1837—1904)
Русский химик-органик. Сформулировал (1869) правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения. Исследовал (с 1880 г.) состав нефти, заложил основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл (1883) новый класс органических веществ — циклопарафины (нафтины).

Физические свойства. Циклопропан и циклобутан при нормальных условиях — газы, а циклопентан и циклогексан — жидкости. Циклопарафины в воде практически не растворяются.

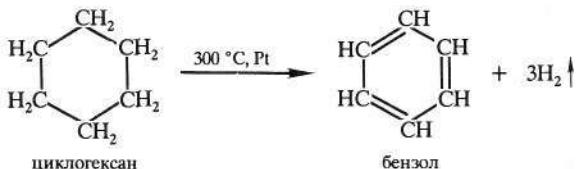
Химические свойства. У циклопарафинов, как и у предельных углеводородов, все связи насыщены, однако, в отличие от последних, они способны к реакциям присоединения. Это объясняется тем, что связи между атомами углерода в цикле могут разорваться. В результате образуются свободные связи, способные присоединять атомы водорода и других элементов. Соединения с малыми циклами легче вступают в реакции присоединения, чем их аналоги с большими циклами. Так, например, реакция гидрирования (присоединение водорода) происходит при различной температуре у разных циклопарафинов:



Для соединений с большими циклами характерны реакции замещения. В этом отношении они сходны с парафинами. Например, циклогексан с хлором реагирует так:



Циклопарафины подвергаются и реакциям дегидрирования (отщепления водорода):

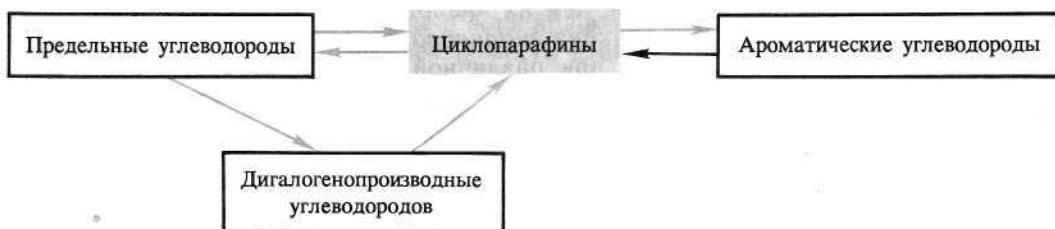


Бензол — представитель ароматических углеводородов (с. 51).

Применение. Из циклопарафинов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан и некоторые другие. В процессе ароматизации нефти эти соединения превращаются в ароматические углеводороды — в бензол, толуол и другие вещества, которые широко используются для синтеза красителей, медикаментов и т. д. Циклопропан применяют для наркоза.

▲ Генетическая связь циклопарафинов с другими классами органических соединений показана на схеме 1.

Cxemal



Ответьте на вопросы 1—7.

- ?

 1. Какие углеводороды относятся к циклопарафинам и почему их так назвали? Почему циклопарафины иногда называют нафтнами?
 2. Сколько различных циклопарафинов соответствуют молекулярной формуле C_5H_{10} ? Изобразите их структурные формулы и подпишите названия.
 3. Где циклопарафины встречаются в природе и при помощи каких реакций их можно получить? Напишите уравнения соответствующих реакций.
 4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить: а) циклобутан из бутана; б) бутан из циклобутана; в) оксид углерода (IV) из циклопропана; г) бензол из гексана.
 5. Приведите уравнения полного сгорания циклопропана и циклогексана.
 6. Согласно схеме I напишите уравнения химических реакций.
 7. Составьте конспект ответа, характеризующего циклопропан, циклобутан и циклогексан (с. 22—23).

Лабораторный опыт

1. Изготовление моделей молекул углеводородов и галогенопроизводных

Изготовьте из пластилина, деревянных или металлических стержней модели молекул указанных ниже веществ.

Модель молекулы метана. Из пластилина одного цвета изготовьте четыре шарика одинакового размера. Из пластилина другого цвета изготовьте шарик, диаметр которого в 1,5 раза больше предыдущих. На поверхности шарика большего размера («атом углерода») примерно на одинаковых расстояниях наметьте четыре точки. В отмеченных местах вставьте стержни, к концам которых присоедините четыре маленьких шарика («атомы водорода»).

Модель молекулы пропана. Из пластилина одного цвета изготовьте восемь шариков одинакового размера. Из пластилина другого цвета изготовьте три шарика, диаметр которых в 1,5 раза больше предыдущих. Три большего размера шарика («атомы углерода») при помощи стержней соедините между собой под углом примерно 109° .

В соответствии со структурной формулой пропана к шарикам большего размера при помощи стержней присоедините восемь шариков меньшего размера, которые условно изображают атомы водорода.

Модель молекулы 1-хлорпропана. С одного стержня модели молекулы пропана снимите один маленький шарик («атом водорода»). Вместо него прикрепите шарик другого цвета («атом хлора»), диаметр которого примерно в 2 раза больше диаметра маленького шарика.

Задания для самостоятельных выводов.

- Почему для изготовления моделей молекул требуются шарики различных размеров?
- Какое из основных положений теории А. М. Бутлерова вы использовали при изготовлении моделей молекул углеводородов и галогенопроизводных?
- Почему при изготовлении модели молекулы пропана «атомы углерода» нужно соединять примерно под углом 109° ?

Практическая работа 1

Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

Качественное определение углерода и водорода. В сухую пробирку поместите около 1 г порошка оксида меди (II) и 0,2 г парафина, или бензина, или вазелина. Если в опыте используется парафин, тогда пробирку нагрейте до

плавления парафина, и затем содержимое ее встряхните, чтобы вещества хорошо перемешались. Пробирку закрепите в штативе в горизонтальном положении (рис. 7) и поместите в нее недалеко от открытого конца немного без-

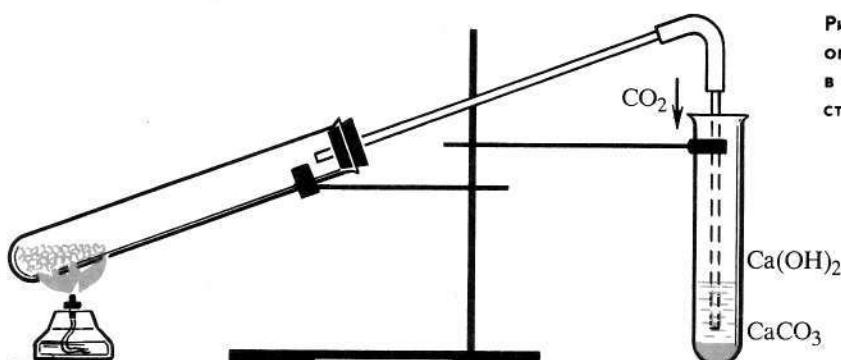


Рис. 7. Качественное определение углерода в органическом веществе.

водного сульфата меди (II). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с известковой водой (рис. 7). Содержимое пробирки слегка нагрейте и наблюдайте за происходящими изменениями.

Задания для самостоятельных выводов.
1. Почему изменяется цвет сульфата меди (II)? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? 2. О содержании какого элемента свидетельствует помутнение известковой воды? 3. Что образовалось из оксида меди (II) и какие наблюдения это подтверждают?

Качественное определение хлора. Для того чтобы определить наличие хлора, изготовьте из

медной проволочки спираль и прокаливайте ее в пламени до тех пор, пока пламя перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Прокаленную спираль опустите в пробирку с тетрахлорметаном или в другое органическое вещество, содержащее хлор, затем вновь поместите спираль в пламя горелки. Наблюдайте зеленое окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе.

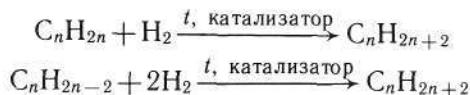
При взаимодействии меди с хлором образуется хлорид меди (II), который придает пламени зеленое окрашивание.

Задание для самостоятельного вывода. От присутствия какого элемента пламя окрашивается в зеленый цвет?

ГЛАВА IV

Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены и алкины)

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} . Они полностью насыщены атомами водорода. В молекулах непредельных углеводородов число атомов водорода всегда меньше, чем у алканов. В зависимости от насыщенности молекул непредельных углеводородов атомами водорода их состав можно выразить при помощи следующих общих формул: C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} . Эти соединения относительно легко могут присоединять атомы водорода:



Непредельные соединения, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n} (такой же, как у циклопарафинов), относятся к углеводородам *этиленового ряда*, так как их простейший представитель этилен C_2H_4 . Углеводороды, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n-2} , принадлежат к углеводородам *ацетиленового ряда*, так как простейший представитель этого ряда ацетилен C_2H_2 . Такая же общая формула и у *диеновых углеводородов*. Для всех этих соединений характерны двойные и тройные связи (табл. 2).

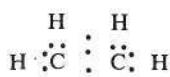
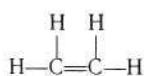
Таблица 2. Непредельные углеводороды

Углеводороды	Характеристика веществ		
	общая формула	представитель	число связей
Ряд этилена	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$ <p style="text-align: center;">этилен</p>	Одна двойная связь
Диеновые углеводороды	C_nH_{2n-2}	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C & - C = C & \diagdown \\ & / & \diagdown & / \\ H & & H & H \end{array}$ <p style="text-align: center;">бутадиен</p>	Две двойные связи
Ряд ацетилена	C_nH_{2n-2}	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C \equiv C-H \end{array}$ <p style="text-align: center;">ацетилен</p>	Одна тройная связь

Знаете ли вы, что

... алкены часто еще называют олефинами. Это историческое название появилось после получения в XVIII в. продукта взаимодействия этилена с хлором — этилхлорида, представляющего собой жидкое маслянистое вещество. Тогда и назвали этилен «маслородным газом» (от лат. *gas olefiant*), «маслом голландских химиков».

... если нагреть смесь этилового спирта с концентрированной серной кислотой до 140 °C, то получится этиловый эфир $C_2H_5—O—C_2H_5$. Это вещество впервые применили в США во время хирургических операций Лонг (1842), Джексон и Мортон (1846).



§ 1. Этилен. Гомологи этилена

Углеводороды ряда этилена по международной номенклатуре называют **алкенами**.

Химическая формула и строение молекул этилена. Элементный анализ этилена показывает, что в его состав входят примерно 87,5% углерода и 14,3% водорода. Плотность этилена по отношению к водороду равна 14. По этим данным можно найти молекулярную формулу этилена:

$$\text{C : H} = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$$

Следовательно, простейшая формула этилена CH_2 . Молярная масса, соответствующая этой формуле, следующая:

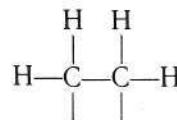
$$M = 12 + 2 = 14; M = 14 \text{ г/моль}$$

На основе закона Авогадро находим истинную молярную массу этилена:

$$M = 2D(\text{H}_2) = 2 \cdot 14 = 28; M = 28 \text{ г/моль}$$

Отсюда следует, что простейшую формулу нужно удваивать. Поэтому молекулярная формула этилена C_2H_4 .

Если между двумя взаимно связанными атомами углерода разместить четыре атома водорода, то структурную формулу этилена следовало бы изобразить так:



Однако свободных связей в молекуле не должно быть. Поэтому в структурной формуле и сокращенной структурной формуле этилена изображают двойную связь.

Следовательно, в отличие от предельных углеводородов, в молекулах которых между атомами углерода имеется *ординарная связь*, в молекулах углеводородов ряда этилена между атомами углерода имеется одна *двойная связь*. Поэтому углеводородам ряда этилена можно дать следующее определение:

Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь, называются углеводородами ряда этилена, или алкенами.

Экспериментально доказано, что в молекулах этилена и других углеводородов этого ряда одна из двойной связи относительно легко разрывается, а вторая является более

прочной. Так, например, если пропустить этилен через бромную воду, то *происходит обесцвечивание в результате присоединения атомов брома*:



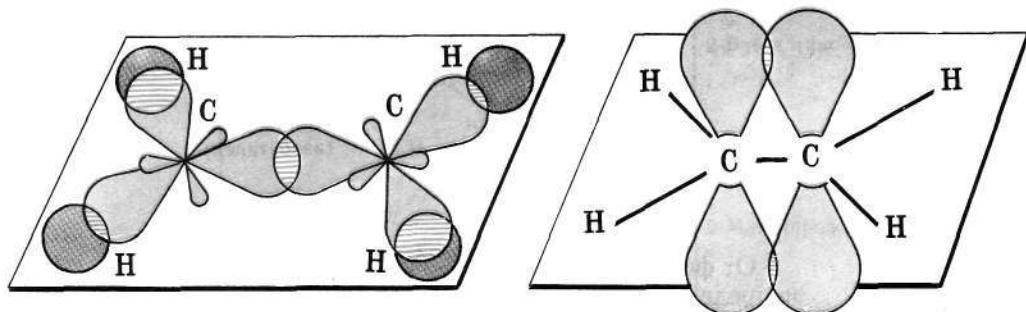
Почему в молекуле этилена одна из двойной связи между атомами углерода является менее прочной? Ответить на этот вопрос можно, основываясь на современных представлениях о σ - и π -связях (I, с. 128—129). Следует также вспомнить, что в атоме углерода в результате распаривания 2s-электронов на наружном энергетическом уровне имеются как s - так и p -электроны, облака которых могут подвергаться гибридизации (II, с. 80).

В молекуле этилена подвергаются гибридизации одно s - и два p -электронных облака атомов углерода (sp^2 -гибридизация). Таким образом каждый атом углерода имеет по три (всего шесть) гибридных электронных облака (рис. 8) и по одному (всего два) негибридному p -облаку. Два из гибридных электронных облаков атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода σ -связь. Остальные четыре гибридных электронных облака атомов углерода перекрываются в той же плоскости с четырьмя s -электронными облаками атомов водорода и также образуют четыре σ -связи. Негибридные два p -облака атомов углерода взаимно перекрываются в плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости σ -связей, т. е. образуется одна π -связь (рис. 9). Следовательно, в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна σ - и одна π -связь. В углеродных соединениях π -связь значительно слабее, чем σ -связь. Под действием реагентов π -связь легко разрывается.

Легко понять, что в молекулах предельных углеводородов атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ -связи. Если же между атомами углерода существует не только σ -связь, но и π -связь, то такое вращение без разрыва последней невозможно.

Рис. 8. Образование σ -связи в молекуле этилена.

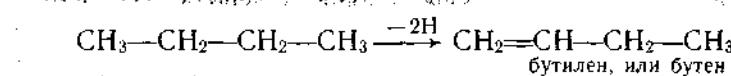
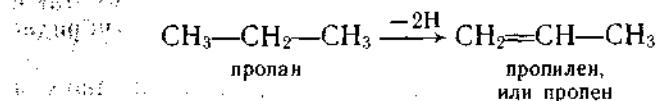
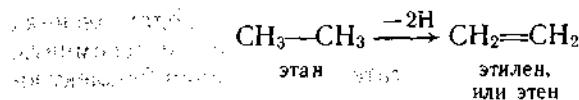
Рис. 9. Образование π -связи в молекуле этилена.



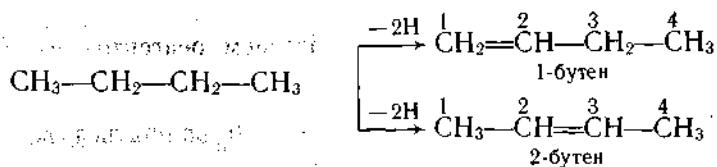
Ответьте на вопросы 1—3 (с. 39).

Изомерия и номенклатура. Формулы углеводородов ряда этилена можно вывести из соответствующих формул предельных углеводородов.

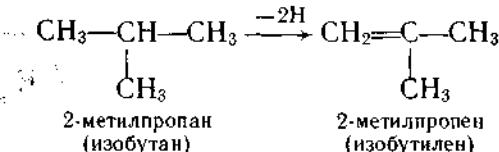
Названия углеводородов ряда этилена образуют путем изменения суффикса **-ан** соответствующего предельного углеводорода на **-ен** или **-илен**:



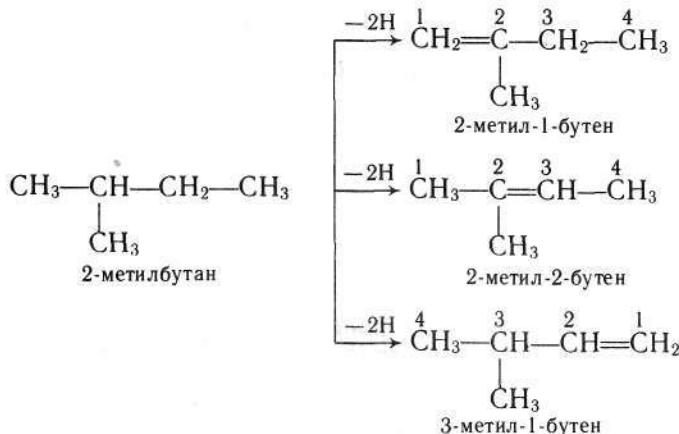
У углеводородов ряда этилена изомерия проявляется не только в строении углеродного скелета, как у предельных углеводородов, но и в положении двойной связи в молекуле. Так, например, от формулы нормального бутана можно вывести формулы двух непредельных изомеров. Чтобы их назвать, атомы углерода нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в начале названия номером того углеродного атома, от которого она начинается:



От формулы 2-метилпропана (изобутана) можно вывести формулу одного непредельного изомера:



От формулы 2-метилбутана можно вывести формулы трех непредельных изомеров:



Химические и структурные формулы простейших гомологов этилена даны в таблице 3.

У этиленовых углеводородов возможна также пространственная изомерия. Так, например, из-за двойной связи в

молекулах 2-бутена группа $=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ не может свободно

вращаться вокруг своей оси. Поэтому метильные группы в пространстве могут располагаться в двух разных положениях. Если замещающие группы в молекуле изомера находятся по одну сторону двойной связи, то его называют *цик-изомером*, а если по разные — *транс-изомером* (табл. 3). (От лат. *cis* — на этой стороне, *trans* — через, на другой.)

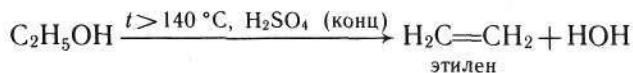
Таблица 3. Простейшие гомологи этилена

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен (этен)
C_3H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропилен (пропен)
C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Бутен
C_4H_8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2-Бутен (<i>цик</i> -форма)
C_4H_8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2-Бутен (<i>транс</i> -форма)
C_4H_8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метилпропен

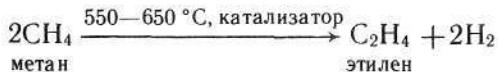
В отличие от известных нам видов изомерии (изомерия углеродного скелета и положения двойной связи) в этом случае наблюдается различное размещение в пространстве атомов или атомных групп. Такой вид изомерии называется *пространственной* или *стереоизомерией*. Она возможна у непредельных углеводородов, в составе которых есть разные атомы или группы атомов. Поэтому у этилена нет пространственной изомерии.

Ответьте на вопросы 4—6 (с. 39).

Получение. 1. Этилен в лаборатории получают при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой:



2. Углеводороды ряда этилена можно получить также дегидрированием предельных углеводородов:



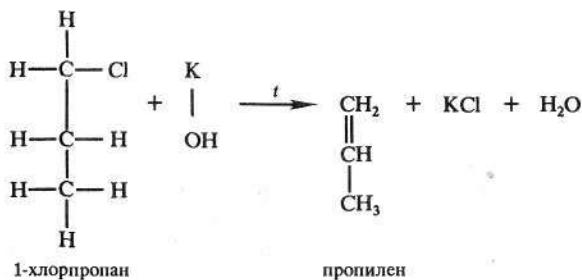
3. На производстве этилен получают из природного газа и при процессах крекинга и пиролиза нефти (с. 68 и 69).

■ 4. Углеводороды ряда этилена можно получить при взаимодействии дигалогенопроизводных предельных углеводородов с металлами:



Если атомы галогенов находятся не у соседних атомов углерода, то могут образоваться циклопарафины (с. 24).

5. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенопроизводные отщепляется галогеноводород и образуется углеводород с двойной связью:



Спиртовой раствор гидроксида калия отщепляет хлороводород.

Ответьте на вопрос 7 (с. 39). Решите задачу 1 (с. 40).

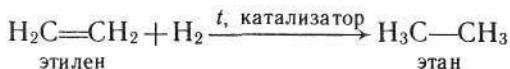
Физические свойства. Этилен — бесцветный газ, почти без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде. Пропилен и бутены (бутилены) при нормальных условиях также газообразны, от пентена C_5H_{10} до октадецина $C_{18}H_{36}$ включительно углеводороды находятся в жидком состоянии, а начиная с nonадецина $C_{19}H_{38}$ — в твердом.

Химические свойства. Химические свойства этилена и его гомологов в основном определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для них характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

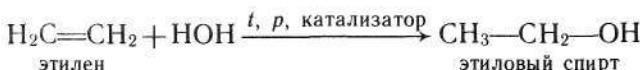
1. Реакции присоединения. 1. Этилен и его гомологи взаимодействуют с галогенами. Так, например, они обесцвечивают бромную воду:



2. Аналогично происходит присоединение водорода (гидрирование этилена и его гомологов):

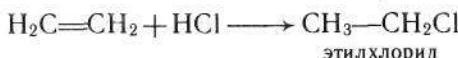
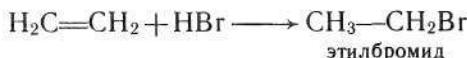


3. В присутствии серной или ортофосфорной кислоты и других катализаторов этилен присоединяет воду (реакция гидратации):



Этой реакцией пользуются для получения этилового спирта в промышленности.

4. Этилен и его гомологи присоединяют также галогеноводороды:



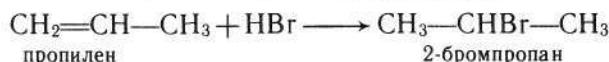
Этилхлорид применяют для местной анестезии.

Пропилен и последующие углеводороды ряда этилена реагируют с галогеноводородами согласно правилу В. В. Марковникова.

Знаем мы
ты, что

... П. Э. Бергло в 1854 г. гидратацией этилена в присутствии серной кислоты синтезировал этиловый спирт, получаемый до этого только брожением углеводородов.

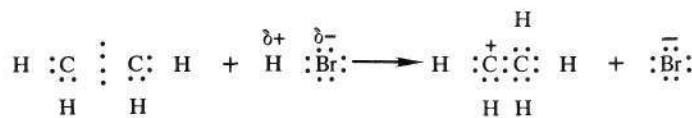
Водород присоединяется к наиболее, а атом галогена — к наименее гидрированному атому углерода:



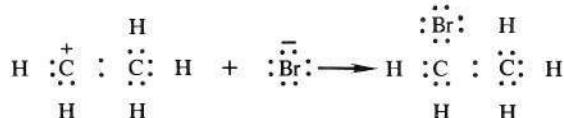
При изучении реакций замещения, в которых участвуют предельные углеводороды, мы убедились, что они протекают по свободнорадикальному механизму (с. 18). Теперь выясним, по какому механизму протекают реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов. В качестве примера рассмотрим взаимодействие этилена и пропилена с бромоводородом.

Как известно, ковалентная связь в молекуле бромоводорода является полярной. Атом водорода в ней имеет частичный положительный заряд, а атом брома — частичный отрицательный заряд. При взаимодействии электроны π-связи непредельного углеводорода притягивают к себе положительно заряженный атом водорода и отталкивают отрицательно заряженный атом брома. Общая электронная пара полностью переходит к атому брома. В результате образуется положительный ион водорода H^+ и отрицательный ион брома Br^- . В данном случае разрыв ковалентной связи в молекуле бромоводорода осуществляется по ионному механизму.

Изменения происходят и в молекуле этилена. Вступая во взаимодействие с электронами π -связи этого углеводорода, ион водорода H^+ присоединяется к одному из атомов углерода; в результате сдвига электронов π -связи один атом углерода приобретает положительный заряд:



Ион брома присоединяется к тому атому углерода, который приобрел положительный заряд:



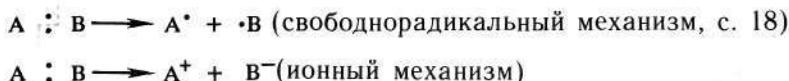
Следовательно, присоединение галогеноводородов к непредельным соединениям идет по ионному механизму.

С точки зрения ионного механизма сущность правила В. В. Марковникова при взаимодействии пропилена с бромоводородом объясняется следующим образом: в молекуле пропилена в результате сдвига электронной плотности

второй атом углерода, который связан с метилрадикалом, заряжен более положительно, чем первый.

Значение электроотрицательности у атомов углерода больше, чем у атомов водорода (I, с. 126). Поэтому третий атом углерода метильной группы в результате сдвига электронной плотности от трех атомов водорода приобретает относительно больший отрицательный заряд, чем другие атомы углерода. Этот избыточный отрицательный заряд в свою очередь смещает подвижные π-электронные облака от второго к первому атому углерода (как показано в схеме). В результате такого сдвига первый атом углерода (C_1) приобретает больший отрицательный заряд (δ^-), а второй атом углерода (C_2) по сравнению с ним становится более положительным (δ^+). В результате атом водорода (более положительный) присоединяется к атому углерода (более отрицательному), а галоген (более отрицательный) — к атому углерода (более положительному).

Многие химические реакции, в которых участвуют органические вещества, протекают либо по свободнорадикальному, либо по ионному механизму. Во всех этих реакциях происходит разрыв одних связей и образование новых. Разрыв связей в общем виде можно изобразить так:

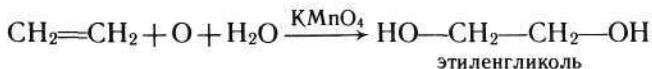


Реакции окисления. 1. *Этилен и его гомологи способны гореть в воздухе:*



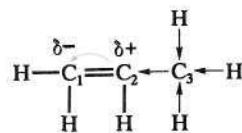
С воздухом этилен и его газообразные гомологи образуют взрывчатые смеси.

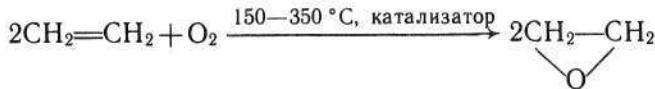
2. *Этилен и его гомологи легко окисляются, например кислородом перманганата калия; при этом раствор последнего обесцвечивается, что упрощенно можно показать так:*



Этиленгликоль широко применяется для производства малозамерзающих жидкостей — антифризов, а также синтетического волокна лавсана, взрывчатых веществ и др. (с. 87).

3. *Большое промышленное значение имеет частичное окисление этилена кислородом воздуха:*





Оксид этилена используют для синтеза различных органических веществ, для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, лаков, пластмасс, синтетических каучуков и волокон, косметических препаратов и многих других ценных продуктов.

3. Реакции полимеризации. При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализаторов молекулы этилена соединяются друг с другом вследствие разрыва двойной связи. В упрощенном виде такую реакцию можно отразить так:



Полиэтилен (политен) — соединение с массой, выражаемой десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы.

Процесс соединения многих одинаковых молекул в более крупные называется реакцией полимеризации.

Полимеризацией этилена, а также пропилена получают полиэтилен и полипропилен, из которых изготавливают ценные пластмассы.

Применение этилена показано на рисунке 10.

Ответьте на вопросы 8—13 (с. 39). Решите задачи 2—4 (с. 40).

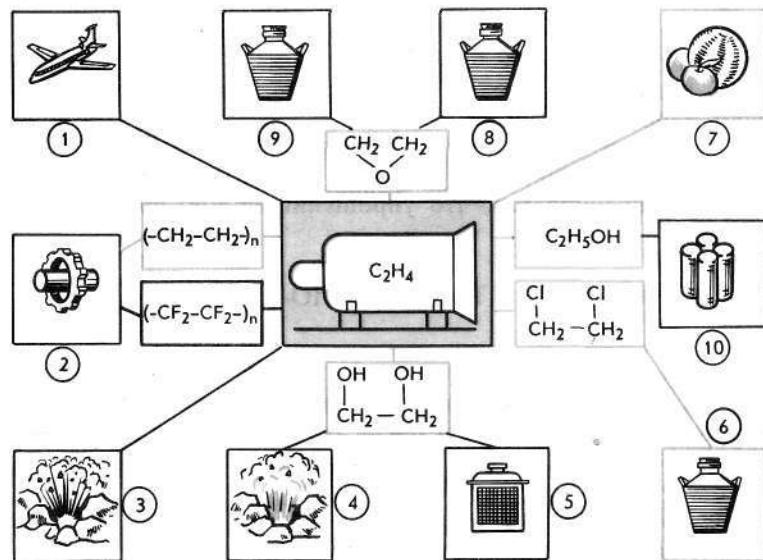
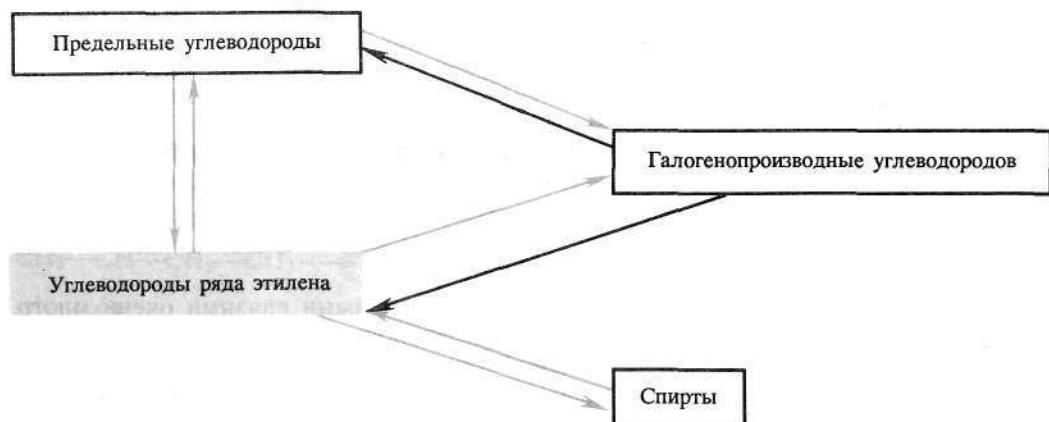


Рис. 10. Применение этилена и его соединений: 1 — получение горючего с высоким октановым числом; 2 — пластмасс; 3, 4 — взрывчатых веществ; 5 — антифризов; 6, 8 — растворителей; 7 — для ускорения созревания фруктов; 9 — получение ацетальдегида; 10 — синтетического каучука.

▲ Генетическая связь углеводородов ряда этилена отражена на схеме 2.

Схема 2



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 14—16 (с. 39).

1. Какие углеводороды называются непредельными и как их подразделяют? Напишите общие формулы непредельных углеводородов.
2. Как по экспериментальным данным можно определить молекулярную и структурную формулы этилена?
3. На основе современных представлений об электронных облаках охарактеризуйте природу химических связей в молекуле этилена и поясните, почему одна из связей менее прочная.
4. Какие виды изомерии наблюдаются у предельных и непредельных углеводородов? Приведите примеры.
5. Изобразите сокращенные структурные формулы всех углеводородов, молекулярная формула которых C_5H_{10} . Подпишите под ними названия.
6. Почему число изомеров у углеводородов ряда этилена больше, чем у предельных углеводородов? Для доказательства приведите изомеры углеводородов с молекулярными формулами C_4H_{10} и C_4H_8 .
7. Как получают этилен и углеводороды ряда этилена? Напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Какими химическими свойствами обладают этилен и его гомологи? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.
9. Напишите уравнения реакций горения этилена и пропилена и их взаимодействия с бромной водой и раствором перманганата калия.
10. Как пропилен и бутены реагируют с галогеноводородами? На этих примерах поясните сущность правила В. В. Марковникова.
11. Какими двумя способами можно получить этилхлорид? Напишите уравнения соответствующих реакций.
12. Для каких целей используют этилен и пропилен?
13. Какие реакции называются реакциями полимеризации? Напишите уравнение реакции полимеризации пропилена.
14. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - $CH_4 \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow CO_2$
 - $CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH$
15. Согласно схеме 2 приведите уравнения химических реакций.
16. Составьте конспект ответа, характеризующего этилен и пропилен (с. 22—23).

1. Вычислите: а) сколько литров и граммов этилена можно получить из 160 мл этилового спирта, плотность которого $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$; б) сколько литров абсолютного (безводного) этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$) можно получить из 100 м^3 этилена (н.у.).

2. При пропускании этилена через бромную воду масса раствора увеличилась на 7 г. Сколько

литров газа вступило в реакцию и сколько граммов 1,2-дибромэтана образовалось (н.у.)?

3. Сколько по объему этилена (н.у.) потребуется для получения 126 кг оксида этилена, если производственные потери этилена составляют в массовых долях 0,1, или 10%?

4. Сколько литров воздуха потребуется для сжигания 50 л пропилена (н.у.)?

§ 2. Понятие о диеновых углеводородах

К диеновым углеводородам относятся органические соединения с общей формулой C_nH_{2n-2} , в молекулах которых имеются две двойные связи.

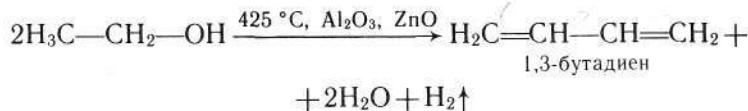
Углеводородов с двумя двойными связями очень много. Практически значимыми диеновыми углеводородами являются 1,3-бутадиен, или дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (группа атомов $\text{CH}_2=\text{CH}-$ называется винилом) и 2-метил-1,3-бутадиен, или изопрен $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, которые



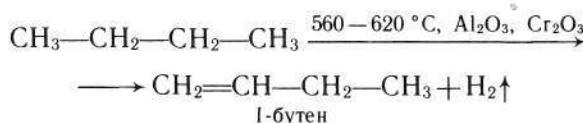
являются исходными веществами для получения каучуков. У этих диеновых углеводородов двойные связи разделены одной простой (ординарной) связью. Такая группировка связей обладает некоторыми особенностями и называется *сопряженной*.

Ответьте на вопрос 1 (с. 44).

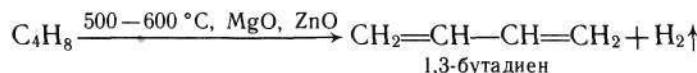
▲ **Получение.** В нашей стране производство бутадиена началось с 1932 г. Метод получения его из этилового спирта был разработан академиком С. В. Лебедевым. По этому методу этиловый спирт одновременно подвергают дегидратации (отщепление воды) и дегидрированию (отщепление водорода):



Но более перспективным методом в получении бутадиена является дегидрирование бутана, содержащегося в нефтяных газах. Для этой цели бутан пропускают над нагретым катализатором:

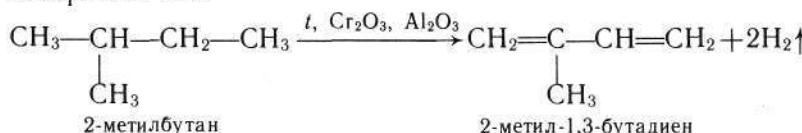


Одновременно с 1-бутеном образуется и 2-бутен $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$. Бутины подвергаются дальнейшему дегидрированию:



В современной химической промышленности 1,3-бутадиен выделяют также из продуктов пиролиза нефти (с. 69).

Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен, получают дегидрированием 2-метилбутана, который содержится в нефтяных газах и в нефти. В упрощенном виде этот процесс можно изобразить так:



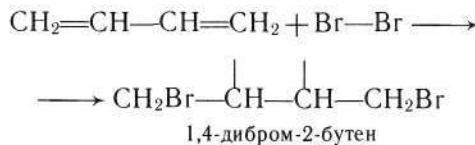
По строению молекулы с изопреном очень сходен хлоропрен $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$, или 2-хлор-1,3-бутадиен, который

тоже имеет большое значение в производстве хлоропренового каучука.

Ответьте на вопрос 2 (с. 44). Решите задачи 1 и 2 (с. 45).

Физические свойства. 1,3-Бутадиен при нормальных условиях — газ, который сжижается при $-4,5^\circ\text{C}$. 2-Метил-1,3-бутадиен — летучая жидкость, кипящая при температуре $34,1^\circ\text{C}$.

Химические свойства. В молекулах диенов имеются двойные связи. Следовательно, эти углеводороды должны вступать в реакции присоединения. Характерно, что присоединение галогенов или галогеноводородов у диенов с сопряженными связями происходит преимущественно по концам молекулы, с разрывом двойных связей:



Свободные валентности второго и третьего атомов углерода соединяются друг с другом и в середине молекулы образуется двойная связь. Поэтому в окончательном виде уравнение пишут так:



Лебедев
Сергей Васильевич
(1874—1934)

Русский химик, академик. Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводородов. Получил (1928) синтетический каучук полимеризацией 1,3-бутадиена под действием натрия.

*Знаете ли
вы, что*

... относительная молекулярная масса натурального каучука 15 000—500 000.

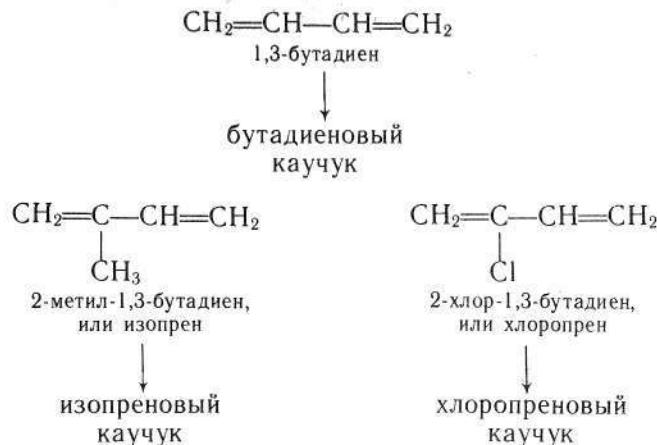


При наличии достаточного количества брома образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

Диеновым углеводородам свойственны также реакции полимеризации, которые имеют большое значение в производстве синтетических каучуков.

Ответьте на вопрос 3 (с. 44).

▲ **Применение диенов.** Диеновые углеводороды в основном применяются для синтеза каучуков:



Синтетические каучуки образуются в результате реакции полимеризации соответствующих мономеров.

§ 3. Природный каучук

Строение молекул. Чтобы выяснить строение молекул природного каучука, небольшие его кусочки помещают в пробирку и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубы помещают в другую пробирку, как показано на рис. 11. При нагревании пробирки с каучуком можно наблюдать его разложение. Жидкие продукты собираются во второй пробирке. Если к продуктам разложения прилить бромную воду, она обесцвечивается. Из этого следует, что в продуктах разложения природного каучука содержатся непредельные соединения. Экспериментально доказано, что в основном это изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Следовательно,

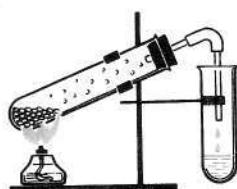
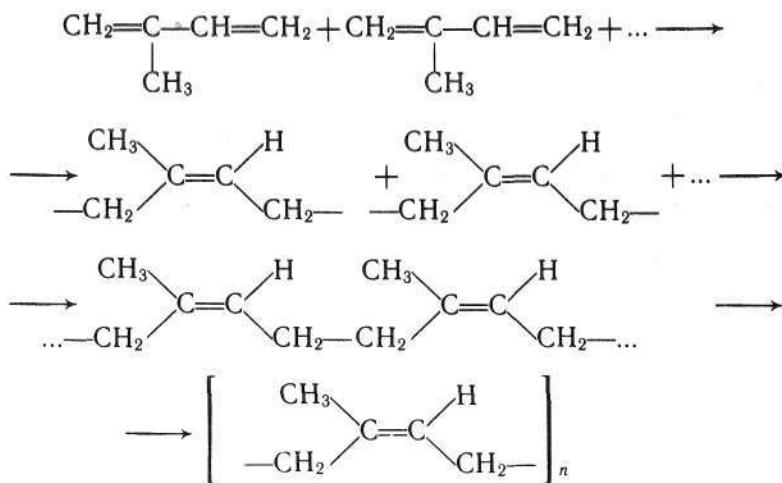


Рис. 11. Разложение природного каучука.

макромолекулы натурального каучука состоят из остатков молекул изопрена.

Процесс полимеризации изопрена можно изобразить так:



Характерно, что в макромолекуле натурального каучука группы $-\text{CH}_2-$ находятся по одну сторону двойных связей (цик-форма, с. 33) и что мономерные изопреновые звенья регулярно повторяются. Такое пространственное строение молекул полимеров называется *стереорегулярным*. Оказалось, что именно такое строение молекул придает натуральному каучуку эластичность — способность растягиваться и сжиматься под действием внешней силы, а затем восстанавливать прежнюю форму, а также стойкость к износу. Эти свойства необходимы для получения высококачественных автомобильных и авиационных шин.

Нахождение в природе. Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых растений. Больше всего его получают из дерева гевеи, родиной которой является Бразилия.

В нашей стране нет природных источников получения натурального каучука, поэтому в первые годы Советской власти всталась проблема — получения синтетического каучука.

Ответьте на вопросы 4 и 5 (с. 44).

Физические свойства. Природный каучук благодаря эластичности очень устойчив к износу. Ценным его свойством является также водо- и газонепроницаемость. Кроме того, он является хорошим электроизолятором.

Каучук в воде практически не растворяется. В этиловом спирте его растворимость небольшая, а в сероуглероде,

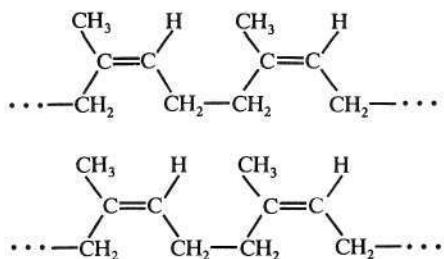
*Знаете ли
вы, что*

... У островов Гаити во время своего путешествия (1493) испанский адмирал Христофор Колумб увидел туземцев, игравших большим плотным мячом. Хотя это казалось невероятным, но, ударясь о землю, мяч довольно высоко подскакивал в воздух. Колумб привез несколько кусков удивительного вещества (каучука) на родину, но в те времена он никого не заинтересовал.

... во Франции к 1820 г. научились изготавливать подтяжки и подвязки из каучуковых нитей, сплетенных с тканью. В Англии Макинтош предложил класть тонкий слой каучука между двумя слоями ткани и из этого материала шить водонепроницаемые пальто. Но пальто зимой становились твердыми от холода, а летом распались от жары.

Знаете ли вы, что

... американский изобретатель Чарлз Гудиер (1800—1860) с 1834 г. упорно пытался «спасти» каучук. Но только в 1839 г. ему повезло. Он положил на печь кусок покрытой каучуком ткани, на которую был нанесен слой серы. Через некоторое время он обнаружил кожеподобный материал (резину).



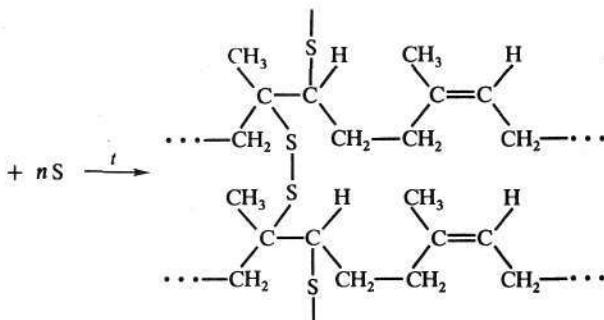
... в последнее время широкое применение в строительстве получил резиновый линолеум — релин, изготавливаемый главным образом из резины. Релин применяется в виде плиток — резинового паркета.

хлороформе и бензине он сначала набухает, а затем растворяется.

При повышенной температуре каучук становится мягким и липким, а на холода — твердым и хрупким. При долгом хранении каучук твердеет.

▲ **Химические свойства.** Для устранения упомянутых недостатков природного каучука используют его химические свойства.

В молекулах каучука имеются двойные связи, поэтому для него характерны *реакции присоединения*. Так, например, если каучук нагревают с серой (вулканизируют) до температуры 130—140 °C, то атомы серы присоединяются по месту некоторых двойных связей и как бы «сшивают» молекулы друг с другом. Процесс вулканизации каучука в упрощенном виде можно изобразить так:



Перед вулканизацией каучука в качестве наполнителей используют также различные красители. В результате процесса вулканизации получают резину, которая значительно прочнее невулканизированного каучука. Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем ее требуется для образования резины, то получают эбонит — твердый неэластичный материал.

Ответьте на вопросы 6—8.

1. Какие соединения относятся к диеновым углеводородам?

2. Какие основные способы получения диенов вы знаете? Напишите уравнения реакций.

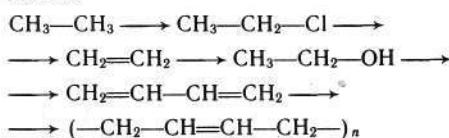
3. Охарактеризуйте физические и химические свойства 1,3-бутадиена. Составьте уравнения соответствующих реакций.

4. Как ученым удалось выяснить строение макромолекул природного каучука?

5. Каковы физические и химические свойства природного каучука?

6. Чем отличаются каучуки от резины?

7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. Составьте конспект ответа, характеризующего 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (с. 22).

1. Сколько тонн 2-метил-1,3-бутадиена можно получить из 180 т 2-метилбутана, если выход продукта составляет в массовых долях 0,89, или 89%, по сравнению с теоретическим?
2. Сколько по объему 1,3-бутадиена можно получить из 800 л раствора, содержащего в массовых долях 0,96, или 96%, этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$)?

§ 4. Ацетилен и его гомологи

Углеводороды ряда ацетилена по международной номенклатуре называют *алкинами*.

Строение молекул. Анализ ацетилена показывает, что в нем содержится в массовых долях примерно 0,923, или 92,3%, углерода и 0,77, или 7,7%, водорода. Простейшую его формулу находят так:

$$\text{C : H} = \frac{92,3}{12} : \frac{7,7}{1} = 7,7 : 7,7 = 1 : 1$$

Простейшей формуле ацетилена CH соответствует молярная масса 13 г/моль. Так как плотность ацетилена по водороду 13, можно найти молярную массу ацетилена:

$$M = 2D(\text{H}_2); M = 2 \cdot 13 = 26$$

Следовательно, молекулярная формула ацетилена C_2H_2 . Основываясь на теории А. М. Бутлерова, можно установить строение молекулы ацетилена:

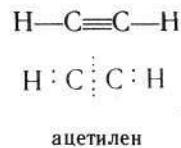


Кроме ацетилена, известно много других соединений углерода с водородом, в молекулах которых имеется *тройная связь*. Общая формула таких соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, т. е. такая же, как у диеновых углеводородов. Это значит, что изомерия может быть не только в рамках соединений одного класса, но и между соединениями различных классов. Так, например, 1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и углеводород ряда ацетилена $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ являются представителями разных классов органических соединений, но они изомерны, так как их молекулярные формулы одинаковы — C_4H_6 .

Углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах которых имеется одна тройная связь, относятся к ряду ацетилена.

Исходя из формул молекулы ацетилена можно предположить, что в ней все связи одинаковые. Но это не так. Две связи между атомами углерода в химических реакциях разрываются гораздо легче, чем третья. Это явление можно объяснить на основе современных представлений о формах электронных облаков, их гибридизации и взаимном перекрывании.

При образовании молекулы ацетилена у каждого атома углерода гибридизуются по одному *s*- и *p*-электронному об-



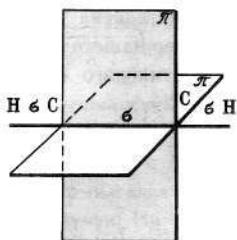


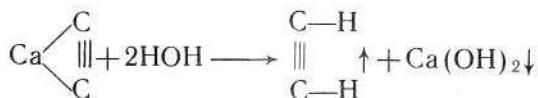
Рис. 12. Строение молекулы ацетилена.

лаку (*sp*-гибридизация). В результате этого каждый атом углерода приобретает по два гибридных электронных облака, а два *p*-электронных облака остаются негибридными. Два гибридных электронных облака (от каждого атома по одному) взаимно перекрываются, и между атомами углерода образуется σ -связь. Остальные два гибридных электронных облака перекрываются с *s*-электронными облаками водорода, и между ними и атомами углерода тоже образуются σ -связи (рис. 12). Четыре (от каждого атома углерода по два) негибридных *p*-электронных облака размещены взаимно перпендикулярно и перпендикулярно направлениям σ -связей. В этих плоскостях *p*-электронные облака взаимно перекрываются, и образуются две π -связи, которые относительно непрочны и в химических реакциях легко разрушаются.

Номенклатура. Подобно углеводородам ряда этилена, формулы углеводородов ряда ацетилена можно вывести из формул предельных углеводородов. Их названия образуются путем замены суффикса **-ан** на **-ин** (табл. 4).

Ответьте на вопросы 1–3 (с. 49). Решите задачу 1 (с. 50).

Получение. В лаборатории и в промышленности ацетилен получают при взаимодействии карбида кальция с водой:



Однако производство карбида кальция связано с большими затратами электроэнергии.

Разработан способ получения ацетилена из природного газа (рис. 13). Метан (основная составная часть природного газа) при высокой температуре разлагается на углерод и водород:

Таблица 4. Простейшие гомологи ацетилена

Молекулярная формула	Структурная формула	Название	Температура кипения (в $^{\circ}\text{C}$)
C_2H_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Ацетилен (этин)	−83,8
C_3H_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Пропин	−23,3
C_4H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-Бутин	+8,5
C_4H_6	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-Бутин	+27,0



В этом процессе одним из промежуточных продуктов является ацетилен, но он тут же разлагается на углерод и водород:



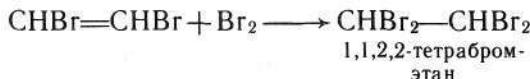
Если образующийся ацетилен быстро удалить из зоны высокой температуры и охладить, то его удается предохранить от разложения. В промышленности это осуществляется при помощи различных устройств. Разработаны также методы выделения ацетилена из продуктов пиролиза нефти.

Ответьте на вопрос 4 (с. 49). Решите задачи 2 и 3 (с. 50).

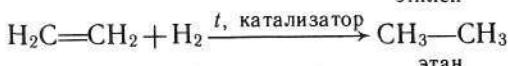
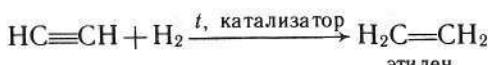
Физические свойства. Ацетилен — газ легче воздуха, мало растворим в воде, в чистом виде почти без запаха. Изменения физических свойств углеводородов ряда ацетилена (так же как у алканов и алкенов) подчиняются общим закономерностям: при увеличении относительной молекулярной массы повышается температура кипения веществ (табл. 4).

Химические свойства. Для ацетилена и его гомологов характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации (аналогично углеводородам ряда этилена).

1. *Реакции присоединения.* 1. Углеводороды ряда ацетилена реагируют с галогенами. Например, ацетилен обесцвечивает бромную воду. Присоединение брома происходит в две стадии:



2. При повышенной температуре (в присутствии катализаторов) ацетилен присоединяет водород. Гидрирование ацетилена (подобно бромированию) тоже происходит в две стадии:



3. Ацетилен реагирует также со сложными веществами. Например, в присутствии сульфата ртути (II) ацетилен присоединяет воду (гидратируется), и образуется ацетальдегид (уксусный альдегид):

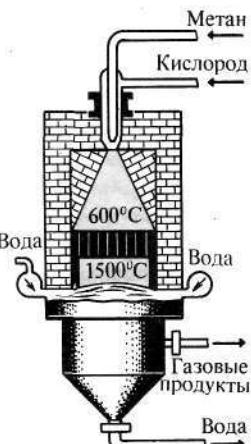
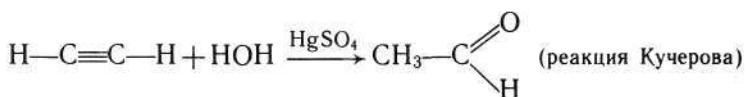
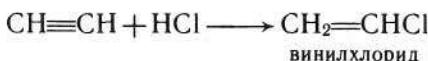


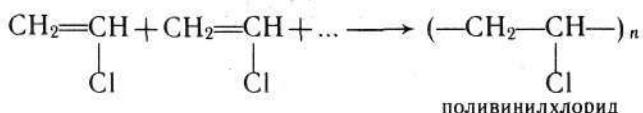
Рис. 13. Получение ацетилена из метана.



Если к ацетилену присоединяется хлороводород, то образуется газообразное вещество винилхлорид, или хлорвинил:



Винилхлорид способен полимеризоваться:



Из поливинилхлорида получают химически и механически прочную пластмассу со свойствами диэлектрика. Из поливинилхлорида изготавливают также искусственную кожу, пласти, kleenki.

2. Реакции окисления. 1. Ацетилен обесцвечивает раствор перманганата калия. Следовательно, ацетилен (как и этилен) легко окисляется.

2. На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем. Если при горении ацетиlena в пламя дополнительно вдувать воздух, то он сгорает полностью, без копоти:



Смеси ацетиlena с воздухом или с кислородом взрывоопасны. Ацетилен может также взрываться при ударах, поэтому его хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, которыми пропитаны пористые материалы.

3. Реакции полимеризации. Ацетилен может полимеризоваться в бензол (с. 55) и винилацетилен.

Применение. Ацетилен широко применяют в органическом синтезе (рис. 14). Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров. Из ацетиlena получают уксусную кислоту, растворители (1,1,2,2-тетрахлорэтан и 1,2,2-трихлорэтан). При сжигании ацетиlena в кислороде температура пламени достигает 3150 °C, поэтому его используют при сварке и резке металлов.

Ответьте на вопросы 5—8 (с. 50). Решите задачу 4 (с. 50).

Генетическая связь углеводородов ряда ацетиlena с другими классами органических соединений отражена в схеме 3.

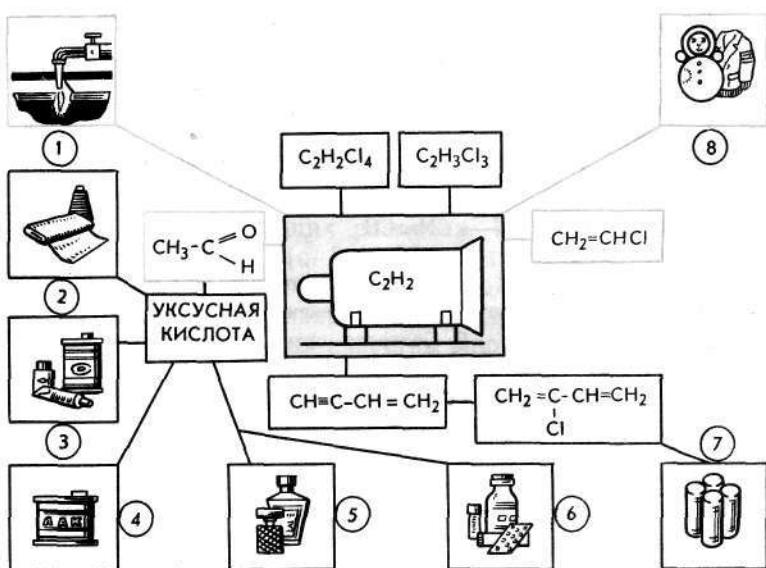


Рис. 14. Применение ацетилена и его соединений: 1 — для резки и сварки металлов; 2 — получение искусственных волокон; 3 — красителей; 4 — лаков; 5 — духов и одеколонов; 6 — лекарств; 7 — хлоропренового каучука; 8 — поливинилхлорида.

Схема 3



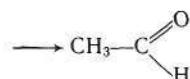
Выполните упражнения 9—10 (с. 50).

1. Как на основе экспериментальных данных были определены молекулярная и структурная формулы ацетилена?
2. Основываясь на современных представлениях об электронных облаках и их перекрывании, поясните, как образуются химические связи в молекуле ацетилена, и сравните их с химическими связями в молекуле этилена.
3. Какие вещества относятся к углеводородам ряда ацетилена? Даны молекулярные формулы следующих углеводородов: C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 . Составьте их структурные формулы и подпишите названия.
4. Как получают ацетилен в лаборатории и в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Какие закономерности наблюдаются в изменении физических свойств углеводородов ряда ацетилена?

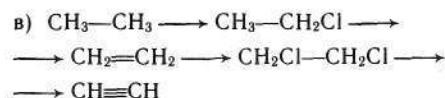
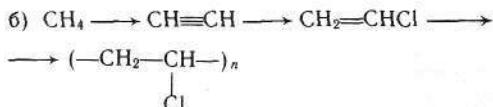
6. Чем отличаются по химическим свойствам углеводороды ряда ацетилена: а) от предельных углеводородов; б) от углеводородов ряда этилена? Ответ поясните уравнениями реакций.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



1. Углеводород содержит в массовых долях 0,8889, или 88,89%, углерода. Его плотность по воздуху равна 1,862. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода, напишите формулы и названия возможных его изомеров.

2. Сколько по объему ацетилена (н.у.) можно получить при взаимодействии 51,2 кг карбida кальция с водой, если выход ацетилена состав-



8. Где применяют ацетилен? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9. Согласно схеме 3 приведите уравнения соответствующих химических реакций.

10. Составьте конспект ответа, характеризующего ацетилен, пропин (с. 22—23).

ляет в массовых долях 0,84, или 84%, по сравнению с теоретическим?

3. Сколько по объему ацетилена и водорода (н.у.) можно получить из 1042 м³ природного газа, который содержит в объемных долях 0,96, или 96% (по объему), метана?

4. Сколько воздуха потребуется для сжигания 1 м³ 1-бутина?

Практическая работа 2

Получение этилена и опыты с ним. 1. В одну пробирку налейте 2—3 мл этилового спирта и осторожно добавьте 6—9 мл концентрированной серной кислоты. Затем всыпьте немного предварительно прокаленного песка, чтобы избежать толчков жидкости при кипении. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите ее в штативе (рис. 15) и осторожно нагрейте.

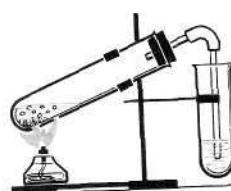


Рис. 15. Получение этилена и его взаимодействие с бромной водой.

2. В другую пробирку налейте 2—3 мл бромной воды. Опустите газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропустите через нее выделяющийся газ.

3. В третью пробирку налейте 2—3 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропустите через него газ.

4. Подожгите выделяющийся газ.

Задания для самостоятельных выводов. 1. К какой газ выделяется при нагревании смеси этилового спирта с серной кислотой? Что происходит при пропускании газа через бромную воду и раствор перманганата калия? Почему этилен горит более светящимся пламенем, чем метан? Напишите уравнения соответствующих реакций. 2. Чем отличаются свойства этилена от свойств предельных углеводородов?

О представителях ароматических углеводородов — бензоле C_6H_6 и его гомологах — уже упоминалось в предыдущих разделах. Их молекулы имеют циклическое строение (с. 26). Кроме того, некоторые из них обладают приятным запахом. Поэтому сохранилось их прежнее историческое название — *ароматические углеводороды*. В настоящее время известны многие вещества, которые по строению и химическим свойствам следует отнести к ароматическим углеводородам, хотя они и не имеют такого запаха. Бензол является самым типичным представителем ароматических углеводородов, в молекуле которого шесть атомов углерода.

Строение молекулы бензола. Экспериментальные данные показывают, что в молекуле бензола примерно 92,3% углерода, как и в молекуле ацетилена. Следовательно, простейшая формула бензола такая же, как у ацетилена, — C_2H_2 . Но плотность паров бензола по водороду равна 39, а масса моля — 78 г ($D(H_2) = 2 \cdot 39$). Если формула бензола действительно была бы C_2H_2 , то его масса моля должна быть 13 г, а не 78 г. Следовательно, молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода ($78 : 13 = 6$), а его молекулярная формула C_6H_6 .

Эксперименты показали, что при повышенной температуре и в присутствии катализаторов к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и образуется циклогексан:



Это свойство доказывает, что бензол имеет циклическое строение. В связи с этим и согласно положениям теории строения А. М. Бутлерова структурную формулу бензола можно изобразить двумя способами.

Более точное представление о том, как в молекуле бензола размещены химические связи, можно получить, основываясь на современных представлениях об электронных облаках, их формах и взаимном перекрывании.

Согласно современным представлениям, в молекуле бензола у каждого атома углерода один *s*- и два *p*-электронных облака гибридизованы (*sp*²-гибридизация), а одно *p*-элект-

Рис. 16. Схема образования σ -связей в молекуле бензола.

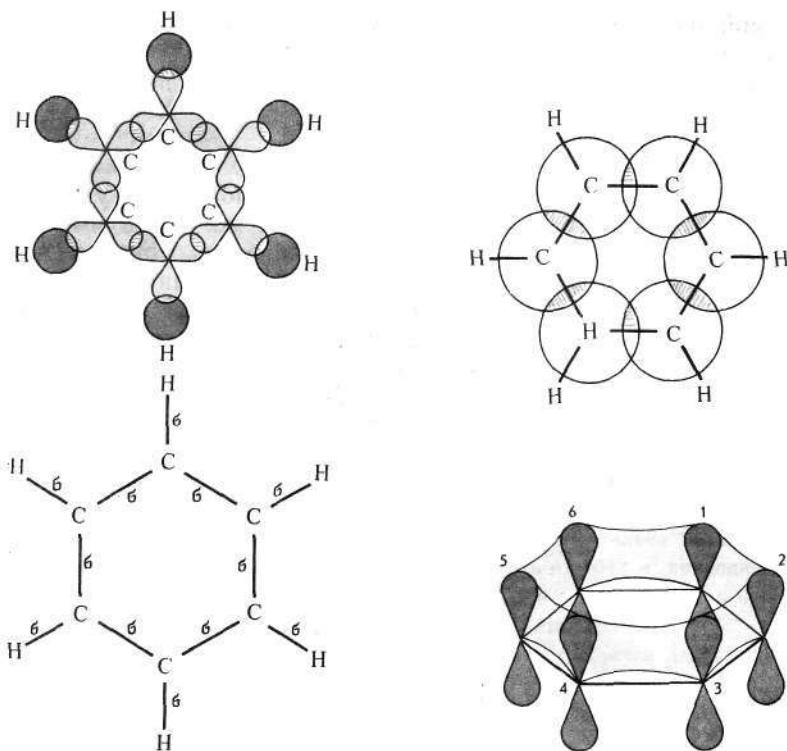


Рис. 17. Схема образования π -связей в молекуле бензола.

ронное облако негибридное. Все три гибридных электронных облака, перекрываясь, образуют σ -связи, которые находятся в одной плоскости. Два из них перекрываются друг с другом, а третье — с s -электронным облаком атома водорода. В результате образуются три σ -связи (рис. 16, см. также первый форзац). Негибридные p -электронные облака атомов углерода расположены перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Эти облака тоже перекрываются друг с другом. Перекрывание всех электронных облаков на одном рисунке показать трудно, поэтому рассмотрим последовательно два рисунка.

В цикле молекулы бензола нет трех отдельных двойных связей (рис. 17, см. также первый форзац). Если символы углеродных атомов в цикле молекулы бензола пронумеровать по направлению движения часовой стрелки, то видно, что негибридное p -электронное облако первого атома углерода перекрывает с негибридными p -электронными облаками второго и шестого атомов углерода, а p -электронное облако второго атома углерода перекрывает с негибридными p -электронными облаками первого и третьего атомов углерода. Чтобы показать выравненность связей в молекуле бензола, структурную формулу изображают при помощи

*Знаете ли
вы, что*

... бензол впервые получил П. Э. Бертло в 1851 г.

...Ф. А. Кекуле (с. 6) в 1865 г. предложил циклическую формулу бензола, распространив тем самым теорию химического строения органических веществ А. М. Бутлерова на ароматические соединения.

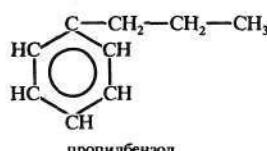
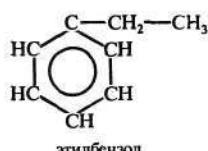
одной из схем, данных на рисунке 18. Так как электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, то правильнее структурную формулу бензола изображать в виде шестиугольника с окружностью внутри.

Известно много сходных с бензолом ароматических углеводородов — гомологов бензола.

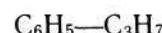
Соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеется бензольное кольцо, или ядро, относятся к ароматическим углеводородам. Общая формула ряда аренов C_nH_{2n-6} .

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 64).

Изомерия и номенклатура. При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола:

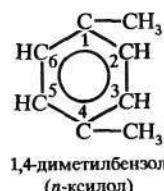
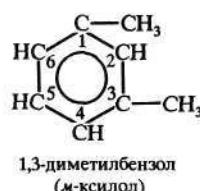


или сокращенно:



(Группу атомов C_6H_5- называют фенилрадикалом.)

Если в молекуле бензола атомы водорода замещены несколькими радикалами, то образуются *ортото-, мета- и пара-* производные бензола. Для наименования таких веществ атомы углерода в формулах нумеруют, а обозначения *ортото, мета и пара* пишут сокращенно:



Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является винилбензол, или стирол.

Важнейшие представители ароматических углеводородов показаны в таблице 5.

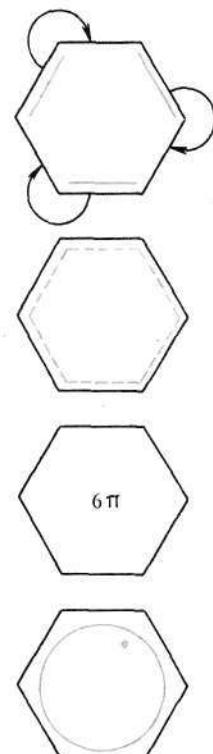


Рис. 18. Упрощенные схемы строения молекулы бензола.

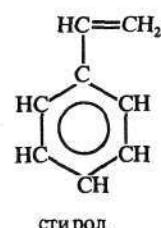


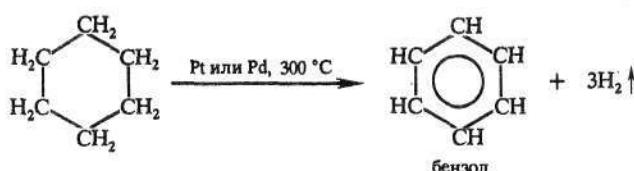
Таблица 5. Важнейшие представители ароматических углеводородов

Формула	Структурная формула	Название ароматических углеводородов
C ₆ H ₆		Бензол
C ₆ H ₅ —CH ₃		Метилбензол, или толуол
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		1,2-Диметилбензол, или <i>o</i> -ксиол
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		1,3-Диметилбензол, или <i>m</i> -ксиол
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		1,4-Диметилбензол, или <i>n</i> -ксиол
C ₆ H ₅ —C ₂ H ₅		Этилбензол
C ₆ H ₅ —CH=CH ₂		Винилбензол, или стирол

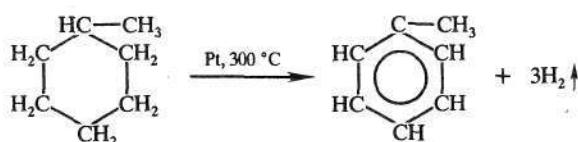
Ответьте на вопрос 5 (с. 64).

Получение. Важнейшими источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола и газы, образующиеся при коксовании (пиролизе) углей (с. 70) и перегонке нефти (с. 67).

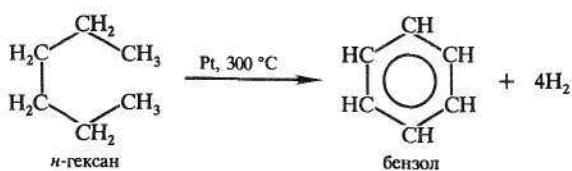
Русский ученый Н. Д. Зелинский доказал, что бензол образуется из циклогексана, выделяемого из некоторых сортов нефти:



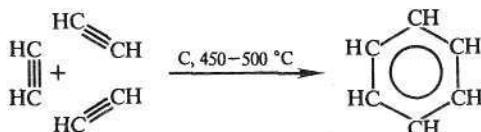
Так как в нефти содержится также производное циклогексана — метилциклогексан, то из него при этих же условиях образуется метилбензол (толуол):



При этих же условиях *n*-гексан превращается в бензол:



Если пропускать ацетилен при 450—500 °C над активированным углем, то он также превращается в бензол:



Этот метод в 1927 г. применял Н. Д. Зелинский.

Ответьте на вопрос 6 (с. 64).

Физические свойства. Бензол — бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Его температура кипения 80,1 °C. При охлаждении он легко за-



Зелинский
Николай Дмитриевич
(1861—1953)

Совместно с инженером А. Кумантом (1916) создал противогаз. Русский химик-органик, академик. Является одним из основоположников учения об органическом катализе. Занимался вопросами химии нефти. Синтезировал ряд аминокислот, оксиаминокислот и многих других органических веществ. Изучал процессы гидролиза белковых тел.

*Знаете ли
вы, что*

... в 1922 г. русские химики Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский, пропуская над активированным углем при температуре 450—500 °C ацетилен, получили бензол. Позднее было установлено, что, используя другие катализаторы, такое превращение можно осуществлять и при более мягких условиях.

стывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления 5,5 °С. Температуры кипения ароматических углеводородов закономерно повышаются с увеличением их относительных молекулярных масс.

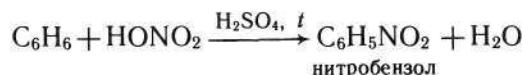
Химические свойства. Ядро бензола обладает большой прочностью. Этим и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения.

1. Реакция замещения. 1. В присутствии катализатора — солей железа (III) — бензол вступает в реакцию замещения:



Аналогично бензол реагирует и с хлором.

2. К реакциям замещения относится также взаимодействие бензола с азотной кислотой:



Серная кислота в этой реакции играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

Еще легче в реакции замещения вступают гомологи бензола. Например, метилбензол (толуол) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ подвергается нитрованию значительно легче, чем бензол:

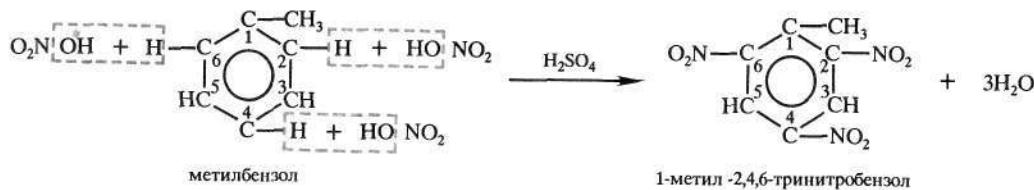
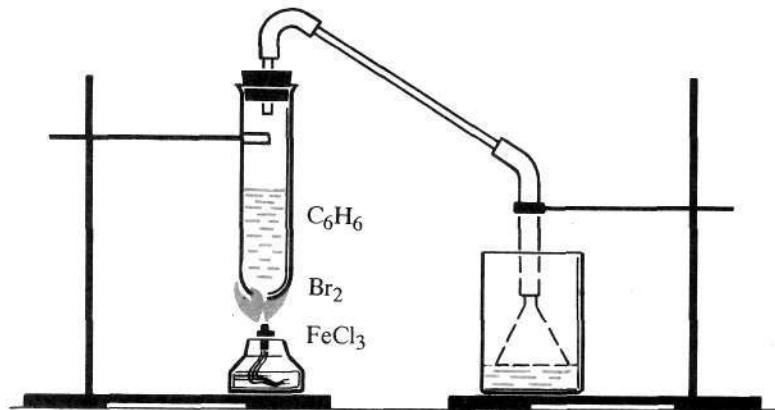
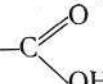


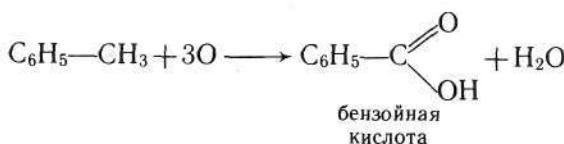
Рис. 19. Взаимодействие бензола с бромом.



Из приведенных примеров видно, что толуол гораздо легче (даже без нагревания) вступает в реакции замещения, чем бензол. К тому же замещению подвергаются не один, а три атома водорода в положении 2, 4, 6. Следовательно, метильная группа влияет на бензольное ядро. Это объясняется тем, что метильная группа смещает электронную плотность в сторону бензольного ядра. В результате нарушается равномерное расположение в нем электронных облаков и в положениях 2,4,6 электронная плотность увеличивается и атомы водорода легче подвергаются замещению.

2. Реакции окисления. Бензол очень стоек к окислению. В отличие от него ароматические углеводороды с боковыми цепями окисляются относительно легко. 1. При действии энергичных окислителей (KMnO_4) на гомологи бензола окислению подвергаются только боковые цепи. Если, например, в пробирку налить 2—3 мл толуола, затем добавить к нему раствор перманганата калия и нагреть, то можно заметить, что фиолетовая окраска раствора постепенно обесцвечивается. Это происходит потому, что под действием перманганата калия метильная группа толуола

окисляется и превращается в группу 



Нам уже известно, что метан и другие предельные углеводороды весьма устойчивы к действию окислителей. Однако метильная группа в молекуле толуола окисляется сравнительно легко. Это объясняется влиянием бензольного кольца. Из приведенных примеров реакций замещения и окисления следует, что не только метильная группа влияет на бензольное кольцо, но и бензольное кольцо влияет на метильную группу, т. е. их влияние взаимно.

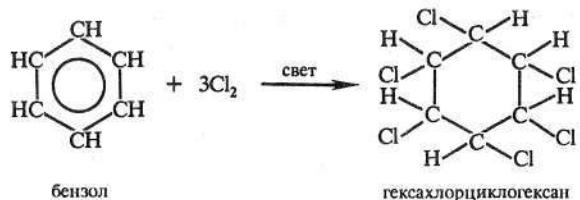
2. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем:



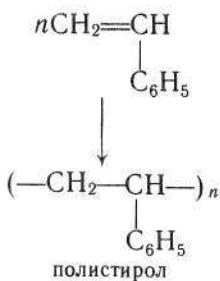
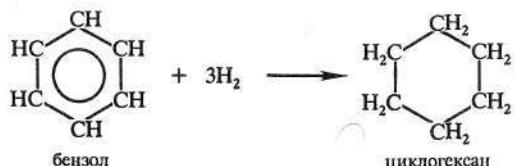
3. Реакции присоединения. 1. При действии солнечного света или ультрафиолетовых лучей бензол вступает в реакции присоединения. Так, например, бензол на свету присоединяет хлор, и образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран):

Знаете ли вы, что

... бензойная кислота применяется в производстве красителей. Она и отличное консервирующее вещество. Так как брусника и клюква содержат бензойную кислоту, то их ягоды прекрасно сохраняются и без сахара.



2. Бензол способен также гидрироваться (при нагревании и действии катализатора):



▲ Стирол участвует и в реакциях полимеризации. Это объясняется тем, что в боковой цепи его молекул содержится непредельный радикал винил. В результате реакции образуется полистирол.

Ответьте на вопросы 7—9 (с. 64). Решите задачи 1—4 (с. 64).

Применение. Бензол является ценным продуктом для получения красителей, медикаментов, взрывчатых веществ, средств защиты растений, пластмасс и синтетических волокон (рис. 20). Он является также хорошим раствори-

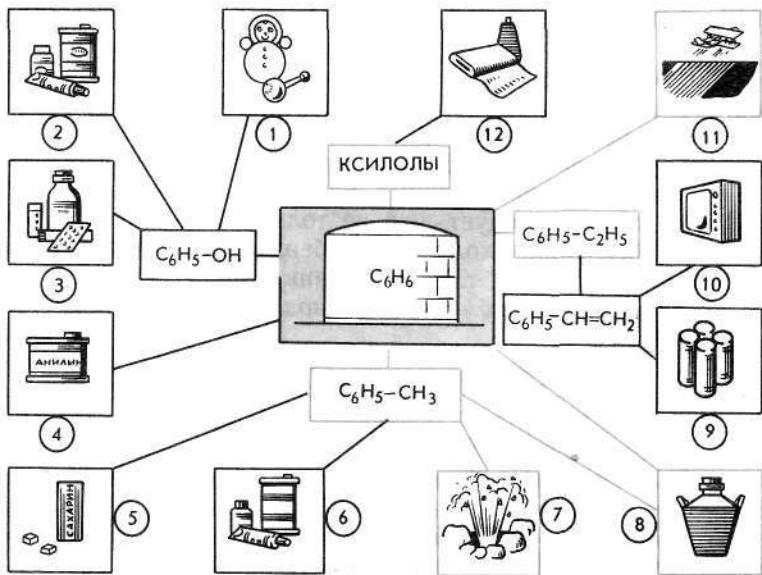


Рис. 20. Применение бензола, его гомологов и их соединений: 1, 10 — получение пластмасс; 2, 6 — красителей; 3 — лекарств; 4 — анилина; 5 — сахарины; 7 — взрывчатых веществ; 8 — растворителей; 9 — бутадиенстирольного каучука; 11 — средств для борьбы с вредными насекомыми и болезнями растений; 12 — волокна лавсана.

телем многих органических веществ. Толуол используется для получения красителей и тринитротолуола.

Некоторые хлорпроизводные органических веществ используются для защиты растений. Например, гексахлорбензолом C_6Cl_6 протравливают семена зерновых против твердой головни. Гексахлорбутадиен $CCl_2=CCl=CCl=CCl_2$ (продукт замены хлором атомов водорода в молекулах 1,3-бутадиена) применяется для борьбы с филлоксерой.

Упомянутые и многие другие вещества относятся к пестицидам (ядохимикатам). Под обобщающим термином «пестициды» понимают химические средства борьбы с микроорганизмами, растениями и животными. В агрохимической практике в основном применяют инсектициды — средства против вредных насекомых, гербициды — для борьбы с сорняками, фунгициды — для устранения грибковых заболеваний.

Следует учесть, что неумелое хранение и обращение с пестицидами может нанести вред здоровью и окружающей среде. Поэтому все виды работ с пестицидами проводятся с обязательным использованием спецодежды, противогазов, защитных очков и т. д. При внесении пестицидов нужно строго соблюдать утвержденные инструкции об их применении. Из курса биологии вам известно, что в настоящее время все больше и больше внедряются биологические методы по защите растений.

Ответьте на вопросы 10—12 (с. 64).

Знаете ли
вы, что

... запах герани присущ дифениловому эфиру $C_6H_5-O-C_6H_5$, а запах роз — фенилэтиловому спирту — $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$.

... с древнейших времен люди используют разные средства против вредных насекомых. Порошок из засушенных цветков ромашки применяли в качестве инсектицида уже в Древнем Египте. В настоящее время из разных синтетических инсектицидов наименее токсичен карбофос, но и при работе с ним необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Взаимосвязь предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Для наглядного представления об изученных классах углеводородов приводим их общий обзор (табл. 6).

▲ **Генетическая связь** ароматических углеводородов с другими углеводородами и классами органических соединений показана на схеме 4.

Схема 4

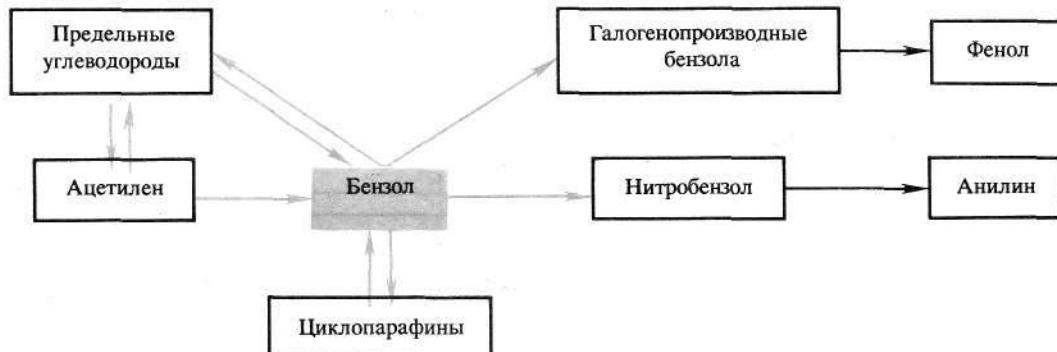


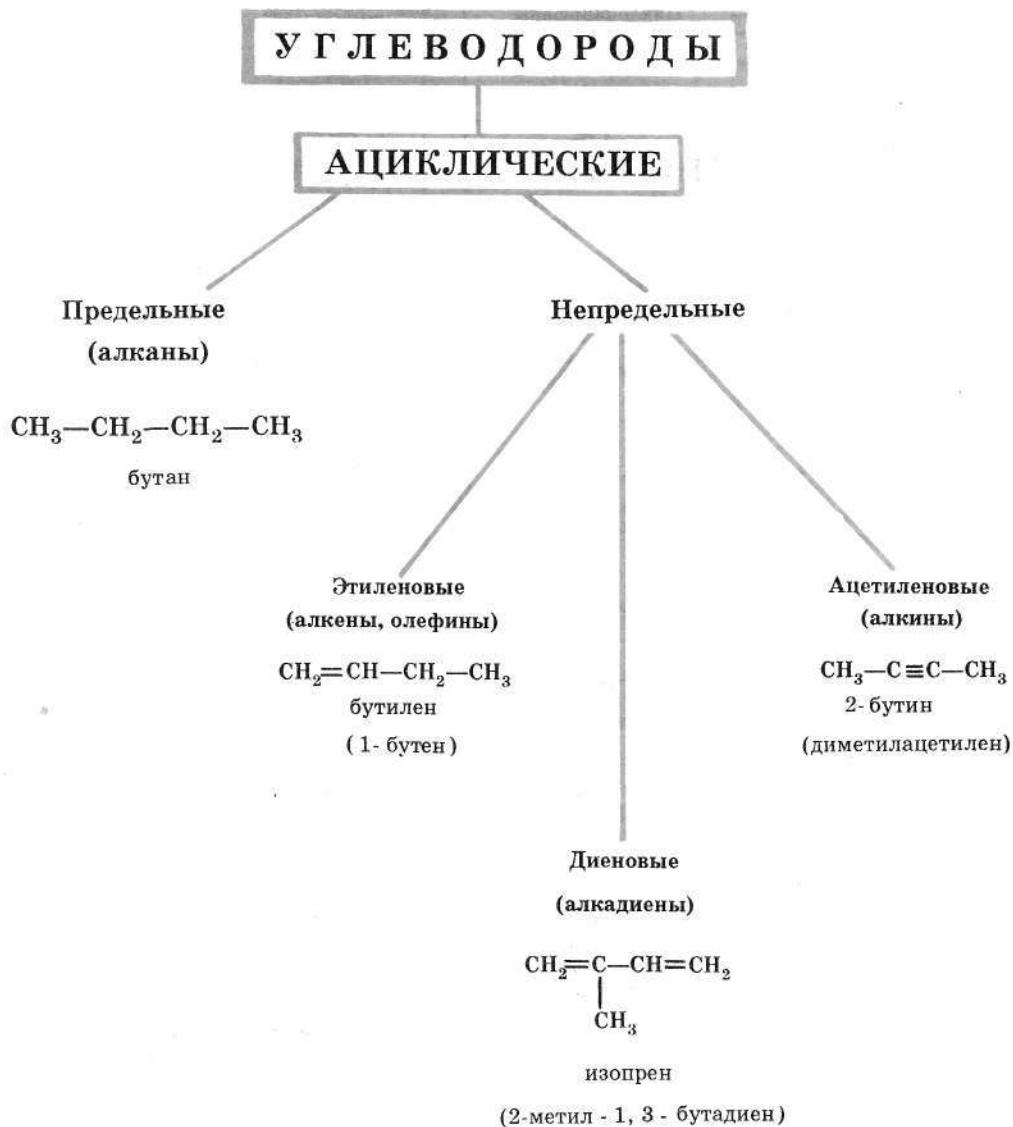
Таблица 6. Общий обзор предельных, непредельных

Предельные углеводороды (алканы)	Непредельные	
	углеводороды ряда этилена (алкены)	диеновые углеводороды (алкадиены)
CH ₄ метан	CH ₂ =CH ₂ этилен (этен)	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{H}_2 \\ 1,3\text{-бутадиен} \\ (\text{дивинил}) \end{array}$
C ₂ H ₆ этан	CH ₂ =CH-CH ₃ пропилен (пропен)	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ 2\text{-метил-1,3-бутадиен} \\ (\text{изопрен}) \end{array}$
C ₃ H ₈ пропан	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}_2-\text{C}^4\text{H}_3 \\ 1\text{-бутен} \end{array}$	
C ₄ H ₁₀ бутан	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_3-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^3\text{H}-\text{C}^4\text{H}_3 \\ 2\text{-бутен} \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{H}_2 \\ \\ \text{Cl} \\ 2\text{-хлор-1,3-бутадиен} \\ (\text{хлоропрен}) \end{array}$
C ₅ H ₁₂ пентан	$\begin{array}{c} {}^1\text{C}\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ 2\text{-метилпропен} \end{array}$	
<i>Характерны реакции замещения. Не обесцвечивают раствор перманганата калия и бромную воду</i>		<i>Характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации. Обесцвечивают раствор перманганата калия и бромную воду</i>

ароматических углеводородов и циклопарафинов

углеводороды	Циклопарафины (циклоалканы)	Ароматические углеводороды (арены)
углеводороды ряда ацетилена (алкины)	<p>CH≡CH ацетилен (этин)</p> <p>CH≡C—CH₃ пропин (метилацетилен)</p> <p>¹CH≡C—²CH₂—³CH₂—⁴CH₃ 1-бутин (этилацетилен)</p> <p>¹CH₃—²C≡C—³CH₂—⁴CH₃ 2-бутин (диметилацетилен)</p>	<p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p>
	<p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p> <p>циклогексан</p>	<p>бензол</p> <p>метилбензол (толуол)</p>
	<p>Характерны реакции гидри- рования, в ре- зультате кото- рых получаются предельные уг- леводороды</p>	<p>Характерны реакции заме- щения. Реакции присоединения происходят зна- чительно труд- нее</p>

Схема классификации углеводородов



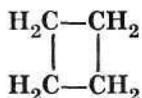
В основу классификации углеводородов положено их химическое строение: циклическое или нециклическое (ациклическое), вид химической связи.

УГЛЕВОДОРОДЫ

ЦИКЛИЧЕСКИЕ

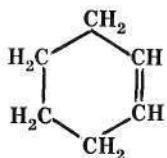
Циклопарафины

(циклоалканы)



цикlobутан

Циклоолефины
(циклоалкены)



циклогексен

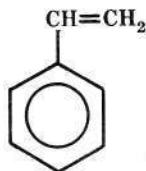
Одноядерные



бензол



метилбензол (толуол)

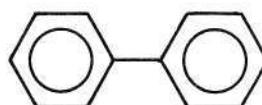


винилбензол
(стирол)

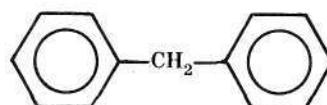
Ароматические

(арены)

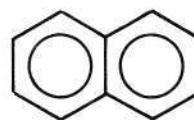
Многоядерные



$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$
дифенил



$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
дифенилметан



C_{10}H_8
нафталин

Выполните упражнения 13—15.

3

1. Какие углеводороды называются ароматическими и почему?
2. Как на основе экспериментальных данных определили молекулярную и структурную формулы бензола?
3. С учетом современных представлений об электронных облаках и их перекрывании поясните, как образуются химические связи в молекуле бензола.
4. Почему при изображении структурной формулы бензола не следует указывать двойные связи?
5. Какой вид изомерии характерен для ароматических углеводородов? Изобразите структурные формулы четырех-пяти известных вам ароматических углеводородов и подпишите их названия.
6. Как получают ароматические углеводороды? Приведите уравнения соответствующих реакций.
7. Почему ароматические соединения по химическим свойствам отличаются как от непредельных, так и от предельных углеводородов? Составьте соответствующие уравнения реакций.
8. Напишите уравнения реакций сгорания этиленбензола и ксиола.
9. Сравните химические свойства бензола и толуола и поясните сущность взаимного влияния атомов в молекулах. Вспомните соответствующее положение из теории А. М. Бутлерова и приведите другие примеры.

●

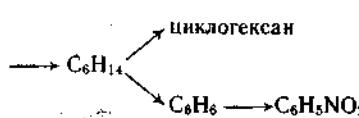
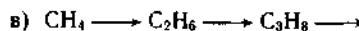
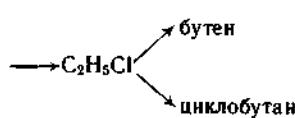
1. Сколько по объему воздуха при нормальных условиях потребуется, чтобы сжечь 1 л бензола, плотность которого $0,88 \text{ г}/\text{см}^3$?
2. Из 13,44 л ацетилена получили 12 г бензола (н. у.). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?
3. Сожгли 10,6 г *o*-ксиола. Полученный оксид углерода (IV) пропустили через 80 г раст-

10. Какое применение имеют бензол и другие ароматические углеводороды?

11. На конкретных примерах поясните, как химическая наука способствует росту производительности сельского хозяйства.

12. Какие мероприятия осуществляются в вашей местности по охране окружающей среды?

13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



14. Согласно схеме 4 и используя материал о генетических связях, приведите уравнения соответствующих химических реакций.

15. Составьте конспект ответа, характеризующего бензол и толуол (с. 22—23).

вора, содержащего в массовых долях 0,1, или 10%, гидроксида натрия. Какое вещество и сколько граммов его образовалось в результате реакций?

4. К 39 г бензола в присутствии хлорида железа (III) добавили 1 моль брома. Какие вещества и сколько граммов их получилось после реакции?

ГЛАВА VI

Природные источники углеводородов и их переработка

Наиболее важными источниками углеводородов являются *природные и попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь*.

§ 1. Природный газ

Нахождение в природе и состав. Запасы природного газа на нашей планете очень велики (примерно 10^{15} м³). Важнейшие месторождения этого ценного топлива находятся в Западной Сибири (Уренгойское, Заполярное), в Волго-Уральском бассейне (Буктыльское, Оренбургское), в Средней Азии (Газли), на Украине (Щебелинское), на Северном Кавказе (Ставропольское).

Основным компонентом природного газа является метан. В нем содержатся также этан, пропан, бутан. Существует следующая закономерность: *чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержится в природном газе*.

Применение. При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому он служит энергетически эффективным и дешевым топливом в котельных установках, доменных, мартеновских и стекловаренных печах и т. д. Использование на производстве природного газа дает возможность значительно повысить производительность труда.

Природный газ — источник сырья для химической промышленности: получение ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

Ответьте на вопросы 1, 2а, 3, 4 и 7а (с. 74—75). Решите задачу 1 (с. 75).

§ 2. Попутные нефтяные газы

Попутные нефтяные газы находятся в природе над нефтью или растворены в ней под давлением. Еще недавно попутные нефтяные газы не находили применения и их сжигали. В настоящее время их улавливают и используют как топливо и ценное химическое сырье. В попутных газах со-

Таблица 7. Характеристика попутных нефтяных газов

Название	Состав	Применение
Газовый бензин	Смесь пентана, гексана и других углеводородов	Добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя
Пропан-бутановая фракция	Смесь пропана и бутана	В виде сжиженного газа применяется как топливо
Сухой газ	По составу сходен с природным газом	Используется для получения C_2H_2 и H_2 и других веществ, а также как топливо

Знаете ли вы, что

... сильными загрязнителями атмосферы являются и ТЭС, которые работают на природном газе. Оказывается, что в печах при высокой температуре азот воздуха реагирует с кислородом и образуются оксиды азота, которые трубами ТЭС выбрасываются в атмосферу. Вот почему необходимо как можно быстрее приступить к освоению новых источников энергии.

держится меньше метана, чем в природном газе, но в них значительно больше его гомологов.

Для практических целей попутные газы разделяют на смеси более узкого состава (табл. 7). Иногда их подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и т. д.), из которых затем получают непредельные углеводороды.

Ответьте на вопросы 5 и 6 (с. 74).

§ 3. Нефть

Нахождение в природе. Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине, где нефть заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если она находится под давлением газов, то поднимается по скважине на поверхность Земли.

По запасам и добыче нефти наша страна занимает одно из ведущих мест в мире. Вы уже знаете важнейшие месторождения нефти из курса географии.

Физические свойства. Нефть — маслянистая жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды и практически в ней не растворяется. Так как нефть — смесь различных углеводородов, то у нее нет определенной температуры кипения.

Состав нефти. В зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Так, например, бакинская нефть богата циклопарафинами и сравнительно бедна предельными углеводородами. Значительно больше предельных углеводородов в грозненской и ферганской нефти. Пермская нефть содержит ароматические углеводороды.

Продукты, получаемые из нефти, их применение. Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие боль-

шое практическое значение. Вначале из нее удаляют растворенные газообразные углеводороды (преимущественно метан). После отгонки летучих углеводородов нефть нагревают. Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды с более высокой температурой кипения. Таким образом можно собрать отдельные смеси (фракции) нефти. Чаще всего при такой перегонке получают три основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшему разделению. Основные фракции нефти следующие:

1. Фракция, собираемая от 40 до 200 °C, — *газолиновая фракция бензинов* — содержит углеводороды от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$. При дальнейшей перегонке выделенной фракции получают: *газолин* (от 40 до 70 °C), *бензин* (от 70 до 120 °C) — *авиационный, автомобильный* и т. д.

2. *Лигроиновая фракция*, собираемая в пределах от 150 до 250 °C, содержит углеводороды от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$. *Лигроин* применяется как горючее для тракторов.

3. *Керосиновая фракция* включает углеводороды от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ с температурой кипения от 180 до 300 °C. *Керосин* после очистки используется в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.

4. В следующей фракции получают *газоль* (выше 275 °C) — *дизельное топливо*.

5. Остаток после перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* — дизельное топливо, *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, индустриальные и др.), *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств). Из некоторых сортов нефти получают *парафин* (для производства спичек, свечей и др.). После отгонки остается *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

Перегонка нефти осуществляется в установке, которая состоит из *трубчатой печи* 1, *ректификационной колонны* 2 и *холодильника* 3 (рис. 21). В печи находится змеевик (трубопровод). По трубопроводу непрерывно подается нефть, где она нагревается до 320—350 °C и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м). Внутри она имеет горизонтальные перегородки с отверстиями, так называемые *тарелки* (рис. 22). Пары нефти подаются в колонну и через отверстия поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на первых тарелках,

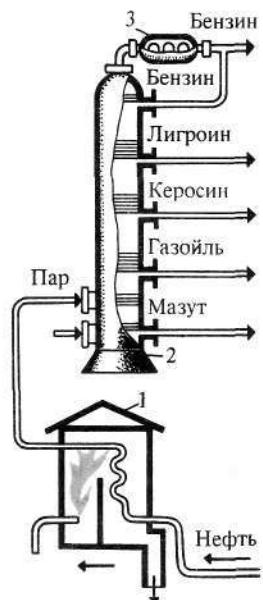


Рис. 21. Трубчатая печь и ректификационная колонна.

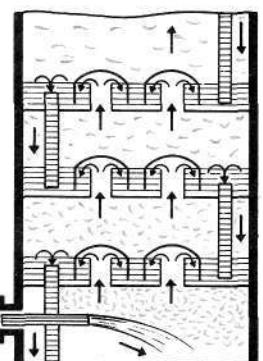


Рис. 22. Схема строения ректификационной колонны.

James W.
J. C. W.

... первый завод для очистки нефти был построен в России на Ухтинском нефтяном промысле в 1745 г. В Петербурге и в Москве для освещения тогда все еще пользовались свечами, а во многих церквях уже горели «неугасимые» лампады, в которых использовалась очищенная нефть с растительным маслом.

... братья Дубинины в 1823 г. впервые создали устройство для перегонки нефти. С 1823 г. Дубинины стали вывозить «фотоген» (керосин) многими тысячами пудов из Моздока внутрь России. В Америке первые опыты перегонки нефти осуществил в 1833 г. Сиддлиэн.

... если в чашку налить немного бензина (спирта) и осторожно поднести зажженную спичку, то бензин (спирт) загорится. Если же добавить несколько миллилитров тетрахлорметана, то огонь погаснет.

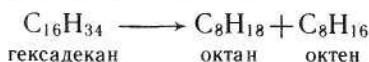
образуя газойлевую фракцию. Выше собирается керосин, а затем — лигроин. Наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и сжижаются, образуя бензин. Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров. Это способствует охлаждению и конденсации соответствующих углеводородов. Главный недостаток перегонки нефти — малый выход бензина (не более 20%).

Ответьте на вопросы 2б, 7б, 8—11 (с. 74).

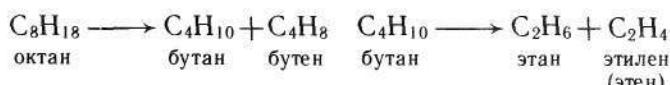
Крекинг нефтепродуктов. Выход бензина из нефти можно значительно увеличить (до 65—70%) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте, на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Такой процесс называется крекингом (от англ. crack — расщеплять).

Крекингом называется процесс расщепления углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Процесс крекинга происходит с разрывом углеродных цепей и образованием более простых предельных и непредельных углеводородов, например:

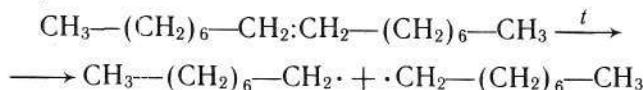


Образовавшиеся вещества могут разлагаться далее:

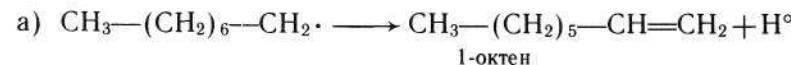


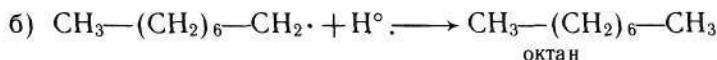
Выделившийся в процессе крекинга этилен широко используется для производства полиэтилена и этилового спирта.

► Расщепление молекул углеводородов протекает по радикальному механизму (с. 18). Вначале образуются свободные радикалы:



Как известно, свободные радикалы химически очень активны и могут участвовать в различных реакциях. В процессе крекинга один из радикалов отщепляет атом водорода (*a*), а другой — присоединяет (*b*):





*Знаем и
увидим*

... промышленный метод крекинга был разработан русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г.

Различают два основных вида крекинга, сравнительная характеристика которых дана в таблице 8. Из этой таблицы видно, что бензин каталитического крекинга обладает более высоким качеством. Процесс его получения протекает значительно быстрее, с меньшим расходом тепловой энергии. К тому же при каталитическом крекинге образуется относительно много углеводородов с разветвленной цепью (изосоединений), представляющих большую ценность для органического синтеза.

О применении продуктов, полученных в результате крекинга нефти, можно судить по рисунку 23.

При температуре 700 °С и выше происходит *пиролиз*.

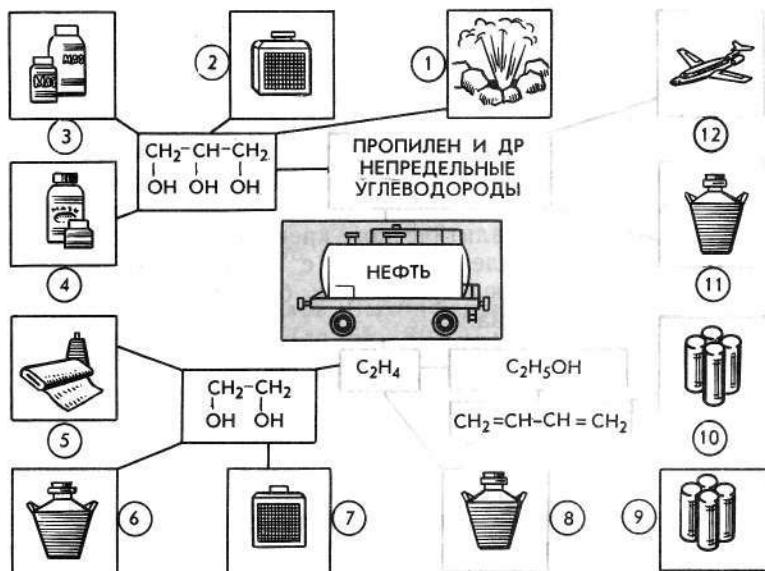
Пиролизом называется разложение органических веществ без доступа воздуха при высокой температуре.

При пиролизе нефти основными продуктами реакции являются непредельные газообразные углеводороды (этилен, ацетилен) и ароматические — бензол, толуол и др. Так

Таблица 8. Термический и каталитический крекинг

Термический крекинг	Каталитический крекинг
<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает при сравнительно высокой температуре (470—550 °С). Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвленной цепью атомов углерода</i></p>	<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает в присутствии катализаторов и при более низкой температуре (450—500 °С). По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т. е. образуются углеводороды с разветвленной цепью атомов углеродов</i></p>
<p><i>В бензине, полученном в процессе термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится много непредельных углеводородов. Поэтому этот бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки</i></p>	<p><i>Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термического крекинга обладает еще большей детонационной стойкостью, ибо в нем содержатся углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов</i></p>
<p><i>В бензине термического крекинга содержится много непредельных углеводородов, которые легко окисляются и полимеризуются. Поэтому этот бензин менее устойчив при хранении. При его сгорании могут засориться различные части двигателя. Для устранения этого вредного действия к такому бензину добавляют антиокислители</i></p>	<p><i>В бензине каталитического крекинга непредельных углеводородов содержится меньше, и поэтому процессы окисления и полимеризации в нем не протекают. Такой бензин более устойчив при хранении</i></p>

Рис. 23. Применение продуктов, полученных в процессе крекинга нефти: 1 — получение взрывчатых веществ; 2, 7 — антифризов; 3 — лекарственных мазей; 4 — мазей для приготовления парфюмерных изделий; 5 — волокна лавсана; 6, 8, 11 — растворителей; 9 — бутадиенового каучука; 10 — бутадиенстирольного каучука; 12 — горючего для двигателей внутреннего сгорания.



как пиролиз нефти — один из важнейших путей получения ароматических углеводородов, то этот процесс часто называют *ароматизацией нефти*.

Общеизвестна крылатая фраза Д. И. Менделеева о нефти, что топить можно и ассигнациями. Он считал, что нефть является ценным сырьем для производства многих органических продуктов.

Ответьте на вопросы 12—18 (с. 74). Решите задачи 2 и 3 (с. 75).

*Знаете ли
вы, что*

... при сильном нагревании каменного угля в железной трубке без доступа воздуха в U-образной трубке конденсируются каменноугольная смола и над ней аммиачная вода (в том, что эта вода содержит аммиак, можно убедиться при помощи индикаторов). Кроме того, выделяется газ, способный гореть. В железной трубке остается кокс.

§ 4. Коксохимическое производство

Одним из основных способов получения углеводородов (в том числе и ароматических) является *коксование* (пиролиз) каменного угля (рис. 24). Подобным методом на коксохимическом производстве (рис. 25 и 26) из каменного угля получают те же четыре основных продукта (схема 5).

При нагревании каменного угля сложные органические вещества, входящие в его состав, постепенно разлагаются с образованием летучих продуктов. Последние поступают в общий газосборник, где из них конденсируется каменноугольная смола. Из нее путем фракционной дистилляции получают гомологи бензола, фенол и другие вещества.

В газосборнике одновременно со смолой конденсируется и вода, в которой растворяются аммиак, сероводород, фенол и другие вещества. Из надсмольной воды в специ-

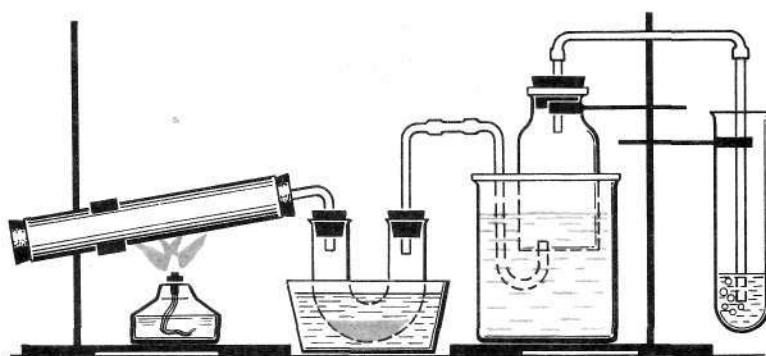


Рис. 24. Прокаливание каменного угля без доступа воздуха.

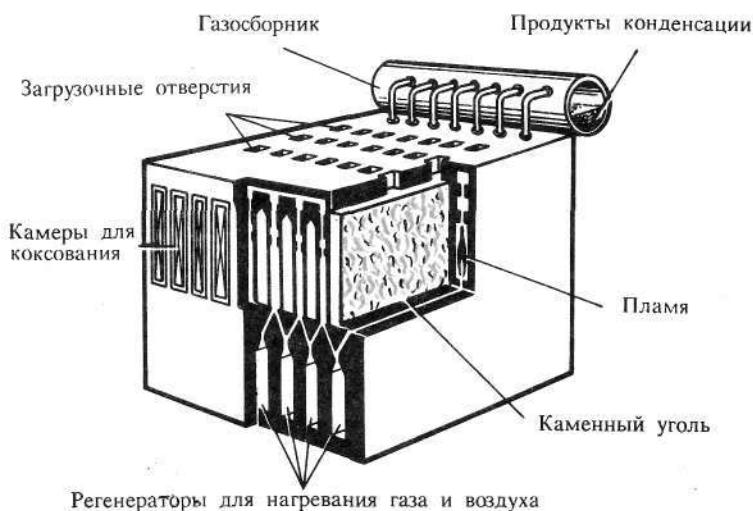


Рис. 25. Коксовая печь.

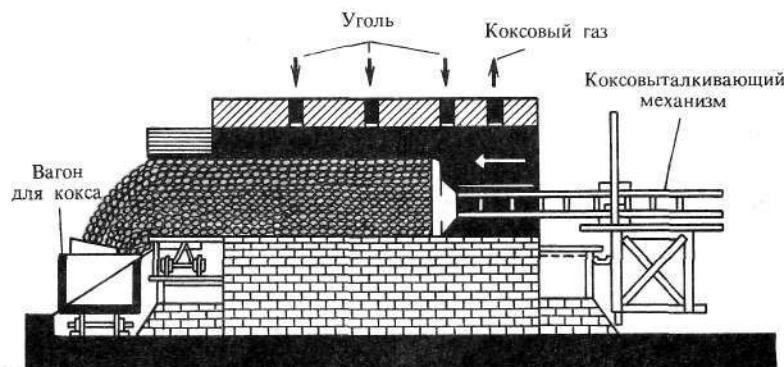
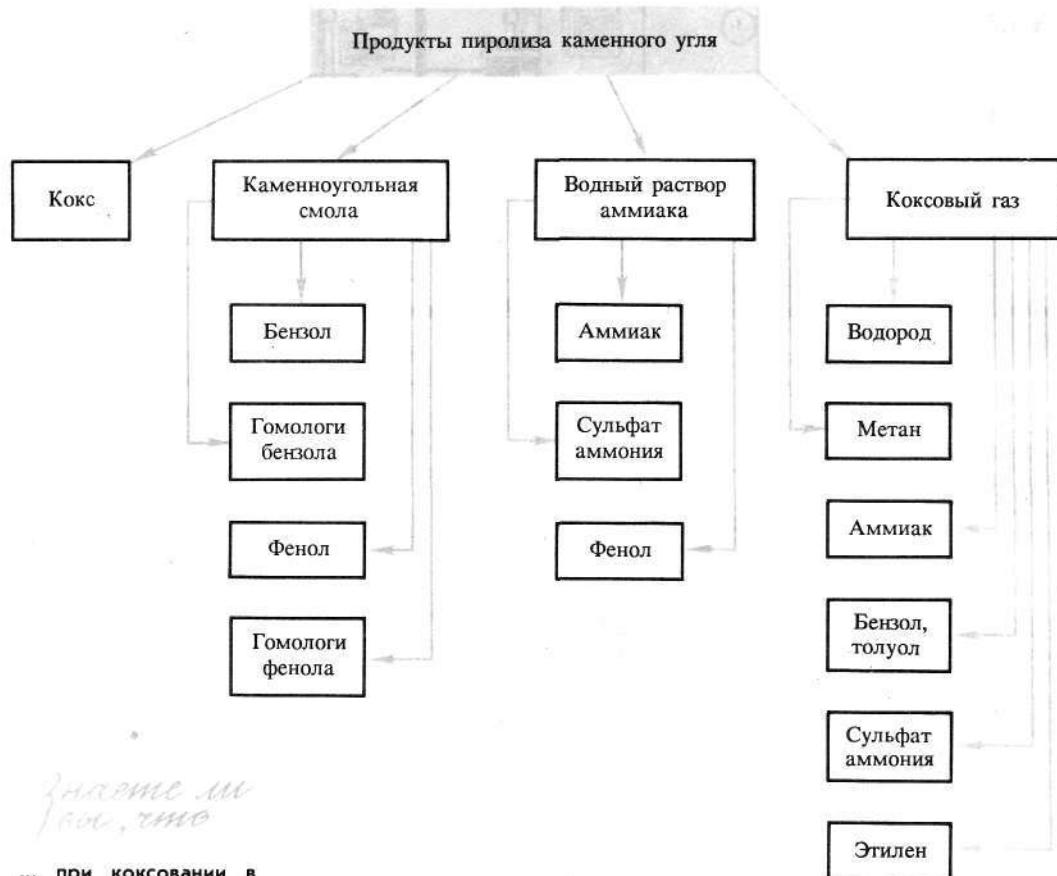


Рис. 26. Выталкивание кокса из печи.



... при коксовании в коксовую печь загружают уголь и в каналах отопительных пр

стенков зажигают газ. Процесс коксования происходит при 1000°C и длится около 14 ч. Образовавшийся кокс выгружают из печи в вагон (рис. 26), где его гасят водой, затем сортируют и направляют на металлургические заводы для использования в доменных печах.

альной колонне отгоняется аммиак, а затем и другие продукты.

Коксовый газ охлаждают и пропускают через электрофильтры для отделения смолы. Затем из несконденсированного газа извлекают аммиак и ароматические углеводороды (бензол). С целью извлечения аммиака газ пропускают через раствор серной кислоты и получают сульфат аммония — азотное удобрение. Из коксового газа выделяются водород и этилен для различных синтезов. Газ после очистки используется в качестве топлива в промышленности и в быту.

Ответьте на вопросы 2в, 7в, 19—22 (с. 74—75).

§ 5. Развитие энергетики и проблемы изменения структуры использования углеводородного сырья

Знаем мы, что

Энергетические задачи, стоящие перед страной, будут решаться при дальнейшем развитии энергетики, намеченном на длительный срок. Это будет происходить поэтапно.

Первый этап завершился на рубеже восьмидесятых и девяностых годов. На первом этапе наметилось быстрое увеличение добычи природного газа в Западной Сибири и обеспечение его транспортировки в европейскую часть страны. Одновременно продолжено строительство тепло- и гидроэлектростанций (ТЭС и ГЭС) и других видов электростанций. Важной задачей химической науки на первом этапе явилась разработка более эффективных путей использования газообразного и твердого топлива в целях уменьшения применения нефти как горючего.

Второй этап должен завершиться на рубеже ХХ и ХХI вв. На этом этапе добыча газа достигнет максимального уровня и будет стабилизирована. В дальнейшем прирост энергетических ресурсов будет обеспечиваться за счет вовлечения в энергетический баланс новых источников энергии (энергии Солнца, ветра, земных недр, морских волн и др.). На втором этапе перед химической наукой также выдвинуты большие задачи: исследование наиболее эффективных методов получения синтетического жидкого топлива из угля и сланцев, а также разработка экономически выгодных способов получения и использования водорода в качестве моторного топлива.

Изменение структуры народнохозяйственного использования углеводородного сырья. До недавнего времени в топливном балансе страны огромная доля приходилась на нефть. В связи с развитием энергоснабжения осуществляется перевод энергетики с использования нефти и нефтепродуктов в качестве топлива на широкое применение в этих целях природного газа, угля, на использование атомной энергии. Это значит, что тяжелые остатки переработки нефти — мазуты будут более полно перерабатываться в светлые нефтепродукты, необходимые для современного органического синтеза. Химической науке предстоит задача изыскать более эффективные пути переработки нефти, природного и попутных газов, угля, сланцев, а также усовершенствовать существующие (перегонка, крекинг, пиролиз, коксование) с целью более полного и комплексного использования природного углеводородного сырья.

Проблема получения жидкого топлива из угля. Полу-

... во многих странах ученые разрабатывают новые программы энергетики без АЭС.

... уже в настоящее время в Дании и Голландии 10% всей энергии составляет энергия ветра, но это еще не предел.

... запасы теплоты в десятикилометровом слое земной коры превышают теплопроворную способность всех горючих веществ нашей планеты в 5000 раз. Только общий мировой запас геотермальных вод составляет 700 млн. м³. Если тепловую энергию всего лишь 10% этого количества геотермальных вод превратить в электрическую, то ее хватило бы на 4 млрд. лет (на уровне настоящего употребления энергии).

... за трое суток Земля получает от Солнца такое количество энергии, какое могло бы освободиться при сжигании всех имеющихся природных запасов угля, газа, нефти и древесины. Отсюда понятно, что Солнце могло бы удовлетворить любые мыслимые потребности нашей цивилизации.

Знаем мы все, что

... если добавить до 15% метанола к бензину, то это приведет к заметной экономии топлива. Использование чистого метанола в двигателях внутреннего сгорания пока неэффективно.

На основе новейших исследований, например в Канско-Ачинском бассейне, строятся предприятия по производству жидкого топлива из угля.

Число искусственного жидкого топлива не является новой проблемой. Установка гидрирования угля под высоким давлением была введена в эксплуатацию в Германии еще в 1923 г., а в 1943 г. этим путем в Германии было получено 2 млн. т бензина и 800 000 т дизельного топлива. Процесс получения искусственного жидкого топлива был весьма дорогим и проходил при давлении 70 МПа и температуре 180 °С. В послевоенные годы гидрирование угля практически потеряло промышленное значение.

В настоящее время учеными разрабатываются другие экономически более выгодные методы гидрирования угля с использованием эффективных катализаторов, что дает возможность снизить температуру и давление.

Другим перспективным путем получения синтетического жидкого топлива является его синтез из оксида углерода (II) и водорода. Вы уже знаете, что из оксида углерода (II) и водорода получают метanol (с. 21).

Ответьте на вопросы 23—25 (с. 75).

1. Какие главные природные источники углеводородов вам известны?
2. Каков состав природного газа? Покажите на географической карте важнейшие месторождения: а) природного газа; б) нефти; в) каменного угля.
3. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеет природный газ? Для каких целей используется природный газ в химической промышленности?
4. Напишите уравнения реакций получения: а) ацетиlena из метана; б) хлорпренового каучука из ацетиlena; в) тетрахлорметана из метана.
5. Чем отличаются попутные нефтяные газы от природного газа?
6. Охарактеризуйте основные продукты, получаемые из попутных нефтяных газов. Для каких целей они используются?
7. Охарактеризуйте рост добычи: а) газа; б) нефти; в) каменного угля.
8. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.
9. Чем различаются важнейшие нефтепродукты по химическому составу?
10. Какие смазочные масла используются на производстве?
11. Как осуществляется перегонка нефти?
12. Что такое крекинг нефти? Составьте уравнения реакций расщепления углеводородов C_8H_{18} и $C_{12}H_{26}$ при этом процессе.
13. Почему при прямой перегонке нефти удается получить не более 20% бензина?
14. Чем отличается процесс крекинга нефти от процесса ее перегонки?
15. Чем отличается термический крекинг от каталитического? Дайте характеристику бензинов термического и каталитического крекингов.
16. Как практически можно отличить крекинг-бензин от бензина прямой перегонки?
17. Чем отличается состав газов термического и каталитического крекингов? Для каких целей эти газы используются?
18. Что такое ароматизация нефти? Составьте уравнения реакций, поясняющих этот процесс.
19. Какие основные продукты получают при коксовании каменного угля?
20. Как получают кокс и где его используют?
21. Какие основные продукты получают: а) из каменноугольной смолы; б) из надсмольной воды; в) из коксового газа? Где они применяются? Какие органические вещества можно получить из коксового газа?
22. Вспомните все основные способы получения ароматических углеводородов. Чем различаются способы получения ароматических

углеводородов из продуктов коксования каменного угля и нефти? Химические процессы отразите при помощи соответствующих уравнений.

23. Коротко охарактеризуйте сущность энергетических проблем в стране.

1. Известно, что газ содержит в объемных долях 0,9 метана, 0,05 этана, 0,03 пропана и 0,02 азота. Сколько по объему воздуха потребуется, чтобы сжечь 1 м³ этого газа при нормальных условиях?

24. Поясните, как в процессе решения энергетических проблем в стране будут совершенствоваться пути переработки и использования природных углеводородных ресурсов.

25. Каковы перспективы получения жидкого топлива из угля?

2. Сколько по объему воздуха необходимо, чтобы сжечь 1 кг гептана?

3. Сколько литров и килограммов оксида углерода (IV) получится при сгорании 5 моль октанана?

Лабораторный опыт

2. Ознакомление с образцами продуктов нефтепереработки и коксования каменного угля

Рассмотрите выданную вам коллекцию с образцами продуктов нефтепереработки и коксования каменного угля.

Задание для самостоятельных выводов. После ознакомления с образцами охарактеризуйте их свойства и области применения продуктов.

Известно много органических веществ, в состав которых, кроме углерода и водорода, входит также кислород. Первый класс таких соединений, рассматриваемых нами,— класс спиртов.

§ 1. Одноатомные предельные спирты. Строение молекул

Наличие в молекулах спиртов гидроксильной группы можно доказать экспериментальным путем. В качестве примера рассмотрим, как определяют строение молекулы этилового спирта.

Элементным анализом этилового спирта доказано, что в его состав входят (в массовых долях): углерода С — 0,5217, кислорода О — 0,3478 и водорода Н — 0,1305. Плотность паров этилового спирта по водороду 23. Пользуясь этими данными, можно вывести молярную формулу этилового спирта:

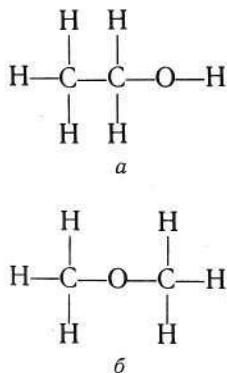
$$\begin{aligned} \text{C:H:O} &= \frac{0,5217}{12} : \frac{0,1305}{1} : \frac{0,3478}{16} = \\ &= 0,0435 : 0,1305 : 0,0217 = 4,35 : 13,05 : 2,17 = \\ &= 2 : 6 : 1 \end{aligned}$$

Следовательно, простейшая формула этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Пользуясь относительной плотностью по водороду, находим молярную массу этилового спирта:

$$M = 2D(\text{H}_2) = 2 \cdot 23 = 46; M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46 \text{ г/моль}$$

Вывод: простейшая формула этилового спирта является его молярной формулой.

Согласно теории А. М. Бутлерова, этой формуле соответствуют две структурные (*а* и *б*). Возникает вопрос: какая из структурных формул (*а* и *б*) соответствует строению молекулы этилового спирта? На основе тезиса о том, что строение молекул определяет свойства веществ, можно прийти к следующему: в молекуле вещества, строение которой соответствует первой структурной формуле, один из водородных атомов связан с атомом кислорода. Данная химическая связь более полярна (ближе к ионной связи), чем химическая связь между атомами углерода и водорода. По аналогии с кислотами можно ожидать, что атомы



металлов будут вытеснять тот водородный атом, который связан с атомом кислорода. Эксперимент доказывает, что этиловый спирт действительно реагирует с активными металлами. При нормальных условиях из 46 г этилового спирта вытесняется 11,2 л водорода, т. е. 1/6 часть из всего количества водорода, которое имеется в одном моле этилового спирта. Этим подтверждается, что именно фор-

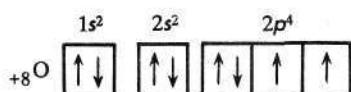
мула $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}—\text{C}—\text{C}—\text{O}—\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ является истинной формулой этило-

вого спирта. Второй структурной формуле $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}—\text{C}—\text{O}—\text{C}—\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

соответствует другое вещество — диметиловый эфир, который с металлами не реагирует.

Из электронной формулы видно, что в молекуле спирта (как и в молекуле воды) одна из химических связей между атомом кислорода и атомом водорода очень полярна.

Как же кислород образует химическую связь с углеродом и водородом? Для этого нужно вспомнить схему размещения электронов атома кислорода по энергетическим уровням и подуровням:

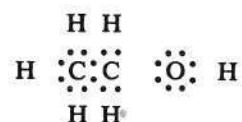


Валентные электроны образуют два взаимно перпендикулярных электронных облака ганделеобразной формы. Одно из них перекрываетяется с гибридным облаком атома углерода и образует химическую связь между атомом углерода и атомом кислорода ($—\text{C}—\text{O}—$). Второе облако, которое расположено перпендикулярно первому, перекрываетяется s -электронным облаком атома водорода. В результате перекрывания электронных облаков происходит нарушение равновесия в распределении электронной плотности. В молекулах этилового спирта угол между валентными электронными облаками атома кислорода равен 110° .

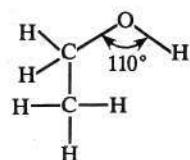
Примерно такой же угол имеется и в молекулах других одноатомных спиртов. В молекуле воды он немного меньше — около 105° .

Исходя из анализа строения молекул, спиртам можно дать такое определение:

Спиртами называются производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами.



электронная формула
этолового спирта



Гидроксильная группа —OH является функциональной группой спиртов.

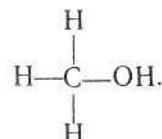
Функциональными группами называются группы атомов, которые обуславливают характерные химические свойства данного класса веществ.

Общая формула одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$.

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 85).

Изомерия и номенклатура. Из формулы метана можно вы-

вести только одну формулу спирта CH_3OH , или



Его называют метиловым спиртом или метанолом.

Названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса **-ол**.

Этану $CH_3—CH_3$ также соответствует один одноатомный спирт, формула которого $CH_3—CH_2—OH$. Это этанол.

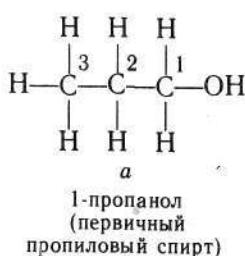
Из формулы пропана в зависимости от места гидроксильной группы в молекуле можно вывести две формулы одноатомного спирта (*a* и *b*).

Из формулы бутана $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ и изобутина (2-метилпропана) можно вывести формулы четырех одноатомных спиртов (табл. 9). Из формулы пентана и его изомеров можно вывести восемь формул различных спиртов. Как видно из этих примеров, изомерия спиртов обусловливается двумя причинами: 1) изомерией углеродного скелета — прямая или разветвленная цепь углеродных атомов; 2) изомерией, которая зависит от положения гидроксильной группы в молекуле — у первичного, вторичного или третичного атома углерода. (*Первичным* называется такой атом углерода, который связан только с одним атомом углерода. *Вторичный* атом углерода связан с двумя, а *третичный* — с тремя атомами углерода.)

Важнейшие одноатомные предельные спирты и их названия даны в таблице 9.

Ответьте на вопросы 5 и 6 (с. 85).

■ Получение. На производстве спирты иногда получают из галогенопроизводных, действуя на них разбавленными растворами гидроксидов натрия, калия и кальция. Этим способом получают, например, пентиловые спирты (молекулярная формула $C_5H_{11}OH$):



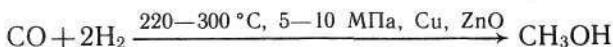
Знаете ли
вы, что
... цифрой в начале
названия спиртов ука-
зывают атом углерода,
при котором находит-
ся гидроксильная груп-
па.

Таблица 9. Важнейшие одноатомные предельные спирты

Химическая формула	Сокращенная структурная формула	Название
CH ₃ OH	CH ₃ —OH	Метанол, или метиловый спирт
C ₂ H ₅ OH	CH ₃ —CH ₂ —OH	Этанол, или этиловый спирт
C ₃ H ₇ OH	$\begin{matrix} \text{3} & \text{2} & \text{1} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \end{matrix}$	1-Пропанол, или пропиловый спирт
C ₃ H ₇ OH	$\begin{matrix} \text{1} & \text{2} & \text{3} \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{OH} & & \end{matrix}$	2-Пропанол, или изопропиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{matrix} \text{4} & \text{3} & \text{2} & \text{1} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \end{matrix}$	1-Бутанол, или первичный бутиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{matrix} \text{4} & \text{3} & \text{2} & \text{1} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{OH} & & \text{CH}_3 & \end{matrix}$	2-Бутанол, или вторичный бутиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{matrix} \text{3} & \text{2} & \text{1} \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{OH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{matrix}$	2-Метил-1-пропанол, или изобутиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 & \text{2} & \text{3} \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{C} & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{OH} & & \end{matrix}$	2-Метил-2-пропанол, или третичный бутиловый спирт
C ₅ H ₁₁ OH	$\begin{matrix} \text{5} & \text{4} & \text{3} & \text{2} & \text{1} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \end{matrix}$	1-Пентанол

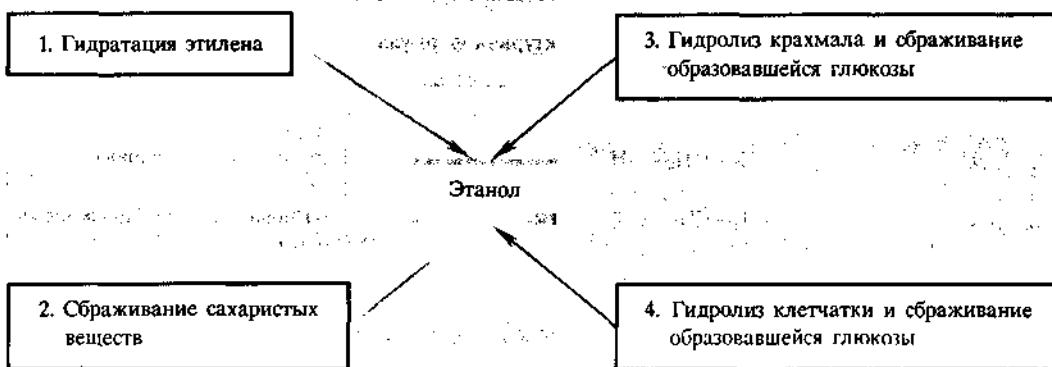
Наибольшее промышленное значение имеют метанол и этанол.

Метанол синтезируют главным образом из водяного газа (II, с. 84):

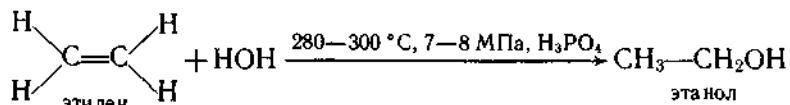


Раньше метанол выделяли из продуктов пиролиза древесины, поэтому сохранилось его старое название — древесный спирт.

Самый распространенный из спиртов — этанол — в промышленности получают различными способами (схема 6).



1. На современном производстве этанол получают гидратацией этилена при помощи водяного пара:



Однако в этих условиях только около 0,05 этилена (в объемных долях) превращается в этанол. Поэтому образовавшийся спирт отделяют от смеси и непрореагировавший этилен повторно вводят в контактный аппарат (принцип циркуляции). Контактный аппарат представляет собой стальную колонну, высота которой примерно 10 м. Она выложена медными пластинками, которые предохраняют сталь от коррозии, и заполнена катализатором — ортофосфорной кислотой на твердом носителе. Из колонны продукты реакции поступают в теплообменник, где охлаждаются и отдают теплоту этилену, поступающему на гидратацию. Из водного раствора этанол отделяют в ректификационной башне.

2. Наиболее древний метод получения этанола — сбраживание сахаристых веществ, содержащих глюкозу. При этом дрожжевые грибы вырабатывают особые вещества — ферменты, которые являются как бы органическими катализаторами. Процесс спиртового брожения глюкозы (виноградного сахара) в упрощенном виде можно изобразить так:



Этот процесс происходит при производстве вин.

3. Позднее этанол стали получать из крахмалсодержащих продуктов. По этому методу крахмал при гидролизе в присутствии ферментов превращается в глюкозу, из которой в процессе брожения образуется спирт.

...ферменты представляют собой особые катализаторы, ускоряющие многочисленные химические реакции в организме. Ферменты действуют всюду, где только проявляется жизнь.

4. Значительные количества этанола выделяют из дресвины — гидролиз клетчатки и последующее сбраживание образовавшейся глюкозы.

Ответьте на вопросы 7 и 8 (с. 85).

Физические свойства. Одноатомные предельные первичные спирты с короткой цепью углеродных атомов — жидкости, а высшие (начиная с $C_{12}H_{25}OH$) — твердые вещества. С увеличением относительной молекулярной массы спиртов повышаются их температуры кипения. По сравнению с соответствующими углеводородами температуры кипения спиртов гораздо выше. Это можно объяснить образованием особого рода химических связей, называемых *водородными*. Водородная связь может появиться как между молекулами спиртов (*a*), так и между молекулами спиртов и воды (*b*).

В молекулах спиртов и воды *водородные связи образуются за счет свободных электронных пар у атомов кислорода*: атом кислорода может взаимодействовать с атомом водорода другой молекулы, имеющим небольшой положительный заряд.

Прочность водородной связи примерно в 10 раз меньше обычной ковалентной связи. Ассоциация (объединение) молекул в результате образования водородных связей и является причиной, почему спирты кипят при гораздо более высокой температуре по сравнению с соответствующими углеводородами.

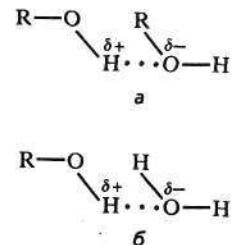
Метанол, этиanol и пропанол в воде растворяются в неограниченных количествах. Растворимость других гомологов значительно меньше. Высшие спирты (начиная с $C_{11}H_{23}OH$) в воде практически нерастворимы.

Метанол, этиanol и 1-пропанол имеют специфический алкогольный запах, у следующих за ними гомологов сильный запах, у некоторых — неприятный. Высшие спирты запаха не имеют.

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH очень ядовит! Уже небольшая его доза может вызвать слепоту или окаться смертельной.

Химические свойства. 1. Одноатомные спирты не обладают ни ярко выраженнымми щелочными, ни кислотными свойствами. Водные растворы спиртов на индикаторы не действуют.

2. Спирты подобно воде реагируют с активными металлами. Так, например, при взаимодействии натрия с этианолом образуется этилат натрия и выделяется водород:



graeme in
col. rno

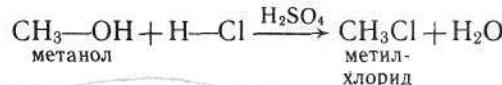
... из 1 т сухих древесных опилок можно получить примерно 200 л этанола. Такое же количество спирта получают из 0,7 т зерна или 1,5 т картофеля.

Этилат натрия в воде подвергается гидролизу:

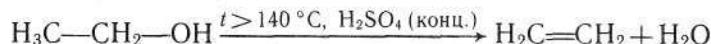


Равновесие сильно смещено вправо.

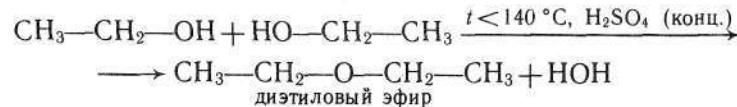
3. В присутствии концентрированной серной кислоты спирты реагируют с галогеноводородными кислотами и образуют галогенопроизводные углеводородов:



4. В присутствии водоотнимающих веществ и при повышенной температуре от молекул спиртов отщепляется вода и образуются непредельные углеводороды:

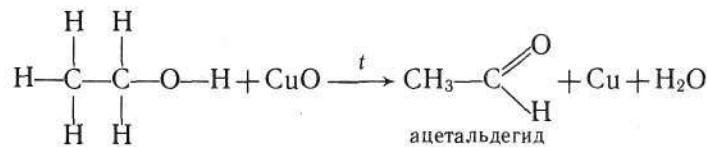


При избытке спирта и более низкой температуре получаются простые эфиры:

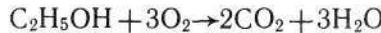


... в очень малых количествах ацетальдегид имеет запах свежей зелени.

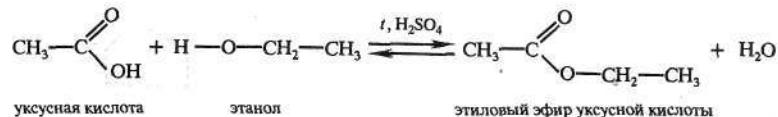
5. Одноатомные первичные спирты относительно легко окисляются. При этом образуются альдегиды. Если, например, в этанол опустить накаленную медную спираль, покрытую оксидом меди (II), то спираль становится блестящей, появляется специфический, неприятный запах ацетальдегида:



Этанол в воздухе горит синеватым пламенем:



6. Спирты реагируют с кислотами с образованием сложных эфиров (с. 117).



7. Спирты можно подвергать реакциям дегидрирования и дегидратации (с. 40).

Ответьте на вопросы 9—13 (с. 85). Решите задачи 1—4 (с. 85).

Применение. Этанол широко применяют в разных отраслях народного хозяйства (рис. 27). В больших количествах его используют при производстве синтетических каучуков. Он является также растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов и душистых веществ. Из него получают уксусную кислоту, дизтиловый эфир, различные сложные эфиры, красители и другие вещества. Этанол в медицине применяют как дезинфицирующее средство. Из этанола изготавливают также алкогольные напитки. Но следует учесть, что этанол — это ядовитое, наркотическое вещество! Он быстро всасывается в кровь и возбуждающее действует на организм. Спиртные напитки вызывают тяжелые заболевания нервной системы (разрушают нервные клетки), органов пищеварения, сердца, кровеносных сосудов. Употребление спиртных напитков сокращает продолжительность жизни человека. Наиболее губительное воздействие на организмы алкогольные напитки оказывают в детском и юношеском возрасте.

Многие считают, что небольшие количества алкоголя не вредят. Но это не так. Поскольку этанол легко растворяется в воде, он сразу же поглощается пищеварительными органами и разносится кровью по всему телу (в том числе и в ткани мозга). Около 90% этанола временно задерживается в печени, где с помощью ферментов он окисляется.

Знаете ли
вы, что

... пьющие заметно сокращают продолжительность своей жизни. Французские исследователи подсчитали, что 95% алкоголиков больны гастритом, язвами желудка, циррозом печени. У алкоголиков чаще регистрируется рак органов пищеварительного тракта.

... высшие спирты применяются во многих отраслях народного хозяйства, например: C_{14} — C_{20} — ускорители вулканизации; C_{18} — C_{20} — медицинские препараты; C_8 , C_{12} — C_{20} — парфюмерно-косметическая продукция; C_{16} — C_{20} — антикоррозионные смазки

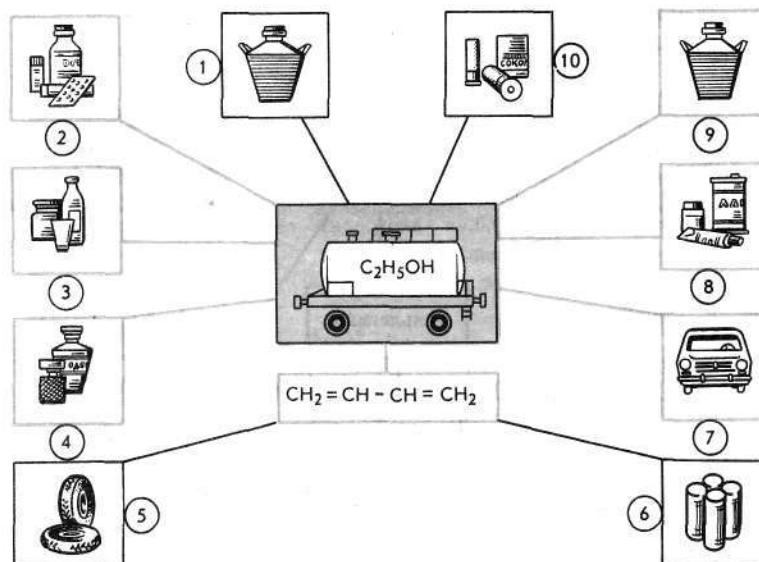


Рис. 27. Применение этанола: 1 — получение уксусной кислоты; 2 — лекарства; 3 — фруктовых вод; 4 — духов и одеколонов; 5 — бутадиенового и 6 — бутадиенстирольного каучука; 7 — горючего для двигателей; 8 — красителей, лаков и политур; 9 — растворителей; 10 — бездымного пороха.

Знание не все, что

... различные сорта так называемого сухого спирта, как правило, совсем не содержат спирт.

... спирт можно перевести в студенистую массу, которую режут ножом. Для этого в фарфоровую чашку наливают 20 мл этанола и добавляют около 5 г мыльных стружек. Получается студенистая масса, кусочек которой легко защечь.

ляется в ядовитый для организма уксусный альдегид. Воздействие последнего на организм очень неблагоприятно и сопровождается рвотой и головокружением.

Алкоголь оказывает отрицательное воздействие на биохимию и физиологию большого числа процессов. Воздействие алкоголя распространяется на нервную систему, заметно увеличивая время для передачи импульсов мышцам. Возрастает вероятность появления неполнцененных детей.

В некоторых странах этанол применяют в качестве горючего в моторах внутреннего сгорания. Этанол, используемый для технических нужд, подвергают денатурации, т. е. делают его непригодным для питья (добавляют к нему вещества с неприятным вкусом и красители).

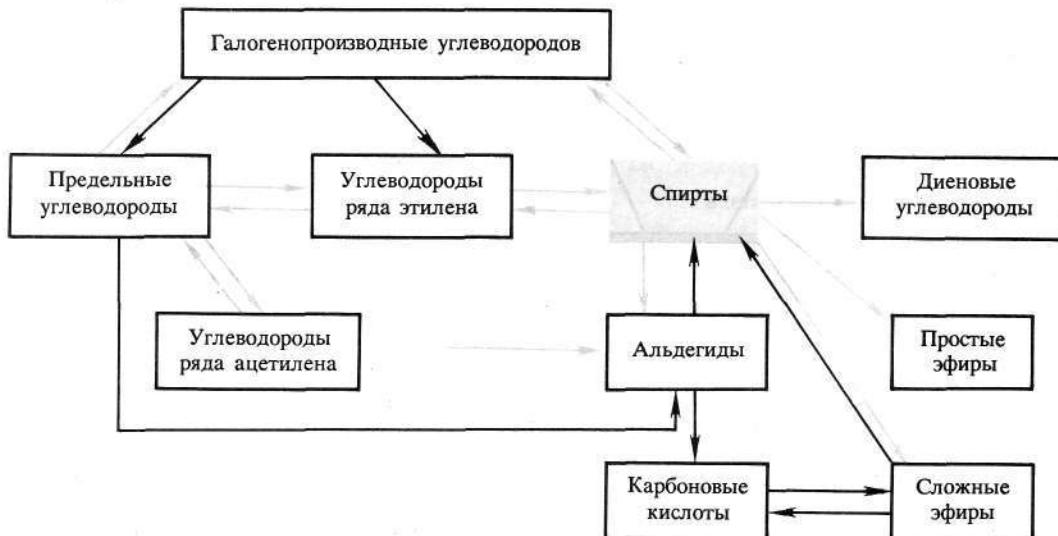
Метанол главным образом используется для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Его применяют также в качестве растворителя лаков и красок.

Пентиловые спирты идут на производство сложных эфиров, необходимых в парфюмерии. *Изопентиловый спирт* — реагент для определения жирности молочных продуктов.

Ответьте на вопросы 14 и 15 (с. 85).

▲ Генетическая связь одноатомных предельных спиртов наглядно показана на схеме 7.

Схема 7



Выполните упражнения 16—18 (с. 85).

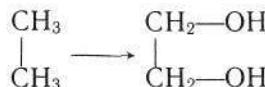
1. Какие вещества называются спиртами? Напишите структурные формулы известных вам спиртов.
2. Как на основе экспериментальных данных можно вывести молекулярные и структурные формулы спиртов?
3. Составьте электронные формулы метилового спирта, этилового спирта и воды. Поясните, как при перекрывании соответствующих электронных облаков образуются химические связи в молекуле воды и в гидроксильной группе спиртов.
4. Один из атомов водорода в молекулах одноатомных спиртов является более подвижным. Поясните почему.
5. Какие виды изомерии характерны для спиртов? Ответ подтвердите примерами соответствующих формул.
6. Составьте структурные формулы для всех одноатомных спиртов, молекулярная формула которых $C_5H_{11}OH$. Подпишите их названия.
7. Как из пропана можно получить 1-пропанол? Составьте уравнения соответствующих реакций.
8. Как на производстве получают этанол и метанол? Приведите уравнения соответствующих реакций.
10. Что такое водородная связь и как можно объяснить ее образование?
11. Почему температура кипения у спиртов намного выше, чем у соответствующих углеводородов?
- 1. Сколько воздуха по объему необходимо для сжигания 1 л метанола ($\rho = 0,80 \text{ г}/\text{см}^3$)?
2. Оксид углерода (IV), который образовался при сбраживании 100 г раствора глюкозы, пропустили через гидроксид кальция. Выпали в осадок 10 г карбоната кальция. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе.
12. Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства спиртов.
13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых 1-пропанол можно превратить в 2-пропанол.
14. Какое применение имеют метанол и этанол?
15. Как действуют метанол и этанол на живые организмы?
16. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
- a) $CH_4 \longrightarrow CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3-CH_3$
- b) $CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl \longrightarrow CH_3-C(=O)-H$
- v) $CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$
- g) $CaCO_3 \longrightarrow CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl \longrightarrow CH_2=CH_2$
17. Согласно схеме 7 напишите уравнения соответствующих реакций.
18. Составьте конспект ответа, характеризующего метанол и этанол (с. 22—23).
3. Сколько литров раствора, содержащего в массовых долях 0,96, или 96%, этанола ($\rho = 0,80 \text{ г}/\text{см}^3$), можно получить из 1000 м³ этилена (н. у.)?
4. Чтобы скечь водород, который выделился при взаимодействии пропанола с металлическим натрием, потребовалось 10 л воздуха. Вычислите, сколько граммов пропанола прореагировало.

§ 2. Многоатомные спирты

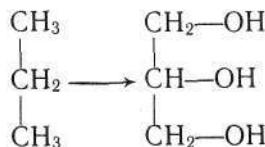
К многоатомным спиртам относятся органические соединения, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Формулы многоатомных спиртов, как и одноатомных, можно вывести из формул соответствующих углеводородов, заменяя в них атомы водорода гидроксильными группами.

Если, например, в формуле молекулы этана гидроксильными группами заместить два атома водорода (у каждого атома углерода по одному), то получится формула молекулы двухатомного спирта этиленгликоля (1,2-этандиола):

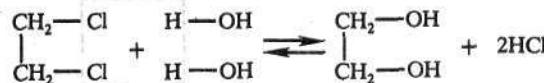


Из формулы молекулы пропана можно вывести формулу молекулы трехатомного спирта глицерина (1,2,3-пропантриола):



Эти многоатомные спирты имеют большое практическое значение.

Получение. Нам уже известно, что этиленгликоль образуется при окислении этилена перманганатом калия (с. 37). Этиленгликоль и глицерин можно получить из галогенопроизводных соответствующих углеводородов:



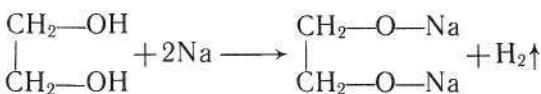
Чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, выделяющуюся соляную кислоту нейтрализуют щелочью.

Глицерин на производстве получают из пропилена, который образуется при крекинге и пиролизе нефти, а также из жиров (с. 119).

Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса. Они хорошо растворяются в воде и в этаноле. Этиленгликоль кипит при температуре 197,6 °С, а глицерин — при 290 °С.

Этиленгликоль очень ядовитое вещество!

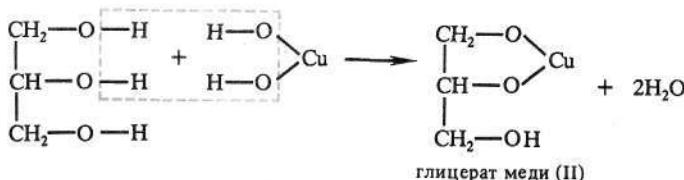
Химические свойства этиленгликоля и глицерина сходны с химическими свойствами одноатомных спиртов. Так, например, многоатомные спирты реагируют с активными металлами:



*Знаете ли
вы, что*

Подобно одноатомным спиртам, они реагируют с галогеноводородами.

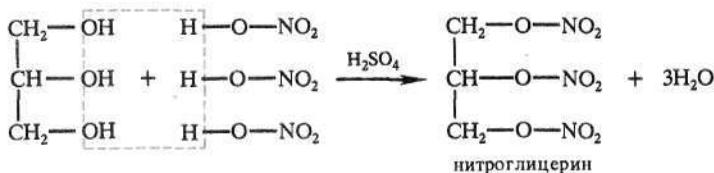
Для многоатомных спиртов характерны и некоторые специфические химические свойства. Так, например, если к свежеприготовленному гидроксиду меди (II) в присутствии щелочи прилить глицерин и смесь встряхнуть, то осадок растворяется и образуется раствор ярко-синего цвета — глицерат меди (II). Это качественная реакция на многоатомные спирты:



Уравнение реакции дано в упрощенном виде, ибо одновременно образуются и соединения более сложного состава.

Данная реакция доказывает, что многоатомные спирты обладают слабыми кислотными свойствами. Накопление гидроксильных групп в их молекулах придает большую подвижность атомам водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Это результат взаимного влияния гидроксильных групп друг на друга.

Глицерин взаимодействует с азотной кислотой, в результате образуется нитроглицерин — сложный эфир азотной кислоты и глицерина:



Название «нитроглицерин» историческое и не соответствует строению молекулы этого вещества (с. 117).

Применение. Этиленгликоль необходим для приготовления антифризов — незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях. Этиленгликоль идет также на синтез некоторых органических соединений. Так, например, его используют для синтеза высокомолекулярного вещества — ценного синтети-

... для практического применения нитроглицерина его переводят в динамит, пропитывая нитроглицерином инфузорную землю или древесную муку. Автором динамита является А. Нобель.

Нобель
Альфред Бернхард (1833—1896)
Шведский инженер-химик. С 1853 г. работал в России в принадлежащей его отцу фирме «Нобель», которая поставляла вооружение русской армии. Изобрел динамит, запатентованный Швецией, Англией и США (1867). Разработал состав беззымного пороха. Завещал около 33 млн. шведских крон за работы в области физики, химии, физиологии, медицины, литературы, а также за деятельность по укреплению мира.

Знаете ли вы, что

... 36,4%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает при -20°C , 52,6%-ный — при -40°C , а 66%-ный — только при -60°C .

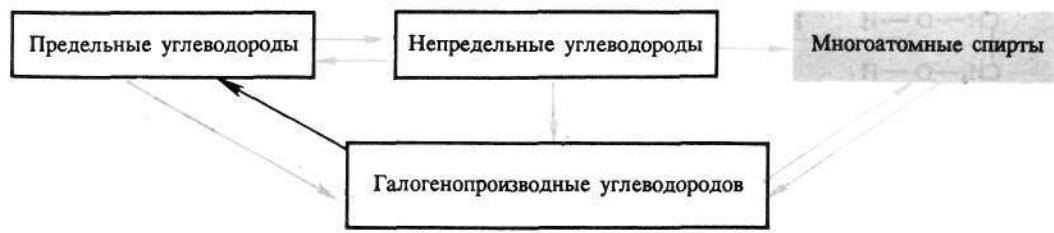
... добавка глицерина к этиленгликолю удлиняет срок службы водяных насосов автомобилей.

ческого волокна лавсана. Этиленгликоль идет также на производство взрывчатых веществ.

Глицерин применяют для получения нитроглицерина и динамита. Кроме того, глицерин используется в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу), в кожевенном производстве (для предохранения кожи от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности) и т. д. В медицине 1%-ный раствор нитроглицерина в спирте служит в качестве одного из средств, расширяющих кровеносные сосуды.

▲ **Генетическая связь** двухатомных спиртов с другими классами органических соединений показана на схеме 8.

Схема 8



Ответьте на вопросы 1—7. Решите задачи 1—3.

1. Какие соединения называются многоатомными спиртами? Приведите молекулярную, структурную и электронную формулы 1,2,4-бутантриола.

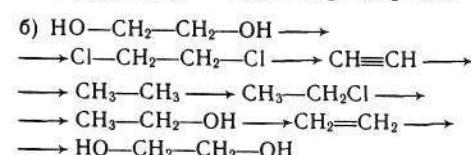
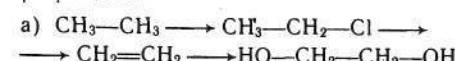
2. Как можно получить этиленгликоль? Составьте уравнение соответствующей реакции.

3. Охарактеризуйте физические свойства этиленгликоля и глицерина. Напишите уравнения соответствующих реакций и перечислите одинаковые и различные свойства одноатомных и многоатомных спиртов.

4. Для каких целей применяют этиленгликоль и глицерин?

5. Напишите уравнения реакций, при по-

мощи которых можно осуществить следующие превращения:



6. Согласно схеме 8 приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте конспект ответа, характеризующего этиленгликоль и глицерин (с. 22—23).

● 1. Сколько литров газа выделилось, если на 3,6 г глицерина подействовали металлическим натрием, взятым в избытке (н. у.)?

2. Сколько килограммов этиленгликоля можно получить из 108 м³ этилена, если известно, что выход его составляет в массовых долях

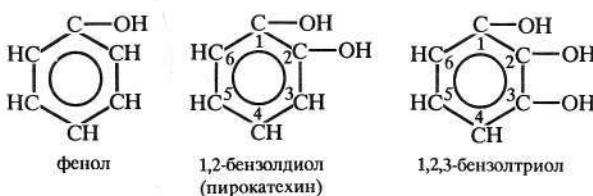
0,78, или 78%, по сравнению с теоретическим?

3. При действии избытка металлического натрия на смесь, содержащую 6,2 г этиленгликоля и неизвестную массу глицерина, выделилось 5,6 л водорода (н. у.). Вычислите состав смеси в процентах.

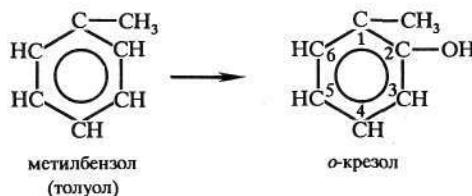
§ 3. Фенолы

К фенолам относятся производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

Например, из формулы бензола можно вывести формулы как одноатомных, так и многоатомных фенолов:

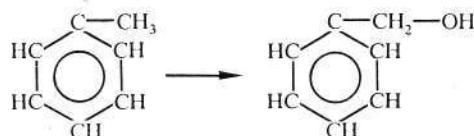


Из формулы метилбензола (толуола) тоже можно вывести формулы веществ, которые относятся к фенолам. Такие вещества называются крезолами, например:



■ Производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильные группы в боковой цепи, относятся к ароматическим спиртам.

Так, например, из формулы метилбензола можно вывести формулу ароматического спирта (бензилового спирта):



Ароматические спирты по своим химическим свойствам сходны с одноатомными предельными спиртами.

Практическое значение имеет фенол.

Фенол

Знаете же, что

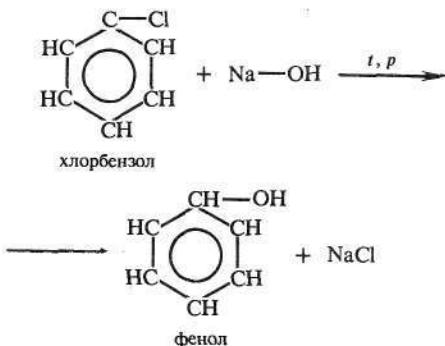
Строение молекулы. В состав молекулы фенола входит бензольное ядро (с. 53). Если мысленно вычесть из формулы молекулы бензола один атом водорода, то получается группа атомов C_6H_5- , называемая фенилрадикалом. В отличие от радикалов предельных углеводородов (CH_3- , C_2H_5- и т. д.), фенилрадикал C_6H_5- обладает свойством несколько оттягивать к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. Поэтому в молекуле фенола химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода становится более полярной, а водородный атом более подвижен и реакционноспособен.

... фенол впервые получил П. Э. Бертло (1851), а затем — Ш. А. Вюрц (1867).

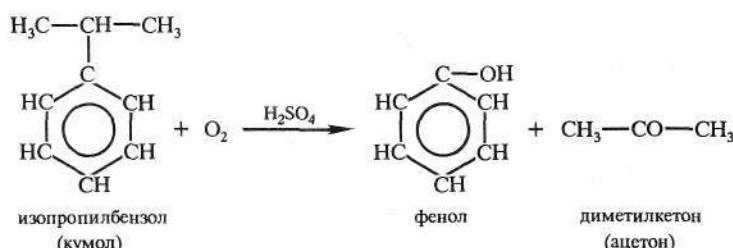
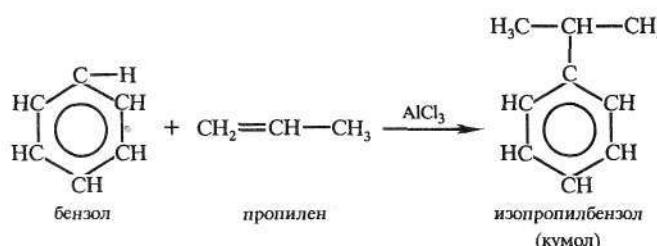
Получение. Вам уже известно, что фенол выделяют из каменноугольной смолы (с. 70). Однако потребность в феноле настолько велика, что этого источника оказывается далеко не достаточно. Разработаны синтетические методы получения фенола. Один из них осуществляется по следующей схеме:



Атом галогена с бензольным ядром связан более прочно, чем с радикалами предельных углеводородов, поэтому для его замещения на гидроксильную группу требуются более жесткие условия:



Но этот способ экономически относительно дорогой. В нашей стране существуют более дешевые способы получения фенола из бензола. Один из них разработан в конце 40-х годов отечественными учеными Р. Ю. Удрисом, П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым и др. Удалось для получения фенола использовать экономически выгодные исходные продукты (бензол и пропилен). К тому же в этом процессе получается другой ценный продукт — ацетон. Упрощенно процесс получения фенола этим способом можно изобразить так:



Сейчас во всем мире практически вся масса вырабатываемого фенола и ацетона производится этим способом, который по технико-экономическим показателям оказался значительно выгоднее ранее существующих промышленных методов получения ценных продуктов.

Ответьте на вопросы 1—3 (с. 93).

Физические свойства. Фенол — бесцветное, кристаллическое вещество с характерным запахом. Его температура плавления 40,9 °С. В холодной воде он мало растворим, но уже при 70 °С растворяется в любых отношениях. **Фенол ядовит!**

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного ядра, которые взаимно влияют друг на друга. *Наличие гидроксильной группы предопределяет сходство фенола со спиртами (табл. 10). Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу обуславливает большую подвижность ее водородного атома.* Поэтому фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, т. е. обладает свойствами слабых кислот. Его иногда называют карболовой кислотой. Это объясняется тем, что бензольное ядро оттягивает к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. Чтобы компенсировать это, атом кислорода сильнее притягивает к себе электронную плотность от атома водорода. Вследствие этого ковалентная связь между атомами кислорода и водорода становится более полярной, а атом водорода — более подвижным. Гидроксильная группа в свою очередь придает атомам водорода большую подвижность в положении 2,4,6. Это один из многих примеров, подтверждающих тезис теории

*Знаете ли
вы, что*

... пикриновая кислота — кристаллическое взрывчатое вещество желтого цвета. Поэтому ее еще в XIX столетии применяли в качестве желтого красителя... до случая, когда в Париже (1871) одно текстильное предприятие в результате взрыва было снесено с поверхности земли.

... фенол используют также для получения капрона (промежуточный продукт — капролактам), адипиновой кислоты, антиокислительных присадок, моющих средств.

A. M. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах. Важнейшие химические свойства фенолов отражены в таблице 10.

Для фенола характерна цветная реакция с хлоридом железа (III) (фиолетовое окрашивание). Ее используют для качественного определения фенола.

Ответьте на вопросы 4—6 (с. 93). Решите задачи 1—3 (с. 94).

Применение. Фенол применяют для производства фенольформальдегидных пластмасс, красителей, лекарств, взрывчатых веществ и других продуктов (рис. 28). Раствор фенола в воде обладает дезинфекционными свойствами.

Тринитрофенол (пикриновая кислота) идет на получение взрывчатых веществ (пикратов — солей пикриновой кислоты). Его используют также при лечении ожогов.

Фенол и его производные — ядовитые вещества, очень опасные для человека, животных и растительных организмов. Поэтому при их производстве применяется соответствующее оборудование, препятствующее проникновению этих веществ в окружающую среду. При помощи специальных устройств остатки фенола улавливают, побочные производственные продукты, содержащие фенол, каталитически окисляют, сточные воды обрабатывают озоном и т. д. Ученые разрабатывают и другие пути по защите окружающей среды.

Таблица 10

Химические свойства фенолов, обусловленные	
гидроксильной группой	бензольным ядром
<p>1. Свойство, сходное со свойствами спиртов:</p> $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">фенолят натрия</p> <p>2. Свойство, отличающееся от свойств спиртов:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	<p>1. Реакция бромирования:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OBr})(\text{Br})_2 + 3\text{HBr}$ <p style="text-align: center;">2,4,6-трибромфенол</p> <p>2. Реакция нитрования:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_3(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">2,4,6-тринитрофенол, или пикриновая кислота</p>

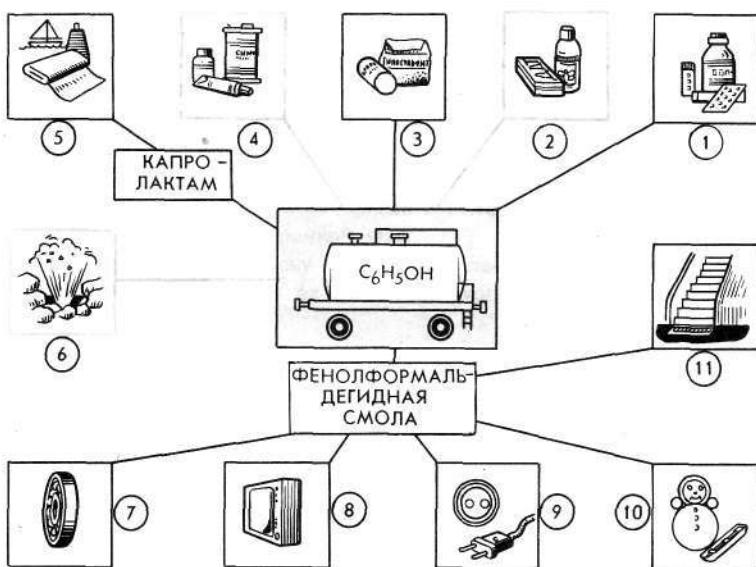


Рис. 28. Применение фенола: 1 — получение лекарств; 2 — веществ для дезинфекции; 3 — фотопрояктиков; 4 — красителей; 5 — капрона; 6 — взрывчатых веществ; 7 — текстолита; 8 — гетинакса; 9 — карболита; 10 — стеклотекстолита; 11 — волокниста.

■ Фенолформальдегидные смолы могут применяться без наполнителя (литые пластмассы), с наполнителем порошкообразных и волокнистых веществ, в качестве связующего в слоистых пластиках, в виде клеев и лаков, для изготовления поропластов. Наполнителями могут служить древесная мука, асбест, тальк, каолин и др. При применении в качестве наполнителя асбеста получают химически стойкий материал, используемый для изготовления химической аппаратуры.

Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол обладают высокой прочностью, химической стойкостью, электроизоляционными свойствами. Из них делают детали для радиотехнической аппаратуры и для аппаратуры, работающей при высокой температуре и в агрессивных средах.

Аминопласти получают конденсацией карбамида (мочевины) с формальдегидом. Они термореактивны. Их используют с различными наполнителями для изготовления предметов широкого потребления, электроизоляционных изделий, облицовочных материалов.

Полиэфирные смолы образуются при поликонденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами. На них основано производство электроизоляционных изделий, лаков и эмалей.

Полиэпоксидные смолы получают на основе соединений, содержащих эпоксидную (окисную) группу $\text{—C}(\text{O})\text{—C}\text{—}$. Их ис-

пользуют для получения деталей электрических устройств, в качестве различных покрытий и клеев.

▲ **Генетическая связь** фенолов с другими классами органических соединений отражена в схеме 9.

Схема 9



Выполните упражнения 7—9 (с. 94).

1. Какие вещества относятся к фенолам, а какие — к ароматическим спиртам? Изобразите структурные формулы двух-трех представителей, принадлежащих: а) к фенолам; б) к ароматическим спиртам.

2. Составьте электронную формулу фенола и поясните, почему атом водорода в гидроксильной группе более подвижен, чем в молекулах одноатомных спиртов.

3. Приведите уравнения реакций, при помощи которых можно получить фенол.

4. В результате каких опытов можно убедиться, что в молекуле фенола функциональные группы атомов взаимно влияют друг на друга? Напишите уравнения реакций.

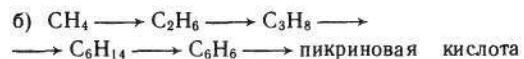
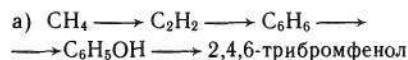
5. Как из фенола можно получить 2,4,6-тринитрофенол и 2,4,6-трихлорфенол? Составьте уравнения этих реакций.

1. На раствор, содержащий 0,1 моль фенола, подействовали бромной водой, взятой в избытке. Какие вещества и сколько граммов их образовалось?

2. Сожгли 4,7 г фенола и получившийся оксид углерода (IV) пропустили через раствор

6. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия: а) если к нему добавляют соляную кислоту; б) если через него пропускают оксид углерода (IV)? Приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. Согласно схеме 9 напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Составьте конспект ответа, характеризующего фенол (с. 22—23).

гидроксида кальция, взятого в избытке. Сколько граммов карбоната кальция образовалось?

3. Вычислите, сколько граммов брома было в растворе, если при действии на него избытком фенола выпало 24 г осадка.

Лабораторные опыты

3. Растворение глицерина в воде и реакция его с гидроксидом меди (II)

1. Налейте в пробирку 1—2 мл глицерина, добавьте столько же воды и встряхните. Затем добавьте в 2—3 раза больше воды.

2. В пробирку налейте 2 мл раствора гидроксида натрия и добавьте немного раствора сульфата меди (II) до выпадения осадка.

К осадку прилейте глицерин и взболтайте. *Задания для самостоятельных выводов.*

1. Какова растворимость глицерина в воде?
2. Какая реакция характерна для глицерина и других многоатомных спиртов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Взаимодействие фенола с бромной водой и раствором гидроксида натрия

Фенол — ядовитое вещество, поэтому соблюдайте необходимую осторожность при работе с его раствором.

1. В пробирку налейте 1—2 мл раствора фенола, встряхните, а затем прилейте немного насыщенного раствора бромной воды.

2. Влейте в пробирку немного раствора фенола и прилейте 4—5 мл воды. Содержимое

пробирки встряхните. К образовавшейся взвеси прибавьте немного раствора гидроксида натрия и взболтайте.

Задание для самостоятельного вывода. На основе проделанных опытов поясните, какими общими и отличительными свойствами обладает фенол по сравнению со спиртами и бензolem. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа 3

Синтез бромэтана из спирта

Составьте прибор по рисунку 29 и получите бромэтан при взаимодействии этанола с бромоводородом. Для этого в колбу вместимостью 50 мл осторожно налейте по 3 мл этанола и концентрированной серной кислоты. После того как смесь остынет, добавьте по каплям 3 мл воды и внесите 5 г бромида калия или бромида натрия, закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу со смесью льда и воды. Во время нагревания смеси следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике. После того как в приемник перестанут поступать маслянистые капли, нагревание прекратите.

Содержимое приемника вылейте в делительную воронку и дайте жидкости отстояться. Затем отделите нижний слой бромэтана, добавьте воду, взболтайте и снова налейте смесь

в делительную воронку. После отстаивания вновь отделяйте бромэтан.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему в этом опыте потребовалась концентрированная серная кислота? 2. Напишите уравнения соответствующих реакций.

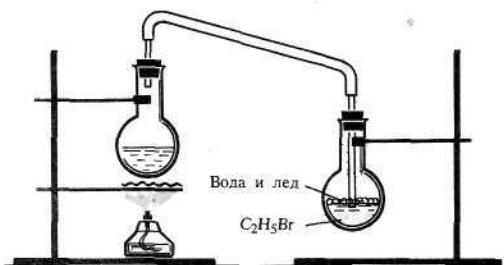


Рис. 29. Синтез бромэтана.

§ 1. Альдегиды

С некоторыми альдегидами вы уже знакомы. Так, например, муравьиный альдегид, или формальдегид, $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ образуется при окислении метанола, уксусный альдегид, или ацетальдегид, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ — при окислении этанола.

В молекулах всех альдегидов группа $-\text{C}=\text{O}$ связана с углеводородным радикалом. (Исключением является формальдегид, в молекуле которого альдегидная группа связана с атомом водорода.)

Альдегиды — органические вещества, содержащие функциональную группу $-\text{C}=\text{O}$ (альдегидную группу).

Альдегидная группа $-\text{C}=\text{O}$ содержит группу $-\text{C}=\text{O}$

Ее называют *карбонильной группой*. Она обладает особенностями, которые рассмотрим на примере формальдегида.

Строение молекул. Мы уже знаем, что для определения химической формулы органического вещества небольшую его массу сжигают, а затем исследуют продукты сгорания. Так, например, при сжигании 3,75 г формальдегида получили 2,25 г водяного пара и 5,5 г оксида углерода (IV). Установили, что плотность паров формальдегида по водороду 15. Пользуясь этими данными, находят, сколько граммов углерода и водорода содержится в 3,75 г формальдегида:

$$M(\text{CO}_2) = 12 + 32 = 44; M = 44 \text{ г/моль}$$

$$\begin{array}{l} 44 \text{ г } \text{CO}_2 \text{ содержит } 12 \text{ г} \\ 5,5 \text{ г } \text{CO}_2 \quad \gg \quad x_1 \end{array}$$

$$44 : 5,5 = 12 : x_1; x_1 = \frac{5,5 \cdot 12}{44} = 1,5; m(\text{C}) = 1,5 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 + 16 = 18; M = 18 \text{ г/моль}$$

18 г H_2O содержит 2 г
2,25 г H_2O » x_2

$$18:2,25 = 2:x_2; x_2 = \frac{2,25 \cdot 2}{18} = 0,25; m(\text{H}) = 0,25 \text{ г}$$

Находят общую массу углерода и водорода:

$$x_1 + x_2 = 1,5 + 0,25 = 1,75$$

Так как для сжигания было взято 3,75 г формальдегида, то можно вычислить массу кислорода:

$$3,75 - 1,75 = 2; m(\text{O}) = 2 \text{ г}$$

Определяют простейшую формулу:

$$\text{C:H:O} = \frac{1,5}{12} : \frac{0,25}{1} : \frac{2}{16} = 0,125 : 0,25 : 0,125 = 1:2:1$$

Следовательно, простейшая формула исследуемого вещества CH_2O .

Зная плотность паров формальдегида по водороду, вычисляют его молярную массу:

$$M = 2D(\text{H}_2) = 2 \cdot 15 = 30; M = 30 \text{ г/моль}$$

Находят молярную массу по простейшей формуле:

$$M(\text{CH}_2\text{O}) = 12 + 2 + 16 = 30; M(\text{CH}_2\text{O}) = 30 \text{ г/моль}$$

Следовательно, молекулярная формула формальдегида CH_2O . Согласно положениям теории строения А. М. Бутлерова, этой молекулярной формуле соответствует только

одна структурная формула $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$. Учитывая электрон-

отрицательность элементов H, C, O (I, с. 126), приходим к выводу, что связи между атомами в молекуле формальдегида должны быть полярными.

В молекуле формальдегида между атомами углерода и водорода существуют σ -связь, а между атомами углерода и кислорода — одна σ - и одна π -связь (рис. 30).

Электронная плотность, преимущественно π -связи, как наиболее подвижной, смещается от атома углерода к наиболее электроотрицательному атому кислорода. Поэтому атом углерода приобретает частичный положительный заряд, а атом кислорода — частичный отрицательный.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 102). Решите задачу 1 (с. 102).

Изомерия и номенклатура. Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала. Он может иметь либо неразветвленную, либо разветвленную цепь. Названия

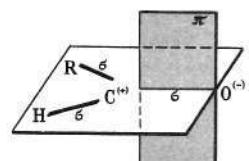
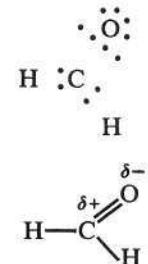
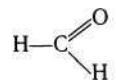
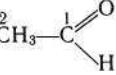
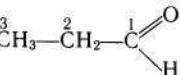
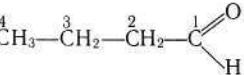
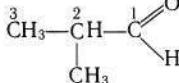
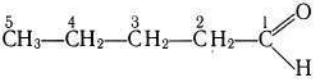
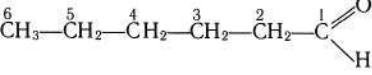


Рис. 30. Образование связей в молекуле формальдегида.

Таблица 11. Важнейшие представители альдегидов

Химические формулы альдегидов	Названия
	Метаналь, или формальдегид*
	Этаналь, или ацетальдегид*
	Пропаналь
	Бутаналь
	2-Метилпропаналь
	Пентаналь
	Гексаналь

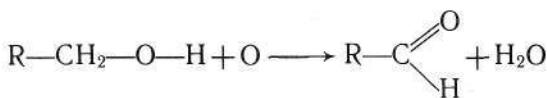
* В литературе иногда употребляют исторически сложившиеся названия: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ — альдегид

муравьиной кислоты, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ — альдегид уксусной кислоты.

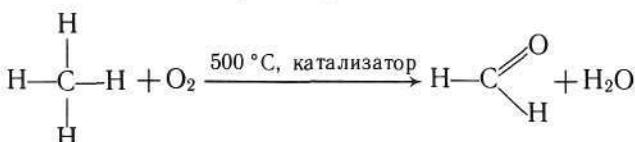
альдегидов происходят от исторических названий соответствующих органических кислот, в которые они превращаются при окислении (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид и т. д.). По международной номенклатуре названия альдегидов производят от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса **-аль**.

Важнейшие представители альдегидов и их названия даны в таблице 11.

Получение. В лаборатории альдегиды получают окислением первичных спиртов. В качестве окислителей применяют оксид меди (II), пероксид водорода и другие вещества, способные отдавать кислород. В общем виде это можно показать так:

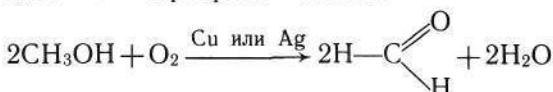


В промышленности альдегиды получают различными способами. Экономически наиболее выгодно получать метаналь непосредственным окислением метана кислородом воздуха в специальном реакторе:



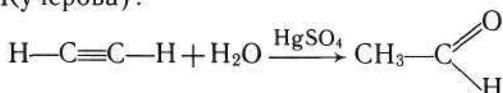
Чтобы метаналь не успел окислиться, смесь метана с воздухом через зону реакции пропускают с большой скоростью.

Метаналь получают также окислением метанола, пропуская его пары вместе с воздухом через реактор с раскаленной медной или серебряной сеткой:



Однако этот способ экономически менее выгоден.

Этаналь можно получить и гидратацией ацетилена в присутствии солей ртути в качестве катализатора (реакция М. Г. Кучерова):



Так как в этой реакции в качестве катализатора используются ядовитые вещества — соли ртути, то в последнее время разработан новый метод получения ацетальдегида: смесь этилена с воздухом пропускают через водный раствор солей меди, железа и палладия. Упрощенно процесс можно изобразить так:

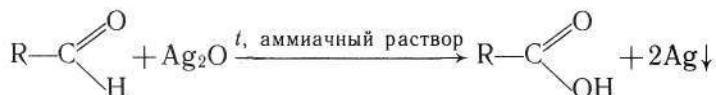


Ответьте на вопросы 3—5 (с. 102). Решите задачи 2 и 3 (с. 102).

Физические свойства. Метаналь — бесцветный газ с резким запахом. Раствор метанала в воде (35—40%-ный) называется формалином. Остальные члены ряда альдегидов — жидкости, а высшие альдегиды — твердые.

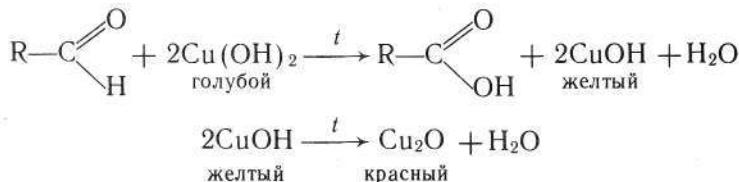
Химические свойства. Для альдегидов наиболее характерны реакции окисления и присоединения.

1. Реакции окисления. 1. Качественной реакцией на альдегиды является реакция «серебряного зеркала». Для ее осуществления в чистую пробирку наливают аммиачный раствор оксида серебра (I) (Ag_2O в воде практически не растворяется, но с аммиаком образует растворимое соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$), к нему добавляют раствор альдегида и нагревают:



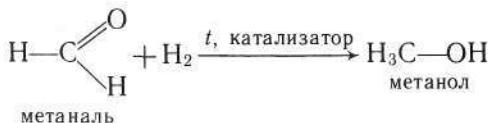
Восстановленное серебро оседает на стенках пробирки в виде блестящего налета, а альдегид окисляется в соответствующую органическую кислоту.

2. Другой характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II). Если к голубому осадку гидроксида меди (II) прилить раствор альдегида и смесь нагреть, то сначала появляется желтый осадок гидроксида меди (I), который при дальнейшем нагревании превращается в красный оксид меди (I):



В этой реакции окислителем является медь со степенью окисления +2, которая восстанавливается до степени окисления +1.

2. Реакции присоединения обусловлены наличием в карбонильной группе π-связи, которая легко разрывается. По месту ее разрыва присоединяются атомы и атомные группы. Так, например, при пропускании смеси метаналя с водородом над нагретым катализатором происходит его восстановление в метанол:



Аналогично присоединяют водород и другие альдегиды.

Ответьте на вопросы 6—8 (с. 102). Решите задачу 4 (с. 102).

Знаем же, что

... немецкий химик А. И. Байер в 1872 г. из фенола и формальдегида получил смолообразный продукт. Бельгийский ученый Л. Х. Бакеланд разработал способ получения этого вещества в промышленности. Так с 1912 г. производится фенолформальдегидная смола, названная бакелитом.

*Знаете ли
вы, что*

Применение. Наибольшее применение имеют метаналь и этаналь. Большое количество метаналя используется для получения фенолформальдегидной смолы, которую получают при взаимодействии метаналя с фенолом. Эта смола необходима для производства различных пластмасс. Пластмассы, изготовленные из фенолформальдегидной смолы в сочетании с различными наполнителями, называются фенопластами. При растворении фенолформальдегидной смолы в ацетоне или спирте получают различные лаки.

При взаимодействии метаналя с карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получают карбамидную смолу, а из нее — аминопласти. Из этих пластмасс изготавливают микропористые материалы для нужд электротехники.

Метаналь идет также на производство некоторых лекарственных веществ и красителей.

Широко применяется водный раствор, содержащий в массовых долях 0,4, или 40%, метаналя. Он называется формалином. Его использование основано на свойстве свертывать белок. Так, например, в кожевенном производстве дубящее действие формалина объясняется свертыванием белка, в результате чего кожа твердеет и не подвергается гниению. На этом же свойстве основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Иногда формалин используется для дезинфекции и проправливания семян.

Этаналь в основном идет на производство уксусной кислоты (с. 106).

■ Генетическая связь альдегидов с другими классами органических соединений показана на схеме 10.

... вредной для человека оказывается и мебель, которую изготавливают из плит, получаемых из древесных опилок и фенолформальдегидных смол. Не рекомендуется использовать также эти плиты в помещениях, в которых должен находиться человек. Опасными для здоровья являются также домики, изготавляемые из этих же плит. Такие домики производятся, например, в Ливанах (Ливия).

... ценным продуктом формальдегида является полиформальдегид, который может в ряде случаев заменять металлы и их сплавы.

Схема 10



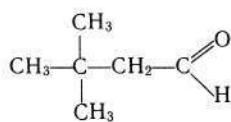
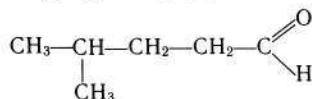
Ответьте на вопросы и выполните упражнения 9—14 (с. 102).

1. Какие соединения относятся к альдегидам? Приведите общие формулы альдегидов и кетонов.

2. На основе представлений об электронных облаках поясните, каково строение функциональных групп альдегидов и чем оно отличается от строения функциональных групп спиртов.

3. Изобразите структурные формулы всех альдегидов, молекулярная формула которых $C_5H_{10}O$, и подпишите их названия.

4. Приведите названия веществ, имеющих следующие структурные формулы:



5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получать альдегиды в лаборатории и в промышленности.

6. Составьте уравнения реакций окисления 1-пропанола и 2-пропанола. В чем сходство и отличие строения молекул полученных продуктов?

7. Как можно двумя способами доказать, что в данном растворе содержится альдегид? Приведите уравнения соответствующих реакций.

8. Основываясь на строении функциональ-

1. При сжигании 7,5 г органического вещества образуется 4,5 г водяных паров и 11 г оксида углерода (IV). Найдите молекулярную формулу вещества и назовите его, если известно, что плотность его паров по водороду равна 15.

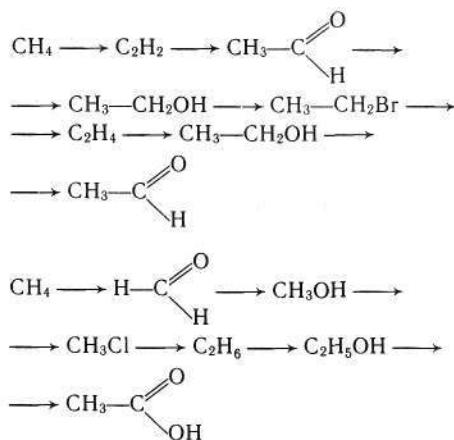
2. Окислили 2 моль метанола, а образовавшийся метаналь растворили в 200 г воды. Вычислите содержание метаналя в растворе в процентах.

ной группы, поясните, почему для альдегидов характерны реакции присоединения.

9. Перечислите области применения важнейших альдегидов. На каких свойствах основано их использование?

10. Что такое фенопласты?

11. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



12. Приведите формулы и названия спиртов, альдегидов и кислот, которые можно вывести из формул метана, этана, пропана, *n*-бутана, *n*-пентана и гексана.

13. Согласно схеме 10 составьте уравнения соответствующих химических реакций.

14. Составьте конспект ответа, характеризующего метаналь и этаналь (с. 22—23).

3. Сколько по объему воздуха потребуется для окисления метанола, если нужно получить 1 т раствора, содержащего в массовых долях 0,4, или 40%, метаналя?

4. При окислении этанала выделилось 2,7 г серебра. Вычислите, сколько литров ацетилена потребовалось для получения необходимой мас-

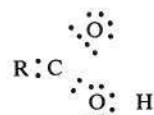
сы этанала $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ (н. у.).

§ 2. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты очень распространены в быту и промышленности. Уксусная кислота — одна из первых кислот, которая была известна человеку. Уже в древние времена она была выделена из уксуса, а последний получался при скисании вина.

С карбоновыми кислотами мы уже встречались при изучении химических свойств альдегидов. В молекулах карбоновых кислот содержится характерная группировка

атомов $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}$ — карбоксильная группа. Так она называется потому, что состоит из карбонильной группы $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}$ и гидроксильной группы $-\text{OH}$.



электронная формула
предельных одноосновных
кислот

Карбоновые кислоты — это органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом или водородным атомом.

Карбоновые кислоты классифицируют: а) в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле на одноосновные, двухосновные и многоосновные; б) в зависимости от природы радикала на предельные, непредельные и ароматические.

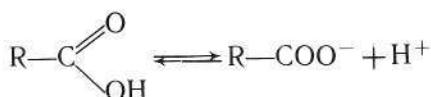
Вначале ознакомимся с одноосновными предельными карбоновыми кислотами.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты. Одноосновным предельным карбоновым кислотам можно дать такое определение:

К одноосновным предельным карбоновым кислотам относятся органические вещества, в молекулах которых имеется одна карбоксильная группа, связанная с радикалом предельного углеводорода или с атомом водорода.

Строение молекул карбоновых кислот можно установить теми же методами, которые были рассмотрены при изучении альдегидов (с. 96).

Атом водорода в гидроксильной группе карбоновых кислот гораздо более подвижен, чем в молекулах спиртов. Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты отщепляют ионы водорода и окрашивают лакмус в красный цвет:

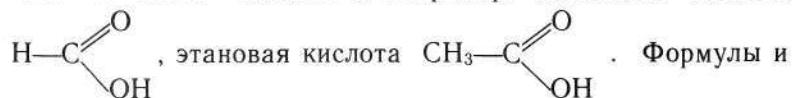


Отличие свойств спиртов от свойств карбоновых кислот объясняется тем, что у первых гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом, а у вторых — с карбонильной группой. Ослабление связи между кислородом и водородом в гидроксильной группе объясняется разностью электроотрицательностей атомов углерода, кислорода и водорода (I, с. 126). Атом углерода карбонильной группы приобретает некоторый положительный заряд (электронная плотность сдвигается от него в сторону атома кислорода карбонильной группы). В результате этот атом углерода притягивает к себе электронное облако от атома кислорода гидроксильной группы. Компенсируя смещенную электронную плотность, атом кислорода гидроксильной группы оттягивает к себе электронное облако соседнего атома водорода. Вследствие этого связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе становится более полярной и атом водорода приобретает большую подвижность, т. е. происходит сдвиг электронов в карбоксильной группе.

Ответьте на вопросы 1—3 (с. 113). Решите задачу 1 (с. 114).

Изомерия и номенклатура. Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот аналогична изомерии альдегидов (с. 97).

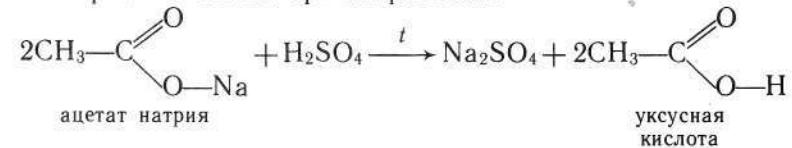
Чаще всего употребляются исторически сложившиеся названия кислот (муравьиная, уксусная и т. д.). По международной номенклатуре их образуют от названий соответствующих углеводородов с прибавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**», например: метановая кислота



названия важнейших одноосновных предельных карбоновых кислот даны в таблице 12.

Нахождение в природе. Муравьиная кислота содержится в муравьях, в крапиве и хвое ели. Ожог крапивой — это результат раздражающего действия муравьиной кислоты. Масляная (бутановая) кислота входит в состав прогорклого масла, а валериановая (пентановая) кислота содержится в корнях валерианы.

Получение. В лаборатории карбоновые кислоты, как и неорганические, можно получить из их солей, действуя на них серной кислотой при нагревании:



Знаем и
хотим

... некоторые из карбоновых кислот получаются и расходуются в процессах обмена веществ и в очень внушительных количествах. Так, например, в течение суток в организме человека образуется 400 г уксусной кислоты, что хватило бы для изготовления 8 л обычного уксуса.

... молочная кислота $\text{CH}_3\text{—CH(OH)COOH}$ в значительных количествах образуется при скипажи молока, квашении капусты, силосовании кормов. Она отличный консервант.

Таблица 12. Важнейшие одноосновные предельные кислоты

Формулы	Названия	Температура кипения (в °C)
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Муравьиная, или метановая, кислота	100,7
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Уксусная, или этановая, кислота	118,1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Пропионовая, или пропановая, кислота	141,1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Масляная, или бутановая, кислота	163,3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Валериановая, или пентановая, кислота	186,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Капроновая, или гексановая, кислота	205,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Энантовая, или гептановая, кислота	223,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Пальмитиновая, или гексадекановая, кислота	351,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Стеариновая, или октадекановая, кислота	376,1

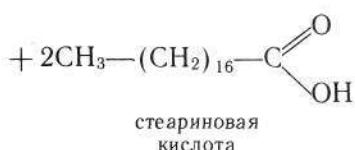
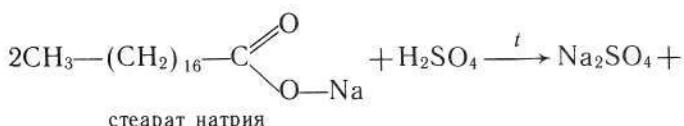


Таблица 13. Основные способы промышленного получения карбоновой кислоты

Методы получения карбоновых кислот окислением			Специфические методы получения
углеводородов	спиртов	альдегидов	
<p>1. $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}}$</p> $\rightarrow 2\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>$2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[p, \text{катализатор}]{} 4\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Данный метод наиболее перспективен, его разработал отечественный ученый Н. М. Эмануэль. В этом процессе используется дешевый бутан</p> <p>2. $2\text{C}_{36}\text{H}_{74} + 5\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{катализатор}]{} 4\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ стеариновая кислота</p>	<p>1. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \\ \\ \text{OH} \\ \rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$</p> <p>2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{бактерии}}$</p> $\rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	<p>$2\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}}$</p> $\rightarrow 2\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	
			<p>$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow[0,1 \text{ МПа}, \text{катализатор}]{} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$</p> <p>Весьма перспективный метод</p> <p>2. Уксусную кислоту получают из продуктов пиролиза древесины</p> <p>3. $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[t, 0,6-0,8 \text{ МПа}]{} \text{HCOONa}$</p> $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{HCOOH} + \text{NaHSO}_4$

В промышленности карбоновые кислоты получают различными способами (табл. 13).

Ответьте на вопросы 4—7 (с. 113). Решите задачи 2 и 4 (с. 114).

Физические свойства. Низшие карбоновые кислоты — жидкости с остврым запахом, хорошо растворимые в воде. С повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается, а температура кипения повышается (табл. 12). Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (нонановой) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Химические свойства. Общие свойства карбоновых кислот аналогичны соответствующим свойствам неорганических кислот (табл. 14).

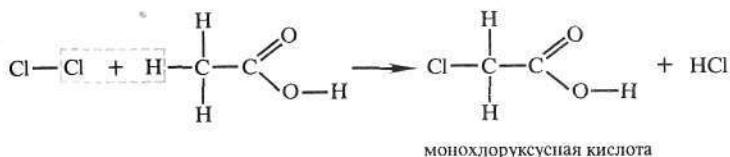
Таблица 14. Химические свойства кислот

Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
1. Молекулы кислот в водном растворе диссоциируют (отщепляют ионы H^+)	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{HC}(=\text{O})\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}(=\text{O})\text{O}^-$
2. Кислоты реагируют с металлами	$2\text{HCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\uparrow$	$2\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\uparrow$ ацетат магния $2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ + \text{Mg}^0 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Mg}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
3. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2\text{HCOOH} + \text{MgO} \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$ формиат магния $2\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ + \text{MgO} \rightarrow 2\text{HCOO}^- + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
4. Кислоты реагируют с солями более слабых и летучих кислот	$2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ $\quad \quad \quad \swarrow \quad \searrow$ $\quad \quad \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{CO}_3$ $\quad \quad \quad \text{ацетат} \quad \quad \quad \swarrow \quad \searrow$ $\quad \quad \quad \text{кальция} \quad \quad \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
5. Кислоты могут образовывать кислотные оксиды (или ангидриды)*	$\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{SO}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	<p style="text-align: center;">ангидрид уксусной кислоты</p>
6. Кислоты реагируют со спиртами	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">сложный эфир этилового спирта и серной кислоты</p>	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H} + \text{HO}-\text{C}_5\text{H}_{11} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{SO}_4, t]{}$ <p style="text-align: center;">изопентиловый спирт</p> $\rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">сложный эфир изопентилового спирта и уксусной кислоты</p>

* Вещества, которые образуются при отщеплении воды от органических кислот, называются ангидридами.

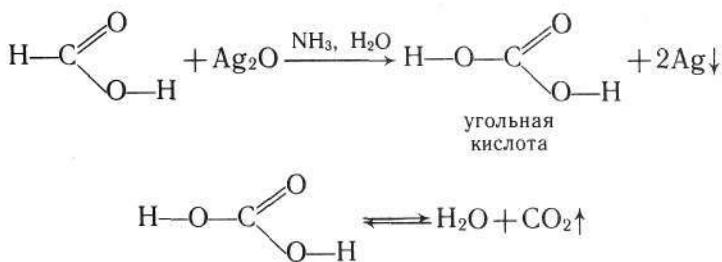
Карбоновые кислоты обладают и некоторыми специфическими свойствами, обусловленными наличием в их молекулах радикалов. Так, например, уксусная кислота реагирует с хлором:



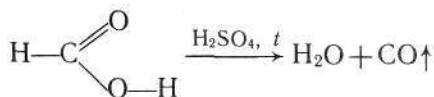
Муравьиная кислота по химическим свойствам несколько отличается от других карбоновых кислот.

1. Из одноосновных карбоновых кислот *муравьиная кислота является самой сильной кислотой*.

2. Из-за особенности строения молекул *муравьиная кислота подобно альдегидам легко окисляется* (реакция «серебряного зеркала»):



3. При нагревании с концентрированной серной кислотой *муравьиная кислота отщепляет воду и образуется оксид углерода (II)*:

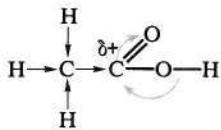


Эта реакция иногда используется для получения оксида углерода (II) в лаборатории.

Как уже было отмечено, самой сильной из одноосновных карбоновых кислот является муравьиная кислота. Уксусная кислота значительно слабее. Следовательно, радикал метил CH_3- (и другие радикалы) влияет на карбоксильную группу. В результате этого связь между атомами кислорода и водорода в карбоксильной группе становится менее полярной и отщепление иона водорода затрудняется. Мы также убедились, что в радикалах карбоновых кислот атомы водорода могут замещаться галогенами. При этом замещение легче происходит в углеводородном звене, которое находится ближе к карбоксиль-

*Знаете ли
вы, что*

... если потребуется отвинтить ржавую гайку, например на коллекторе автомашины, то рекомендуется вечером положить на неё тряпку, смоченную в уксусной кислоте. Утром отвинтить эту гайку будет значительно легче.



*Знаем же мы
так, что*

... общий объем мирового производства муравьиной кислоты в последние годы стал расти. Это объясняется тем, что во всех странах мира наблюдается гибель пчел от клещей (*Varroa*). Прогрызая у пчел хитиновый покров, они высасывают гемолимфу, и пчелы гибнут. Действенным средством против этих клещей является муравьиная кислота.

Рис. 31. Применение уксусной кислоты: 1 — получение лекарств; 2 — солей; 3 — ацетатного шелка; 4 — для консервирования и приправа к пище; 5 — получение фруктовых эссенций; 6 — растворителей для лаков; 7 — средств для борьбы с насекомыми и болезнями растений; 8 — стимуляторов роста растений; 9 — красителей для тканей; 10 — кинопленки.

ной группе. Следовательно, карбоксильная группа действует на углеводородный радикал, т. е. их влияние взаимно.

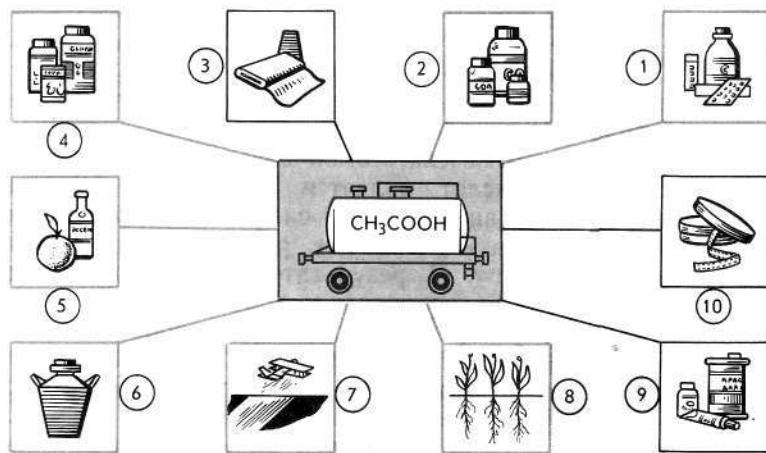
Влияние радикала на карбоксильную группу объясняется сдвигом электронной плотности к центральному атому углерода.

В результате сдвига электронной плотности к центральному атому углерода значение его частичного положительного заряда уменьшается. (Почему центральный атом углерода приобретает частичный положительный заряд, пояснено на с. 97 и с. 104.) В связи с этим действие центрального атома углерода на электронную плотность гидроксильной группы ослабляется и связь между атомами кислорода и водорода упрочняется. Вследствие этого отщепление ионов водорода затрудняется.

Ответьте на вопросы 8—10 (с. 113). Решите задачи 3 и 5 (с. 114).

Применение. Муравьиная кислота применяется в промышленности в качестве сильного восстановителя. Ее 1,25%-ный раствор в спирте (муравьиный спирт) применяется в медицине. Сложные эфиры муравьиной кислоты используются в качестве растворителей и душистых веществ.

Наибольшее значение имеет уксусная кислота (рис. 31). Она необходима для синтеза красителей (например, индиго), медикаментов (например, аспирина), сложных эфиров, уксусного ангидрида,monoхлоруксусной кислоты и т. д. Большие ее количества расходуются для производства ацетатного волокна (с. 137), негорючей кинопленки, органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи. Широко используются ее соли — ацетаты. Ацетат свинца (II) применяется для изготовления свинцовых белил и свинцовой примочки в медицине, ацетаты железа (III)



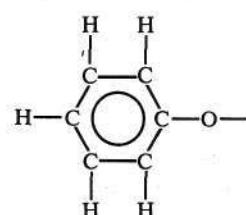
и алюминия — в качестве протрав при крашении тканей, ацетат меди (II) — для борьбы с вредителями растений. 3—9%-ный водный раствор уксусной кислоты — уксус — вкусовое и консервирующее средство.

Некоторые соединения, при получении которых используется уксусная кислота, например натриевая соль 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты, являются гербицидами — средством для борьбы с сорняками:



*Знаете ли
вы, что*

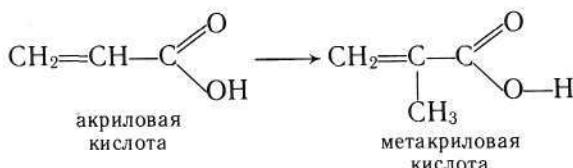
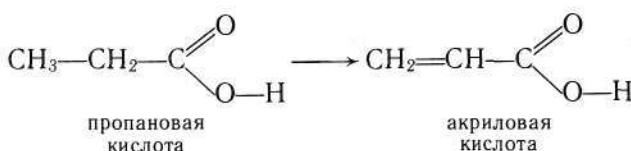
... щавелевая кислота
 COOH
 COOH идет на очистку
 металлов от ржавчины, накипи и т. д.



Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот — основные составные части мыла (табл. 15, с. 122).

Ответьте на вопросы 11—13 (с. 113).

Краткие сведения о непредельных карбоновых кислотах. Подобно тому как из формул предельных углеводородов можно вывести формулы непредельных углеводородов, от формул предельных карбоновых кислот можно перейти к формулам непредельных кислот:



*Знаете ли
вы, что*

... главной сферой применения 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты и ее солей является охрана зерновых культур. В результате применения этих гербицидов погибают только широколистственные растения.

... в настоящее время в сельском хозяйстве применяется около 100 гербицидов с различным спектром действия. С гербицидами следует обращаться так, чтобы не причинить вреда природе. Всегда нужно помнить, что решающую роль в борьбе с сорняками играет качественная обработка почвы.

Знаете ли вы, что

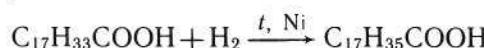
... краски, содержащие олифу, высыхают (окисляются) тем легче, чем более ненасыщенными являются карбоновые кислоты. Процесс высыхания можно ускорить, если к высыхающим маслам добавить специальные ускорители — сиккавиты (соли свинца, марганца, кобальта). Наиболее активными являются кобальтовые добавки. После смешивания с сиккавитами масла нагревают.

Олеиновая и линолевая кислоты в виде сложных эфиров глицерина входят в состав растительных жиров.

Непредельные карбоновые кислоты обладают свойствами кислот и непредельных углеводородов:

1. Как кислоты они реагируют с основаниями, спиртами и т. д. В этих реакциях образуются соли и сложные эфиры.

2. Как непредельные соединения они участвуют в реакциях присоединения, полимеризации и окисления. Например, олеиновая кислота обесцвечивает бромную воду. При взаимодействии с водородом она превращается в стеариновую кислоту:



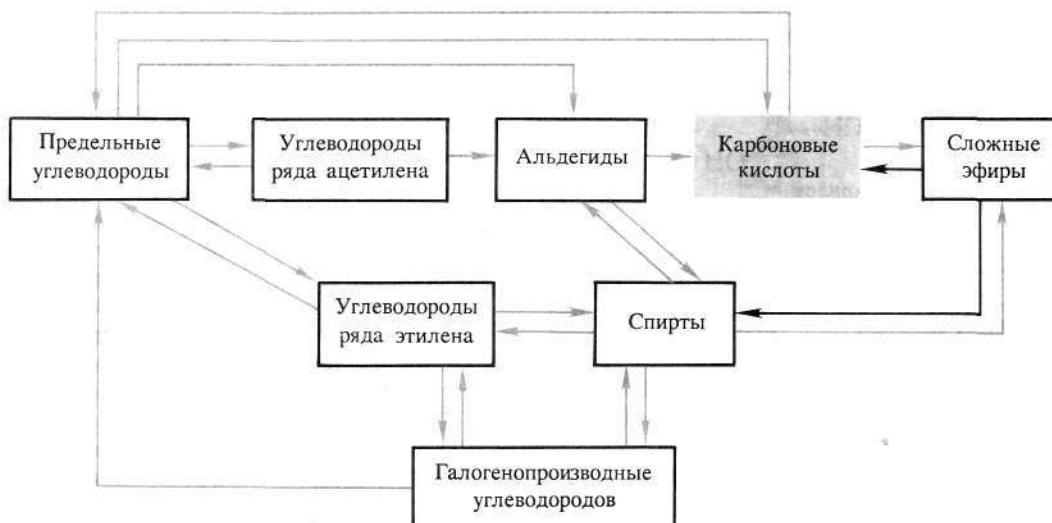
На этом свойстве основано получение твердых жиров из растительных масел.

Способность непредельных кислот окисляться используется при варке олифы из льняного и конопляного масла, в состав которых входят олеиновая и линолевая кислоты в виде сложных эфиров.

Способность непредельных кислот и их производных к полимеризации используется для получения высокомолекулярных соединений. Так, например, при полимеризации сложного эфира, образованного метакриловой кислотой и метанолом, образуется ценная пластмасса — полиметилметакрилат.

▲ Генетическая связь карбоновых кислот с другими классами органических соединений отражена в схеме 11.

Схема 11



?

Ответьте на вопросы 14—19.

1. Какие соединения относятся к карбоновым кислотам; как их классифицируют? Приведите по одному примеру из каждой группы кислот.

2. Изобразите электронную формулу уксусной кислоты и поясните, как происходит перекрывание и сдвиг электронных облаков при образовании химических связей в карбоксильной группе.

3. Как изменяются свойства водородных атомов гидроксильных групп в ряду веществ: одноатомные спирты, многоатомные спирты, фенолы, карбоновые кислоты? Почему?

4. Какие две кислоты имеют общую молекулярную формулу $C_4H_8O_2$? Назовите их.

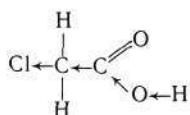
5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить карбоновые кислоты: а) взаимодействием солей карбоновых кислот с концентрированной серной кислотой; б) окислением альдегидов; в) окислением спиртов; г) катализитическим окислением предельных углеводородов.

6. При крекинге нефти образуется этилен, который можно использовать для получения уксусной кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Напишите уравнения, при помощи которых можно получить уксусную кислоту: а) из метана; б) из карбоната кальция и других необходимых для этого процесса веществ.

8. Карбоновые кислоты обладают общими свойствами всех кислот. Составьте соответствующие уравнения реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде, взяв в качестве примера пропионовую кислоту.

9. На схеме молекулыmonoхлоруксусной кислоты указан сдвиг электронной плотности:



Как можно объяснить это явление? Какая из кислот — monoхлоруксусная $ClCH_2-COOH$ или уксусная CH_3-COOH — должна быть более сильной? Ответ мотивируйте.

10. Поясните сущность взаимного влияния карбоксильной группы и радикала в молекулах карбоновых кислот.

11. Почему из всех карбоновых кислот только муравьиную можно применять в качестве восстановителя?

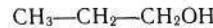
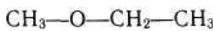
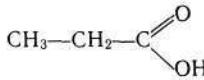
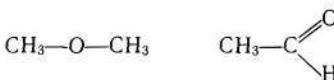
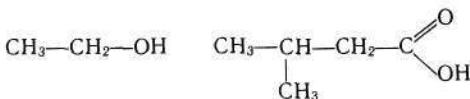
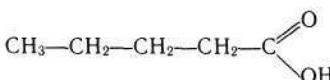
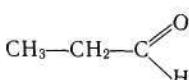
12. Как используются муравьиная, уксусная и высшие карбоновые кислоты?

13. Составьте уравнения реакций, при помощи которых из натриевой соли муравьиной кислоты можно получить оксид углерода (II).

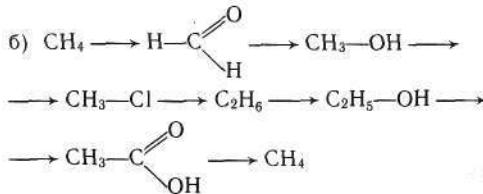
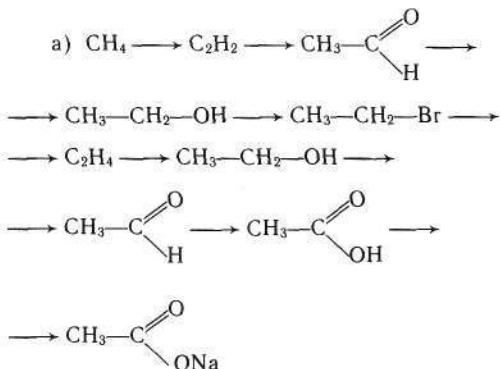
14. Напишите уравнение реакции метакриловой кислоты с метанолом.

15. Возможна ли цис- и транс-изомерия непредельных кислот? Рассмотрите это на примере непредельных кислот, молекулярная формула которых $C_{17}H_{33}COOH$, и изобразите строение молекул этих изомеров.

16. Из веществ, формулы которых даны ниже, выпишите отдельно: а) гомологи; б) изомеры. Под формулами подпишите названия соответствующих веществ:



17. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



18. Согласно схеме 11 напишите уравнения соответствующих химических реакций.

19. Составьте конспект ответа, характеризующего муравьиную, уксусную и стеариновую кислоты (с. 22—23).

1. При анализе вещества нашли, что в его состав входят в массовых долях 0,4, или 40%, углерода, 0,0666, или 6,66%, водорода и 0,5334, или 53,34%, кислорода. Найдите молекулярную формулу и назовите это вещество, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 2,07.

2. Сколько граммов уксусной кислоты можно получить из 112 л ацетилена (н.у.)?

3. Вычислите, сколько граммов раствора, содержащего в массовых долях 0,7, или 70%, муравьиной кислоты, потребуется, чтобы нейтра-

лизовать 2 кг раствора, содержащего в массовых долях 0,1, или 10%, гидроксида натрия. Какая соль и сколько граммов ее получится?

4. Какой объем метана потребуется, чтобы синтезировать 30 т муравьиной кислоты, если ее выход составляет в массовых долях 0,9, или 90% (н.у.)?

5. Какая соль и сколько граммов ее получится, если для нейтрализации 112 г раствора, содержащего в массовых долях 0,1 гидроксида калия, израсходовали 18 г щавелевой кислоты $\text{HOOC}-\text{COOH}$?

Лабораторные опыты

5. Получение этинала окислением этианола

В пробирку налейте не более 0,5—1 мл этианола и погрузите в него раскаленную спираль из медной проволочки.

6. Окисление метаналя (этаналя)

1. **Окисление метаналя (этаналя) оксидом серебра (I).** Тщательно вымойте пробирку. Для этого налейте в нее концентрированный раствор гидроксида натрия и несколько минут нагревайте до кипения. Затем гидроксид натрия вылейте и пробирку несколько раз сполосните дистиллированной водой. В чистую пробирку налейте 2 мл свежеприготовленного раствора, содержащего в массовых долях 0,02, или 2%, нитрата серебра (I), и к нему добавьте по каплям разбавленный раствор аммиака до растворения появившегося вначале осадка. К полученному

Задание для самостоятельного вывода. Какие вещества образуются при взаимодействии этианола с оксидом меди (II)? Напишите уравнения.

раствору добавьте несколько капель раствора метаналя (или этаналя). Пробирку поместите в стакан с горячей водой.

2. **Окисление метаналя (этаналя) гидроксидом меди (II).** В пробирку налейте 1 мл раствора метаналя (этаналя) и добавьте по 1 мл раствора, содержащего в массовых долях 0,02, или 2%, сульфата меди (II), раствора, содержащего в массовых долях 0,1, или 10%, гидроксида натрия. Полученную смесь нагревайте.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Что образуется при окислении альдегидов?

Как можно отличить альдегиды от других органических веществ? 2. Почему при взаимодействии альдегидов с гидроксидом меди (II) по-

является желтый, а затем красный осадок? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа 4

Получение и свойства карбоновых кислот

1. **Получение уксусной кислоты.** Поместите в пробирку 2—3 г ацетата натрия и прибавьте 1,5—2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку (рис. 32). Смесь нагревайте на пламени до тех пор, пока в пробирке-приемнике соберется 1,0—1,5 мл жидкости.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Какое вещество образовалось в пробирке-приемнике? Какие признаки это подтверждают?
2. Составьте уравнение соответствующей реакции.

2. **Взаимодействие уксусной кислоты с некоторыми металлами.** В две пробирки влейте по 1 мл раствора уксусной кислоты. В одну пробирку всыпьте немного стружек магния, а во вторую — несколько гранул цинка. В первой пробирке происходит бурная реакция, а во второй — реакция протекает спокойно (иногда она начинается только при нагревании).

Задание для самостоятельного вывода. Как уксусная кислота реагирует с магнием и цинком? Сравните скорость этих реакций и напишите уравнения в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

3. **Взаимодействие уксусной кислоты с основаниями.** Влейте в пробирку 1—1,5 мл раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. При добавлении уксусной кислоты происходит обесцвечивание.

4. **Взаимодействие уксусной кислоты со спиртами.** В две пробирки влейте по 2 мл раствора уксусной кислоты. В одну из них прилейте 2 мл этанола, а в другую — 2 мл изопентилового спирта. Затем в обе пробирки осторожно добавьте по 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирки закройте пробками с длинными стеклянными трубками-холодильниками. Смесь осторожно подогрейте.

АФФТАР
ХХОТ!

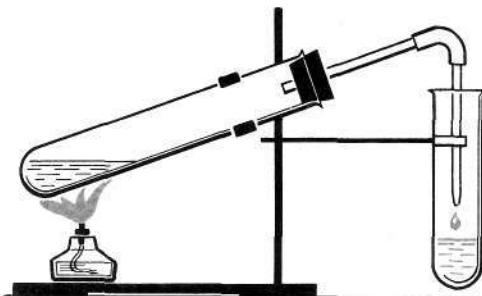


Рис. 32. Получение уксусной кислоты.

Жидкости из каждой пробирки налейте в две сосуда с насыщенным раствором хлорида натрия.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Какие свойства уксусной кислоты сходны со свойствами минеральных кислот?
2. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты с основаниями? При помощи каких опытов это можно доказать?
3. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты со спиртами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. **Окисление муравьиной кислоты оксидом серебра (I).** В чистую пробирку влейте 2 мл свежеприготовленного раствора, содержащего в массовых долях 0,02, или 2%, нитрата серебра (I), добавьте немного разбавленного раствора аммиака до растворения появившегося осадка. Затем добавьте несколько капель муравьиной кислоты и пробирку со смесью нагрейте в колбе с горячей водой.

Задание для самостоятельного вывода. Почему для муравьиной кислоты характерна реакция «серебряного зеркала», а другие карбоновые кислоты не обладают таким свойством? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Практическая работа 5

Решение экспериментальных задач на распознавание органических веществ

1. В трех пробирках даны следующие вещества: а) гексан; б) бензол; в) раствор уксусной кислоты. Определите каждое из веществ.
2. Выданы четыре пробирки: а) с глицерином; б) с этианолом; в) с раствором фенолята натрия; г) с формалином. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.
3. В трех пробирках даны следующие карбоновые кислоты: а) муравьиная; б) уксусная; в) олеиновая. Как различить эти вещества?
4. Налейте в пробирку 2 мл этианола, прилейте к нему 2 мл разбавленного раствора перманганата калия и добавьте несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора?

Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами.

К сложным эфирам относятся также животные жиры и растительные масла, но они значительно отличаются от других сложных эфиров по некоторым свойствам и их роли в биохимических процессах живых организмов. Поэтому жиры принято рассматривать отдельно, как частный пример сложных эфиров.

§ 1. Сложные эфиры

К сложным эфирам относятся органические вещества, которые образуются в реакциях кислот со спиртами, идущими с отщеплением воды.

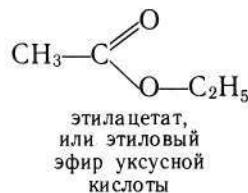
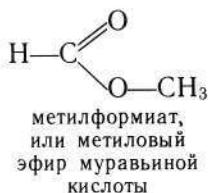
Общая формула сложных эфиров $R-C(=O)-O-R_1$, где R

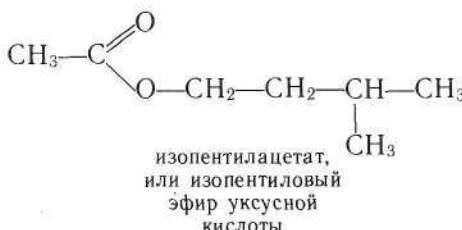
и R_1 — радикалы углеводородов, одинаковые или разные.

Долгое время ученые предполагали, что при взаимодействии кислот со спиртами водород должен отщепляться от молекулы кислоты, а гидроксильная группа — от молекулы спирта. Однако при помощи изотопа кислорода с атомной массой 18 ученым удалось установить, что гидроксильная группа отщепляется от молекулы карбоновой кислоты:



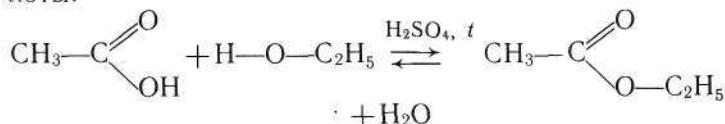
Номенклатура. Названия сложных эфиров выводят от названий соответствующих кислот и спиртов, например:





■ **Нахождение в природе.** Сложные эфиры содержатся в цветах, фруктах, ягодах; они определяют их специфический запах.

Получение. Сложные эфиры в лаборатории получают главным образом при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты:



Шеврель Мишель
Эжен
(1786—1889)
Совместно с А. Бра-
конно установил
(1817), что большин-
ство жиров состоит из
стеарина и олеина, вы-
делил стеариновую,
олеиновую и пальми-
тиновую кислоты. Вы-
делил холестерин
(1815) из тканей жи-
вотных, взял патент на
производство стеари-
новых свечей (1825),
что положило начало
новой эре освещения.

Реакции образования сложных эфиров называются *реакциями этерификации* (от лат. *ester* — эфир). Реакции этерификации обратимы. Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону выделения сложного эфира, обычно пользуются концентрированной серной кислотой, которая связывает воду. Сложные эфиры получаются также при взаимодействии минеральных кислот со спиртами, например при нитровании глицерина (с. 87).

■ **Физические свойства.** Сложные эфиры простейших одноосновных кислот и спиртов — жидкости легче воды, летучие и в большинстве случаев обладающие приятным запахом. Например, изопентиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) имеет запах груш, бутиловый эфир масляной кислоты — ананасов.

Температуры кипения и плавления сложных эфиров ниже, чем у соответствующих органических кислот. В воде растворимы только сложные эфиры с небольшой относительной молекулярной массой.

Химические свойства. Характерное свойство сложных эфиров — взаимодействие их с водой (гидролиз):

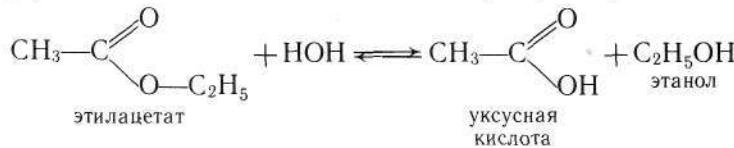




Рис. 33. Применение сложных эфиров: 1 — получение духов и одеколонов; 2 — фруктовых эссенций; 3 — растворителей для лаков; 4 — волокна нитроцеллюлозы; 5 — полиметилакрилата.

Применение (рис. 33). Сложные эфиры применяют в качестве добавок при производстве освежающих напитков, конфет и других пищевых продуктов, а также в парфюмерии. Некоторые из них являются растворителями лаков.

Сложные эфиры метилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$

и метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ широко используются в производстве пластмасс.

Генетическая связь между сложными эфирами и другими классами органических веществ показана на схеме 11 (с. 112).

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1—8 (с. 122—123). Решите задачи 1 и 2 (с. 123).

§ 2. Жиры

Повторите из учебника «Общая биология» тему «Липиды».

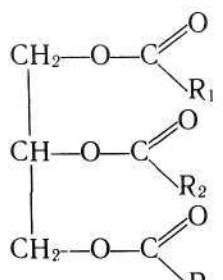
Строение жиров. Жиры в природе. В курсе неорганической химии изучались два метода определения состава веществ: анализ и синтез (I, с. 76—77). Для выяснения состава жиров ученые использовали оба эти метода. При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский ученый Э. Шеврель установил, что жиры расщепляются и образуются глицерин и различные карбоновые кислоты. Второй французский ученый М. Берто в 1854 г. осуществил обратный процесс: при нагревании глицерина с высшими карбоновыми кислотами он получил жиры и воду. На основании этих экспериментов сделали вывод, что жиры — это сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот.

Твердые жиры образованы преимущественно высшими предельными карбоновыми кислотами — стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и некоторыми другими.

*Знаете ли
вы, что*

... при взаимодействии изоамилового спирта и уксусной кислоты появляется запах груши, фенилэтилового спирта и муравьиной кислоты — хризантемой, бензилового спирта и муравьиной кислоты — жасмина.

... встречаются твердые жиры, в состав которых входят остатки низших карбоновых кислот. Например, в коровьем масле содержится сложный эфир масляной кислоты.



общая формула жиров
(R содержит от 3 до 25 атомов углерода)



Берто (Бертело)

Пьер Эжен Марселеон

(1827—1907)

Французский химик,

академик, государствен-

ный деятель. Син-

тезировал (1854) ана-

логи стеарина, пальми-

тина, олеина и других

жиров. Путем гидратации

этилена получил

этиловый спирт (1854).

Впервые получил бен-

зол, фенол, нафталин

(1851). Из воды и окси-

да углерода (II) син-

тезировал муравьиную

кислоту (1862). На ос-

нове ацетилена полу-

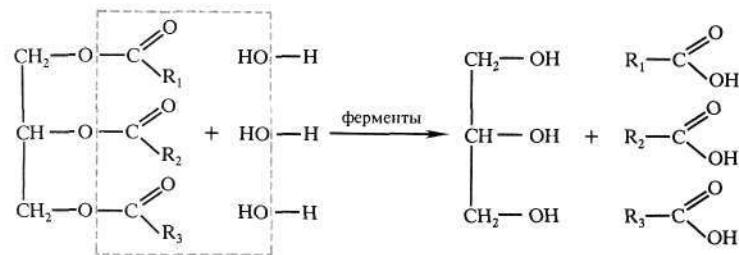
чил ряд ароматических

углеводородов (1866).

Жидкие жиры образованы главным образом высшими непредельными карбоновыми кислотами — олеиновой $C_{18}H_{34}COOH$, линолевой $C_{18}H_{30}COOH$ и линоленовой $C_{18}H_{28}COOH$. Жиры наряду с углеводородами и белками входят в состав организмов животных и растений. Они являются важной составной частью пищи человека и животных.

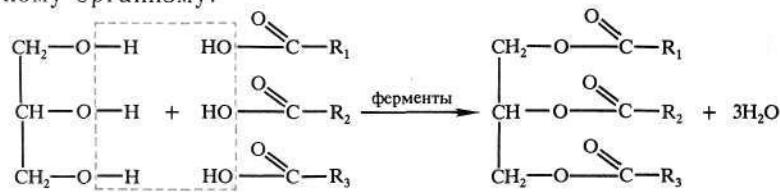
При окислении жиров в организме выделяется значительно больше энергии, чем при окислении углеводов и белков.

Когда в органы пищеварения поступают жиры, то под влиянием ферментов они гидролизуются на глицерин и соответствующие кислоты:



Радикалы R_1 , R_2 и R_3 означают, что одновременно образуются разные карбоновые кислоты.

Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника, а затем синтезируется жир, но уже свойственный данному организму:

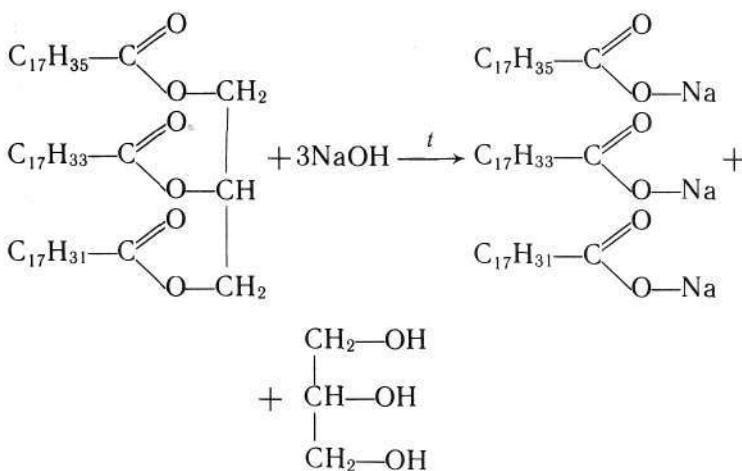


Потоком крови жиры переносятся в другие органы и ткани организма, где накапливаются или снова гидролизуются и постепенно окисляются до оксида углерода (IV) и воды.

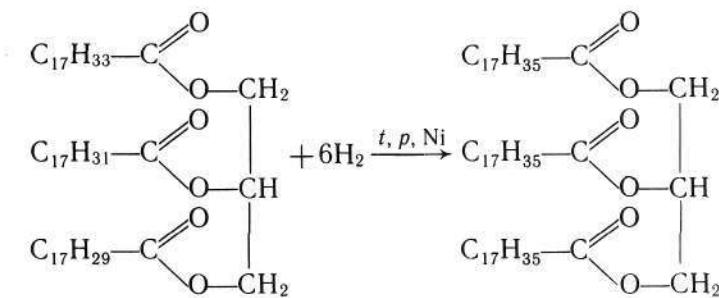
Физические свойства. Животные жиры в большинстве случаев твердые вещества, но встречаются и жидкие (рыбий жир).

Растительные жиры чаще всего жидкое вещества (их называют маслами); известны и твердые растительные жиры (кокосовое масло).

Химические свойства. Мы уже выяснили, что жиры в живых организмах в присутствии ферментов гидролизуются. Кроме реакций с водой, жиры взаимодействуют также со щелочами:



Так как в состав растительных масел входят сложные эфиры непредельных карбоновых кислот, то их можно подвергнуть гидрированию. При этом они превращаются в предельные соединения (твёрдые жиры):



Таким образом из растительного масла в промышленности получают маргарин.

Реакции гидрирования осуществляются в специальных автоклавах (рис. 34).

Применение. Жиры в основном применяют в качестве пищевого продукта.

Еще недавно жиры использовали для получения мыла. Но в настоящее время на производство моющих средств главным образом идут продукты переработки нефти (табл. 15).

Синтетические моющие средства весьма устойчивы и с трудом подвергаются разрушению. Поэтому они могут оказать вредное действие на окружающую среду. Чтобы сточные воды очистить от синтетических моющих средств, их подвергают длительному биологическому и химическому разложению.

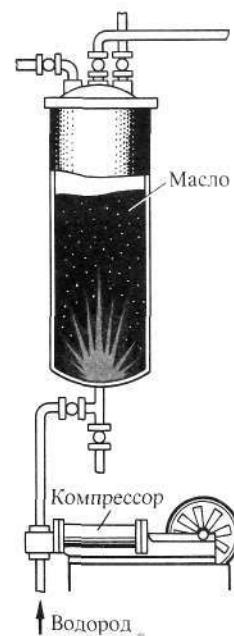


Рис. 34. Автоклав для гидрирования растительных масел.

*Знаете ли
вы, что*

... синтетические моющие порошки (например, «Новость», «Волна», «Космос»), не содержащие соду и другие щелочные вещества, рекомендуются для стирки шерстяных и шелковых изделий, для которых щелочь вредна. Порошки, имеющие в своем составе соду, силикат и полифосфат натрия (например, «Астра» и «Эра»), используются для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей, так как на них щелочь не действует.

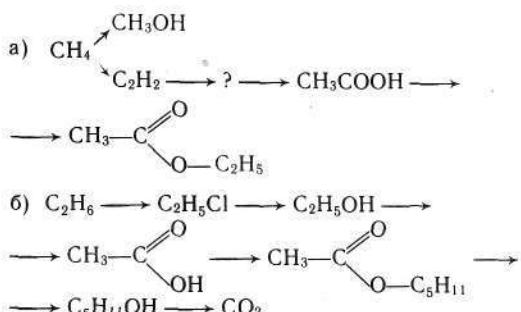
Таблица 15. Моющие средства

Виды	Получение	Свойства
1. Мыло (твёрдое) — натриевые соли высших карбоновых кислот	<p>1. Высшие карбоновые кислоты получают при крекинге и окислении нефтепродуктов:</p> $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>2. Натриевые соли (мыло) получают при взаимодействии щёлочи и соды с высшими карбоновыми кислотами:</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">стеарат натрия</p>	<p>Натриевые соли карбоновых кислот, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, подвергаются гидролизу:</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ <p>Образовавшаяся щёлочь эмульгирует, частично разлагает жиры и освобождает прилипшую к ним грязь. Карбоновые кислоты с водой образуют пену, которая захватывает частицы грязи. Если вода жесткая, то мыло не пенится, так как образуются нерастворимые соли:</p> $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$ <p>Калиевые соли по сравнению с натриевыми лучше растворимы в воде и поэтому обладают более сильным моющим действием</p> <p>Преимущество синтетических моющих средств заключается в том, что их кальциевые соли растворимы в воде. Поэтому в отличие от обычного мыла они не утрачивают моющее действие и в жесткой воде</p>
2. Жидкое мыло — калиевые соли высших карбоновых кислот	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{KOH} \xrightarrow{t} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	
3. Синтетические моющие средства — натриевые соли кислых сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты	$\begin{aligned} &\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \\ &+ \text{H}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} \rightarrow \\ &\rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \\ &+ \text{NaOH} \rightarrow \\ &\rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	

Ответьте на вопросы 9—16 (с. 123). Решите задачи 3 и 4 (с. 123).

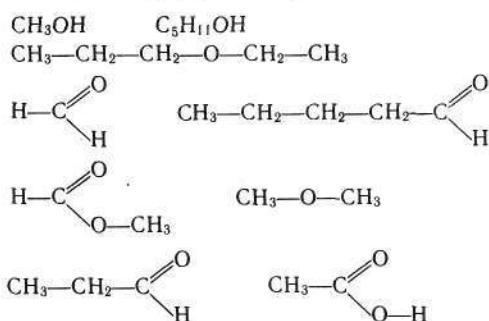
1. Какие вещества называют сложными эфирами? Составьте два-три уравнения реакций их образования.
2. Какой вид изомерии характерен для сложных эфиров? Напишите формулы двух-трех изомеров и их названия.
3. Приведите уравнения реакций получения этилформиата, пентилацетата, метилметакрилата и метилового эфира азотной кислоты.
4. Охарактеризуйте физические и химические свойства сложных эфиров. Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Где применяются сложные эфиры?
6. Составьте уравнения реакций, при по-

мощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из угля и известняка можно получить этилацетат, а из последнего — метан.

8. Даны формулы следующих веществ:



1. Сколько граммов этилацетата можно получить из 120 г уксусной кислоты и 138 г этанола, если выход сложного эфира составляет в массовых долях 0,9, или 90%, по сравнению с теоретическим?

2. Из метана получили 6 кг метилформиата. Напишите соответствующие уравнения реакций и вычислите, какой объем метана израсходован (н.у.).

3. Сколько тонн чистого глицерина олеино-

вой кислоты потребуется, чтобы получить 5,83 т глицерина, если известно, что в процессе гидролиза удается расщепить в массовых долях 0,85, или 85%, жиров?

9. Какие вещества называются жирами и при помощи каких методов ученые определили их состав?

10. Чем отличаются твердые жиры от жидкокислот? Изобразите структурные формулы некоторых важнейших карбоновых кислот, которые входят в состав растительных масел.

11. Охарактеризуйте роль жиров в жизненных процессах организма животных. Приведите уравнения реакций, поясняющих превращение жиров в организме.

12. Какие свойства характерны для жиров? Напишите соответствующие уравнения реакций.

13. Для каких целей применяют жиры?

14. Если на раствор мыла подействовать серной кислотой, то на поверхность всплывает твердое нерастворимое в воде вещество. Составьте уравнение реакции, назовите это вещество.

15. При стирке белья в жесткой воде расход мыла значительно увеличивается. Чем это можно объяснить? Ответ поясните уравнениями реакций.

16. Каков состав и в чем преимущества синтетических моющих средств по сравнению с обыкновенным мылом?

вой кислоты потребуется, чтобы получить 5,83 т глицерина, если известно, что в процессе гидролиза удается расщепить в массовых долях 0,85, или 85%, жиров?

4. Сколько тонн мыла, содержащего в массовых долях 0,7, или 70%, стеарата натрия, можно получить, действуя гидроксидом натрия на 1,5 т жиров, содержащих в массовых долях 0,8, или 80%, глицерата стеариновой кислоты?

Лабораторные опыты

7. Растворимость жиров, доказательство их непредельного характера, омыление жиров

1. **Растворимость жиров.** В одну пробирку налейте 2 мл бензина, во вторую — воды, в третью — этанола, в четвертую — бензола, а в пятую — тетрахлорметана. (Учитывая высокую ток-

сичность бензола, эксперимент должен проводить учитель или лаборант, но не учащиеся в масштабном порядке.) Во все пробирки с веществами поместите по кусочку жира и встряхните.

2. Доказательство непредельного характера жиров. В одну пробирку налейте 2 мл подсолнечного масла, во вторую — льняного масла, а в третью поместите кусочек твердого животного жира. К содержимому всех пробирок добавьте немного бромной воды. (Третью пробирку предварительно нагрейте до расплавления жира.)

Задания для самостоятельных выводов.

1. Каково отношение жиров к воде? 2. В которой из выданных вам жидкостей жиры растворяются лучше всего? 3. Каким растворителем вы будете пользоваться для выведения жировых пятен из ткани? 4. В которой из пробирок бромная вода обесцветилась лучше всего? О чем это свидетельствует?

3. Омыление жиров. В фарфоровую чашечку поместите 3 г жира, маргарина или сливочного масла и прилейте 7—8 мл раствора, содержащего в массовых долях 0,2 гидроксида

натрия. Для ускорения реакции добавьте 1—2 мл этанола. Смесь кипятите 15—20 мин, помешивая стеклянной палочкой и добавляя воду до исходного уровня. Чтобы проверить, не остался ли непрореагировавший жир, немного горячей смеси влейте в пробирку с горячей водой. Если при охлаждении на поверхности воды не всплывают капельки жира, то процесс омыления завершен. Если капельки жира всплывают, тогда кипячение смеси продолжайте.

После окончания реакции омыления к полученной массе добавьте 0,5 г хлорида натрия и еще кипятите 1—2 мин.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Какое вещество появилось на поверхности воды в результате проделанного опыта? 2. Напишите уравнение происходящей реакции. 3. Для каких практических целей используется процесс омыления жиров?

8. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

1. Приготовьте в трех колбах по 50 мл разбавленных растворов: а) мыла; б) одного из синтетических порошкообразных моющих средств; в) одного из синтетических жидких моющих средств. Влейте по 2—3 мл приготовленных растворов в пробирки и добавьте к ним несколько капель раствора фенолфталеина.

Если моющее средство предназначено для стирки хлопчатобумажных тканей, то реакция бывает щелочной, а если для шелковых и шерстяных тканей — нейтральной. Поэтому окраска индикаторов в растворах синтетических моющих средств меняется по-разному.

2. В три пробирки влейте по 4—5 мл воды,

содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . В первую пробирку при встряхивании добавьте по каплям раствор мыла, во вторую и третью — ранее приготовленные растворы синтетических моющих средств.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Почему раствор мыла имеет щелочную реакцию? Ответ поясните уравнением реакции.
2. Какое из указанных выше моющих средств следует использовать для стирки: а) хлопчатобумажных тканей; б) шелковых и шерстяных тканей в жесткой воде? 3. На основании проделанных вами опытов сделайте вывод о преимуществах различных моющих средств.

Практическая работа 6

Синтез этилового эфира уксусной кислоты

В пробирку налейте 1—2 мл концентрированной уксусной кислоты и столько же этанола и добавьте 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь этих веществ перемешайте и в течение 4—5 мин осторожно нагревайте, не доводя до кипения. Затем содержимое про-

бирки охладите и вылейте в другую пробирку с водой.

Задания для самостоятельных выводов.

1. По каким признакам можно судить, что образовался сложный эфир? 2. Составьте уравнение реакции.

ГЛАВА X

Углеводы

Повторите из учебника «Общая биология» тему «Углеводы».

Углеводы широко распространены в природе и играют большую роль в биологических процессах живых организмов и человека. К ним относятся, например, виноградный сахар, или глюкоза, свекловичный (тростниковый) сахар, или сахароза, крахмал и клетчатка. Название «углеводы» возникло в связи с тем, что химический состав большинства соединений этого класса выражался общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Дальнейшее исследование углеводов показало, что такое название является неточным. Во-первых, найдены углеводы, состав которых не отвечает этой формуле. Во-вторых, известны соединения (формальдегид CH_2O , уксусная кислота $C_2H_4O_2$), состав которых хотя и соответствует общей формуле $C_n(H_2O)_m$, но по свойствам они отличаются от углеводов.

Углеводы в зависимости от их строения можно подразделить на *моносахариды*, *дисахариды* и *полисахариды*.

В молекулах моносахаридов может содержаться от четырех до десяти атомов углерода. Названия всех групп моносахаридов, а также названия отдельных представителей оканчиваются на **-оза**. Поэтому в зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахариды подразделяют на *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы* и т. д. Наибольшее значение имеют гексозы и пентозы.

Классификация углеводов отражена в схеме 12.

Схема 12



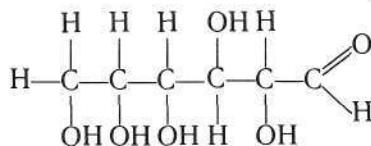
§ 1. Глюкоза

Строение молекул. При изучении состава глюкозы выяснили, что ее простейшая формула CH_2O , а молярная масса 180 г/моль. Отсюда можно сделать вывод, что молекулярная формула глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Для установления структурной формулы молекулы глюкозы необходимо знать ее химические свойства. Экспериментально доказали, что один моль глюкозы реагирует с пятью молями уксусной кислоты с образованием сложного эфира. Это означает, что в молекуле глюкозы имеется пять гидроксильных групп. Так как глюкоза с аммиачным раствором оксида серебра (I) дает реакцию «серебряного зеркала», то в ее молекуле должна быть также альдегидная группа.

Опытным путем также доказали, что глюкоза имеет неразветвленную углеродную цепь.

На основании этих данных строение молекулы глюкозы можно выразить следующей формулой:

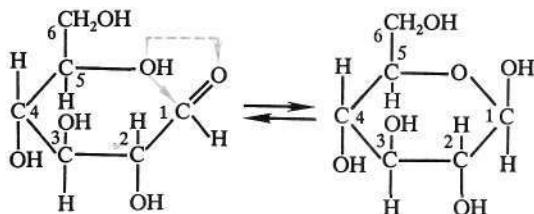


Как видно из структурной формулы, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом, т. е. альдегидоспиртом.

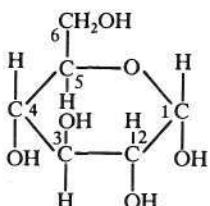
Разъяснение, почему в молекулах глюкозы гидроксильная группа у третьего атома углерода расположена по-другому, подробно рассматривается в курсе органической химии высшей школы.

Так как в молекуле глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ шесть атомов углерода, то она является представителем гексоз.

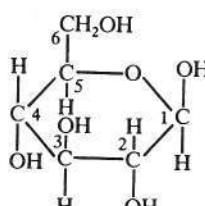
▲ Дальнейшие исследования показали, что, кроме молекул с открытой цепью, для глюкозы характерны молекулы циклического строения. Это объясняется тем, что молекулы глюкозы вследствие вращения атомов углерода вокруг связей могут принимать изогнутую форму и гидроксильная группа пятого атома углерода может приблизиться к альдегидной группе. В последней под воздействием гидроксильной группы разрывается π -связь. К свободной связи присоединяется атом водорода, и образуется шестичленное кольцо, в котором альдегидная группа отсутствует. Доказано, что в водном растворе существуют обе формы молекул глюкозы — альдегидная и циклическая, между которыми устанавливается химическое равновесие:



В молекулах глюкозы с открытой цепью альдегидная группа может свободно вращаться вокруг σ -связи, которая находится между первым и вторым атомами углерода. В молекулах циклической формы такое вращение невозможно. По этой причине циклическая форма молекул глюкозы может иметь различное пространственное строение: а) α -форма глюкозы — гидроксильные группы при первом и втором углеродных атомах расположены по одну сторону кольца молекулы и б) β -форма глюкозы — гидроксильные группы находятся по разные стороны кольца молекулы:



α -форма глюкозы



β -форма глюкозы

Изомерия. Молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, кроме глюкозы, имеют и другие углеводы.

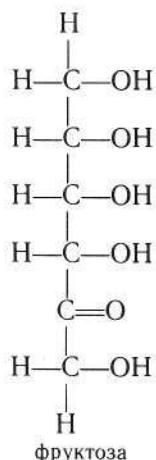
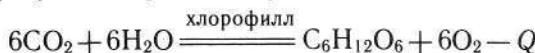
В молекуле фруктозы содержатся характерные функциональные группы спиртов $—OH$ и кетонов $\text{C}=\text{O}$ (см.

химическую формулу простейшего кетона — ацетона, с. 91). Вследствие этого фруктоза является кетоноспиртом. Ее молекулы тоже имеют циклическое строение.

Нахождение в природе. В свободном виде глюкоза содержится почти во всех органах зеленых растений. Особенно ее много в соке винограда, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром. Мед в основном состоит из смеси глюкозы с фруктозой.

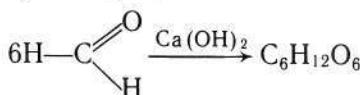
В организме человека глюкоза содержится в мышцах, в крови и в небольших количествах во всех клетках.

В природе глюкоза наряду с другими углеводами образуется в результате реакции фотосинтеза:

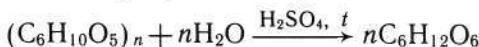


В процессе этой реакции аккумулируется энергия Солнца.

▲ **Получение.** Первый синтез простейших углеводов из формальдегида в присутствии гидроксида кальция был произведен А. М. Бутлеровым в 1861 г.:



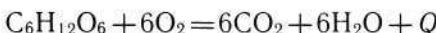
На производстве глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:



Физические свойства. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. Из водного раствора она выделяется в виде кристаллогидрата $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По сравнению со свекловичным сахаром она менее сладкая.

Химические свойства. Глюкоза обладает химическими свойствами, характерными для спиртов и альдегидов. Кроме того, она обладает и некоторыми специфическими свойствами (табл. 16).

Применение. Глюкоза является ценным питательным продуктом. В организме она подвергается сложным биохимическим превращениям, в результате которых освобождается энергия, которая накопилась в процессе фотосинтеза. Упрощенно процесс окисления глюкозы в организме можно выразить следующим уравнением:



Этот процесс протекает ступенчато, и поэтому энергия выделяется медленно (см.: Общая биология. Учебник для 9—10 классов / Под ред. Ю. И. Полянского — М.: Просвещение, 1996).

Так как глюкоза легко усваивается организмом, ее используют в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства. Широко применяют глюкозу в кондитерском деле (изготовление мармелада, карамели, пряников и т. д.).

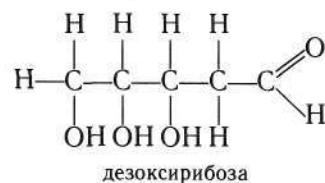
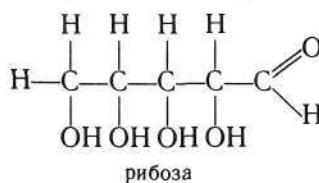
Большое значение имеют процессы брожения глюкозы (табл. 16). Так, например, при квашении капусты, огурцов, молока происходит молочнокислое брожение глюкозы, так же как и при силосовании кормов. Если подвергаемая силосованию масса недостаточно уплотнена, то под влиянием проникшего воздуха происходит маслянокислое брожение и корм становится непригоден к применению.

На практике используется также спиртовое брожение глюкозы, например при производстве пива.

Таблица 16. Химические свойства глюкозы

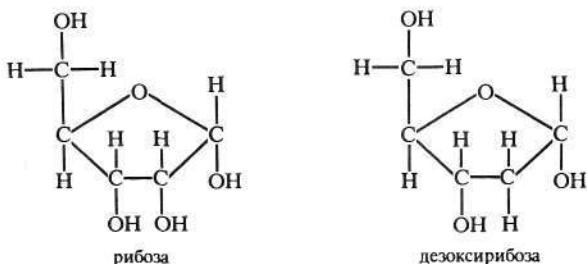
Свойства, обусловленные наличием в молекуле гидроксильных групп		Специфические свойства
	альдегидной группы	
<p>1. Реагирует с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров (пять гидроксильных групп глюкозы вступают в реакцию с кислотами)</p>	<p>1. Реагирует с оксидом серебра (I) в аммиачном растворе (реакция «серебряного зеркала»):</p> $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{глюконовая кислота} + 2\text{Ag}\downarrow$	<p>Глюкоза способна подвергаться брожению:</p> <p>a) спиртовое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ этиловый спирт</p> <p>b) молочнокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH(OH)}-\text{COOH}$ молочная кислота</p> <p>в) маслянокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} +$ масляная кислота $+ 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$</p>
<p>2. Как многоатомный спирт реагирует с гидроксидом меди (II) с образованием алко-голята меди (II)</p>	<p>2. Окисляется гидроксидом меди (II) (с выпадением красного осадка)</p> <p>3. Под действием восстановителей превращается в шестивалентный спирт</p>	

Рибоза и дезоксирибоза. Из пентоз большой интерес представляют рибоза и дезоксирибоза, ибо они входят в состав нуклеиновых кислот. Структурные формулы рибозы и дезоксирибозы с открытой цепью следующие:



Название дезоксирибоза показывает, что по сравнению с рибозой в ее молекуле на одну группу OH меньше.

■ Как и глюкоза, молекулы рибозы и дезоксирибозы могут иметь и циклическое строение:



Знаете ли
вы, что

... за 200 лет до нашей эры сладкий сок сахарного тростника употреблялся в пищу китайцами и индусами. Затем его стали выращивать в Египте, Греции, Сицилии. В VIII в. нашей эры сахар в твердом виде служил предметом торговли персов.

... в 1855 г. тростникового сахара производилось больше. Потом производство тростникового и свекловичного сахара сравнялось, а с 1890 г. свекловичного сахара добывалось уже больше, чем тростникового.

... в 1765 г. берлинский аптекарь Марграф определил, что в кормовой свекле количество сахара достигает 6%. В 1801 г. под руководством К. Ахарда был построен первый сахарный завод. В 1828 г. Франция уже насчитывала 58 сахарных заводов.

Ответьте на вопросы 1—12 (с. 137—138).

§ 2. Сахароза

Строение молекулы. Опытным путем доказано, что молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. При исследовании химических свойств сахарозы можно убедиться, что для нее характерна реакция многоатомных спиртов: при взаимодействии с гидроксидом меди (II) образуется ярко-синий раствор. Реакцию «серебряного зеркала» с сахарозой осуществить не удается. Следовательно, в ее молекуле имеются гидроксильные группы, но нет альдегидной.

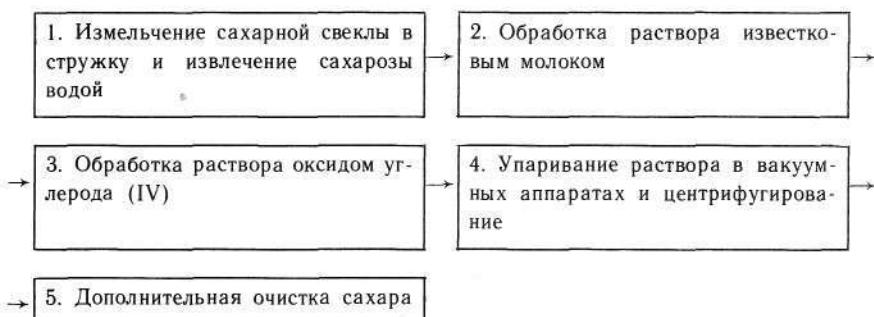
Если раствор сахарозы нагреть в присутствии соляной или серной кислоты, то образуются два вещества, одно из которых, подобно альдегидам, реагирует как с аммиачным раствором оксида серебра (I), так и с гидроксидом меди (II). Эта реакция доказывает, что в присутствии минеральных кислот сахароза подвергается гидролизу и в результате образуются глюкоза и фруктоза. Так подтверждается, что молекулы сахарозы состоят из взаимно связанных остатков молекул глюкозы и фруктозы.

Нахождение в природе. Сахароза входит в состав сока сахарной свеклы (16—20%) и сахарного тростника (14—26%). В небольших количествах она содержится вместе с глюкозой в плодах и листьях многих зеленых растений.

Получение. Сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахар) получают в основном из сахарной свеклы и сахарного тростника. При производстве сахарозы не происходят химические превращения, ибо она уже имеется в природных продуктах. Ее лишь выделяют из этих продуктов по возможности в более чистом виде.

Процесс выделения сахарозы из сахарной свеклы на сахарных заводах отражен схемой 13.

Схема 13



1. Очищенную сахарную свеклу в механических свеклорезках превращают в тонкую стружку и помещают ее в специальные сосуды — диффузоры, через которые пропускают горячую воду. В результате из свеклы вымывается почти вся сахароза, но вместе с ней в раствор переходят различные кислоты, белки и красящие вещества, которые требуется отделить от сахарозы.

2. Образовавшийся в диффузорах раствор обрабатывают известковым молоком. Гидроксид кальция реагирует с содержащимися в растворе кислотами. Так как кальциевые соли большинства органических кислот малорастворимы, то они выпадают в осадок. Сахароза же с гидроксидом кальция образует растворимый сахарат типа алкоголятов. Состав сахарата кальция можно выразить формулой $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ (существуют сахараты и другого состава).

3. Чтобы разложить образовавшийся сахарат кальция и нейтрализовать избыток гидроксида кальция, через их раствор пропускают оксид углерода (IV). В результате кальций осаждается в виде карбоната:



4. Полученный после осаждения карбоната кальция раствор фильтруют, затем упаривают в вакуумных аппаратах и кристаллизации сахара отделяют центрифugированием.

Однако выделить весь сахар из раствора не удается. Остается бурый раствор (меласса), который содержит еще до 50% сахарозы. Мелассу используют для получения лимонной кислоты и некоторых других продуктов.

5. Выделенный сахарный песок обычно имеет желтоватый цвет, так как содержит красящие вещества. Чтобы их отделить, сахарозу вновь растворяют в воде и полученный раствор пропускают через активированный уголь. Затем раствор снова упаривают и подвергают кристаллизации.

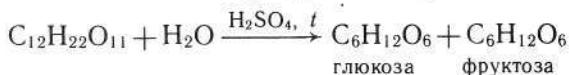
*Знаете ли
вы, что*

... из 100 кг сахарной свеклы с содержанием 19% сахарозы в среднем получают 16,5 кг сахара и 2,2 кг патоки, куда входит 50% сахарозы.

... если насыпать на кусок сахара немного пепла от сигареты и поднести сахар к пламени, то он загорится и будет гореть с потрескиванием синевато-желтым пламенем. Здесь пепел служит катализатором.

Физические свойства. Чистая сахароза — бесцветное кристаллическое вещество сладкого вкуса, хорошо растворимое в воде.

Химические свойства. Важнейшее химическое свойство сахарозы — способность в присутствии минеральных кислот и при повышенной температуре подвергаться гидролизу:



Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией «серебряного зеркала» или при взаимодействии ее с гидроксидом меди (II).

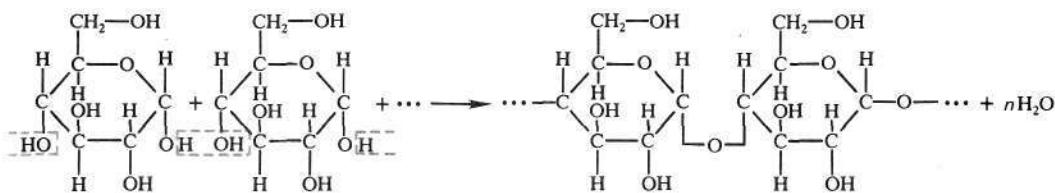
Применение. Сахароза в основном используется в качестве продукта питания и в кондитерской промышленности. Путем гидролиза из нее получают искусственный мед.

Ответьте на вопросы 13 и 14 (с. 138). Решите задачи 1 и 2 (с. 138).

§ 3. Крахмал

Строение молекулы. Экспериментально доказано, что химическая формула крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где n достигает нескольких тысяч. Крахмал является природным полимером, молекулы которого состоят из отдельных звеньев $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Так как при гидролизе крахмала образуется только глюкоза, то можно сделать вывод, что эти звенья являются остатками молекул глюкозы.

▲ Ученым удалось доказать, что макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул циклической α -глюкозы. Процесс образования крахмала можно представить так:



Кроме того, установлено, что крахмал состоит не только из линейных молекул, но и из молекул разветвленной структуры. Этим объясняется зернистое строение крахмала.

С реакциями полимеризации мы уже ознакомились при изучении химических свойств этилена (с. 38). При образовании молекул крахмала из молекул глюкозы тоже образуются молекулы высокомолекулярного вещества, но в

отличие от реакции полимеризации в этом процессе отщепляется низкомолекулярное вещество — вода. Такие реакции относятся к реакциям *поликонденсации*.

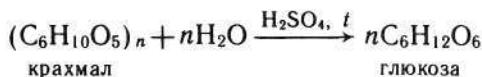
Реакциями поликонденсации называются такие реакции, в результате которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные, причем этот процесс сопровождается выделением побочного продукта (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

Получение. Крахмал получают чаще всего из картофеля. Для этого картофель измельчают, промывают водой и перекачивают в большие сосуды, где происходит отстаивание. Полученный крахмал еще раз промывают водой, отстаивают и сушат в струе теплого воздуха.

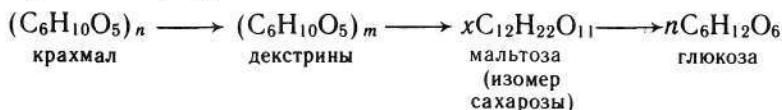
Физические свойства. Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

Химические свойства. Характерной реакцией крахмала является его взаимодействие с иодом. Если к охлажденному крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то появляется синее окрашивание. При нагревании клейстера оно исчезает, а при охлаждении появляется вновь. Этим свойством пользуются при определении крахмала в пищевых продуктах. Так, например, если каплю иода поместить на срез картофеля или ломтик белого хлеба, то появляется синее окрашивание.

Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу:



В зависимости от условий гидролиз крахмала может протекать ступенчато, с образованием различных промежуточных продуктов:



Происходит постепенное расщепление макромолекул.

Применение. Крахмал является ценным питательным продуктом. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, т. е. картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала и образуются *декстрины*, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в жировые отложения.

щается в гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как у крахмала, — $(C_6H_{10}O_5)_n$, но его молекулы более разветвленные. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10%). В организме гликоген является резервным веществом, которое превращается в глюкозу по мере ее расходования в клетках.

В промышленности крахмал путем гидролиза превращают в патоку и глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом. Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводят до конца, то образуется смесь декстринов с глюкозой — патока, которую применяют в кондитерской промышленности. Получаемые из крахмала декстрины используются в качестве клея, для загустения красок при нанесении рисунков на ткань.

Крахмал применяется для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

Ответьте на вопросы 15—17 (с. 138). Решите задачу 3 (с. 138).

Знаете ли
вы, что

... пергаментную бумагу можно изгото- вить из фильтроваль- ной. Для этого в плос- кую фарфоровую чаш- ку наливают 20 мл во- ды и добавляют тон- кой струей 30 мл кон- центрированной сер- ной кислоты. Затем пинцетом (желатель- но из поливинилхло- рида) несколько кус- ков фильтровальной бумаги помещают в кислоту на 15—30 с. Далее куски бумаги переносят в большой стакан с водой, к ко- торой добавлено не- много раствора ам- миака. На длительное время оставляют в этой воде фильтро- вальную бумагу, а за- тем высушивают ее.

§ 4. Целлюлоза

Строение молекул. Молекулярная формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, как и у крахмала. Целлюлоза тоже является природным полимером. Ее макромолекула состоит из многих остатков молекул глюкозы. Может возникнуть вопрос: почему крахмал и целлюлоза — вещества с одинаковой молекулярной формулой — обладают различными свойствами?

При рассмотрении синтетических полимеров мы уже выяснили, что их свойства зависят от числа элементарных звеньев и их структуры. Это же положение относится и к природным полимерам. Оказывается, степень полимеризации у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Кроме того, сравнивая структуры этих природных полимеров, установили, что макромолекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, состоят из остатков молекул β -глюкозы и имеют только линейное строение. Макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении и образуют волокна (лен, хлопок, конопля).

В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксильные группы.

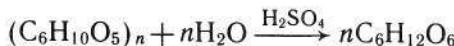
Нахождение в природе. Целлюлоза, так же как и крахмал, образуется в растениях при реакции фотосинтеза. Она является основной составной частью оболочки раститель-

ных клеток; отсюда происходит ее название — целлюлоза («целлула» — клетка). Волокна хлопка — это почти чистая целлюлоза (до 98%). Волокна льна и конопли тоже состоят главным образом из целлюлозы. В древесине ее содержится примерно 50%.

Получение. Образцом почти чистой целлюлозы является вата, полученная из очищенного хлопка. Основную массу целлюлозы выделяют из древесины, в которой она содержится вместе с другими веществами. Наиболее распространенным методом получения целлюлозы в нашей стране является так называемый сульфитный. По этому методу измельченную древесину в присутствии раствора гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ или гидросульфита натрия NaHSO_3 нагревают в автоклавах при давлении 0,5—0,6 МПа и температуре 150 °С. При этом все другие вещества разрушаются, а целлюлоза выделяется в сравнительно чистом виде. Ее промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку, большей частью на производство бумаги.

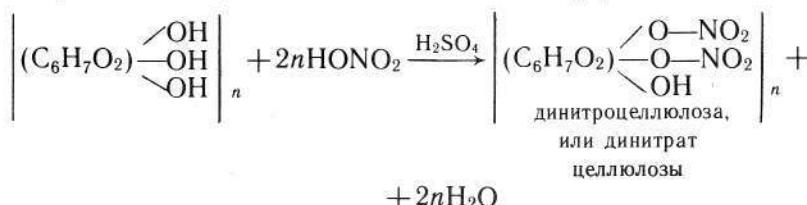
Физические свойства. Целлюлоза — волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Растворителем ее является реактив Швейцера — раствор гидроксида меди (II) с аммиаком, с которым она одновременно и взаимодействует.

Химические свойства. Одно из наиболее характерных свойств целлюлозы — способность в присутствии кислот подвергаться гидролизу с образованием глюкозы. Аналогично крахмалу гидролиз целлюлозы протекает ступенчато. Суммарно этот процесс можно изобразить так:



Так как в молекулах целлюлозы имеются гидроксильные группы, то для нее *характерны реакции этерификации*. Из них практическое значение имеют реакции целлюлозы с азотной кислотой и ангидридом уксусной кислоты.

При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от условий образуются динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза, являющиеся сложными эфирами:



Издание 3-е
1961, 7440

... установки для сухой перегонки дерева в целях получения древесного угля были известны давно. Но в феврале 1824 г. на берегу Черной речки в Петербурге Овцын соорудил оригинальную печь, с помощью которой можно было улавливать все продукты сухой перегонки дерева.

... в 105 г. пекинский придворный чиновник Цай Лунь впервые изготовил бумагу из волокон конопли, льна и тряпок. В то время самые мудрейшие советники китайского императора не могли предсказать, какую роль для человечества сыграет бумага.

... лесные ресурсы на нашей планете ограничены. Поэтому еще до 2000 г. появится бумага из пластмассы, в которую будут входить, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и другие полимеры. Бумага из пластмассы уже с успехом используется для печатания географических карт, документов, перфокарт и т. д.

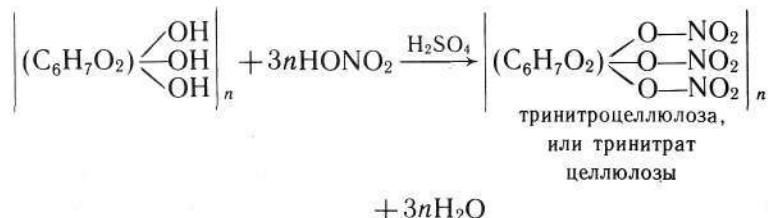
*Знаете ли
вы, что*

... один небольшой колхозный лесопильный завод, оборудованный двумя пилорамами, может за год обеспечивать опилками производство 1 млн. л этанола.

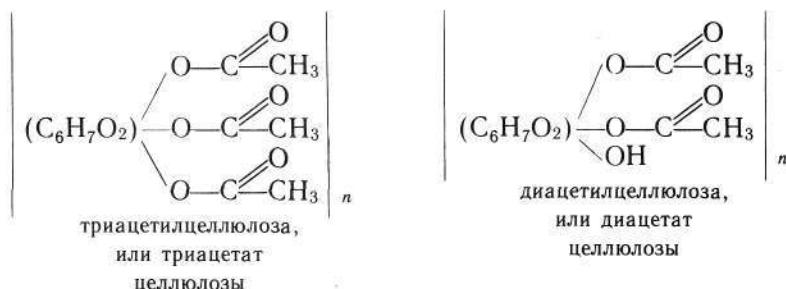
... не только древесные отходы, но и солома, мякина, шелуха зерен, отходы хлопковой промышленности, малоразложившийся торф — все может служить источником таких ценных продуктов, как глюкоза, этанол и др. Так, например, из 1 т сухого торфа получают примерно до 150 л этанола.

... на Парижской выставке в 1899 г. посетители могли ознакомиться с первыми образцами искусственно-го шелка.

Рис. 35. Продукты химической переработки древесины: 1 — получение кинопленки; 2 — искусственного шелка; 3 — скрипидара; 4 — древесного угля; 5 — уксусной кислоты; 6 — метанола; 7 — канифоли; 8 — смолы; 9 — глюкозы; 10 — кормовых дрожжей; 11 — бумаги; 12 — бездымного пороха.

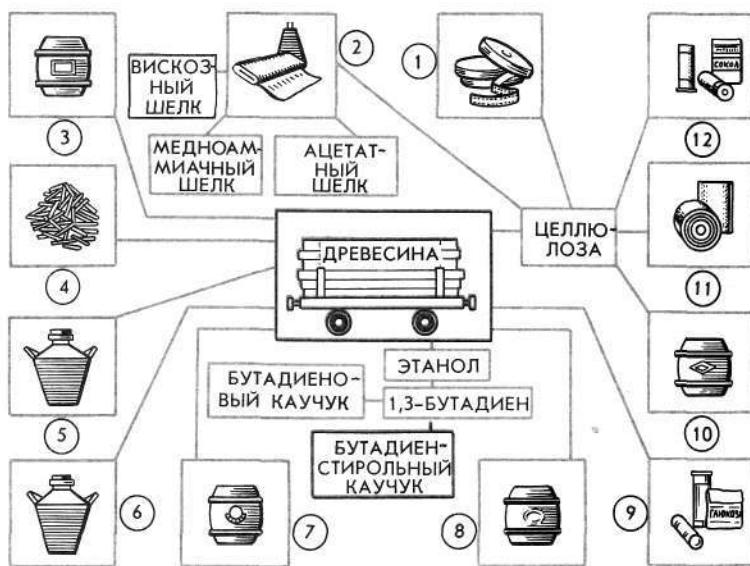


При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидрилом (в присутствии уксусной и серной кислот) получается триацетилцеллюлоза или диацетилцеллюлоза:



Целлюлоза горит. При этом образуются оксид углерода (IV) и вода.

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит разложение целлюлозы и других веществ. При этом получаются древесный уголь, метан, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и другие продукты (рис. 35).



Применение. Целлюлоза используется человеком с очень древних времен. Ее применение весьма разнообразно. Основные продукты, получаемые из древесины, показаны на рисунке 35.

Большое значение имеют продукты этерификации целлюлозы. Так, например, из *ацетилцеллюлозы* получают ацетатный шелк. Для этого триацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильтры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 36). Тонкие струи раствора опускаются в шахту, через которую противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется и триацетилцеллюлоза выделяется в виде длинных нитей, из которых прядением изготавливают ацетатный шелк (рис. 36).

Ацетилцеллюлоза идет также на производство негорючей пленки и органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи.

Тринитроцеллюлоза (*пиroxилин*) используется как взрывчатое вещество и для производства бездымяного пороха. Для этого тринитроцеллюлозу растворяют в этилацетате или в ацетоне. После испарения растворителей компактную массу размельчают и получают бездымяный порох.

Динитроцеллюлоза (*коллоксилин*) применяется также для получения *коллодия*. В этих целях ее растворяют в смеси спирта и эфира. После испарения растворителей образуется плотная пленка — *коллодий*, применяемый в медицине. *Динитроцеллюлоза* идет также на производство пластмассы *целлулоида*. Его получают путем сплавления динитроцеллюлозы с камфорой.

Ответьте на вопросы 18—24 (с. 138).

- ? 1. Какие вещества относятся к углеводам и почему им было дано такое название?
- 2. Как классифицируют углеводы и почему?
- 3. Как опытным путем можно доказать, что в молекуле глюкозы имеются пять гидроксильных групп и альдегидная группа?
- 4. Изобразите структурную формулу фруктозы.
- 5. Даны растворы глюкозы и фруктозы. Как можно определить каждый из них? Составьте уравнения соответствующих реакций.
- 6. Какие химические свойства для глюкозы и глицерина являются общими и чем эти вещества отличаются друг от друга? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 7. Приведите уравнения реакций, в которых глюкоза проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.
- 8. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - a) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4$
 - б) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{CO}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- 9. Какова роль глюкозы в жизненных процессах животных и человека?

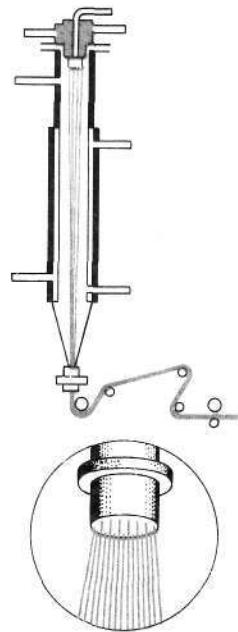


Рис. 36. Образование волоконцев ацетатного шелка.

10. Поясните сущность процессов фотосинтеза и дыхания. Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Изобразите известные вам процессы брожения глюкозы и укажите их практическое значение.

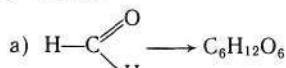
12. Какие вам известны пентозы? Изобразите их структурные формулы.

13. Составьте уравнения реакций, при помощи которых сахарозу можно превратить в этанол.

14. Чем отличаются друг от друга процессы получения глюкозы и сахарозы в промышленности?

15. Поясните сущность процесса образования молекул крахмала из глюкозы.

16. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



1. В струе кислорода сожгли два образца вещества. При сгорании 0,9 г вещества *a* образовалось 1,32 г оксида углерода (IV) и 0,54 г воды. При сгорании 1,71 г вещества *b* выделилось 2,64 г оксида углерода (IV) и 0,99 г воды. Известно, что молярная масса вещества *a* 180 г/моль, а вещества *b* 342 г/моль. Найдите молекулярные формулы этих веществ и назовите их.

Лабораторные опыты

9. Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди (II) и оксидом серебра (I)

● 1. Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди (II). Налейте в пробирку 2–3 мл раствора глюкозы и столько же разбавленного раствора гидроксида натрия (NaOH должен быть в избытке). Затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II). Пробирку с полученным раствором нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов.

1. Что представляет собою раствор синего цвета? Что доказывает данный опыт? 2. Почему при нагревании в пробирке появляется

17. Чем отличаются процессы переработки крахмала: а) в патоку; б) в глюкозу; в) в этанол?

18. Поясните процесс образования молекул целлюлозы из молекул глюкозы. Чем отличаются по строению молекулы целлюлозы от крахмала?

19. Как образуется целлюлоза в природе? Составьте соответствующие уравнения реакций.

20. Охарактеризуйте процесс выделения целлюлозы из древесины. Какие вещества чаще всего используются для этого и как их получают?

21. В присутствии концентрированной серной кислоты целлюлоза реагирует с уксусной кислотой. Какие вещества могут при этом образоваться? Составьте уравнения реакций.

22. Из древесины можно получить как метanol, так и этанол. Чем отличаются процессы образования данных спиртов?

23. Охарактеризуйте основные направления химической переработки целлюлозы. Какие основные продукты при этом получают?

24. Какие волокна получают из целлюлозы и чем они отличаются друг от друга?

2. Вычислите, какой объем (в л) оксида углерода (IV) образуется при окислении 0,25 моль сахарозы (н. у.).

3. Из одной тонны картофеля, содержащего в массовых долях 0,2 (20%) крахмала, получили 100 л этанола ($\rho = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?

сначала желтый, а затем красный осадок?

3. Напишите уравнения соответствующих реакций.

▲ 2. Реакция глюкозы с оксидом серебра (I). В две хорошо вымытые пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата серебра (I) и добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака. Образующийся осадок оксида серебра (I) растворяется в избытке водного раствора аммиака. Затем в одну пробирку прилейте 1–1,5 мл раствора, содержащего в массовых долях 0,1,

или 10%, глюкозы, в другую — столько же раствора фруктозы. Обе пробирки поместите в сосуд с горячей водой.

- Задания для самостоятельных выводов.*
1. Почему «серебряное зеркало» появляется только в пробирке с раствором глюкозы?
 2. Напишите уравнение реакции.

10. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом кальция

Всыпьте в пробирку 1 г сахарозы и прилейте 5 мл воды. К полученному раствору, непрерывно взбалтывая, добавляйте по каплям свежеприготовленной суспензии, содержащей в массовых долях 0,1—0,15 гидроксида кальция, до образования осадка. Это свидетельствует о том, что гидроксид кальция содержится в избытке.

Примерно через 5 мин полученную смесь отфильтруйте. Немного фильтрата влейте в пробирку и через стеклянную трубку продолжи-

тельное время продувайте в него выдыхаемый воздух.

- Задания для самостоятельных выводов.*
1. Почему для опыта требовалось брать свежеприготовленную суспензию гидроксида кальция?
 2. На основании опыта сделайте вывод о растворимости сахарата кальция.
 3. Почему при продувании воздуха через раствор сахара тата кальция вначале образовался осадок, а затем растворился?
 4. Составьте уравнения соответствующих реакций.

11. Взаимодействие крахмала с иодом, гидролиз крахмала

1. **Приготовление крахмального клейстера и взаимодействие крахмала с иодом.** Налейте в пробирку 4—5 мл воды, добавьте немного крахмала и встряхните смесь. Образующуюся суспензию понемногу вливайте в пробирку с кипящей водой, постоянно раствор взвешивая.

Полученный клейстер разбавьте холодной водой (1:20) и разлейте его по 3—5 мл в две пробирки. В одну пробирку добавьте немного раствора иода в спирте, а в другую — раствор иодида калия.

Задание для самостоятельного вывода. Почему синее окрашивание появилось только в первой пробирке?

▲ 2. **Гидролиз крахмала.** В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера, добавьте 6 мл воды и осторожно прилейте 0,5—1 мл раствора серной кислоты. Кипятите смесь в течение 5 мин, затем нейтрализуйте ее раствором гидроксида натрия и добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди (II). Содержимое пробирки вновь нагрейте.

- Задания для самостоятельных выводов.*
1. Что происходит с крахмалом при его нагревании в присутствии серной кислоты?
 2. О чём свидетельствует появление осадка желтого и красного цвета?
 3. Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Ознакомление с образцами природных и искусственных волокон

По коллекции «Волокна» (используя схему 14, помещенную на с. 140) ознакомьтесь с образцами природных и искусственных волокон.

Задание для самостоятельного вывода. По каким признакам можно отличить природные волокна от искусственных?

Практическая работа 7

Решение экспериментальных задач на получение и распознавание органических веществ

1. Получите этилен и ацетилен и проделайте с ними опыты, подтверждающие их

характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. В двух пробирках даны вещества: а) этанол; б) глицерин. Проделайте опыты, подтверждающие их характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. В двух пробирках даны вещества: а) бензол; б) уксусная кислота. Проделайте опыты, подтверждающие их характерные свойства. Приведите уравнения соответствующих реакций. Уравнения реакций, относящиеся к уксусной кислоте, напишите в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде. (См. с. 123.)

4. В одной пробирке дан раствор фенола,

а в другой — раствор метаналя. Проделайте опыты, которые подтверждают их характерные химические свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. В двух пробирках даны вещества: а) глюкоза; б) сахароза. Определите эти вещества при помощи характерных химических реакций и приведите соответствующие уравнения реакций.

6. Даны следующие вещества: этанол, пропанол, растворы муравьиной, уксусной и серной кислот. Получите четыре различных сложных эфира и составьте соответствующие уравнения.

Схема 14

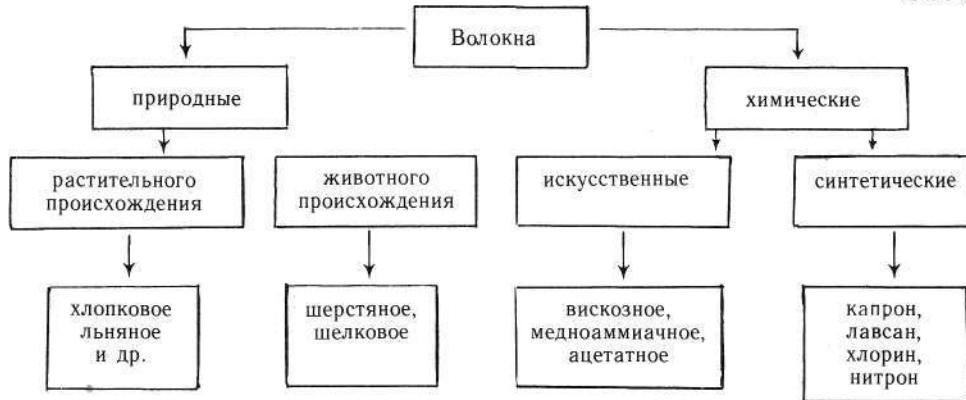
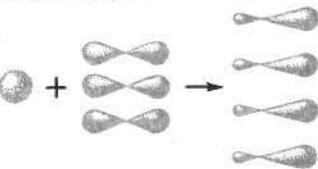
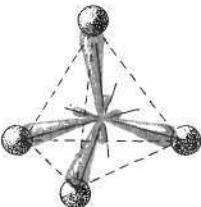


Таблица 1. Обобщение и систематизация материала об углеводородах

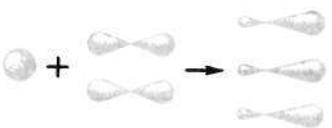
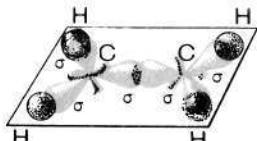
Предельные углеводороды — алканы C_nH_{2n+2}

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Для алканов характерна sp^3-гибридизация:</p>  <p>Перекрывание гибридных электронных облаков атомов углерода с электронными облаками атомов водорода (молекула метана):</p> 	<p>В промышленности алканы выделяют из продуктов переработки нефти и попутных нефтяных газов (с. 63).</p> <p>В лаборатории:</p> <p>а) метан получают при нагревании прокаленного ацетата натрия с твердым гидроксидом натрия:</p> $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{t} CH_4 \uparrow + Na_2CO_3$ <p>б) этан и другие алканы с более длинной углеродной цепью получают взаимодействием галогенопроизводных алканов с активными металлами (с. 24):</p> $\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - Cl \\ \\ CH_3 - CH_2 - Cl \end{array} + \begin{array}{c} Na \\ \\ Na \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} + 2NaCl$	<p>1. Реакции замещения:</p> $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{t} CH_3Cl + HCl$ <p>Реакции протекают по радикальному механизму (с. 18)</p> <p>2. Реакции окисления. Предельные углеводороды горят (пламя неконтролируемое):</p> $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ <p>В присутствии катализаторов окисляются:</p> $CH_4 + O_2 \xrightarrow{500\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{катализатор}} H-C(=O)-H + H_2O$ $2CH_3(CH_2)_{34}CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3(CH_2)_{16}COOH + 2H_2O$ <p>3. Реакции дегидрирования:</p> $2CH_4 \xrightarrow{1500\text{ }^{\circ}\text{C}} H-C\equiv C-H + 3H_2$ $CH_3-CH_3 \xrightarrow{t, \text{катализатор}} H_2C=CH_2 + H_2$	<p>1. Широко используются в качестве топлива, в том числе для двигателей внутреннего сгорания</p> <p>2. В органическом синтезе. Из них получают хлорпроизводные, метанол, формальдегид, органические кислоты</p> <p>3. Путем дегидрирования получают непредельные углеводороды, водород и сажу</p>

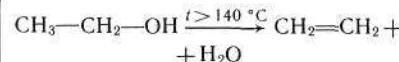
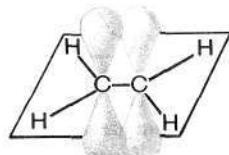
Строение молекул	Получение	Химические свойства	
		<p>4. Реакции изомеризации:</p> $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} \begin{matrix} \text{CH}_3\text{---CH} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \end{matrix}$ <p>5. Реакции с водяным паром:</p> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \begin{matrix} \text{CO} + 3\text{H}_2 \\ \text{синтез-газ} \end{matrix}$	

Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины)

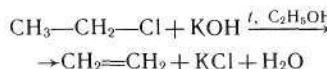
Алкены C_nH_{2n}

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Для алканов характерна sp^2-гибридизация:</p>  <p>Шесть гибридных облаков образуют пять σ-связей:</p> 	<p>В промышленности алкены получают:</p> <p>а) при крекинге нефти и нефтепродуктов:</p> $\text{C}_{16}\text{H}_{34} \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} \text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_8\text{H}_{16}$ $\text{C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$ $\text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ <p>б) при дегидрировании алканов:</p> $\text{CH}_3\text{---CH}_3 \xrightarrow{500^\circ\text{C}, \text{Ni}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ <p>В лаборатории:</p> <p>а) дегидратацией спиртов:</p>	<p>1. Реакции присоединения. Алкены присоединяют водород, галогены, галогеноводороды и воду. Реакция протекает по ионному механизму. Соблюдается правило Марковникова (с. 35–37):</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{280-300^\circ\text{C}, 8 \text{ MPa}, \text{H}_3\text{PO}_4} \begin{matrix} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{---OH} \\ \rightarrow \text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \\ \rightarrow \text{CH}_3\text{---CHBr---CH}_3 \end{matrix}$ <p>2. Реакции окисления. Алкены горят (пламя ярко светящее):</p> $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	<p>1. Для производства пластмасс (полиэтилен, полипропилен)</p> <p>2. Для синтеза этианола</p> <p>3. Для получения оксида этилена, из которого синтезируют этиленгликоль и другие важные продукты</p> <p>4. Этилен также используется для ускорения созревания плодов</p>

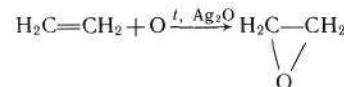
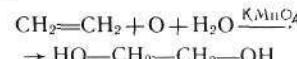
Негибридные p -электронные облака образуют π -связь:



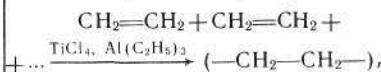
б) из галогенопроизводных алканов:



В присутствии окислителей окисляются:



3. Реакции полимеризации:

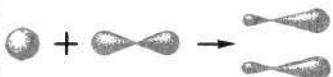
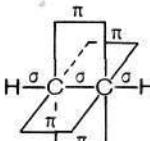


Алкадиены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Наиболее ценными представителями диенов являются 1,3-бутадиен и 2-метил-1,3-бутадиен. В этих соединениях атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации. В отличие от алкенов π-связи в их молекулах перекрываются не только между атомами 1,2 и 3,4, но и между атомами 2 и 3, образуя общую π-электронную систему</p>	<p>1. Из этанола:</p> $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{425^\circ\text{C}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZnO}} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$ <p>2. Из бутана:</p> $\text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{t, \text{катализатор}} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2$ <p>Изопрен получают из 2-метилбутана:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow{t, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2 \quad (\text{с. 43})$	<p>По химическим свойствам алкадиены весьма сходны с алкенами</p> <p>1. Реакции присоединения:</p> $\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2 + \text{Br—Br} \rightarrow \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Br} \qquad \text{Br} \end{array}$ $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{Br})\text{—CH=CH}_2 + \text{Br—Br} \rightarrow \begin{array}{c} \qquad \\ \text{CH}_2\text{—CH—CH}(\text{Br})\text{—CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \text{Br} \qquad \text{Br} \qquad \text{Br} \end{array}$ <p>2. Реакции полимеризации:</p> <p>a)</p> $n\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2 \xrightarrow{t, \text{катализатор}} \left[\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{C}=\text{C} \\ \qquad \\ \text{—CH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>Алкадиены в основном применяются для синтеза каучуков</p>

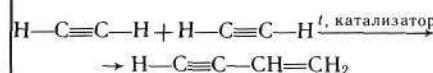
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
		6) $n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{l, \text{ катализатор}} \left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C}=\text{C} & \\ & \\ -\text{CH}_2 & \text{CH}_2-\end{array} \right]_n$	

Алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

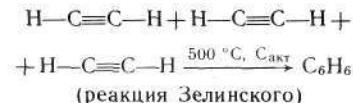
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Для алкинов характерна <i>sp</i>-гибридизация:</p>  <p>Два гибридных облака образуют две σ-связи. Два негибридных p-электронных облака образуют две π-связи:</p> 	<p>В промышленности:</p> <p>а) при взаимодействии карбида кальция с водой:</p> $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ <p>б) путем термического разложения метана:</p> $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + 3\text{H}_2$ <p>В лаборатории, кроме взаимодействия карбида кальция с водой, ацетилен и его гомологи можно получить из дигалогенпроизводных алканов, действуя на них спиртовым раствором щелочи:</p>	<p>1. Реакции присоединения. Алкины присоединяют водород, галогены, галогеноводороды и воду, например:</p> $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-(\text{реакция Кучерова})$ <p>2. Реакции окисления. На воздухе горит сильно коптящим пламенем:</p> $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Алкины легко окисляются (обесцвечивают раствор KMnO_4)</p>	<p>1. Получение уксусного альдегида и уксусной кислоты</p> <p>2. Синтез винилхлорида, а из него — поливинилхлорида и других полимеров</p> <p>3. Исходные вещества для синтеза каучука</p> <p>4. Ацетилен используется для сварки и резки металлов</p>

3. Реакции полимеризации:

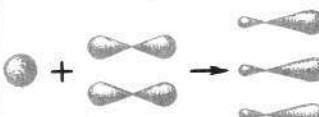
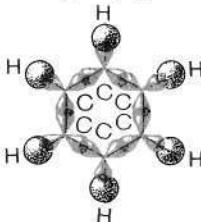
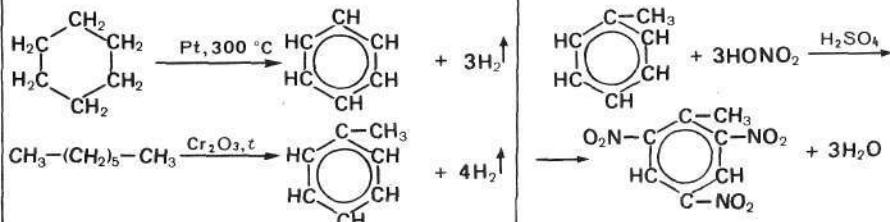
а) с образованием винилацетилена:



б) с образованием бензола:



Аrenы

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Для бензольного ядра характерна sp^2-гибридизация:</p>  <p>Два из трех гибридных электронных облака образуют две о-связи между соседними атомами углерода, а третье — между атомами углерода и водорода:</p> 	<p>В промышленности:</p> <p>а) из продуктов пиролиза каменного угля</p> <p>б) в процессе ароматизации нефти, содержащей цикланы и алканы:</p>  <p>в) можно получить и синтетическим путем:</p> $3\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{C}_{\text{акт}}, 500^\circ\text{C}]{\quad} \text{C}_6\text{H}_6$	<p>1. Характерными являются реакции замещения:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\quad} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{HONO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>2. Реакции присоединения (про текают с трудом):</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\quad} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{катализатор}]{\quad} \text{C}_6\text{H}_{12}$	<p>1. Синтез красителей</p> <p>2. Синтез медикаментов</p> <p>3. Производство пластмасс и синтетических волокон</p> <p>4. Получение инсектицидов и гербицидов</p> <p>5. Производство взрывчатых веществ</p>

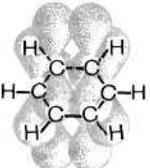
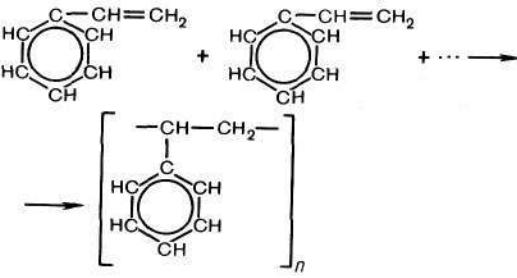
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Негибридные π-электронные облака взаимно перекрываются и образуют устойчивую π-электронную систему:</p> 		<p>3. Реакции окисления. Ароматические углеводороды на воздухе горят сильно коптящим пламенем:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 7\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Гомологи бензола способны окисляться в присутствии окислителей:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{O} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>4. Реакции полимеризации. Некоторые гомологи бензола способны полимеризоваться, например стирол:</p> 	<p>6. Некоторые ароматические углеводороды (бензол, толуол) используют в качестве растворителей</p>

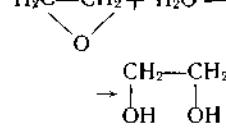
Таблица 2. Обобщение и систематизация учебного материала об основных классах кислородсодержащих органических соединений

Одноатомные предельные спирты $C_nH_{2n+1}OH$

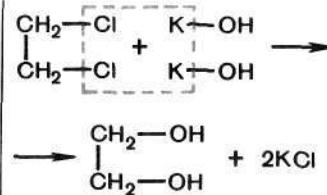
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} H \quad H \quad \delta- \quad \delta+ \\ \quad :C:C \quad :O: \quad H \\ H \quad H \end{array}$ </p> <p>Из электронной формулы спирта видно, что в его молекуле химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода весьма полярна. Поэтому водород имеет частичный положительный заряд, а кислород — отрицательный. И как следствие: 1) атом водорода, связанный с атомом кислорода, подвижен и реакционноспособен; 2) возможно образование водородных связей между отдельными молекулами спирта и между молекулами спирта и воды:</p> <p style="text-align: center;"> $R-O$ $R-O$ H $\backslash \quad /$ $\backslash \quad /$ $\backslash \quad /$ $H \dots O-H$ $H \dots O-H$ H $(\delta+) \quad (\delta-) \quad (\delta+) \quad (\delta-)$ </p>	<p>В промышленности:</p> <p>a) гидратацией алканов:</p> $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[280-300^{\circ}C, 8 \text{ МПа}, H_3PO_4]{} CH_3-CH_2-OH$ <p>b) сбраживанием сахаристых веществ:</p> $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2 \uparrow$ <p>c) путем гидролиза крахмалосодержащих продуктов и целлюлозы с последующим сбраживанием образовавшейся глюкозы</p> <p>d) метанол получают из синтез-газа:</p> $CO + 2H_2 \xrightarrow[220-230^{\circ}C, 5-10 \text{ МПа}, Cu, ZnO]{} CH_3OH$ <p>В лаборатории:</p> <p>a) из галогенопроизводных алканов, действуя на них $AgOH$ или KOH:</p> $C_4H_9Br + AgOH \rightarrow C_4H_9OH + AgBr \downarrow$	<p>1. Взаимодействие со щелочными металлами:</p> $2C_2H_5-OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5-ONa + H_2 \uparrow$ <p>(безводный)</p> <p>2. Взаимодействие с кислотами:</p> $C_2H_5OH + HCl \xrightleftharpoons{H_2SO_4} C_2H_5-Cl + H_2O$ $CH_3OH + HNO_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3-O-NO_2 + H_2O$ <p>$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C \\ \\ OH \end{array} + C_5H_{11}OH \xrightarrow{H_2SO_4, t} \begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C \\ \\ O-C_5H_{11} \end{array} + H_2O$</p> <p>3. Реакции окисления:</p> <p>a) спирты горят:</p> $2C_3H_7OH + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O$ <p>б) в присутствии окислителей окисляются:</p> $CH_3OH + CuO \xrightarrow{t} \begin{array}{c} O \\ \\ H-C \\ \\ H \end{array} + Cu + H_2O$	<p>Этанол используют:</p> <p>1) для производства синтетических каучуков; 2) в качестве растворителя лаков, красок, медикаментов, душистых веществ; 3) для получения уксусной кислоты и различных сложных эфиров;</p> <p>4) в медицине в качестве дезинфицирующего средства</p> <p>Метанол используют:</p> <p>1) для производства формальдегида;</p> <p>2) уксусной кислоты;</p>

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
	<p>б) гидратацией алканов:</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{I. катализатор}} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	<p>4. Подвергаются дегидрированию и дегидратации:</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{t > 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{425^\circ\text{C}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$	3) в качестве растворителя; 4) в качестве горючего

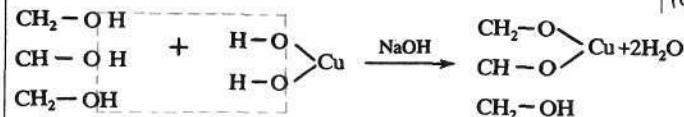
Многоатомные предельные спирты

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>По строению молекул многоатомные спирты сходны с одноатомными. Отличие заключается в том, что в их молекулах имеется несколько гидроксильных групп. Содержащийся в них кислород смещает электронную плотность от атомов водорода. Это и приводит к увеличению подвижности водо-</p> <p>В промышленности:</p> <p>а) гидратацией этиленоксида:</p> $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{катализатор}}$  $\rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>б) глицерин получают синтетическим путем из пропилена и путем гидролиза жиров (с. 119).</p> <p>В лаборатории.</p> <p>Как и одноатомные спирты, путем гидролиза галогенопроизводных алканов водными растворами щелочей:</p>	<p>Многоатомные спирты имеют сходное строение с одноатомными спиртами. В связи с этим их свойства тоже сходные.</p> <p>1. Взаимодействие со щелочными металлами:</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_2-\text{OH} & & \text{CH}_2-\text{O}-\text{Na} \\ 2\text{CH}_2-\text{OH} + 6\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_2-\text{O}-\text{Na} + 3\text{H}_2\uparrow & & \\ \text{CH}_2-\text{OH} & & \text{CH}_2-\text{O}-\text{Na} \end{array}$ <p>2. Взаимодействие с кислотами:</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HCl} & \text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HCl} & \text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HCl} & \text{CH}_2-\text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{Cl} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{ccc} \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HNO}_2 & \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HNO}_2 & \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{OH} & \text{HNO}_2 & \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$	<p>Этиленгликоль применяют: 1) в качестве антифриза (с. 87); 2) для синтеза высокомолекулярных соединений, например лавсаны</p> <p>Глицерин применяют: 1) в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу); 2) в кожевенном производстве; 3) в тек-</p>	

родных атомов и
усиление кислот-
ных свойств



3. В связи с усилением кислотных свойств многоатомные спирты в отличие от одноатомных реагируют с основаниями (при избытке щелочи):



стильной про-
мышленности;
4) для получения
нитроглицерина
(с. 87)

Фенолы R—OH или R(OH)_n

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>В отличие от радикалов алканов (CH_3-, C_2H_5- и т. д.) бензольное кольцо обладает свойством несколько притягивать к себе электронную плотность кислородного атома гидроксильной группы:</p> <p>Вследствие этого атом кислорода сильнее, чем в молекулах спиртов,</p>	<p>В промышленности:</p> <p>а) выделяют из продуктов пиролиза каменного угля</p> <p>б) из бензола и пропилена:</p>	<p>В молекуле фенола наиболее ярко проявляется взаимное влияние атомов и атомных групп. Это выявляется при сравнении химических свойств фенола и бензола и химических свойств фенола и одноатомных спиртов</p> <p>1. Свойства, связанные с наличием группы $-\text{OH}$:</p> $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \xrightarrow{t} 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. Свойства, связанные с наличием бензольного кольца:</p>	<p>Фенол применяют для производства:</p> <p>1) полимеров и пластмасс на их основе, красителей; 2) медикаментов;</p> <p>3) взрывчатых веществ. Водный раствор фенола используется как дезинфицирующее средство</p>

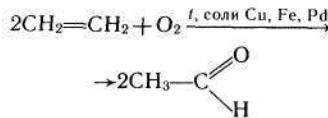
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>притягивает к себе электронную плотность от атома водорода. Поэтому в молекуле фенола химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода становится более полярной, а водородный атом более подвижен и реакционно-способен</p> <p>в) из бензола:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 	<p>3. Реакции поликонденсации:</p> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array} + \dots \xrightarrow{t}$ 	



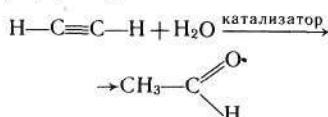
Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
Электронная и структурная формулы альдегидов следующие: 	В промышленности а) окислением алканов: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow[500^\circ\text{C}, \text{катализатор}]{} \text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1. Из-за наличия в альдегидной группе π -связи наиболее характерными являются реакции присоединения:	Метаналь применяют: 1) для получения фенолформальдегидной смолы, ис-

У альдегидов в альдегидной группе между атомами углерода и водорода существует σ -связь, а между атомами углерода и кислорода — одна σ -связь и одна π -связь, которая легко разрывается

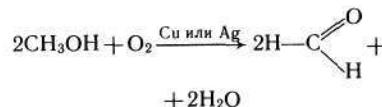
б) окислением алканов:



в) гидратацией алкинов:

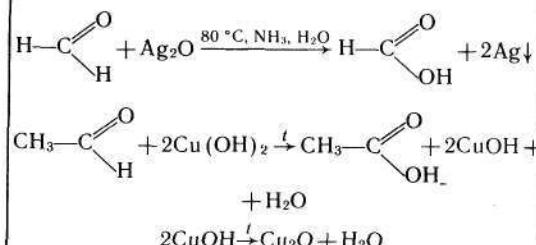


г) окислением первичных спиртов:

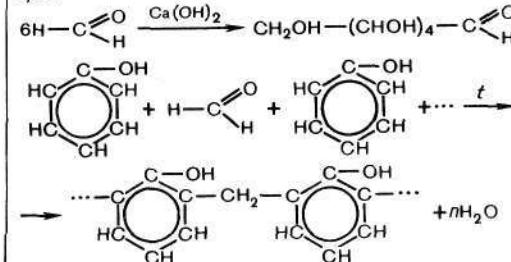


(этот метод используется и в лаборатории)

2. Реакции окисления (протекают легко):



3. Реакции полимеризации и поликонденсации:



пользуемой при производстве различных пластмасс;

2) для производства аминопластов;

3) для получения формальдегида

Этаналь в основном используется для производства уксусной кислоты

Одноосновные предельные карбоновые кислоты $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
Электронная и структурная формулы одноосновных карбоновых кислот следующие: $\text{R} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$ или $\text{R}-\overset{\delta-}{\text{C}}(\text{O}-\text{H})^{\delta-}$	В промышленности: а) окислением алканов: $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{катализатор}]{\quad} 2\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + \\ + 2\text{H}_2\text{O}$	1. Молекулы простейших карбоновых кислот в водном растворе диссоциируют: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 2. Реагируют с металлами: $2\text{HCOOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\uparrow$	Муравьиную кислоту применяют: 1) в виде раствора в медицине; 2) в качестве

Строение молекул	Получение	Химические свойства	Применение
<p>Из-за сдвига электронной плотности к атому кислорода в карбонильной группе атом углерода приобретает частичный положительный заряд. Вследствие этого углерод притягивает электронную плотность от гидроксильной группы и атом водорода становится более подвижным, чем в молекулах спиртов</p> <p>б) окислением спиртов:</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} + \text{H}_2\text{O}$ <p>в) окислением альдегидов:</p> $2\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} 2\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ <p>г) специальными методами:</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{катализатор, } 0,1 \text{ МПа}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Na}}{\text{C}}}$ $2\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Na}}{\text{C}}} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$2\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} 4\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{ катализатор}} 4\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>3. Реагируют с основными оксидами и гидроксидами:</p> $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ <p>4. Реагируют с солями более слабых и летучих кислот:</p> $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>5. Некоторые кислоты образуют ангидриды:</p> <p>6. Реагируют со спиртами:</p>	<p>сильного восстановителя;</p> <p>3) для получения сложных эфиров Уксусную кислоту используют:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) для производства ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, кинопленку; 2) для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров; 3) для производства ядохимикатов; 4) в быту Высшие карбоновые кислоты применяют для производства мыла и других моющих средств

Сложные эфиры $R-C(=O)-R'$

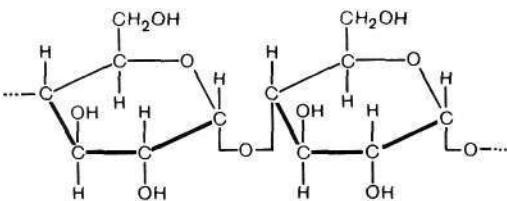
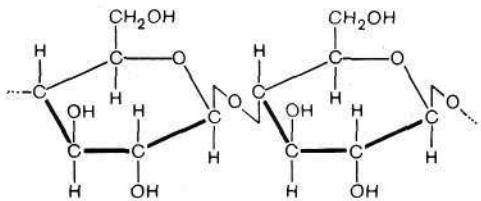
Получение	Химические свойства	Применение
<p>Сложные эфиры главным образом получают при взаимодействии карбоновых и минеральных кислот со спиртами:</p> $CH_3-C(=O)-OH + H-C_2H_5 \xrightarrow{t, H_2SO_4} CH_3-C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O$	<p>Характерное свойство сложных эфиров — способность подвергаться гидролизу:</p> $CH_3-C(=O)-O-C_3H_7 + HOH \rightleftharpoons CH_3-C(OH)(O-C_3H_7) + C_3H_7OH$	<p>Эфиры применяются: 1) в парфюмерии; 2) в пищевой промышленности; 3) в производстве пластмасс; 4) в производстве искусственных волокон; 5) в производстве моющих средств и взрывчатых веществ; 6) как растворители лаков и красок</p>
$CH_2-OH + H-O-NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2-O-H + H-O-NO_2$	$C_{17}H_{35}-C(=O)-O-CH_2 + 3NaOH \rightarrow C_{17}H_{31}-C(=O)-O-CH_2 + CH_2OH$	$C_{17}H_{35}COONa \rightarrow C_{17}H_{33}-COONa + CH_2OH$

Таблица 3. Обзор

Характеристика углеводов	Обзор важнейших углеводов	
	Глюкоза	Сахароза
Строение молекул	$\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ альдегидная форма α -глюкоза β -глюкоза	Молекулы состоят из взаимосвязанных остатков глюкозы и фруктозы
Нахождение в природе	В фруктах и ягодах, в нектаре цветов. Особено много в соке винограда. Образуется в результате реакции фотосинтеза:	Входит в состав сока сахарной свеклы (16—20%) и сахарного тростника (14—16%). Содержится вместе с глюкозой в плодах и листьях многих растений
Получение	В промышленности в процессе гидролиза крахмала: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t, \text{H}_2\text{SO}_4]{\text{свет, хлорофилл}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 - Q$ В лаборатории впервые синтезирована А. М. Бутлеровым: $6\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Получают в основном из сахарной свеклы и сахарного тростника. Сахарную свеклу нарезают в стружку, обрабатывают водой, известковым молоком и оксидом углерода (IV). Полученный раствор упаривают и центрифицируют

важнейших углеводов

Обзор важнейших углеводов

Крахмал	Целлюлоза
<p>Молекулы состоят из остатков молекул α-глюкозы:</p> 	<p>Молекулы состоят из остатков молекул β-глюкозы:</p> 
<p>Образуется в результате реакции фотосинтеза — сначала глюкоза, а затем крахмал:</p> $nC_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$ <p>Содержится в клубнях картофеля, в зернах пшеницы, риса и др.</p>	<p>Образуется в растениях в результате реакции фотосинтеза. Целлюлоза — основная составная часть оболочки растительных клеток. Волокна хлопка, льна, конопли состоят главным образом из целлюлозы. В древесине ее примерно 50%</p>
<p>Крахмал получают из картофеля, кукурузы, риса. При получении из картофеля его измельчают, промывают водой, взвесь отстаивают и сушат</p>	<p>Получают главным образом из древесины. В основном пользуются сульфитным методом. Древесину измельчают и в присутствии раствора $NaHSO_3$ нагревают до $150^{\circ}C$ под давлением 0,5—0,6 МПа. В результате другие вещества разрушаются, а целлюлоза выделяется сравнительно в чистом виде</p>

Характеристика углеводов	Обзор важнейших углеводов	
	Глюкоза	Сахароза
Химические свойства	<p>1. Свойства, обусловленные наличием альдегидной группы:</p> $\text{CH}_2\text{OH}—(\text{CHOH})_4—\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, t} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}—(\text{CHOH})_4—\text{C}(=\text{O})\text{OH} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>2. Свойства, обусловленные наличием гидроксильной группы: а) реагирует с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров; б) реагирует с основаниями с образованием алкоголятов</p> <p>3. Подвергается брожению:</p> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3—\text{CH}_2—\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ <p>(спиртовое брожение)</p>	<p>Подвергается гидролизу при повышенной температуре и в присутствии минеральных кислот:</p> $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ <p>глюкоза фруктоза</p>
Применение	В кондитерской промышленности, в медицине. Широко используются продукты брожения глюкозы	Как продукт питания и в кондитерской промышленности. Получают искусственный мед

Обзор важнейших углеводов	
Крахмал	Целлюлоза
<p>Подвергается гидролизу:</p> $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{t, H_2SO_4} nC_6H_{12}O_6$ <p>В зависимости от условий гидролиз крахмала может протекать ступенчато:</p> $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_m \rightarrow$ <p style="text-align: center;">крахмал декстрины</p> $\rightarrow xC_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow nC_6H_{12}O_6$ <p style="text-align: center;">мальтоза (изомер сахарозы)</p> <p>Характерная реакция — взаимодействие с иодом</p>	<p>1. Подвергается гидролизу:</p> $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{t, H_2SO_4} nC_6H_{12}O_6$ <p>Гидролиз может протекать и ступенчато.</p> <p>2. Участвует в реакциях этерификации, например с азотной кислотой:</p> $\left (C_6H_7O_2)\begin{array}{c} OH \\ \\ OH \\ \\ OH \end{array}\right _n + 2nHONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$ $\rightarrow \left (C_6H_7O_2)\begin{array}{c} ONO_2 \\ \\ OH \\ \\ OH \end{array}\right _n + 2nH_2O$ $\left (C_6H_7O_2)\begin{array}{c} OH \\ \\ OH \\ \\ OH \end{array}\right _n + 3nHONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$ $\rightarrow \left (C_6H_7O_2)\begin{array}{c} ONO_2 \\ \\ ONO_2 \\ \\ ONO_2 \end{array}\right _n + 3nH_2O$
<p>Как ценный питательный продукт. В процессе гидролиза получают патоку и глюкозу. Для накрахмаливания белья. В качестве декстринового клея</p>	<p>Шире всего используют продукты этерификации целлюлозы: ацетилцеллюлозу (из нее получают ацетатный шелк, органическое стекло, негорючую пленку); тринитроцеллюлозу (бездымный порох); динитроцеллюлозу (целлулоид, колloidий)</p>

Ответы на задачи

Глава II

1. В 1,52 раза тяжелее; 1,96 г. 2. а) 10 м³; б) 7,47 м³. 3. 436,8 м³ кислорода, 2080 м³ воздуха. 4. 89,6 л; 284 г. 5. 470,24 м³. 6. C₃H₈. 7. C₆H₁₄.

Глава IV

§ 1. 1. а) 62,33 л, 77,91 г; б) 256,7 л. 2. 5,6 л, 47 г. 3. 71,27 м³. 4. 1071,43 л.
§ 3. 1. 151,3 т. 2. 149,59 м³.
§ 4. 1. C₄H₆. 2. 15,05 м³. 3. 500,16 м³ C₂H₂ и 1500,48 м³ H₂. 4. 26,19 м³.

Глава V

1. 9025,62 л. 2. 0,7692. 3. 16,8 г NaHCO₃. 4. 78,5 г C₆H₅Br, 40,5 г HBr и 80 г Br₂.

Глава VI

1. 10,12 м³. 2. 11,73 м³. 3. 896 л и 1,76 кг.

Глава VII

§ 1. 1. 4 м³. 2. 0,09. 3. 2673,9 л. 4. 22,5 г.
§ 2. 1. 1,31 л. 2. 233,17 кг. 3. 40,26% этиленгликоля и 59,74% глицерина.
§ 3. 1. 33,1 г трибромфенола и 24,3 г бромоводорода. 2. 30 г. 3. 34,80 г.

Глава VIII

§ 1. 1. CH₂O — метаналь. 2. 23,08%. 3. 711,46 м³. 4. 0,28 л.
§ 2. 1. CH₃—COOH. 2. 300 г. 3. 328,57 г раствора HCOOH и 340 г HCOONa. 4. 16215,65 м³. 5. 25,6 г HOOC—COOK.

Глава IX

1. 158,4 г. 2. 4,48 м³. 3. 65,90 т. 4. 1,77 т.

Глава X

1. Вещество *α* — C₆H₁₂O₆, вещество *β* — C₁₂H₂₂O₁₁. 2. 67,2 л. 3. 70,43%.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Как пользоваться учебником	3
Введение	5
ГЛАВА I.	
Теория химического строения органических соединений. Электронная природа химических связей	8
§ 1. Возникновение теории химического строения органических веществ	—
§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ	—
§ 3. Значение теории строения органических веществ А. М. Бутлерова	10
§ 4. Электронная природа химических связей в органических соединениях	—
ГЛАВА II.	
Предельные углеводороды (алканы или парафины)	12
ГЛАВА III.	
Циклопарафины (циклоалканы)	24
Лабораторный опыт 1	26
Практическая работа 1	27
ГЛАВА IV.	
Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены и алкины)	29
§ 1. Этилен. Гомологи этилена	30
§ 2. Понятие о диеновых углеводородах	40
§ 3. Природный каучук	42
§ 4. Ацетилен и его гомологи	45
Практическая работа 2	50
ГЛАВА V.	
Ароматические углеводороды (арены)	51
ГЛАВА VI.	
Природные источники углеводородов и их переработка	63
§ 1. Природный газ	—
§ 2. Попутные нефтяные газы	—
§ 3. Нефть	66
§ 4. Коксохимическое производство	70
§ 5. Развитие энергетики и проблемы изменения структуры использования углеводородного сырья	73
Лабораторный опыт 2	75
ГЛАВА VII.	
Спирты и фенолы	76
§ 1. Одноатомные предельные спирты. Строение молекул	—
§ 2. Многоатомные спирты	85
§ 3. Фенолы	89
Лабораторные опыты 3 и 4	94
Практическая работа 3	—

ГЛАВА VIII.	Альдегиды и карбоновые кислоты	96
	§ 1. Альдегиды	—
	§ 2. Карбоновые кислоты	103
	Лабораторные опыты 5 и 6	114
	Практическая работа 4	115
	Практическая работа 5	116
ГЛАВА IX.	Сложные эфиры. Жиры	117
	§ 1. Сложные эфиры	—
	§ 2. Жиры	119
	Лабораторные опыты 7 и 8	123
	Практическая работа 6	124
ГЛАВА X.	Углеводы	125
	§ 1. Глюкоза	126
	§ 2. Сахароза	130
	§ 3. Крахмал	132
	§ 4. Целлюлоза	134
	Лабораторные опыты 9, 10, 11 и 12	138
	Практическая работа 7	139
	<i>Приложение</i>	141
	Ответы на задачи	158

Учебное издание

Зав. редакцией Е. К. Липкина

Редактор О. В. Юрченко

Художник Т. Я. Демина

Художественный редактор А. П. Присекина

Технический редактор Е. Н. Зелянина

Корректор О. В. Ивашикина

Рудзитис

Гунтис

Екабович

Фельдман

Фриц

Генрихович

ХИМИЯ

Органическая химия

Учебник
для 10 класса
общеобразовательных
учреждений

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000. Изд. лиц. № 010001 от 10.10.96. Подписано к печати с диапозитивов 02.03.2000. Формат 70x90 1/16. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,70+0,36 форз. Усл. кр.-отт. 25,23. Уч.-изд. л. 10,19+0,48 форз. Тираж 200 000 экз. Заказ № 3741. С 129.

Государственное унитарное предприятие ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций, 127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Тверской ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат детской литературы им. 50-летия СССР Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 170040, г. Тверь, проспект 50-летия Октября, 46.

