

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Г. Булычев, Н. П. Нефедова

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся по основной профессиональной образовательной программе специальности
36.05.01 «Ветеринария»

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 577.1 (076)

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры химия ФГБОУ ВО «КГТУ»
Г. Е. Степанцова

Булычев, А. Г.

Химия: учеб.-методич. пособие по изучению дисциплины для студентов, обучающихся по основной профессиональной образовательной программе специальности 36.05.01 «Ветеринария» / А. Г. Булычев, Н. П. Нефедова. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 90 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины представлены учебно-методические материалы по освоению тем лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой изучаемой теме, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы, отражены рекомендации для выполнения контрольной работы, варианты контрольной работы по основной профессиональной образовательной программы специальности 36.05.01 «Ветеринария».

Табл. 3, список лит. – 13 наименований

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию кафедрой химии 6 сентября 2022 г., протокол № 1

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 15 сентября 2022 г., протокол № 9

УДК 577.1 (076)

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2022 г.
© Булычев А. Г., Нефедова Н. П.,
2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
2. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ.....	6
2.1. Теоретические основы химии.....	7
2.1.1. Введение.....	7
2.1.2. Основные понятия химии.....	7
2.1.3. Основы строения вещества.....	9
2.1.3.1. Строение атома.....	9
2.1.3.2. Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атомов.....	9
2.1.3.3. Химическая связь и строение молекул.....	9
2.1.4. Взаимодействие веществ.....	11
2.1.4.1. Закономерности протекания химических реакций.....	11
2.1.5. Растворы.....	13
2.1.6. Комплексные соединения.....	16
2.1.7. Окислительно-восстановительные процессы.....	17
2.2. Основные свойства химических элементов и их соединений.....	19
2.2.1. Распространенность химических элементов и периодичность в изменении их свойств. s-Элементы. Водород.....	19
2.2.2. p-Элементы.....	20
2.2.3. Общие способы переработки природных соединений металлов. Общая характеристика d-элементов и их соединений. f-Элементы. Лантаноиды и актиноиды. Общая характеристика.....	21
2.2.4. Химические методы анализа.....	21
2.3. Химия органических веществ.....	22
2.3.1. Некоторые теоретические представления в химии органических веществ....	22
2.3.2. Углеводороды.....	28
2.3.3. Галогенопроизводные.....	34
2.3.4. Гидроксисоединения и их производные.....	35
2.3.5. Оксосоединения.....	39
2.3.6. Карбоновые кислоты и их производные.....	41
2.3.7. Гидроксикислоты и оксикислоты.....	43
2.3.8. Гетероциклические соединения.....	45
2.3.9. Амины.....	48
2.3.10. Аминокислоты.....	50
2.3.11. Белки.....	53
2.3.12. Углеводы.....	56
2.3.13. Липиды.....	60
2.3.14. Нуклеиновые кислоты.....	64
3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	66
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	74
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	75
Приложение 1. Контрольная работа № 1.....	75
Контрольная работа № 2.....	80
Приложение 2. Вопросы к промежуточной аттестации (экзамен).....	86

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью освоения дисциплины «Химия» является формирование знаний теоретических основ химии и свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе и умения их использовать в своей профессиональной деятельности.

Задачами изучения дисциплины являются:

- изучение основных законов химии;
- приобретение навыков постановки и проведения лабораторных исследований;
- умение описывать результаты опытов и делать выводы;
- способность применять теоретические знания по дисциплине в профессиональной и практической деятельности специалиста.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- понятия и законы химии, химические системы;
- методы и средства химических исследований;

уметь:

- самостоятельно осваивать новые разделы фундаментальных наук, используя уровень достигнутых знаний;
- ориентироваться в химических законах;

владеть:

- навыками использования основных законов химии в своей профессиональной деятельности.

Учебный материал по дисциплине «Химия» изучается студентами в 1 и 2-м семестрах.

Приступая к изучению очередной темы, следует ознакомиться с вопросами учебной программы дисциплины, получить общее представление об учебном материале, затем изучить его по лекционному материалу и учебной литературе. При этом необходимо усвоить понятия и закономерности, образующие теоретическую основу дисциплины. Затем следует ознакомиться с примерами заданий и вопросами для самопроверки для уяснения объема требований. Их цель – проверка и закрепление знаний по дисциплине, выработка умения пользоваться полученными знаниями при решении учебных и практических задач.

Студенту следует в 1 и 2-м семестрах выполнить две контрольные работы, включающих задания по основным темам дисциплины «Химия». Рекомендации по их оформлению, таблицы для выбора вариантов, контрольные задания и методические указания по их выполнению приведены в заключительной части учебно-методического пособия. Контрольные работы должны быть проверены преподавателем и зачтены до начала лабораторно-экзаменационных сессий.

Перечень и содержание лабораторных работ приводятся в учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ.

Изучение дисциплины «Химия» завершается экзаменами в 1 и 2-м семестрах. Экзаменационный билет содержит вопросы, соответствующие содержанию тем учебной программы дисциплины.

Для оценивания поэтапного формирования результатов освоения дисциплины (текущий контроль) предусмотрены тестовые задания. Тестирование обучающихся проводится после изучения соответствующих тем. Тестовое задание предусматривает выбор правильного ответа на поставленный вопрос из предлагаемых вариантов ответа. Перед проведением тестирования преподаватель знакомит студентов с вопросами теста, а после проведения тестирования проводит анализ его работы. Перечень примерных тестовых заданий представлен в фонде оценочных средств по данной дисциплине.

Промежуточная аттестация проводится в виде экзамена, к которому допускаются студенты, освоившие темы курса, выполнившие лабораторные работы и имеющие положительные оценки. Экзамен проводится по экзаменационным билетам. Каждый билет содержит вопросы в формулировке, соответствующей содержанию тем рабочей программы. Основой для определения оценки на экзаменах служит уровень усвоения материала, предусмотренного рабочей программой.

При необходимости для обучающихся инвалидов или обучающихся с ОВЗ предоставляется дополнительное время для подготовки ответа с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

2. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы общей неорганической и органической химии

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

Номер темы	Темы лекционного занятия	Кол-во часов ЛЗ		
		очная форма	заочная форма	очно-заочная форма
Первый семестр				
1	Введение. Основные понятия и законы химии. Закон эквивалентов	2	0,25	1
2	Строение вещества. Химическая связь	2	0,25	1
3	Основные закономерности протекания химических реакций	4	0,25	2
4	Растворы: классификация, способы выражения концентрации	6	1	4
5	Комплексные соединения	2	0,5	1
6	Окислительно-восстановительные реакции	2	0,5	1
7	Электрохимические процессы	6	-	3
8	Химия неметаллов. Элементы органической химии	2	0,5	1
9	Химические методы анализа	4	0,75	2
	Итого	30	4	16
Второй семестр				
1	Введение и некоторые теоретические представления в органической химии	2	0,5	1
2	Углеводороды	6	1	3
3	Понятие об элементоорганических соединениях	0,5	–	0,25
4	Галогенопроизводные	0,5	–	0,25
5	Гидроксисоединения и их производные	2	–	1
6	Оксоединения	1	–	0,5
7	Карбоновые кислоты и их производные	2	0,5	1
8	Гидроксикислоты	2	–	1
9	Понятие об оксокислотах	0,5	–	0,25
10	Гетероциклические соединения	2	–	1
11	Амины	0,5	–	0,25
12	Аминокислоты	2	0,5	1
13	Белки	2	0,5	1
14	Углеводы	4	0,5	3
15	Липиды	2	0,5	1
16	Нуклеиновые кислоты	1	–	0,5
	Итого	30	4	16

2.1. Теоретические основы химии

2.1.1. Введение

Задачи, стоящие перед химической наукой. Отличительные особенности изучения химии в вузе. Основные направления познания химии. Место химии в ряду наук о природе, ее связь с другими естественнонаучными достижениями.

Содержание раздела «Теоретические основы химии», его роль и значение. Основы химической термодинамики, основы кинетики, учение о растворах и основы строения вещества как теоретические основы химии. Достижения в этих направлениях исследования.

Методические указания

Все химические знания объединяет одна-единственная непреходящая и главная задача химии – задача получения веществ с необходимыми свойствами. Решение этой задачи складывается, по крайней мере, из четырех концептуальных систем.

Первая – учение о химических элементах (периодичность, стехиометрия, физико-химический анализ), выводящее химизм вещественной системы из ее химического состава.

Вторая – это система структурных теорий, которая включает в себя квантово-механические теории строения атома, химической связи и строения вещества.

В основе третьей концептуальной системы лежат теории химической кинетики и химической термодинамики.

Четвертая концептуальная система содержит учение об открытых высокоорганизованных химических системах, развитие которых приводит к возникновению биологической формы движения. Эта система включает в себя учение об эволюционном катализе.

2.1.2. Основные понятия химии

Международная система единиц физических величин и ее применение в неорганической химии. Основные единицы системы СИ: масса, объем и плотность вещества, давление, концентрация, энергетические величины.

Атомно-молекулярное учение. Современная система атомных масс. Изотопы и изобары. Атомная масса и массовое число изотопа. Изотопный состав элемента. Молекулярная масса.

Стехиометрия химических реакций. Стехиометрические законы. Стехиометрические уравнения. Моль – единица количества вещества. Эквивалент. Закон эквивалентов.

Современная номенклатура неорганических веществ.

Методические указания

Установление количественных соотношений в стехиометрии производится на основе понятия «моль». В международной системе единиц (СИ) моль является единицей измерения количества вещества и относится к числу следующих основных единиц этой системы: метр (м) – длина, килограмм (кг) – масса, секунда (с) – время, ампер (А) – сила тока, кельвин (К) – термодинамическая температура, кандела (Кд) – сила света.

Моль – количество вещества, содержащее столько же структурных элементов (формульных единиц), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие реальные частицы, а также условные частицы, называемые эквивалентами.

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Эквиваленты в Z_B раз меньше соответствующих им формульных единиц. Например, $1/2$ ФЕ (Ba^{2+}), $1/6$ ФЕ ($K_2Cr_2O_7$) или в общем случае:

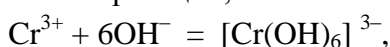
$$\frac{\text{ФЕ (В)}}{Z_B}$$

В одной формульной единице вещества В может содержаться Z_B эквивалентов этого вещества. При $Z_B = 1$ эквивалент идентичен формульной единице.

Число Z_B называется эквивалентным числом или числом эквивалентности, $Z_B \geq 1$. Эквивалентное число Z_B показывает, сколько эквивалентов содержится в одной формульной единице вещества.

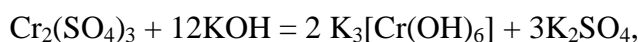
Определение эквивалентных чисел веществ неодинаково для обменных и окислительно-восстановительных реакций.

Эквивалентное число Z_B для некоторого реагента В обменной реакции определяется суммарным зарядом тех ионов, которые обменивает с ним другой реагент. Расчет ведут на одну формульную единицу. Эквивалентные числа продуктов устанавливают по значению Z_B для реагентов. Например, для обменной реакции, описываемой ионным уравнением:



эквивалентное число иона Cr^{3+} равно 6, так как один ион Cr^{3+} присоединяет шесть ионов OH^- ($Z_B = 1$). Отсюда находим, что эквивалентное число иона $[Cr(OH)_6]^{3-}$ равно 6.

Для обменной реакции, выраженной молекулярным уравнением:



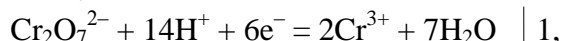
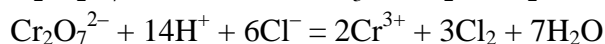
эквивалентное число $Cr_2(SO_4)_3$ равно 12, так как другой реагент (KOH) обменивает с одной формульной единицей сульфата хрома (III) двенадцать ионов OH^- или, что то же самое, двенадцать ионов K^+ . Эквивалентные числа других веществ в этой реакции равны:

$$Z_{KOH} = 1, Z_{K_3[Cr(OH)_6]} = 6, Z_{K_2SO_4} = 2.$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентные числа окислителя и восстановителя определяются числом электронов, которое принимает одна формульная единица окислителя или отдает одна формульная единица восстановителя.

Эквивалентные числа продуктов устанавливаются по эквивалентным числам реагентов.

Например, для окислительно-восстановительной реакции:



по числу электронов, участвующих в соответствующих полуреакциях, в расчете на одну формульную единицу $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cl^- и Cl_2 , соответственно, находим:

$$Z_{Cr_2O_7^{2-}} = 6, Z_{Cr^{3+}} = 3, Z_{Cl^-} = 1, Z_{Cl_2} = 2.$$

Следовательно, эквивалентные числа веществ равны:

$$Z_{Cr_2O_7} = 6, Z_{CrCl_3} = 3, Z_{HCl} = 1.$$

Молярная эквивалентная масса вещества В (Meq_B) в конкретной реакции всегда в Z_B раз меньше молярной массы этого вещества:

$$Meq_B = \frac{M_B}{Z_B}$$

Вопросы для самопроверки

1. Что такое моль?
2. Что называется эквивалентом?
3. Как вычисляется молярная масса эквивалента?
4. В чем сущность закона эквивалентов?
5. Является ли молярная масса эквивалента величиной постоянной?

Пример решения типовой задачи. При растворении в кислоте 2,4305 г металла выделилось 2,24 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалентную массу металла.

Решение. Согласно закону эквивалентов, массы (или объемы) взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (или эквивалентным объемам). Следовательно:

2,4305 г металла эквивалентны 2,24 л водорода,
 $M_{\text{Э}}(\text{мет})$ г/моль металла эквивалентны 11,2 л водорода.
Отсюда:

$$M_{\text{Э}}(\text{мет}) = \frac{2,4305 \cdot 11,2}{2,24} = 12,15 \text{ г/моль.}$$

2.1.3. Основы строения вещества

2.1.3.1. Строение атома

Понятие о квантовой механике. Характеристика состояния электронов системой квантовых чисел, их физический смысл. Спин электрона. Атомные орбитали для s-, p-, d-состояний электронов. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Максимальное число электронов в электронных слоях и оболочках.

Правило Хунда. Последовательность энергетических уровней и подуровней электронов в многоэлектронных атомах. Магнитные и энергетические характеристики атомов. Энергия ионизации, сродство к электрону.

2.1.3.2. Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атомов

Современная формулировка периодического закона. Структура периодической системы. Периоды, группы, подгруппы. Периодическая система и ее связь со строением атомов. Порядковый номер элемента. Заполнение электронных слоев и оболочек атомов. Правило Клечковского.

2.1.3.3. Химическая связь и строение молекул

Ковалентная связь. Метод валентных связей. Электроотрицательность. Свойства ковалентной связи: направленность и насыщенность. Полярная ковалентная связь. Механизм образования ковалентной связи (обменный, донорно-акцепторный и дативный).

Характеристика ковалентной связи: длина, прочность, валентные углы. Эффективные заряды атомов в молекулах. Дипольные моменты и строение молекул.

Ионная связь. Ионная связь как предельный случай ковалентной связи. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Электростатическое взаимодействие ионов.

Межмолекулярное взаимодействие

Природа межмолекулярных сил. Энергия межмолекулярного взаимодействия. Взаимодействие между полярными и неполярными молекулами: ориентационное, индуктивное, дисперсионное (силы Ван-дер-Ваальса).

Водородная связь. Влияние водородной связи на свойства вещества (температуру плавления, кипения, степень диссоциации в водном растворе и др.).

Строение вещества в конденсированном состоянии

Твердое, жидкое, газообразное, плазменное состояния. Их особенности.

Методические указания

В основе современного учения о строении атома лежат представления квантовой механики о двойственной корпускулярно-волновой природе микрочастиц. В частности, с каждым движущимся электроном связан волновой процесс, длина волны которого определяется по формуле Луи де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v},$$

где λ – длина волны; h – постоянная Планка; m_e – масса электрона; v – скорость электрона.

Волновые свойства электрона описываются волновой функцией ψ (пси), которая физического смысла не имеет, тогда, как $\psi^2 dv$ есть вероятность нахождения электрона в элементе объема dv . Околоядерное пространство, где с наибольшей вероятностью пребывает электрон, называется атомной орбиталью (АО). АО характеризуется тремя параметрами (квантовыми числами): n (главное квантовое число), l (орбитальное) и m (магнитное).

Электронное облако, кроме вышеназванных трех квантовых чисел, характеризуется еще четвертым квантовым числом m_s (спиновое квантовое число), обусловленным собственным моментом импульса электрона, не связанным с движением в пространстве.

Знание строения атома позволило сформулировать периодический закон так: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома.

Периодически повторяющиеся свойства простых веществ объясняются периодической повторяемостью электронных конфигураций атомов соответствующих элементов. Например, для щелочных металлов конфигурация внешних электронных оболочек имеет вид ns^1 .

Учение о природе химической связи является основой всей химии. По современным представлениям химическая связь имеет электрическое происхождение.

Обычно выделяют три типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. Эта классификация является условной. Ковалентная связь по своей природе представляет универсальный тип химической связи. Ионную же связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной связи между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности. Металлическая связь характерна только для металлов и их сплавов и имеет ту же природу, что и ковалентная связь, отличаясь от последней только некоторыми особенностями.

Для объяснения природы ковалентной связи и механизма ее образования используют преимущественно метод валентных связей (ВС).

Метод ВС позволяет различать три механизма образования ковалентной связи: обменный, донорно-акцепторный и дативный.

Сущность обменного механизма сводится к тому, что каждый из двух связываемых атомов дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару.

При донорно-акцепторном механизме один атом (донор) представляет в общем пользование электронную пару, а другой атом (акцептор) представляет для этой пары свободную орбиталь.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s - и p -АО, могут быть либо донорами, либо акцепторами неподеленной пары электронов. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает еще и d -АО, уже могут выступать одновременно в роли и донора, и акцептора неподеленных пар электронов.

Чтобы отличить эти два механизма образования связи, приводящие к противоположным электронным смещениям, ввели понятие дативного механизма образования связи или $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия.

В комплексных соединениях дативному механизму образования связи соответствует перенос части электронной плотности от центрального атома к лиганду.

Вопросы для самопроверки

1. В чем сущность корпускулярно-волновой природы электрона?
2. Какой физический смысл имеет квадрат волновой функции ψ^2 ?
3. Каков смысл понятий: атомная орбиталь, электронное облако?
4. Какими четырьмя квантовыми числами характеризуется состояние электрона в атоме?
5. В чем заключается смысл принципа Паули, правила Клечковского, правила Хунда?
6. Как ориентируются в пространстве s-, p-, d-орбитали?
7. Что такое электроотрицательность?
8. Что такое степень окисления атома?

Пример решения типовой задачи. Написать электронную формулу атома фосфора. Составить графическую схему дополнения электронами валентных орбиталей в нормальном и в возбужденном состояниях.

Решение. В соответствии с порядком дополнения атомных орбиталей составляем электронную формулу атома фосфора:

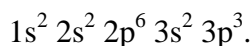
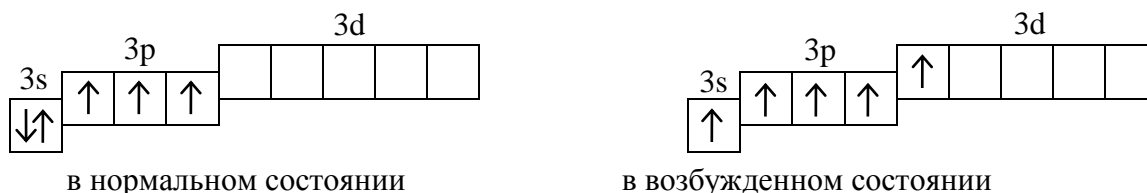


Схема заполнения электронами валентных орбиталей $\dots 3s^2 3p^3$ имеет вид:



2.1.4. Взаимодействие веществ

2.1.4.1. Закономерности протекания химических реакций

Элементы химической термодинамики. Функции состояния. Понятие о химической термодинамике. Внутренняя энергия и энтальпия, их физический смысл. Термохимия, экзо- и эндотермические реакции. Термохимические уравнения. Закон Гесса и его следствия. Применение закона Гесса для вычисления энтальпий химических реакций.

Понятие об энтропии.

Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации реагентов на химическое равновесие.

Скорость химических реакций. Понятие о химической кинетике. Закон действующих масс, константа скорости реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.

Методические указания

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указывается их агрегатное состояние или кристаллическая модификация, а также числовые значения тепловых эффектов, называют термохимическими.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных

продуктов, но не зависит от пути перехода. На практике используется следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

Способность веществ к химическому взаимодействию называется химическим сродством. Мерой химического сродства служит изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Самопроизвольно протекают процессы, идущие с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса в системе не происходит и $\Delta G = 0$.

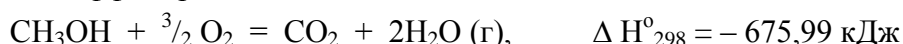
Химическое равновесие – это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости противоположных реакций равны. Изменение условий (температура, давление, концентрация) вызывает нарушение равновесия. С течением времени в системе устанавливается новое равновесие, соответствующее новым условиям. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье.

Выполнение неравенства $\Delta G < 0$ не является гарантией течения процесса в данных условиях. Химическая реакция может происходить только при столкновении частиц, обладающих энергией активации – энергией, равной разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. Уменьшить энергию активации, а, следовательно, увеличить скорость химической реакции можно с помощью особых веществ – катализаторов.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое теплота образования химического соединения?
2. Как формулируется закон Гесса?
3. Что такое энтропия? Как она зависит от агрегатного состояния вещества и температуры?
4. Какие факторы влияют на скорость реакции?
5. Сформулируйте закон действия масс.
6. Как зависит скорость реакции от температуры?
7. Что называется константой химического равновесия? От каких факторов она зависит?
8. В чем сущность принципа Ле-Шателье?

Пример решения типовой задачи. Определить теплоту образования CH_3OH , если известен тепловой эффект реакции:



и теплота образования:



Решение. Используем следствие из закона Гесса, описываемое уравнением:

$$\Delta H_T^{\circ} = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta H_T^{\circ})_{\text{конечных веществ}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta H_T^{\circ})_{\text{исходных веществ}}$$

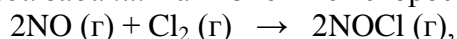
Запишем термохимическое уравнение для рассматриваемой реакции в общем виде:



Откуда:

$$\Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ} = (-393,51) + 2(-241,84) - (-625,99) = -201,2 \text{ кДж/моль.}$$

Пример решения типовой задачи. Как изменится скорость реакции:



если увеличить объем реакционного сосуда в 2 раза?

Решение. До изменения объема скорость реакции, определяемая законом действия масс, выражается соотношением:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2].$$

После увеличения объема концентрация каждого из реагирующих веществ уменьшится в 2 раза:

$$v' = k \cdot \frac{[NO]^2}{2^2} \cdot \frac{[Cl_2]}{2} = \frac{k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]}{8}.$$

Сравнивая v и v' , находим, что скорость реакции уменьшится в 8 раз.

Пример решения типовой задачи. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции (γ), если при увеличении температуры на 40 °С скорость реакции возросла в 81 раз?

Решение. По правилу Вант-Гоффа:

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t},$$

если $\Delta t = 10$ °С или:

$$\gamma = \frac{v_{t+\Delta t}}{v_t},$$

если температура изменилась на величину Δt .

Отсюда:

$$\frac{v_{t+\Delta t}}{v_t} = 81 = \gamma^4; \quad \gamma = 3.$$

2.1.5. Растворы

Растворы неэлектролитов. Процессы, сопровождающие образование жидких истинных растворов. Краткая характеристика межмолекулярных взаимодействий в растворах. Закон Рауля. Идеальные и реальные растворы. Активность. Коэффициент активности как мера отклонения свойств компонента от поведения в идеальном растворе. Кипение и отверждение растворов.

Разбавленные растворы неэлектролитов. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Явление осмоса в природе.

Растворы электролитов. Типы электролитов. Ассоциированные и неассоциированные электролиты. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Сольватация ионов и молекул.

Степень диссоциации. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатая диссоциация слабых электролитов. Влияние одноименных ионов на равновесие диссоциации слабого электролита в растворе.

Коэффициент активности. Понятие об ионной силе раствора.

Равновесие в системе, состоящей из насыщенного раствора электролита и его кристаллов. Кривая растворимости. Произведение растворимости. Условия осаждения и растворения малорастворимого электролита.

Протолитическое равновесие. Протонная теория кислот и оснований. Амфолиты, автопротолиз протолитических растворителей. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Сила кислот и оснований, константа кислотности, единая шкала кислотности для водных растворов. Константа основности, связь констант кислотности и основности для кислотно-основной сопряженной пары. Степень протолиза слабых кислот и оснований. Роль растворителя в реакциях протолиза.

Кислотные свойства активаторов. Представление об электронной теории и теории сольвосистем.

Гидролиз солей. Усиление и подавление гидролиза. Ступенчатый гидролиз. Полный гидролиз. Степень гидролиза. Константа гидролиза. Расчет pH в растворах гидролизующихся солей.

Методические указания

Образование растворов – термодинамически выгодный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии.

Растворение сопровождается как физическими, так и химическими явлениями. Простейшим физическим взаимодействием в растворах является механическое диспергирование частиц растворенного вещества среди молекул растворителя. К физическим взаимодействиям более сложного типа относятся все взаимодействия за счет сил электрической природы (ион – ионное, диполь – дипольное, ион – дипольное взаимодействие и т. п.). Физические силы действуют на дальние расстояния и предшествуют силам химической природы. Химические силы действуют на близких расстояниях (порядка диаметра молекулы). Образование химической связи сопровождается деформацией электронных облаков атомов взаимодействующих частиц.

Процесс образования продуктов взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества за счет физических сил называют физической гидратацией (для неводных растворов – сольватацией), процесс образования продуктов за счет химических сил – химической гидратацией (сольватацией).

Примеры химической сольватации:

- образование гидратов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- сольватов $\text{SO}_2 \cdot \text{BCl}_3$ (в жидком SO_2);
- ионов типа $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, H_3O^+ , NH_4^+ .

К продуктам физической сольватации следует отнести:

- гидратированные ионы, такие как $\text{Cs}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
- ассоциаты серы S_8 в сероуглероде.

Изучая такие свойства растворов, как осмос и осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара, понижение температуры отвердевания и повышение температуры кипения растворов, необходимо знать, что они зависят от числа частиц, находящихся в растворе (молекул, атомов, ионов).

Вопросы для самопроверки

1. Почему растворы электролитов обладают большим осмотическим давлением и обнаруживают большее понижение температуры отвердевания и повышение температуры кипения, чем эквимолекулярные растворы неэлектролитов?
2. Что такое изотонический коэффициент и как можно определить его величину?
3. Что называется степенью электролитической диссоциации?
4. Какая зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита?
5. Что называется водородным и гидроксильным показателями?
6. В какую сторону смещается равновесие гидролиза соли при разбавлении раствора? При нагревании? Почему?
7. Что называется произведением растворимости труднорастворимого электролита?

Пример решения типовой задачи. Рассчитать молекулярную концентрацию и молярность раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 40 %, плотность которого $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$.

Решение. Для вычисления молярности найдем массу азотной кислоты, приходящуюся на 1000 г воды:

$$m \text{ HNO}_3 = \frac{40 \cdot 1000}{60} = 666,7 \text{ г.}$$

Молярная масса HNO_3 равна 63,01 г/моль.

Молярность:

$$C_m = \frac{m}{M_r} = \frac{666,7}{63,01} = 10,6 \text{ моль/кг.}$$

Рассчитываем молярную концентрацию по формуле:

$$C_M = \frac{C\% \cdot \rho \cdot 1000}{M_r \cdot 100} = \frac{40 \cdot 1,25 \cdot 10}{63,01} = 7,9 \text{ моль/л.}$$

Пример решения типовой задачи. Определить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,02 моль нелетучего вещества неэлектролита в 200 г воды. Эбуллиоскопическая константа воды $K_3 = 0,512$ град/моль.

Решение. По закону Рауля повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{кип}}$:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m,$$

где C_m – молярная концентрация вещества.

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,512 \cdot \frac{0,02 \cdot 1000}{200} = 0,051.$$

Температура кипения раствора:

$$t_{\text{кип}} = t^0 + \Delta t = 100 + 0,051 = 100,051 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Пример решения типовой задачи. Вычислить степень диссоциации раствора CH_3COOH , молярная концентрация которого составляет 0,1 моль/л:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Решение. По закону разбавления Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

где c – молярная концентрация электролита, моль/л; α – степень диссоциации.

Если степень диссоциации меньше 0,05, то для приближенных расчетов можно воспользоваться выражением закона:

$$K \approx c \cdot \alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Воспользовавшись последним соотношением, вычислим степень диссоциации CH_3COOH :

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Пример решения типовой задачи. Вычислите pH и pOH раствора слабой одноосновной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л, если степень диссоциации $\alpha = 0,02$.

Решение. В растворе электролита слабой одноосновной кислоты HAn концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{An}^-]$ одинаковы и составляют:

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = C \alpha = 0,05 \cdot 0,02 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-3} = 3,$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ pOH} = 14 - 3 = 11.$$

Пример решения типовой задачи. Кажущаяся степень диссоциации раствора хлорида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л равна 0,80. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре 27 °С.

Решение. Осмотическое давление P раствора электролита рассчитывают по формуле:

$$P = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

где C – молярная концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль, К); T – абсолютная температура, К.

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

где k – число ионов, на которое распадается при диссоциации молекула электролита (для KCl $k = 2$).

Вычисляем: $i = 1 + 0,8(2 - 1) = 1,8$; $T = 273 + 27 = 300$ К.

Находим: $P = 1,8 \cdot 0,1 \cdot 8,31 \cdot 300 = 448,7$ кПа.

2.1.6. Комплексные соединения

Химия комплексных соединений. Общие сведения о комплексных соединениях.

Комплексообразователь, лиганды, координационное число, дентатность лигандов, внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Классификация комплексов. Номенклатура комплексных соединений.

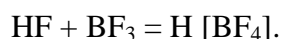
Изомерия комплексных соединений. Химическая связь в комплексных соединениях. Квантово-механические методы трактовки природы химической связи в комплексных соединениях.

Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы образования – полная и ступенчатые. Вычисление этих величин с использованием справочных данных по величинам стандартных изменений энергии Гиббса.

Реакции с участием комплексных соединений.

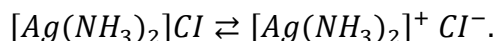
Методические указания

Комплексные соединения образуются при сочетании электронейтральных, насыщенных (с точки зрения классического понятия «валентность») молекул простых и сложных веществ, например:

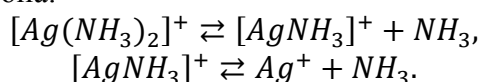


Среди комплексных могут быть различные классы химических соединений: соли, кислоты и основания. Комплексные соединения в своем составе содержат положительно или отрицательно заряженные сложные, так называемые комплексные ионы (комплексы). Различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

При растворении в воде комплексные соединения обычно распадаются так, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое:



Наряду с этим процессом, хоть и в незначительной мере, ступенчато происходит диссоциация комплексного иона:



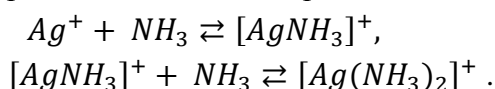
Реакциям диссоциации отвечают частные константы нестойкости (диссоциации):

$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[[AgNH_3]^+][NH_3]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]},$$
$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[[AgNH_3]^+]}.$$

Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости:

$$K_{\text{нec}} = K_{1 \text{ нec}} \cdot K_{2 \text{ нec}} \cdot$$

Аналогично протекают и реакции комплексообразования:



Состояние равновесия для каждой ступени реакции комплексообразования можно охарактеризовать ступенчатой константой образования комплекса:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[[AgNH_3]^+]}{[Ag^+][NH_3]}, \\ K_{1 \text{ нec}} &= \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[[AgNH_3]^+][NH_3]}. \end{aligned}$$

Общая константа образования определяется как произведение ступенчатых констант:

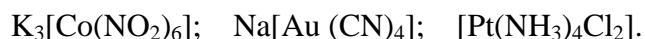
$$K = K_1 \cdot K_2,$$

которая связана с изменением энергии Гиббса выражением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие элементы проявляют способность выступать в роли ионов-комплексообразователей?
3. Что такое лиганды?
4. Что такое координационное число?
5. Какие виды изомерии встречаются при образовании комплексных ионов?
6. Определите степень окисления комплексообразователя и заряд комплексного иона в соединениях:



2.1.7. Окислительно-восстановительные процессы

Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений и периодический закон. Классификация реакций окисления-восстановления. Составление уравнений реакций окисления-восстановления. Влияние температуры, концентрации реагентов, их природы, среды и других условий на глубину и направление протекания окислительно-восстановительных процессов. Окислительно-восстановительный эквивалент.

Электродные потенциалы. Стандартные потенциалы. Уравнение Нернста. Гальванические элементы. Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванических элементов. Практическое использование гальванических элементов. Коррозия металлов. Виды коррозии, ущерб от нее. Основные методы защиты от коррозии: легирование, термообработка, ингибирование, антикоррозионные покрытия, электрохимические методы.

Электролиз. Окислительно-восстановительные процессы при электролизе. Закон Фарадея. Применение электролиза для лужения жести и регенерации олова из отходов.

Методические указания

Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называют реакциями окисления-восстановления. Это единый взаимосвязанный процесс. Окислительно-восстановительную способность вещества определяет окислительно-восстановительный потенциал реакции (редокс-потенциал).

Окислительная способность веществ тем выше, чем больше положительное значение окислительно-восстановительного потенциала реакции.

Абсолютное значение электродных потенциалов определить нельзя, поэтому находят потенциалы электродов по отношению к какому-то электроду сравнения. Обычно определяют электродные потенциалы по отношению к так называемому нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю.

Зная электродные потенциалы, можно определить э. д. с. гальванического элемента – устройства, состоящего из двух металлических электродов, погруженных в раствор соли того же металла. Э. д. с. гальванического элемента представляет собой разность электродных потенциалов окислителя (электрода с большим значением потенциала) и восстановителя (электрода с меньшим значением потенциала).

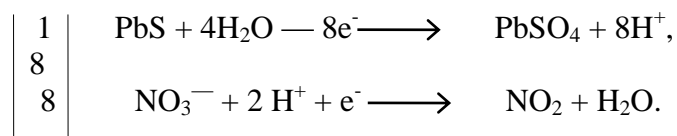
Коррозией называют разрушение металла в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды.

Электролиз представляет собой окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. Восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

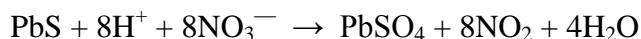
Пример решения типовой задачи. Закончить уравнение реакции, протекающей по схеме:



Решение. Составляем полуреакции окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся веществ в реальных условиях реакции, уравнивая число атомов каждого элемента и суммарное число зарядов в левой и правой частях полуреакций:



Подобрав основные коэффициенты (множители) для полуреакций так, чтобы число электронов, отданных при окислении и принятых при восстановлении, были равны, складываем уравнения полуреакций с учетом найденных коэффициентов. Получаем уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:



или в молекулярном виде:



Вопросы для самопроверки

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Какие вещества называют окислителями, и какие восстановителями?
2. Что такое электродные или окислительно-восстановительные потенциалы?
3. Как определяются нормальные (стандартные) потенциалы окислительно-восстановительных систем?
4. Что называется электролизом?
5. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?
6. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?
7. Что называется коррозией?
8. Чем отличается химическая коррозия от электрохимической?

2.2. Основные свойства химических элементов и их соединений

2.2.1. Распространенность химических элементов и периодичность в изменении их свойств. s-Элементы. Водород

О месте водорода в периодической системе. Общая характеристика элемента, нахождение в природе, получение и свойства. Гидриды, их классификация. Общая характеристика водородных соединений неметаллов. Получение водорода и его соединений. Водородная энергетика.

Вода, ее свойства и обработка.

Общая характеристика s-элементов. Строение атомов, закономерность изменения в подгруппах радиусов атомов, их энергия ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, координационного числа атомов и ионов. Нахождение в природе, получение. Сравнение химической активности металлов. Гидриды, оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды. Химическая связь в этих соединениях, их свойства. Гидроксиды, их получение и свойства. Общая характеристика солей. Понятие об аммиачном способе получения соды. Применение металлов и соединений.

Методические указания

На 2021 г. известно 118 химических элементов, из них 89 обнаружены в природе, остальные получены искусственно в результате ядерных реакций.

Распространенность химических элементов в земной коре неодинакова. Почти половина массы земной коры приходится только на кислород, более четверти – на кремний.

Пятнадцать элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, водород, титан, хлор, фосфор, углерод, сера, азот – составляют 99,68 % массы земной коры.

В настоящее время допускается, что в живом веществе находятся все известные химические элементы или их нуклиды.

К семейству s-элементов относятся элементы IA группы и элементы II A группы. Общая электронная формула s-элементов:

$$ns^{1-2},$$

где n – главное квантовое число; в их атомах электронами застраивается s-подуровень внешнего энергетического поля.

Увеличение атомного радиуса и уменьшение потенциала приводят к усилению активности s-металлов по мере роста их порядкового номера, т. е. сверху вниз в группах периодической системы.

Среди гидроксидов всех s-элементов $\text{Be}(\text{OH})_2$ обладает амфотерными свойствами, что можно объяснить наименьшим радиусом иона и наличием только двух электронов в $(n-1)$ -слое, тогда как у остальных s-металлов $(n-1)$ -слой содержит восемь электронов (кроме лития). Строение атома лития (небольшой радиус) обусловило большую гидратационную способность его иона и в связи с этим особое положение в ряду напряжений – левее всех s-металлов.

Водород, являющийся s-элементом, в различных вариантах периодической системы помещают то вместе со щелочными металлами, то с галогенами, а иногда рассматривают отдельно. Действительно, он сходен со щелочными металлами, так как образует положительный ион H^+ и играет роль восстановителя в реакциях.

В гидридах активных металлов (NaH , CaH_2) содержится ион H^- , подобный ионами I^- в галогенидах (NaCl , CaCl_2). Молекулы водорода и галогенов двухатомны.

Вопросы для самопроверки

1. Какое свойство s-металлов характеризует их как активные восстановители?
2. Как изменяется восстановительная способность элементов IA и IIA групп по мере увеличения порядкового номера? Почему?
3. Гидроксид какого s-металла обладает амфотерными свойствами?
4. Составьте общую формулу гидридов, оксидов, пероксидов, сульфидов и гидроксидов s-металлов.
5. Какие соли обуславливают временную и постоянную жесткость воды?

2.2.2. p-Элементы

Общая характеристика p-элементов. Закономерности изменения в периодах и подгруппах строения атомов, их радиуса, энергии ионизации и сродства к электрону атомов, степеней окисления элементов, координационных чисел атомов и ионов.

Характер изменения в периоде и подгруппе кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств однотипных соединений.

Элементы VIIA группы. Хлор и его соединения. Фтор, бром, йод и их соединения.

Элементы VIA группы. Кислород и его соединения. Пероксидные соединения. Сера и ее соединения. Селен, теллур и их соединения.

Элементы VA группы. Азот и его соединения. Фосфор и его соединения. Мышьяк, сурьма, висмут и их соединения.

Элементы IVA и IIIA групп. Углерод и его неорганические соединения. Кремний, германий и их соединения. Электрическая проводимость полупроводников. Олово, свинец. Бор и его соединения. Алюминий и его соединения. Галлий, индий, таллий.

Методические указания

Общая электронная формула p-элементов $ns^2 n p^6$, где n – главное квантовое число. Большинство p-элементов относят к неметаллам. Такие элементы, как Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po условно рассматриваются как металлические, хотя они и сохраняют многие свойства неметаллов.

По мере роста числа p-электронов в атомах элементов в периоде (от III A до VII A групп) уменьшается радиус атомов, увеличивается сродство к электрону, т. е. окислительные свойства. В отличие от элементов s- (кроме H), d- и f-семейства, которые проявляют только восстановительные свойства, p-элементы, являясь окислительными, могут быть и восстановителями.

Атомы p-элементов проявляют положительные и отрицательные степени окисления. Как правило, атомы p-элементов проявляют переменную валентность, причем в четных группах она четная, а в нечетных – нечетная. Так как по мере роста порядкового номера в пределах группы сверху вниз неметаллические свойства p-элементов уменьшаются и растут металлические, то наиболее характерная степень окисления уменьшается. Например, характерная степень окисления элементов:

в третьем периоде – Al⁺³ Si⁺⁴ P⁺⁵ S⁺⁶;

в шестом периоде – Tl⁺¹ Pb⁺² Bi⁺³ Po⁺⁴.

Этот факт связан с повышением устойчивости ns^2 валентных орбиталей по мере увеличения числа внутренних свободных орбиталей. Химические связи осуществляются в основном валентными p-электронами.

Почти все p-элементы – кислотообразователи, причем устойчивость и сила кислородосодержащих кислот растет по мере увеличения их степени окисления.

При изучении p-элементов VIII A группы обратите внимание на то, что в настоящее время известны десятки их соединений. Например, XeF₂, XeF₄, XeF₆, XeOF₂, XeO₃ и др.

Вопросы для самопроверки

1. Как могут проявлять себя атомы р-элементов в окислительно-восстановительных реакциях? Почему?
2. Какую степень окисления проявляют р-элементы III A, IV A, V A, VI A и VII A групп? Какая степень окисления характерна для каждого из них?
3. Как изменяется сила кислородосодержащих кислот по мере увеличения степени окисления р-элементов?

2.2.3. Общие способы переработки природных соединений металлов.

Общая характеристика d-элементов и их соединений. f-Элементы.

Лантаноиды и актиноиды. Общая характеристика

Методические указания

Общая электронная формула d-элементов $\dots (n-1) d^{1-10} ns^{0-2}$, где n – главное квантовое число. Единственный d-элемент палладий, находясь в пятом периоде, на пятом энергетическом уровне, не содержит ни одного электрона. Все 32 d-элемента этого семейства – металлы, в отличие от s- и p-элементов для атомов d-элементов, за счет d- и f-орбиталей характерен широкий набор валентных состояний.

Из-за наличия незавершенных конфигураций d-электронов соединения d-элементов чаще окрашены, чем соединения s- и p-элементов. Почти все элементы рассматриваемого семейства – хорошие комплексообразователи. В связи с особой устойчивостью наполовину и целиком заполненных уровней хром, например, имеет конфигурацию $\dots 3d^5 4s^1$, а не $\dots 3d^4 3s^2$; медь – $\dots 3d^{10} 4s^1$, а не $\dots 3d^9 4s^2$. Стабильностью конфигурации $3d^5$ можно объяснить сравнительно малую устойчивость соединений хрома (II) и марганца (III). В связи с этим все d-элементы можно разделить на две группы: одна с электронной конфигурацией $d^1 s^2$ до $d^5 s^2$ и вторая – $d^6 s^2$ до $d^{10} s^2$.

Для первой группы (Sc, Ti, V, Cr, Mn) характерны соединения, соответствующие высшей степени окисления атомов. Элементы второй группы (кроме Ru и Os) проявляют более низкие степени окисления.

В атомах f-элементов заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи энергетического уровня. В шестом периоде 14 f-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71 следуют за лантаном и именуются лантаноидами. В седьмом периоде 14 f-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103 следуют за актинием и называются актиноидами. Все актиноиды радиоактивны.

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения относятся к d-элементам? Почему?
2. Какие соединения относятся к f-элементам? Почему?
3. Для каких соединений d-элементов характерна высшая степень окисления?

2.2.4. Химические методы анализа

Комплексометрия. Сущность метода. Определение жесткости воды.

Методические указания

Для усвоения этой темы необходимо разобраться в основах качественного и количественного анализа. Усвоить и понять основы титриметрического анализа. Запомнить – содержание каких солей определяет жесткость воды.

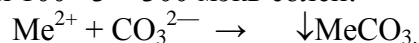
Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается основной закон титриметрии?
2. Сколько миллилитров 0,1н раствора трилона Б пойдет на титрование?

Пример решения типовой задачи. Сколько граммов Na_2CO_3 надо прибавить к 100 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 3 мэкв/л?

Решение. Для решения задач, связанных с жесткостью воды, часто используется закон эквивалентов.

В 100 л воды содержится $100 \cdot 3 = 300$ мэкв солей:



Для устранения жесткости, согласно уравнению реакции, требуется прибавить:

$$300 \cdot 53 = 15900 \text{ мг} = 15,9 \text{ г},$$

где 53 – эквивалентная масса Na_2CO_3 .

2.3. Химия органических веществ

Предусматривается изучение электронного и пространственного строения органических веществ, способов получения и свойств углеводородов и их функциональных производных. Особое внимание оказывается биоорганическим соединениям, их строению, свойствам и значению для живой природы.

Следует понять, что органические вещества, незначительно отличающиеся или одинаковые по составу, имеют различные свойства, обусловленные, прежде всего, строением функциональной группы. В органической химии широко распространено явление изомерии и поэтому для понимания свойств органических соединений необходимо применение их структурных формул, отражающих химическое строение молекулы.

Изучение каждого конкретного гомологического ряда целесообразно проводить в следующей последовательности:

- 1) определение ряда, строение функциональной группы;
- 2) классификация (внутри класса);
- 3) изомерия;
- 4) номенклатура;
- 5) способы получения;
- 6) физические и химические свойства;
- 7) нахождение в природе, применение или значение.

Основой успешного изучения химии соединений углерода и их производных является усвоение представлений о природе химических связей в органических соединениях (σ - и π -; простых, двойных и тройных), классификации, изомерии и номенклатуре органических соединений, типах органических реакций (замещения, присоединения, отщепления, разложения и т. д.). Усвоив основные положения о строении органических веществ, научившись понимать структурные формулы и типы реакций, можно переходить к рассмотрению отдельных классов органических соединений. Следует уяснить строение и свойства функциональной группы, определяющей основные химические свойства данного класса соединений. Знание свойств органических соединений, относящихся к различным классам, позволяет увидеть взаимосвязь между отдельными классами, т. е. дает возможность уяснить систему органической химии в целом.

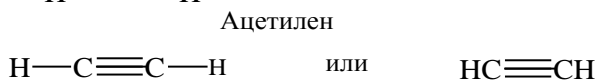
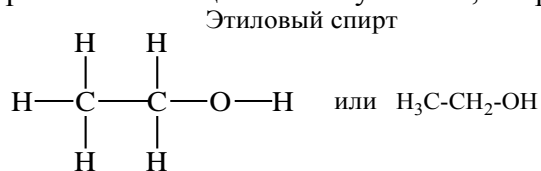
2.3.1. Некоторые теоретические представления в химии органических веществ

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова и ее развитие. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях. Виды химической связи в молекулах органических соединений: ковалентная связь (механизмы образования; σ - и π -связь; одинарная и кратная связь); основные характеристики, ионная и водородная связь. Структурная и пространственная изомерия. Взаимное влияние атомов в молекуле (индуктивный эффект, эффект сопряжения). Ароматичность и реакционная

способность органических соединений. Классификация реакций. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи. Реакции радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные). Кислотность и основность органических соединений. Гомология. Классификация органических соединений. Функциональные группы. Номенклатура органических соединений. Сырьевые источники органических соединений. Органическая химия и вопросы экологии.

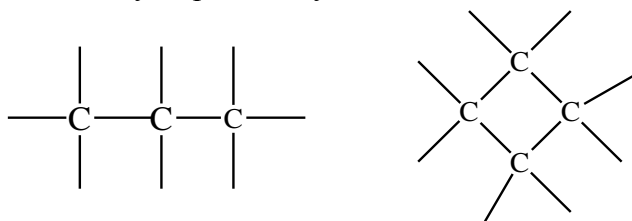
Методические указания

Вначале следует обратить серьезное внимание на теорию химического строения, являющуюся методологической в химии органических веществ, основные положения которой были высказаны А. М. Бутлеровым в 1861 г. и кратко могут быть сформулированы следующим образом: свойства веществ определяются их химическим строением, т. е. порядком и характером связей между атомами в молекулах. Химическое строение показывается структурными формулами. При их написании следует знать, что химическая связь изображается одной чертой, соединяющей связанные атомы. Количество связей у каждого атома соответствует валентности элемента. С целью упрощения формул изображение некоторых связей чаще всего опускается, например:

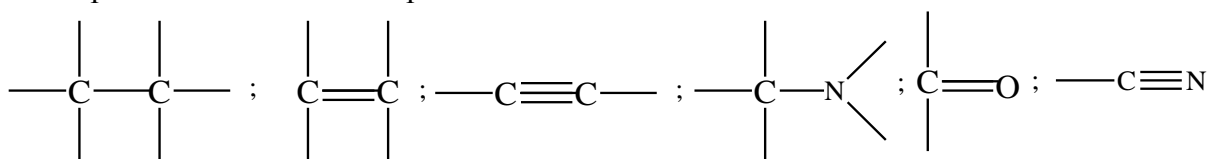


Возможность образования различных структур, соответствующих определенному молекулярному составу, обусловлена следующими свойствами элемента углерода:

1. В органических соединениях атом углерода четырехвалентен.
2. Атомы углерода могут соединяться в цепи и циклы:



3. Атомы углерода могут быть связаны между собой и с другими атомами простыми и кратными двойными и тройными связями:



Теория химического строения объяснила явление изомерии – существования веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различные свойства вследствие различного химического строения. Так, в этиловом спирте один атом водорода,

связанный с кислородом, способен замещаться на натрий. Диметиловый эфир этим свойством не обладает. Этиловый спирт – жидкость, растворимая в воде, диметиловый эфир – газ, нерастворимый в воде. Зная структурную формулу соединения, легко объяснить его свойства. И наоборот: зная свойства вещества, можно установить его строение.

Согласно стереохимической теории (Вант-Гофф, ЛеБель, 1874 г.) валентные связи атома углерода в предельных соединениях жирного ряда направлены к вершинам тетраэдра (отсюда и название – тетраэдрическая теория). Стереохимические представления – представления о пространственном строении молекул – позволили объяснить геометрическую цис-транс- и оптическую (зеркальную) изомерию органических соединений. Пространственные изомеры при одинаковом порядке связи атомов в молекуле отличаются их расположением в пространстве. В основе современного объяснения химических явлений и, в особенности, взаимного влияния атомов в молекуле лежит электронная теория. Квантовая теория дала возможность установить взаимосвязь геометрического и электронного строения молекул.

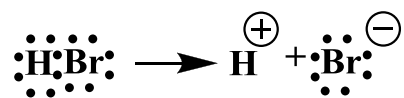
Необходимо твердо усвоить понятие о трех валентных состояниях атома углерода (sp^3 -; sp^2 и sp -гибридизации) и соответствующих им типах связей углерода (σ - и π -, простой, двойной, тройной), а также о геометрическом строении молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Современные достижения в области органической химии способствуют развитию представлений о механизмах химических реакций. Механизм реакции – это детальное описание ее последовательных стадий от исходных до конечных продуктов, включая все промежуточные состояния. При различных химических превращениях ковалентная связь может распадаться и образовываться вновь двояким образом. В одном случае обобщенная электронная пара, образующая связь между атомами, распадается так, что остается по одному электрону у каждого атома:



При этом происходит образование двух электронейтральных частиц – свободных радикалов, обладающих большой реакционной способностью вследствие наличия неспаренного электрона. Такой тип разрыва связи называется гомолитическим или радикальным. Реакциям, протекающим по радикальному механизму, способствует высокая температура, облучение, действие инициаторов. *Пример:* хлорирование метана.

В другом случае после разрыва ковалентной связи электронная пара целиком переходит к одному из связанных ею атомов, который при этом превращается в отрицательный ион. Этот тип разрыва связи называется гетеролитическим или ионным:



Гетеролитическому разрыву связи способствуют: полярный характер связи, полярные растворители, ионные реагенты и ионные катализаторы. *Примером* такой реакции является реакция гидратации алкенов.

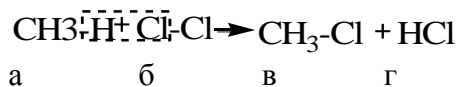
Реакции, протекающие по ионному механизму, подразделяются, в свою очередь, на электрофильные и нуклеофильные – в зависимости от характера атакующей частицы. *Примером* электрофильной реакции может служить присоединение HBr к пропилену, примером нуклеофильной реакции – присоединение спирта к альдегиду.

Изучая химические свойства того или иного класса органических соединений, очень важно уметь определить к какому типу относится рассматриваемая химическая реакция. В

основу классификации органических реакций положены изменения, происходящие с одним из реагирующих веществ (обязательно органическим), называемым субстратом. Взаимодействующее с ним вещество называется реагентом.

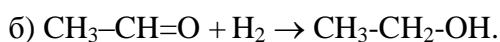
Если не происходит изменения углеродного скелета, то в зависимости от характера взаимодействия субстрата и реагента различают следующие типы реакций:

1. Замещения, например:

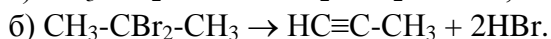
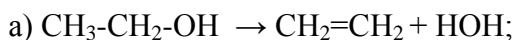


а) субстрат; б) реагент; в) основной продукт; г) побочный продукт.

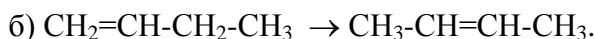
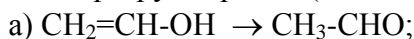
2. Присоединения, например:



3. Отщепления (реакции, обратные реакциям присоединения), например:

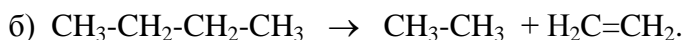
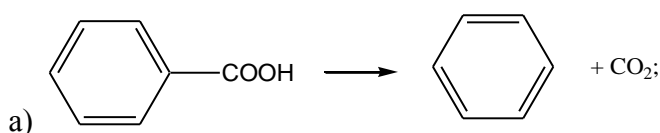


4. Перегруппировки (или изомеризации), например:

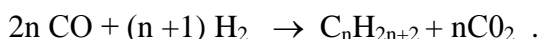


Важнейшими из реакций, протекающих с изменением углеродного скелета, являются:

5. Реакции разложения, например:

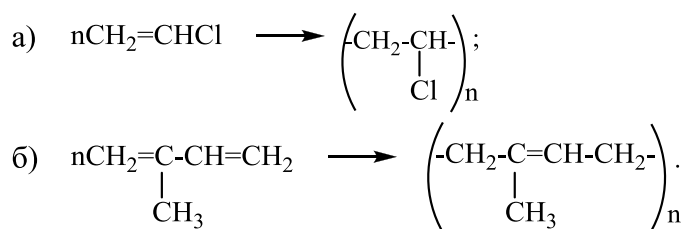


6. Реакции синтеза углеродной цепи, не являющиеся реакциями замещения и присоединения, например, синтез углеводородов путем восстановления оксида углерода (II):

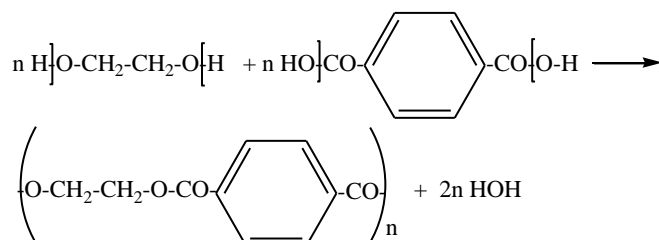


Частными случаями реакций присоединения и замещения являются реакции получения высокомолекулярных соединений.

7. Полимеризации, например:



8. Поликонденсации, например:

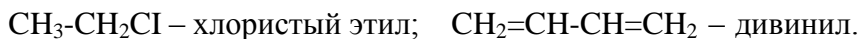


В особую группу выделяют также реакции окисления-восстановления, например:

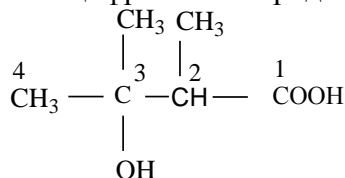


Необходимо усвоить принципы классификации органических соединений: углеводов – по строению углеродного скелета, включая порядок и типы связей, производных углеводов – по характеру функциональных групп, а в пределах одного класса – по типу углеводородного радикала.

Важно до изучения отдельных классов понять принципы номенклатуры органических соединений. Широко используются рациональные названия по радикалу:



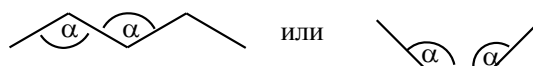
Современная международная номенклатура основана на правилах IUPAC – Международного союза теоретической и прикладной химии (The International Union of Pure and Applied chemistry). Она использует многие положения «женевской номенклатуры», принимающей за основу чаще всего название углеводорода с наиболее длинной углеродной цепью. Кратные связи включают в главную цепь. Если в молекуле есть цикл, за основу принимают циклический углеводород. Название атомов, кроме водорода и групп, не входящих в главную цепь, обозначают греческими числительными, их расположение в главной цепи – цифрами. Углеродные атомы основной цепи нумеруют:



3-гидрокси-2, 3-диметилбутановая кислота

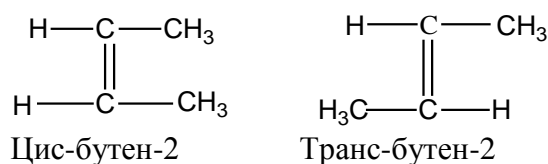
Пример. Опишите геометрическое строение молекул бутана, бутена-2, бутина-2.

Ответ. а) Бутан: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Каждый из четырех атомов углерода имеет по 4 σ -связи, т. е. находится в первом валентном состоянии (ему соответствует sp^3 -гибридизация орбиталей). Валентные углы (углы между двумя связями при одном атоме) составляют $109^\circ 28'$. Если не учитывать атомы водорода, то строение углеродной цепи можно представить так:



и т. д., т. е. всеми возможными структурами, получающимися в результате вращения атомов вокруг σ -связей. Форма молекулы бутана непрерывно меняется в результате теплового движения. Пространственных изомеров нет.

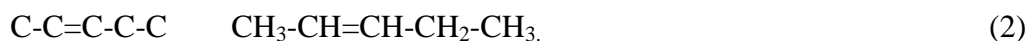
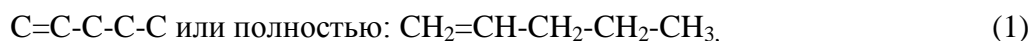
б) Бутен-2: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$. Имеет плоское строение, так как второй и третий атомы углерода имеют по три σ -связи и по одной π -связи, т. е. находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей), которому соответствуют валентные углы 120° . Если учесть, что плоскость π -связи препятствует вращению атомов относительно друг друга, становится ясно, что бутен-2 существует в виде двух пространственных изомеров:



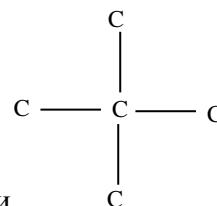
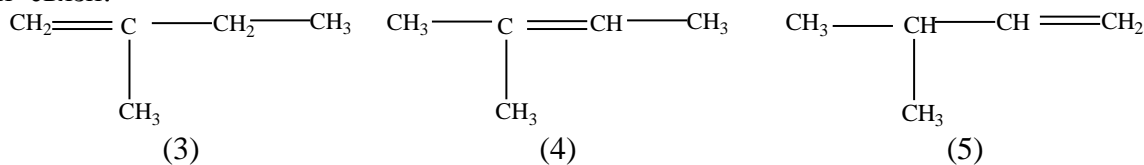
в) Бутин-2: $\text{CH}_3-\overset{\sigma}{\text{C}}-\overset{\pi}{\text{C}}-\overset{\sigma}{\text{C}}-\text{CH}_3$ имеет линейное строение, потому что второй и третий атомы углерода имеют по две σ - и по две π -связи, т. е. находятся в третьем валентном состоянии (sp -гибридизация электронных орбиталей), которому соответствуют валентные углы 180° . Пространственных изомеров нет.

Пример. Напишите формулы и дайте названия всех изомерных углеводородов состава C_5H_{10} с открытой цепью.

Ответ. Формула C_5H_{10} соответствует общей формуле C_nH_{2n} – формуле углеводородов с одной двойной связью. Сначала рассмотрим изомеры с нормальной неразветвленной углеродной цепью (C-C-C-C-C):



Затем рассмотрим изомеры с меньшей длиной главной цепи. Варианты расположения двойной связи:

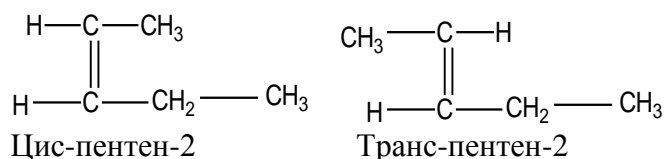


Этиленовых углеводородов, соответствующих цепи , нет.

Итак, имеется пять структурных изомеров, среди которых (1) и (2) являются

изомерами цепи по отношению к (3), (4), (5), изомеры (1) и (2); (3), (4) и (5) – изомерами положения двойной связи.

Если учесть пространственное расположение атомов в молекуле, обнаружим, что углеводород (2) существует в виде двух геометрических изомеров:



Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.
2. Дайте определение основному виду химической связи в органических соединениях – ковалентной (полярной и неполярной; σ - и π -; простой и кратной).
3. Какие типы гибридизации возможны для электронных орбиталей атома углерода? Охарактеризуйте в каждом случае форму и пространственную направленность гибридных орбиталей.
4. Приведите примеры структурных и пространственных изомеров для гексена-2.
5. Какие принципы положены в основу классификации органических соединений?

2.3.2. Углеводороды

Алканы. Определение. Общая формула. Изомерия. Алкилы. Номенклатура. Нахождение в природе. Синтетические способы получения: гидрированием угля и ненасыщенных соединений, из солей карбоновых кислот. Строение и химические свойства. Радикальный механизм превращений. Реакции замещения (галогенирование, сульфирование), каталитического окисления, превращения при высоких температурах (крекинг, пиролиз). Метан.

Алкены. Определение. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: крекингом, пиролизом и дегидрированием алканов, из спиртов, галогенопроизводных. Строение и химические свойства. Электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Механизм и направление присоединения (правило Марковникова). Гидрирование. Окисление. Полимеризация. Этилен.

Алкины. Определение. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: из галогенопроизводных, из карбида кальция, пиролизом углеводородов. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения: водорода, галогенов, галогеноводородов, воды (реакция М. Г. Кучерова), синильной кислоты. Окисление и полимеризация. Образование ацетиленидов. Ацетилен.

Алкадиены. Определение. Общая формула. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Промышленное получение алкадиенов с сопряженными двойными связями и их химические свойства: реакции присоединения и полимеризации. Дивинил, изопрен.

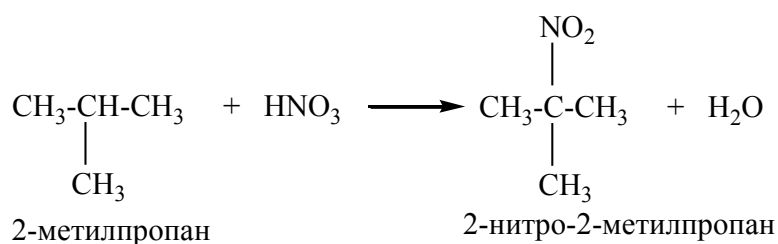
Циклоалканы. Определение. Общая формула. Номенклатура. Понятие об относительной прочности циклов и их конформациях. Нахождение в природе. Химические свойства. Действие галогенов, дегидрирование, окисление. Циклогексан.

Арены. Определение. Общая формула. Классификация. Одноядерные арены. Изомерия. Номенклатура. Нахождение в природе. Выделение из продуктов сухой перегонки углей, получение реакцией Фриделя-Крафтса, из алканов, алкинов, циклоалканов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного

замещения: нитрования, галогенирования, сульфирования. Влияние заместителей на направление и скорость реакций замещения. Реакции присоединения. Окисление. Бензол. Тoluол. Ксилолы. Стирол. Понятие о многоядерных аренах с конденсированными ядрами: нафталин, фенантрен.

Методические указания

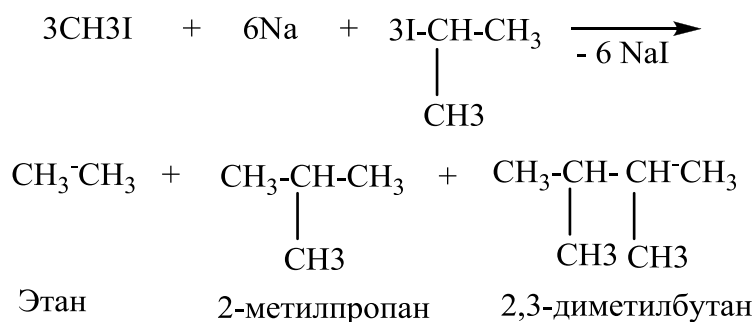
Изучение отдельных классов органических соединений целесообразно начинать с углеводородов, так как остальные классы органических соединений рассматриваются как их производные, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональные группы. Следует уяснить основные принципы современной международной номенклатуры углеводородов. Предельные углеводороды жирного ряда (с открытой цепью) рассматриваются первыми. Они образуют гомологический ряд, принцип построения которого необходимо уяснить, так как он характерен для всех других классов органической химии. Гомологический ряд предельных углеводородов характеризуется общей формулой C_nH_{2n+2} . Соседние члены гомологического ряда отличаются друг от друга группой $-CH_2-$, называемой гомологической разностью. Члены гомологического ряда имеют подобные химические и закономерно изменяющиеся физические свойства. Для предельных углеводородов характерна структурная изомерия. Приступая к изучению химических свойств, необходимо, исходя из особенностей строения соединений данного гомологического ряда, прежде всего типов химических связей, уяснить, какие виды реакций характерны для данного класса соединений. В предельных углеводородах все атомы углерода связаны простой σ -связью, т. е. характеризуются насыщенностью. Алканы способны к реакциям замещения и отщепления водорода, а также к реакциям разложения, протекающим с разрывом углеродной цепи, и не способны к реакциям присоединения. В реакциях замещения у парафинов наиболее легко подвергаются замене атомы водорода при третичном атоме углерода, например:



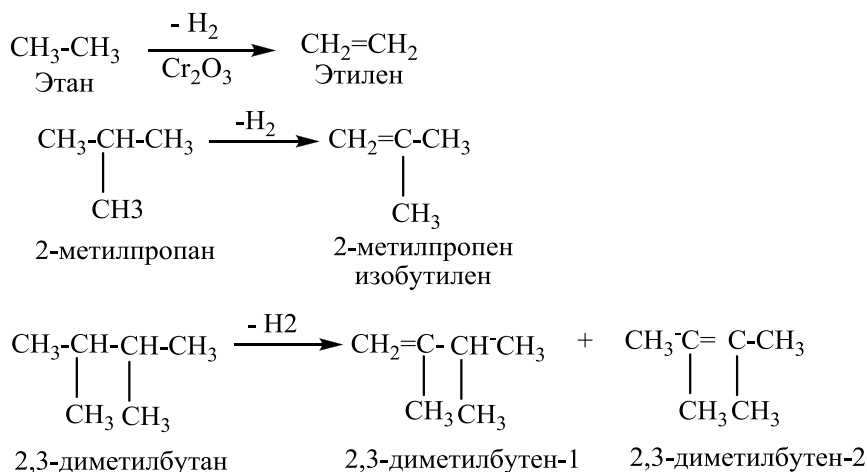
Продукты перегонки и химической переработки нефти (главным образом, крекинга) и природного газа находят наибольшее применение как топливо. Предельные углеводороды являются сырьем для получения непредельных соединений, галогенопроизводных, карбоновых кислот и т. д.

Пример. Какие углеводороды образуются по реакции Вюрца из йодистого метила и йодистого изопропила и при последующем монодегидрировании полученных алканов?

Ответ. В условиях реакции Вюрца из двух различных галогенопроизводных образуется смесь трех предельных углеводородов:



При последующем отнятии по одному молю водорода от каждого из трех образовавшихся алканов получают:

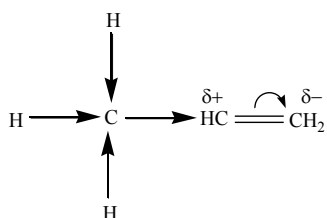


Данный пример является типичным для органической химии: в большинстве случаев образуется смесь продуктов реакции.

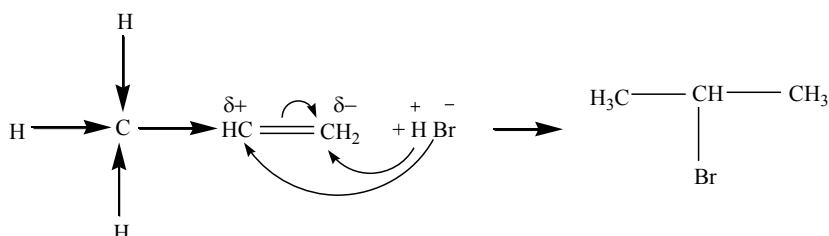
Рассматривая строение алкенов, обратите внимание на наличие в их молекулах двойной связи, представляющей сочетание различных по электронной конфигурации и прочности σ - и π -связей. Наличие двойной связи обуславливает появление у них цис-транс- или геометрической изомерии, являющейся одним из видов пространственной изомерии. Цис-транс-изомерия имеет место у этиленовых углеводородов, у которых каждый атом углерода при двойной связи соединен с двумя различными атомами или радикалами. Эти изомеры несколько различны по свойствам.

В отличие от алканов алкены более реакционноспособны за счет меньшей прочности π -связи. Они вступают в химические реакции, главным образом, по двойной связи: реакции присоединения, окисления, полимеризации. Реакции присоединения, в зависимости от условий, могут протекать по ионному или радикальному механизмам. Например, присоединение HBr в отсутствие перекисей идет по ионному, а в присутствии перекисей или кислорода – по радикальному механизму.

Направление присоединения молекул полярных веществ (HBr, H₂SO₄, HClO и др.) к несимметричным алкенам определяется правилом Марковникова и может быть объяснено следующим образом: благодаря наличию электронно-донорной метильной группы в молекуле пропилена осуществляется поляризация двойной связи:



Характер поляризации определяет направление присоединения полярной молекулы HBr:

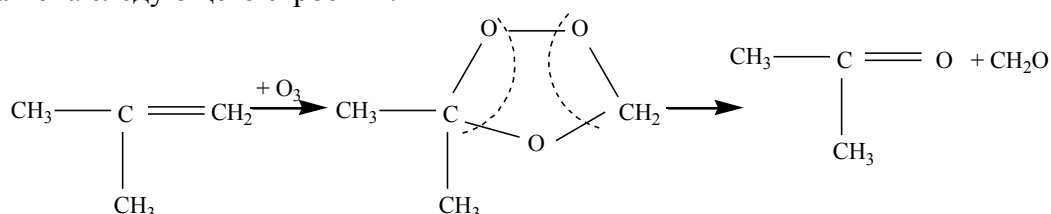


При соблюдении правила Марковникова образуются наиболее стабильные промежуточные карбокатионы.

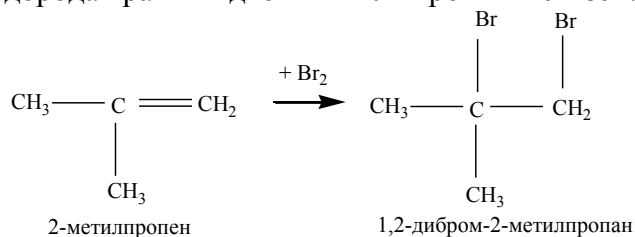
Обратите внимание на реакции качественного определения двойных связей. Реакции полимеризации этиленовых соединений, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, находят широкое применение в различных отраслях промышленности (полиэтилен, полипропилен).

Пример. Установите строение углеводорода, обесцвечивающего бромную воду и дающего при озонлизе смесь ацетона и формальдегида в соотношении 1:1.

Ответ. Озонолиз с образованием карбонильных соединений альдегидов и кетонов – реакция этиленовых углеводородов. Ацетон и формальдегид могут образовываться при озонлизе алкена следующего строения:



Обесцвечивание бромной воды также является доказательством наличия в молекуле углеводорода кратных двойных или тройных связей:



Таким образом, исходное соединение – изобутилен.

Алкины характеризуются наличием тройной связи, состоящей из одной σ -связи и двух π -связей, следствием чего является их высокая химическая активность в реакциях присоединения и полимеризации. Однако в отличие от алкенов алкины склонны не только к реакциям электрофильного присоединения (Br_2 , HBr), но также и к реакциям нуклеофильного присоединения (HCN). Другой особенностью алкинов является подвижность атома водорода при углероде с тройной связью, вследствие чего он способен замещаться на металлы, образуя ацетилениды.

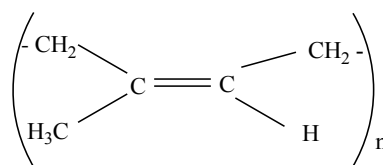
Обратите внимание на технические методы получения ацетилена и его промышленное применение. В биоорганических соединениях тройная связь не встречается.

При проработке темы «Алкадиены» обратите внимание на особенности электронного и пространственного строения диенов с сопряженными двойными связями. Вследствие дополнительного перекрывания электронных облаков соседних π -связей сопряженные диены имеют двойственную реакционную способность: они могут вступать в реакции присоединения и полимеризации как за счет одной двойной связи (в положение 1, 2), так и с одновременным участием двух двойных связей (в положение 1, 4). Наибольшее практическое значение имеют полимеры дивинила и изопрена (синтетические и натуральные каучуки).

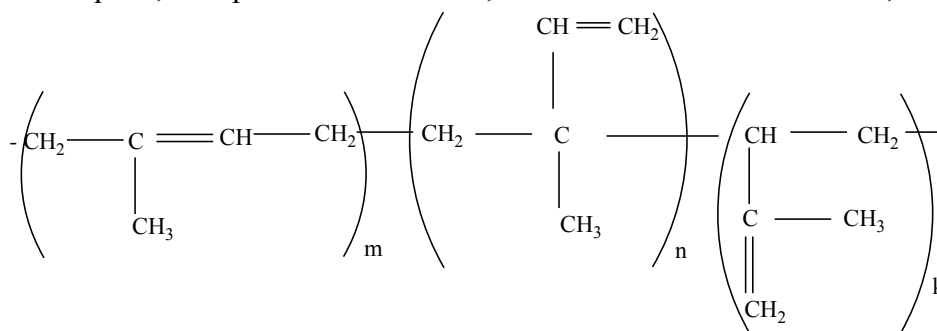
Пример. В чем состоят структурные различия натурального каучука и синтетического полиизопрена?

Ответ. Натуральный каучук имеет строго регулярное строение. Регулярность проявляется по трем признакам:

1. Звенья изопрена соединены только в положение 1, 4.
2. Направления присоединения только «голова к хвосту».
3. Все звенья являются цис-формой изопрена.

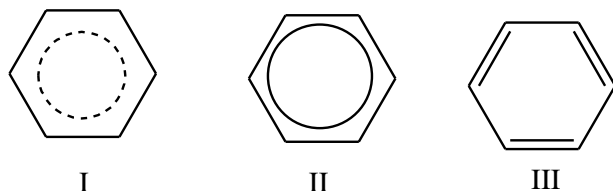


Синтетический каучук, кроме нерегулярно соединенных в положение 1, 4-цис - и транс-звеньев изопрена, содержит также звенья, соединенные в положения 1, 2 и 3, 4:



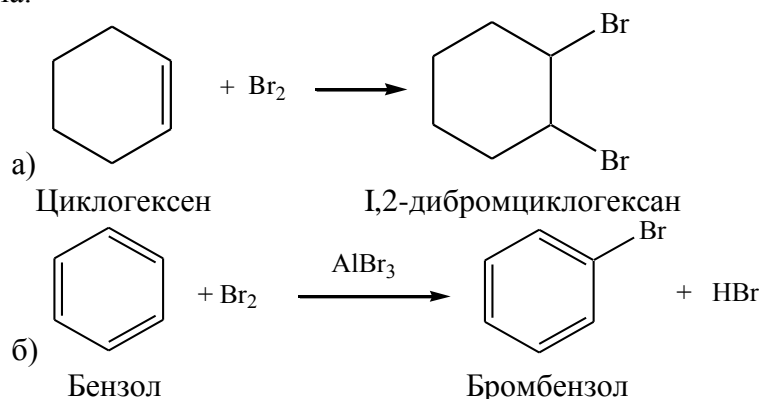
Алициклические соединения являются переходными между соединениями жирного и ароматического рядов. Также как арены, они имеют замкнутую цепь атомов углерода – цикл. По свойствам же алициклические соединения сходны с соединениями жирного ряда. Химические свойства циклопарафинов зависят от величины цикла. Трех- и четырехчленные циклы являются малоустойчивыми, под влиянием химических реагентов они легко вступают в реакции присоединения, образуя соединения жирного ряда. Для циклопарафинов с пятичленными и более широкими циклами характерны реакции замещения с сохранением цикла. Различие в поведении трех- четырех- и пятичленных циклических соединений, имеющих плоское или почти плоское строение циклов, можно объяснить при помощи гипотезы Байера. Для циклов, содержащих шесть и более атомов углерода, характерны неплоское строение и отсутствие байеровского напряжения. Так, например, циклогексан существует в двух пространственных формах – конформациях: «ванны» и «кресла», переходящих друг в друга за счет изгиба связей С-С. В обычных условиях циклогексан существует в основном в виде энергетически более выгодной формы «кресла».

В молекулах ароматических соединений содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным ядром. В нем имеется замкнутая сопряженная система из шести р-электронов, поэтому арены с трудом вступают в реакции присоединения, устойчивы к окислению и склонны к реакциям замещения. Особый вид связей в бензоле находит свое выражение в структурных формулах I, II и объясняет его ароматический характер:



Пользуясь формулой Кекуле (III) как рабочей формулой, следует помнить о действительном строении бензола.

Пример. Напишите уравнения реакции взаимодействия с бромом циклогексана, бензола:



Циклогексен имеет свойства обычных ненасыщенных соединений, т. е. вступает в реакцию присоединения как алкены. Бензол вследствие особого строения замкнутой плоской сопряженной системы электронов устойчив к реакциям присоединения; в присутствии катализаторов (солей железа, алюминия) вступает в реакции замещения.

Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте понятия «гомологический ряд», «гомологическая разность». Какова общая формула ряда алканов?
2. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в этане? К каким типам связей (ионная или ковалентная; σ - или π -; полярная или неполярная) относятся связи между атомами С-С и С-Н в молекуле пропана?
3. Какой особенностью электронного строения простых углеродных связей алканов обусловлена возможность вращения частей молекулы вокруг этой связи? Является ли это вращение вполне свободным?
4. Приведите примеры реакций замещения, отщепления и разложения для пропана.
5. Охарактеризуйте второе валентное состояние атома углерода. Приведите атомно-орбитальную модель молекулы пропилена. Сравните характер образования σ - и π -углерод-углеродных связей.
6. Сравните длину, энергию, полярность и поляризуемость простой и двойной углерод-углеродных связей. Какая связь обладает большей реакционной способностью?
7. Напишите структурные формулы ациклических и циклических углеводородов состава C_5H_{10} и назовите их по современной систематической номенклатуре. Для каких изомеров возможна геометрическая изомерия? Напишите формулы цис-транс-изомеров.

8. Какие химические превращения лежат в основе качественных реакций на двойную связь?
9. Напишите реакции дегидрирования бутана, изопентана. Укажите их условия.
10. Дайте определение понятий: «мономер», «степень полимеризации».
11. Сравните длину углерод-углеродной связи в этилене и ацетилене. Объясните имеющиеся различия. Как это сказывается на химических свойствах алкинов?
12. Выведите структурные формулы всех изомерных алкинов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по современной систематической номенклатуре.
13. Напишите уравнение реакции Кучерова для ацетилена, для метилацетилена.
14. Изобразите атомно-орбитальную модель молекулы 1,3-бутадиена. Как отражаются особенности строения соединений с сопряженными двойными связями на длине простой и двойной углерод-углеродной связи, на химических свойствах соединений?
15. Назовите диеновые углеводороды, применяемые для получения синтетических каучуков, укажите способы их промышленного получения.
16. В каких условиях и как реагируют циклопропан и циклопентан с бромом? Напишите схемы реакций, объясните различия.

2.3.3. Галогенопроизводные

Определение. Классификация. Изомерия Номенклатура. Получение из углеводородов и спиртов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения, отщепления галогенов, галогеноводородов. Хлороформ, дихлорэтан. Особенности свойств непредельных и ароматических галогенопроизводных. Хлористый винил. Хлористый аллил. Хлорбензол. Хлористый бензил.

Методические указания

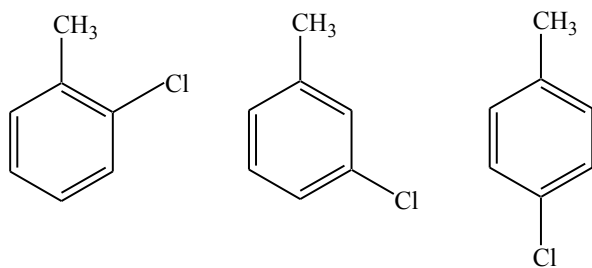
При изучении данной темы, прежде всего, необходимо уяснить классификацию галогенопроизводных в зависимости от природы и количества атомов галогенов и природы углеродного радикала. Наиболее важным свойством галогеналкилов является подвижность атома галогена. Вследствие поляризации связи углерод-галоген атом галогена способен замещаться на другие атомы или группы атомов. В результате этого из галогенопроизводных могут быть получены соединения, относящиеся к другим классам соединений: спирты, простые и сложные эфиры, нитросоединения, амины, нитрилы и др. Например: $C_3H_7Br + C_2H_5ONa \rightarrow C_3H_7-O-C_2H_5 + NaBr$.

Подобные реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения.

При изучении галогенопроизводных ненасыщенных и ароматических углеводородов следует обратить внимание на то, что подвижность галогена зависит от его положения по отношению к двойной связи или ароматическому ядру. Атом галогена, находящийся непосредственно при атоме углерода с двойной связью, например, в хлористом виниле, является малореакционноспособным и с трудом вступает в реакции, характерные для галогенопроизводных. С другой стороны, присутствие галогена повышает способность двойной связи к участию в реакциях полимеризации. Атом галогена, находящийся при соседнем атоме углерода с двойной связью («аллильный» галоген), наоборот, чрезвычайно подвижен.

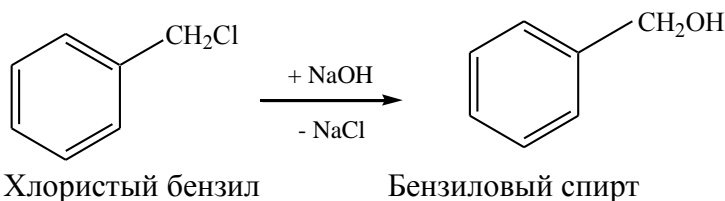
Пример. Какие из ароматических галогенопроизводных состава C_7H_7Cl не гидролизуются при кипячении с водным раствором щелочи?

Ответ. Атом галогена, непосредственно соединенный с бензольным ядром, малоподвижен и не замещается в заданных условиях:



Поэтому орто-, мета-, парахлортолуолы не гидролизуются.

Хлористый бензил, содержащий галоген в боковой цепи, по свойствам подобен галогенопроизводным предельных углеводородов и гидролизуется легко:



Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава $C_5H_{11}Cl$ и назовите их.
2. Какое из галогенопроизводных легче вступает в реакцию гидролиза: хлористый пропилен или 2-хлорпропен?
3. Приведите примеры фторпроизводных углеводородов, применяемых в качестве: а) мономеров; б) хладагентов.

2.3.4. Гидроксисоединения и их производные

Спирты и фенолы. Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Одноатомные спирты. Получение гидролизом галогенопроизводных, гидратацией алкенов, восстановлением карбонильных соединений. Физические свойства. Водородная связь и ее влияние на температуру кипения спиртов. Строение. Химические свойства: взаимодействие со щелочными металлами, галогеноводородными кислотами, галогенидами фосфора. Сложные эфиры органических и минеральных кислот. Дегидратация, окисление и дегидрирование спиртов. Метиловый и этиловый спирты. Понятие о высших спиртах. Ненасыщенные спирты. Неустойчивость винилового спирта. Аллиловый спирт. Многоатомные спирты. Получение глицерина из жиров. Синтетический глицерин. Физические свойства. Особенности химических свойств. Образование неполных и полных производных. Комплексообразование. Окисление. Дегидратация. Поликонденсация. Глицерин и этиленгликоль. Понятие о спиртах высшей атомности. Инозит. Фенолы. Выделение из каменноугольной смолы. Получение из кумола. Строение и химические свойства. Образование фенолятов, окисление. Качественные реакции: бромирования и комплексообразования с хлоридом железа (III). Фенол. Гидрохинон. Пирокатехин.

Простые эфиры. Строение, изомерия и номенклатура. Получение из спиртов, из алкоголятов фенолятов. Физические свойства. Особенности химических свойств. Устойчивость к гидролизу, расщепление металлическим натрием. Диэтиловый эфир. Понятие об органических окисях, перекисях и гидроперекисях, тиолах и сульфидах.

Методические указания

Гидроксилсодержащие производные углеводородов относятся к классам спиртов или фенолов – в зависимости от характера углеводородного радикала. Если один или несколько атомов водорода в молекуле углеводорода жирного ряда замещены на гидроксил, то такие соединения являются спиртами жирного ряда. Если один или несколько атомов водорода в

молекуле углеводорода арена ряда замещены на гидроксил, то такие соединения являются фенолами. В зависимости от положения гидроксильной группы по отношению к бензольному кольцу различают:

1) фенолы Ar-OH, имеющие гидроксил, связанный непосредственно с одним из атомов углерода бензола;

2) ароматические спирты Ar-R-OH, содержащие гидроксил в боковой цепи.

Разберитесь в номенклатуре спиртов и фенолов, их классификации по количеству гидроксильных групп и по характеру радикала.

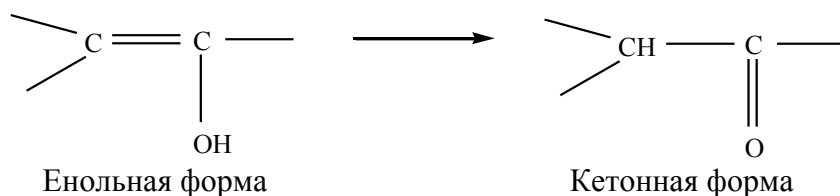
Наличие гидроксильных групп определяет особенности свойств спиртов. Так, растворимость спиртов в воде и повышенные температуры их кипения по сравнению, например, с галогенопроизводными, определяются полярностью C-O- и O-H-связей и возможностью образования водородных связей.

Химические реакции спиртов могут происходить с разрывом связей C-OH или O-H. Особую группу составляют реакции окисления, в которых реакционная способность и конечные продукты различны у первичных, вторичных и третичных спиртов.

Обратите внимание на реакции образования простых и сложных эфиров, играющих важную роль в построении веществ, входящих в состав живых организмов: углеводов, липидов и др.

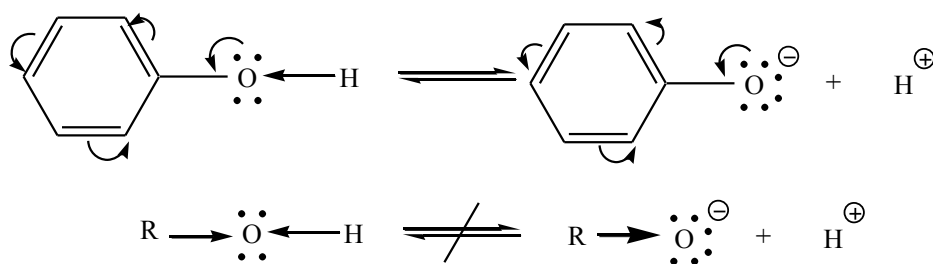
Многоатомные спирты, в частности, гликоли и глицерины по свойствам подобны одноатомным спиртам, однако способны образовывать неполные и полные производные – в зависимости от количества гидроксильных групп, вступивших в реакцию. Их характерной особенностью являются также более кислые свойства. Они способны растворять оксиды тяжелых металлов, что связано с их способностью к комплексообразованию. Многоатомные спирты, также как и одноатомные, нейтральны на лакмус, а алкоголяты активных металлов неустойчивы в присутствии воды. Обратите внимание на особенности физических свойств многоатомных спиртов.

Свойства непредельных спиртов, как и галогенопроизводных, определяются взаимным расположением двойной связи и гидроксила. Если гидроксильная группа находится у атома углерода с двойной связью, то происходит переход в энергетически более выгодную группировку (правило Эльтекова):



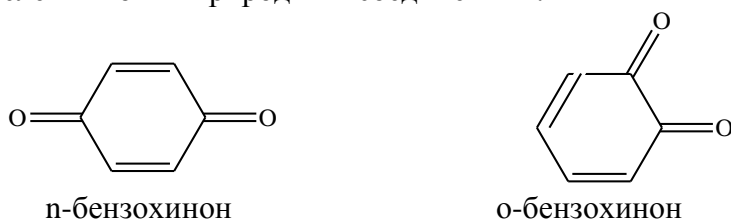
В некоторых случаях обе формы являются устойчивыми. При этом устанавливается динамическое равновесие между кетонной и енольной формами, являющимися таутомерами. Кето-енольная таутомерия играет важную роль в химии природных органических соединений углеводов, нуклеиновых кислот, белков. Для непредельных спиртов енольная группировка неустойчива и виниловый спирт $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH}$ не существует, хотя известны и находят широкое применение в производстве пластмасс его простые и сложные эфиры.

Фенолы, в отличие от спиртов, обладают кислотными свойствами:



Способность фенолов к отрыву протона обусловлена поляризацией связи $O\leftarrow H$, которая усиливается сопряжением электронов кислорода с ароматическим секстетом. Это же сопряжение снижает плотность отрицательного заряда на атоме кислорода аниона фенолята, чем и объясняется его устойчивость. По сравнению с органическими кислотами (уксусной и др.) и неорганическими кислотами (HCl и др.) фенолы являются слабыми кислотами. Химические свойства ароматических спиртов аналогичны свойствам спиртов жирного ряда.

Особенностью двухатомных фенолов, содержащих гидроксильные группы в орто- и паразположениях, является способность легко окисляться с образованием хинонов. Хиноидная группа является одной из структурных единиц, придающих окраску веществам, в том числе и многим природным соединениям:



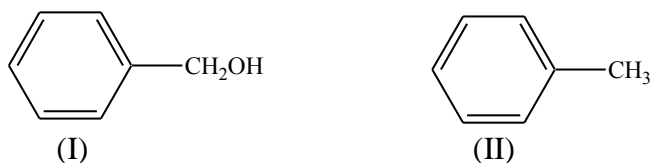
Простые эфиры имеют общую формулу R_1-O-R_2 , их можно рассматривать как производные воды, у которой атомы водорода замещены на радикалы или спирты, у которых атом водорода замещен на радикал. Наличие двух углеводородных радикалов, небольшой дипольный момент молекулы и отсутствие гидроксильного водорода обуславливают как физические (плохая растворимость в воде, низкие температуры кипения), так и химические свойства простых эфиров, которые характеризуются инертностью. Они не гидролизуются, разлагаются только концентрированными серной и йодистоводородной кислотами и при кипячении под действием металлического натрия.

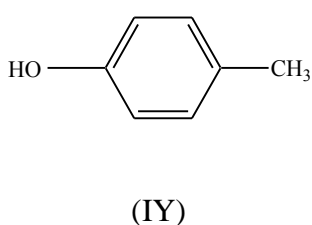
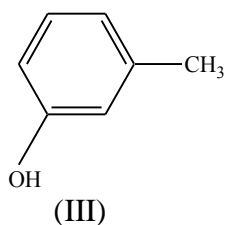
Наличие свободных электронных пар кислорода обуславливает основные свойства эфиров – образование оксониевых соединений с кислотами.

При изучении тиолов (тиоспиртов) $R-SH$ и сульфидов (тиоэфиров) $R-S-R$ проследите аналогию в методах получения спиртов и тиоспиртов, эфиров и тиоэфиров, сравните их свойства.

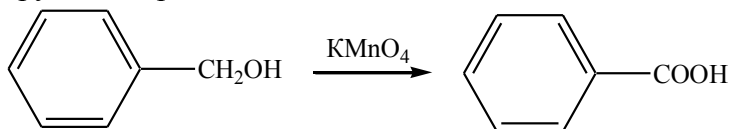
Пример. Определите строение соединения C_7H_8O , которое не дает цветной реакции с хлорным железом, а при окислении раствором $KMnO_4$ образует вещество состава $C_7H_3O_2$, растворимое в водном растворе щелочи.

Ответ. Возможные структурные формулы:

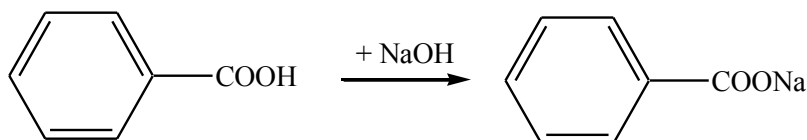




Из четырех ароматических соединений, отвечающих общей формуле C_7H_8O , только I не реагирует с хлорным железом и легко окисляется $KMnO_4$:



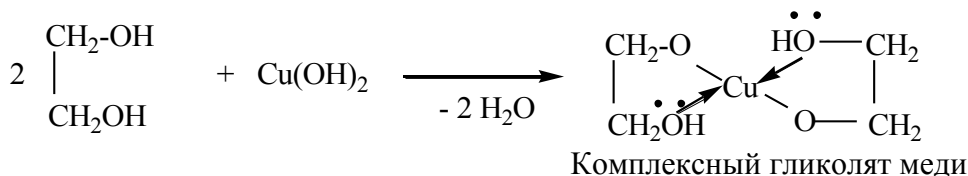
С другой стороны, полученная при его окислении кислота реагирует с водным раствором щелочи:



Таким образом, исходное соединение является бензиловым спиртом.

Пример. Каково строение соединения состава $C_2H_6O_2$, растворяющего гидроксид меди?

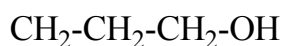
Ответ. Реагировать с гидроокисью меди могут карбоновые кислоты и многоатомные спирты. Составу $C_2H_6O_2$ соответствует структурная формула этиленгликоля:



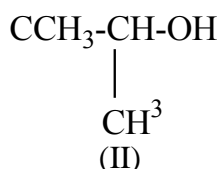
В полученном комплексе ион меди Cu^{2+} связан с двумя отрицательно заряженными атомами кислорода ионными связями и с двумя атомами кислорода гидроксильных групп донорно-акцепторными связями.

Пример. Напишите структурную формулу соединения состава C_3H_8O , не реагирующего на холоде с металлическим натрием, а при нагревании с HI образующего CH_3I .

Ответ. Возможные структурные формулы вещества C_3H_8O :



(I)

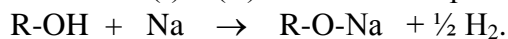


(II)

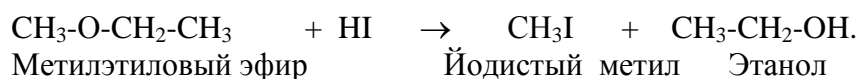


(III)

Вещества (I) и (II) являются спиртами и реагируют с натрием:



Вещество (III) – простой эфир, не реагирует с натрием, но разлагается йодистым водородом:



Вопросы для самопроверки

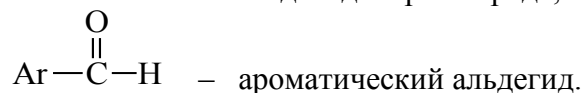
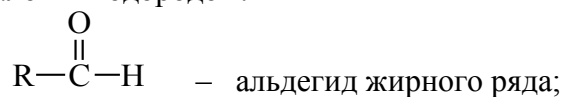
1. Напишите структурные формулы спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Приведите их названия по современной международной номенклатуре. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными спиртами? Напишите уравнения реакций их окисления.
2. Напишите для бутанола-2 уравнения реакций дегидрирования, внутри- и межмолекулярной дегидратации, этерификации уксусной кислотой.
3. Почему не удается получить виниловый спирт? Как получают винилацетат, поливиниловый спирт?
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими веществами: едким натром, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой.
5. Напишите реакции получения этилпропилового эфира двумя способами. Объясните, в каком случае, кроме заданного эфира, образуются также другие простые эфиры.
6. Сравните химические свойства этилового спирта и этилмеркаптана, диэтилового эфира и диэтилсульфида.

2.3.5. Оксосоединения

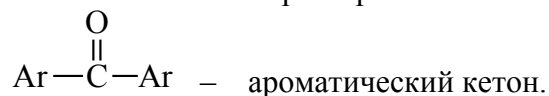
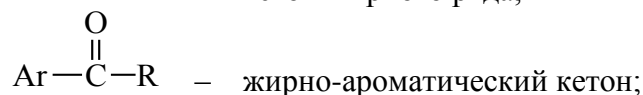
Альдегиды и кетоны. Определение. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Получение из спиртов, дигалогенопроизводных, алкинов, оксосинтезом из алкенов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения: синильной кислоты, спиртов, гидросульфита натрия, аммиака, водорода. Окисление. Реакции конденсации. Отличие свойств альдегидов от свойств кетонов. Полимеризация альдегидов. Муравьиный альдегид. Уксусный альдегид. Ацетон. Общее представление о непредельных оксосоединениях. Акролеин.

Методические указания

Соединения, содержащие карбонильную группу =C=O , делятся на альдегиды и кетоны. У альдегидов карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и водородом:

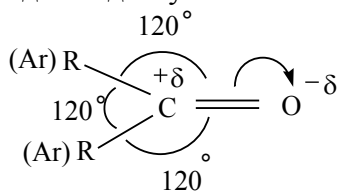


У кетонов карбонильная группа соединена с двумя радикалами:

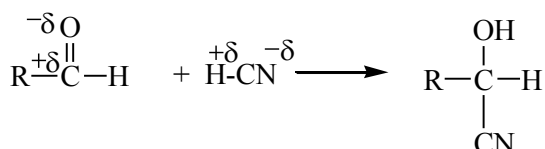


Разберитесь в номенклатуре карбонильных соединений. При рассмотрении свойств карбонильных соединений следует исходить из того, что они принадлежат к числу наиболее

реакционноспособных органических соединений вследствие поляризации связи углерод-кислород и ее доступности из-за плоского строения:

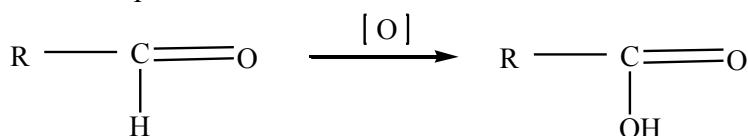


Они вступают в реакции обратимого присоединения к карбонильной группе по нуклеофильному механизму:



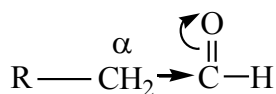
Кислород карбонильной группы способен замещаться при взаимодействии с галогенидами фосфора, аммиаком, гидросиламином, производными гидразина и т. д.

Обратите внимание на большую реакционную способность альдегидов по сравнению с кетонами из-за меньших пространственных препятствий вследствие меньшего по сравнению с радикалом размера атома водорода. Поляризованность связи C=O у кетонов менее выражена из-за электроно-донорного влияния углеводородных радикалов. За счет водорода альдегидной группы альдегиды легко окисляются и на этой реакции основано качественное определение альдегидов:

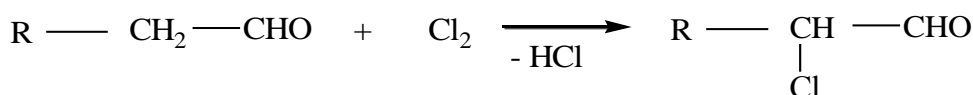


Образование полуацеталей, окисление и другие реакции карбонильных соединений составляют основу химии одного из важнейших классов природных органических соединений – углеводов.

Обратите внимание на реакции альдегидов и кетонов, связанные с большой подвижностью атомов водорода в α-положении к карбонильной группе вследствие поляризации C=O-связи:

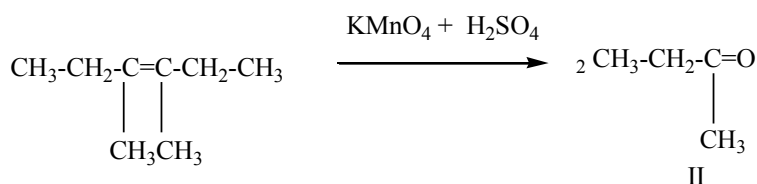
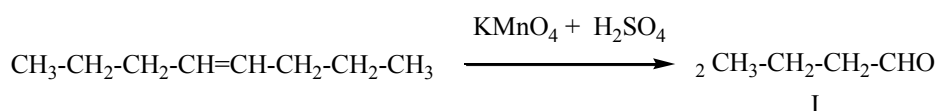


и связанного с этим легкого отрыва иона H⁺, например:

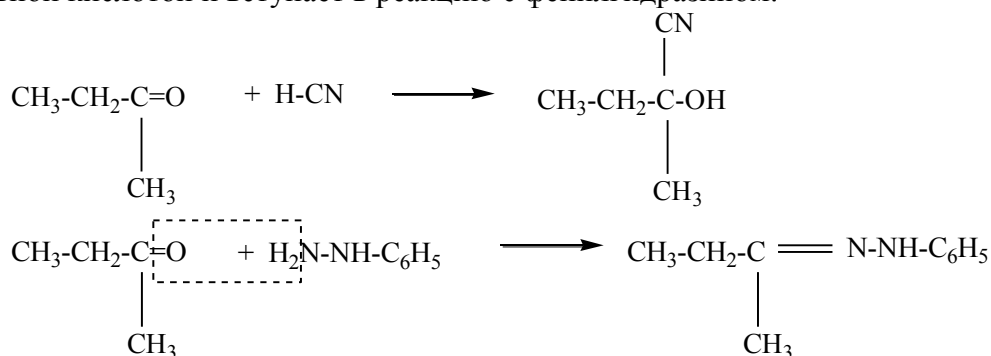


Пример. При окислении перманганатом калия (в присутствии H₂SO₄) алкена состава C₈H₁₆ образуется вещество состава C₄H₈O, не дающее реакции серебряного зеркала, но реагирующее с синильной кислотой и фенилгидразином. Окисление C₄H₈O сильными окислителями приводит к смеси уксусной и пропионовой кислот, выделению CO₂ и H₂O. Какую структурную формулу имеет углеводород? Назовите его, напишите уравнения реакций.

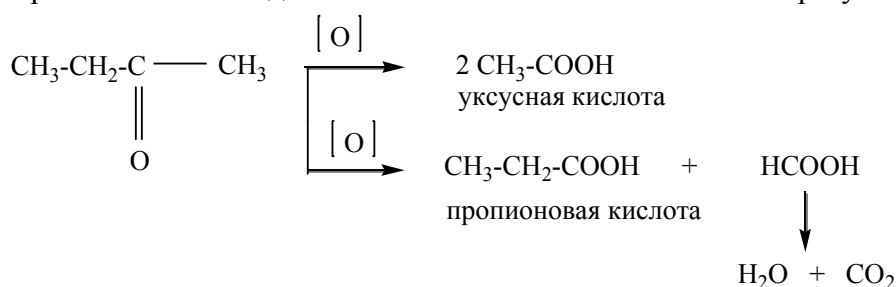
Ответ. При окислении алкена C₈H₁₆ KMnO₄ (в присутствии H₂SO₄) происходит разрыв двойной связи, исходными могут быть следующие углеводороды:



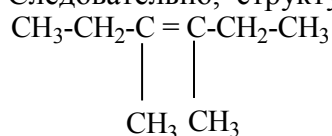
Соединение II не дает реакции серебряного зеркала, с другой стороны, реагирует с синильной кислотой и вступает в реакцию с фенилгидразином:



При окислении соединения II сильными окислителями образуются:



Следовательно, структурная формула исходного вещества:



Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их.
2. Напишите уравнения реакций получения пропионового альдегида и ацетона из соответствующих спиртов, дигалогенопроизводных, кальциевых солей карбоновых кислот.
3. По реакции Фриделя-Крафтса получите ацетофенон, для него напишите реакции с фенилгидразином, бисульфитом натрия, с аммиачным раствором нитрата серебра.

2.3.6. Карбоновые кислоты и их производные

Определение. Классификация карбоновых кислот. Изомерия. Номенклатура. Одноосновные карбоновые кислоты. Получение окислением алканов, спиртов, альдегидов, оксосинтезом. Физические свойства. Строение и химические свойства. Кислотность. Образование солей. Образование функциональных производных карбоновых кислот

(сложных эфиров ангидридов, галогенангидридов, амидов). Окисление. Муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая бензойная кислоты. Понятие о мылах. Особенности химических свойств непредельных карбоновых кислот, полимеризация. Акриловая, олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты. Особенности химических свойств двухосновных карбоновых кислот. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, фумаровая и малеиновая, фталевые кислоты.

Методические указания

Уясните классификацию карбоновых кислот в зависимости от природы углеводородного радикала и количества карбоксильных групп. При изучении данного раздела вначале разберитесь в строении карбоксильной группы и способности содержащих ее соединений к диссоциации $R-COOH + HOH \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$, которая обусловлена устойчивостью аниона вследствие распределения отрицательного заряда равномерно между двумя атомами кислорода. Кислотные свойства карбоновых кислот сильнее, чем у фенолов, однако значительно слабее, чем у важнейших неорганических кислот HCl , H_2SO_4 и т. д.

Изучая химические свойства карбоновых кислот, чрезвычайно важно усвоить способы образования и строение их различных производных: сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов. Важным свойством перечисленных соединений является их способность гидролизироваться в различных условиях с образованием соответствующей кислоты.

Наличием карбоксильных групп и их производных обусловлены структура и свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки, липиды и др. Для химии природных органических соединений: белков, липидов, углеводов и других важна способность карбоксильных групп образовывать сложноэфирные $-CO-O-$; амидные (при соединении природных α -аминокислот – пептидные) $-CO-NH-$; ангидридные $-CO-O-PO_3H_2$; ионные (солевые) $-COO^- + NH_3^+$ -связи.

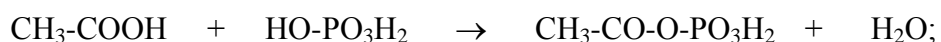
Ненасыщенные кислоты способны к реакциям присоединения и полимеризации за счет двойной связи; ароматические – к реакциям замещения водорода в бензольном кольце. Ненасыщенные кислоты – кротоновая, фумаровая, олеиновая – существуют в виде цис-транс-изомеров. Обратите внимание на поведение дикарбоновых кислот при нагревании в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп. Одни из них – янтарная, глутаровая, малеиновая, фталевая – образуют ангидриды, другие чаще всего декарбоксилируются. Для образования ангидрида карбоксильные группы должны находиться вблизи друг от друга, а валентные углы в циклическом ангидриде должны быть близки по величине к нормальным валентным углам (см. гипотезу Байера).

Пример. Назовите приведенные ниже соединения, предложите способы их получения:

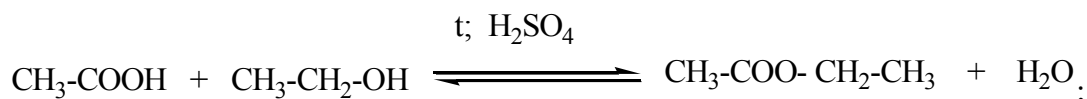
- $CH_3-CH_2-COOBr$;
- $CH_3-CO-O-PO_3H_2$;
- $CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$;
- $CH_3-CO-NH-CH_2-CH_3$.

Ответ. а) $CH_3-CH_2-COOBr$ – бромангидрид пропионовой кислоты:
 $CH_3-CH_2-COOH + PBr_3 \rightarrow CH_3-CH_2-COOBr + HBr + POBr_3$;

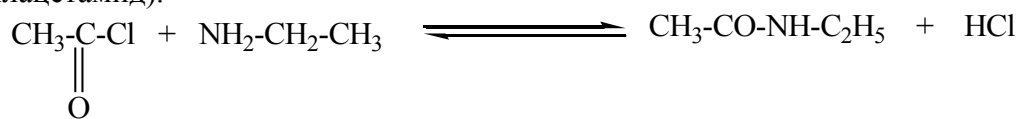
б) $CH_3-COO-PO_3H_2$ – смешанный ангидрид уксусной и фосфорной кислот:



в) $CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$ – уксусно-этиловый эфир (этилацетат):



г) $\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ – этилзамещенный амид уксусной кислоты. (N-этилацетамид).



хлорангидрид тиламин
уксусной кислоты

Вопросы для самопроверки

1. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты окислением олефина, спирта, карбонильного соединения; гидролизом нитрила, сложного эфира; из натриевой соли.
2. Какие соединения образуются при взаимодействии уксусной кислоты со следующими реагентами: NH_3 (при комнатной температуре и при нагревании); PCl_5 ; метанолом (в присутствии концентрированной H_2SO_4); хлором?
3. Какие из кислот состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ существуют в виде геометрических изомеров?
4. Напишите уравнения реакций полимеризации и взаимодействия с HBr для акриловой кислоты.
5. Какое соединение образуется при взаимодействии бензойной кислоты с хлором в присутствии железа?
6. Какие из предельных и непредельных кислот входят в состав жиров?

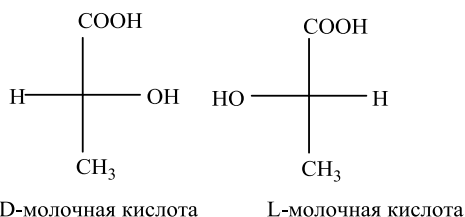
2.3.7. Гидроксикислоты и оксокислоты

Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из галогензамещенных кислот, из карбонильных соединений, окислением гликолей. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции гидроксильной и карбоксильной групп, реакции с участием обеих групп (комплексообразование, поведение при нагревании). Молочная, лимонная, яблочная и винная кислоты, пировиноградная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая и ацетоуксусная кислоты.

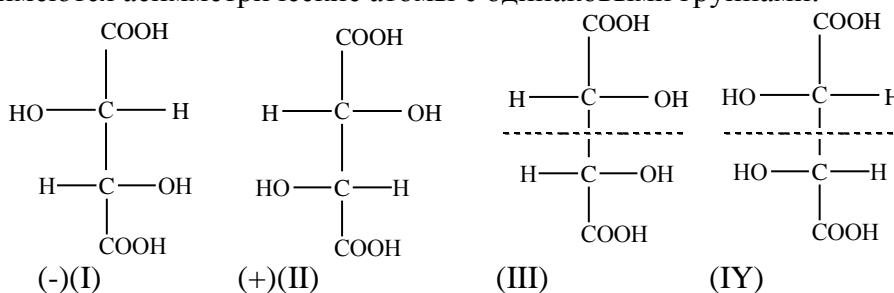
Методические указания

При изучении свойств гидроксикислот следует исходить из того, что соединения со смешанными функциями обладают свойствами, присущими каждой функциональной группе в отдельности, в данном случае – свойствами спиртов и карбоновых кислот. Кроме того, они имеют свойства, обусловленные взаимным влиянием групп. Обратите внимание на способность оксикислот отщеплять при нагревании воду с образованием совершенно различных соединений – в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксильной групп (α -, β -, γ - и другие гидроксикислоты). Прежде чем ознакомиться с особенностями отдельных представителей гидроксикислот, следует изучить вопросы, связанные с оптической или зеркальной, изомерией. Существование оптических изомеров связано с наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов. В этом случае через него нельзя провести плоскость симметрии. Если в молекуле только один асимметрический атом, то возможны два различных пространственных расположения групп при этом атоме, что можно изобразить проекционными формулами. Эти соединения несовместимы в пространстве, относятся друг к другу как несимметричный предмет и его зеркальное изображение и называются

зеркальными изомерами, а также оптическими антиподами или энантиомерами. Зеркальные изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, отличаясь друг от друга направлением вращения плоскости поляризации света. Обычно зеркальным изомерам присваивают одинаковые названия, обозначая их символами L- и D- – в зависимости от расположения каких-то определенных для данного класса групп атомов:



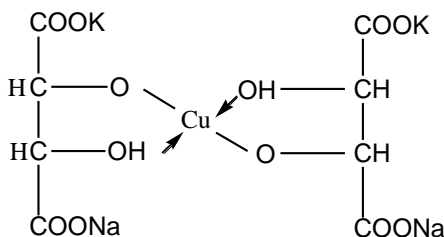
Если в молекуле несколько асимметрических атомов, то число оптических изомеров увеличивается. Обычно при n асимметрических атомах имеется 2^n оптических изомера, являющихся попарно зеркальными изомерами. Разберитесь в особом случае оптической изомерии, когда имеются асимметрические атомы с одинаковыми группами:



Винные кислоты (-)(I) и (+)(II) являются оптическими антиподами (энантиомерами), а (III)(мезовинная) – их диастереомер. Так как мезовинная кислота (III) имеет элемент симметрии, а именно: плоскость симметрии (обозначенную пунктирной линией), она оптически не деятельна. Это объясняется тем, что обе симметричные части молекулы вращают плоскость поляризации света в разные стороны, но на один и тот же угол, в результате суммарный эффект равен нулю. Если мы напишем формально оптический антипод (IV) для мезовинной кислоты (III), то после проведения с ним разрешенной для проекционных формул Фишера операции – поворота на 180° без вынесения из плоскости чертежа – получим ту же самую мезовинную кислоту (III). Таким образом, здесь мы сталкиваемся со случаем, когда дополнительный элемент симметрии уменьшает теоретически возможное число оптических изомеров с четырех (по формуле 2^n) до трех.

Оптическая изомерия – свойство, присущее не только классу гидроксикислот. Соединения любого класса органических веществ и многие неорганические соединения могут иметь центры асимметрии и существовать в виде оптических изомеров.

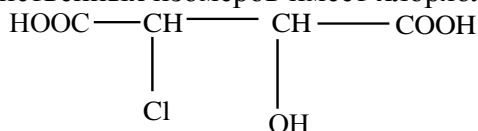
Обратите внимание на строение «реактива Фединга», являющегося комплексным алкоголятом меди натриево-калиевой соли винной кислоты, относящемся к «хелатным» комплексным соединениям:



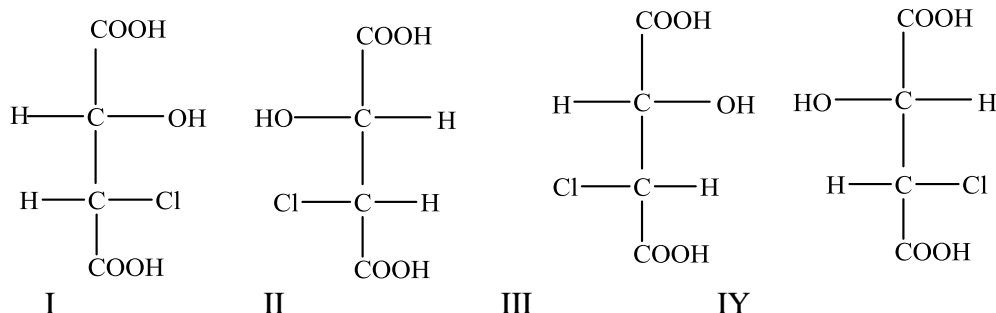
Рассматривая гидроксикислоты, обратите внимание на молочную, яблочную, лимонную кислоты. Эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами обмена веществ в живых организмах.

Альдегидо- и кетонокислоты являются соединениями со смешанными функциями, содержащими функциональные группы различного вида. Рассматривая оксокислоты, обратите внимание на пировиноградную, α -кетоглутаровую, щавелево-уксусную кислоты. Эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами обмена веществ в живых организмах. На примере ацетоуксусного эфира ознакомьтесь с явлением таутомерии, часто встречающимся в химии природных соединений.

Пример. Сколько пространственных изомеров имеет хлоряблочная кислота?



Ответ. Заданное соединение имеет два асимметрических атома углерода. Возможное число оптических изомеров $2^n = 4$. Для хлоряблочной кислоты можно написать четыре стереоизомера (I-IV), отличающихся конфигурациями у асимметрических атомов углерода:



Молекулы I и II, а также III и IV – энантиомеры (они являются зеркальным отображением друг друга). Пары I и III, I и IV, II и III, II и IV – диастереомеры.

Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы изомерных оксимасляных кислот нормального строения. Назовите их. Расположите их в ряд по возрастанию кислых свойств. Дайте объяснения. Какие соединения получатся при нагревании каждого изомера?
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия молочной кислоты с уксусной кислотой, NaOH, избытком PCl_5 , избытком метанола.
3. Что понимают под оптической активностью органических соединений?
4. На примере винной кислоты поясните, что означают понятия: оптические изомеры, зеркальные изомеры, диастереоизомеры, рацемат, мезоформа.
5. Изобразите структурными формулами кето-енольную таутомерию кислот: пировиноградной, ацетоуксусной, щавелево-уксусной. Какая из этих кислот образует наиболее устойчивую енольную форму?

2.3.8. Гетероциклические соединения

Определение. Классификация. Ароматичность. Кислотно-основные свойства. Особенности химических свойств пятичленных и шестичленных гетероциклических соединений. Фуран, тиофен, пиррол, имидазол, тиазол, пиридин, пиримидин, строение и их производные. Понятие о гетероциклических соединениях с конденсированными ядрами. Индол, пурин. Строение и их производные.

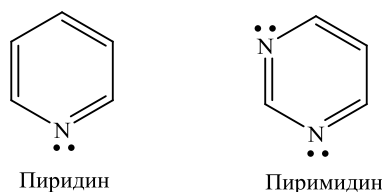
Методические указания

Гетероциклические соединения очень широко распространены в природе. Производными гетероциклических соединений является гемоглобин, хлорофилл, азотистые основания нуклеиновых кислот, некоторые аминокислоты, алкалоиды и ряд других веществ. Некоторые гетероциклические соединения широко используются в технике. Разберитесь в

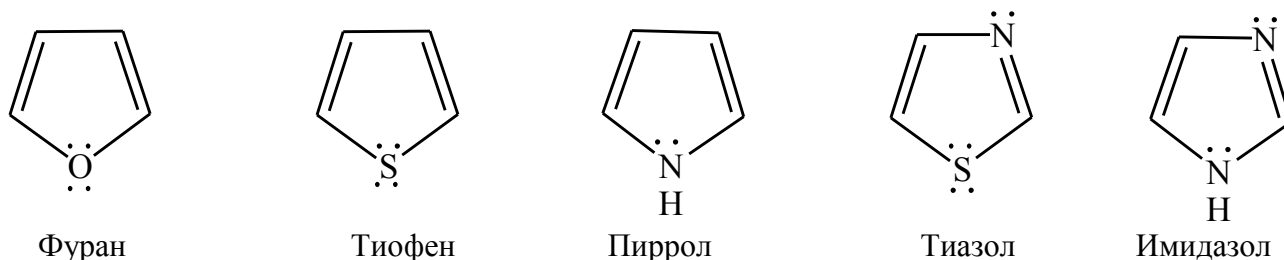
классификации гетероциклических соединений в зависимости от количества атомов в цикле, природы и числа гетероатомов, количества циклов. Изучите номенклатуру гетероциклических соединений.

Большинство ненасыщенных гетероциклических соединений обладает ароматическим характером (трудно вступают в реакции присоединения и окисления, склонны к реакциям замещения). Объясняется это образованием сопряженной системы электронов – ароматического секстета.

У шестичленных гетероциклов ароматический секстет образуется при взаимодействии p -электронов трех сопряженных двойных связей (как у бензола):

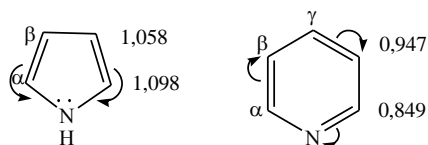


У пятичленных гетероциклов секстет образуется при взаимодействии двух сопряженных двойных связей с одной неподеленной электронной парой гетероатома:



Однако по сравнению с бензолом в гетероциклических системах нет полного выравнивания электронной плотности, поэтому химические свойства гетероциклических соединений имеют свои особенности. Так, простейшие пятичленные гетероциклические соединения: фуран, тиофен, пиррол – вступают в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол, так как атомы их циклов богаче электронами (6 электронов на 5 атомов). Однако плотность электронной пары гетероатома распределена неравномерно – больше в α -положении к гетероатому, поэтому замещение происходит преимущественно в α -положении. С другой стороны, они обладают свойствами сопряженных диенов, легко вступая в реакции присоединения, например, гидрирования.

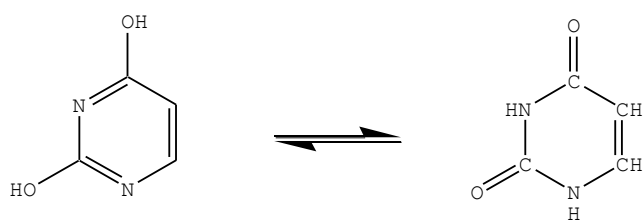
У пиридина наоборот – электронная плотность смещена в сторону более электроотрицательного гетероатома; поэтому в реакциях электрофильного замещения, протекающих с трудом, более реакционным является β -положение (см. схему). Схема распределения π -электронной плотности в ядрах пиррола и пиридина:



Уменьшение электронной плотности атомов углерода пиридина объясняет его склонность к реакциям нуклеофильного замещения (с NaNH_2 , KOH).

Гетероциклические соединения отличаются от бензола способностью проявлять кислотные (пиррол, имидазол) и основные (пиридин и другие азотсодержащие соединения) свойства.

Особым свойством гидроксильных производных гетероциклов (пуриновых и пиримидиновых оснований и др.) является их способность к кето-енольной таутомерии.

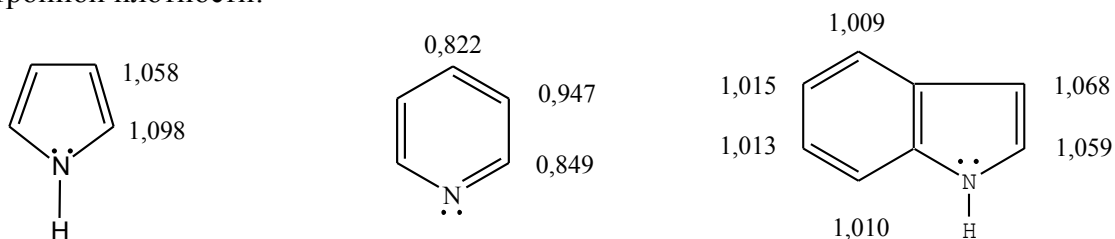


Енольная форма урацила Кетонная форма урацила

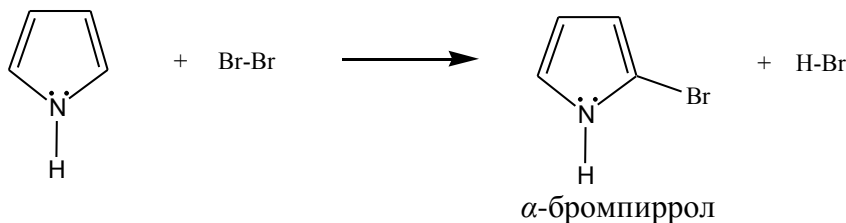
Обратите особое внимание на важные в биологическом отношении производные гетероциклов.

Пример. Укажите, какие продукты образуются при бромировании пиррола, пиридина, индола.

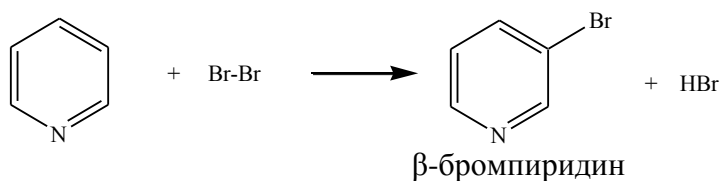
Ответ. Электрофильное замещение происходит в соответствии с распределением р-электронной плотности:



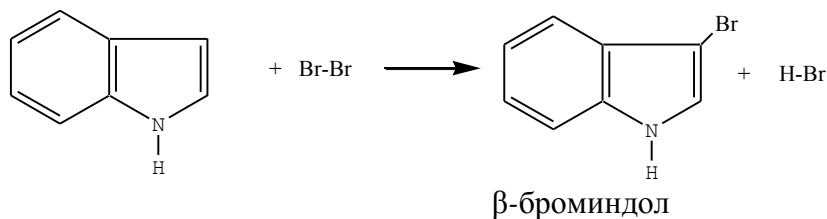
1. У пиррола – в α -положении:



2. У пиридина – в β -положении:

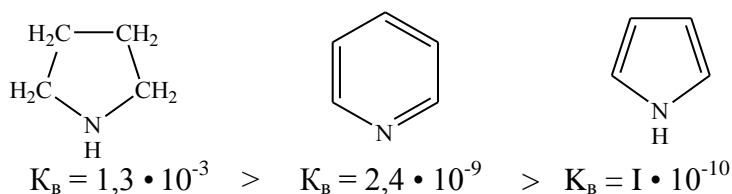


3. У индола, в отличие от пиррола, в β -положении:



Пример. Сравните основные и кислотные свойства пирролидина, пиррола, пиридина.

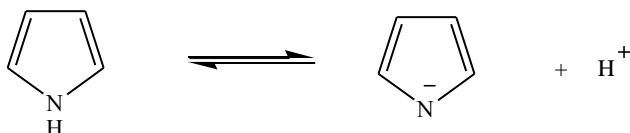
Ответ. Сравнивая константы основности, можно расположить заданные соединения в следующий ряд:



Ослабление основных свойств пиррола по сравнению с пиридином объясняется понижением электронной плотности на атоме азота в результате участия его электронной пары в ароматическом секстете. Электронная пара азота пиридина не входит в ароматический секстет. С другой стороны, плотность этой электронной пары частично распределена на атомы углерода ароматического ядра (как у анилина, где $K_b = 3,8 \cdot 10^{-10}$), что ослабляет основные свойства.

У пирролидина основные свойства аналогичны свойствам вторичных аминов жирного ряда (см. свойства аминов).

Кислотными (очень слабыми: $K_a = 3,2 \cdot 10^{-17}$) свойствами обладает лишь пиррол. В его молекуле при электроотрицательном атоме азота есть атом водорода, а образующийся при диссоциации анион стабилизирован сопряжением отрицательного заряда с ароматической системой (как у фенола):



Вопросы для самопроверки

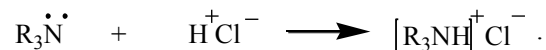
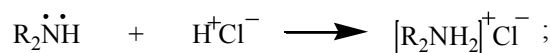
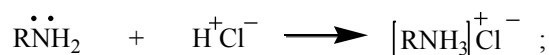
1. Напишите схему взаимных превращений фурана, тиафена, пиррола по Юрьеву.
2. Напишите реакции галогенирования, нитрования, сульфирования тиафена, сравните химические свойства тиафена, фурана, пиррола.
3. Напишите уравнения реакций пиридина с HCl, CH₃I, KOH, NaNH₂, HNO₂.
4. В каких природных соединениях содержатся производные пурина, пиримидина?

2.3.9. Амины

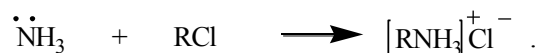
Определение. Классификация, изомерия и номенклатура. Получение из галогенопроизводных, амидов, нитросоединений. Физические свойства. Строение и химические свойства. Основность. Образование солей. Алкилирование и ацилирование. Действие азотистой кислоты. Анилин. Гексаметилендиамин. Азотсодержащие производные угольной кислоты – мочевины. Биурет.

Методические указания

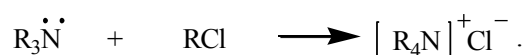
При изучении данной темы особое внимание следует уделить свойствам аминов, поскольку аминогруппа -NH₂ и ее производные в значительной степени определяют свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки. Амины можно рассматривать как производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены органическими радикалами. Амины, подобно аммиаку, обладают основными свойствами, что обусловлено наличием неподеленной пары электронов атома азота, способной взаимодействовать с водородным ионом кислоты, образуя положительно заряженный ион замещенного аммония. Отрицательно заряженный кислотный остаток связывается с последним ионной связью:



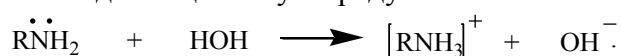
Аммиак и амины образуют соли также с галогенопроизводными кислотами, например:



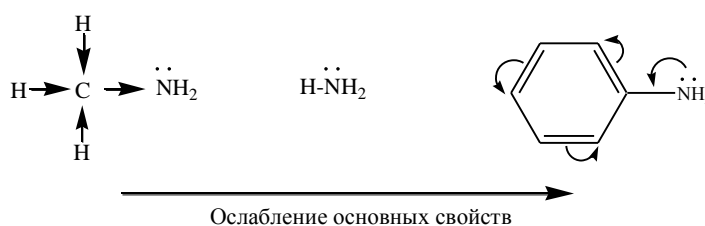
Третичные амины в этом случае образуют соли четвертичных аммониевых оснований:



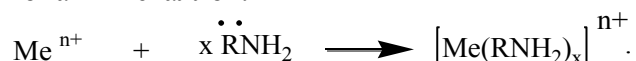
В водных растворах амины, взаимодействуя с протоном воды, образуют ионизированные гидроокиси и создают щелочную среду:



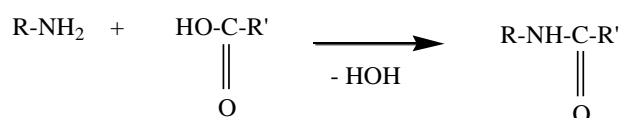
Амины жирного ряда являются более сильными, а ароматические амины – более слабыми основаниями, чем аммиак. Это объясняется влиянием радикала на величину электронной плотности на атоме азота: электронодонорные алкилы усиливают способность азота присоединять протон, электроноакцепторные арилы уменьшают эту способность.



Не поделённая электронная пара атома азота определяет способность аминов образовывать комплексы с ионами металлов:



Изучая химические свойства аминов, обратите особое внимание на реакции ацилирования. Амины при взаимодействии с ангидридами, галогенангидридами и в определенных условиях, например, при образовании белков в живом организме с карбоновыми кислотами, образуют замещенные амиды кислот:



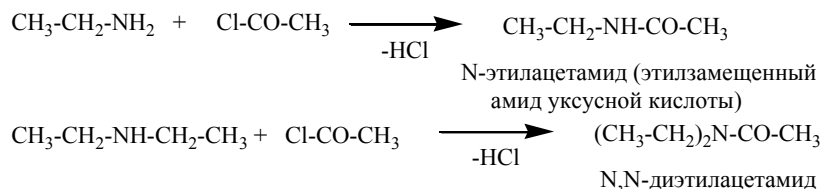
Амидная связь -NH-CO- имеет большое значение в химии природных органических соединений.

Амины различного строения по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой. Первичные ароматические амины образуют диазосоединения, широко используемые при синтезе различных органических соединений, в частности, красителей. По современным представлениям окраска веществ обусловлена наличием сопряженной системы электронов. Смещение электронной плотности в такой системе способствует углублению окраски. Обратите внимание на способность диаминов вступать в реакцию поликонденсации с

дикарбоновыми кислотами, образуя технически ценные полимеры – полиамиды. Необходимо изучить азотсодержащее производное угольной кислоты – мочевины и ее производное – биурет.

Пример. Сравните отношение этиламина, диэтиламина и триэтиламина к действию хлористого ацетила.

Ответ. Первичные и вторичные амины имеют атом водорода при азоте и способны образовывать замещенные амиды:



Триэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ не имеет водорода при азоте и не способен к реакции ацилирования.

Вопросы для самопроверки

1. Что получится при нитровании изобутана по реакции Коновалова? Разберите механизм этой реакции.
2. Напишите структурные формулы всех аминов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$. Назовите их. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными?
3. Какие из аминов: CH_3NH_2 ; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ будут вступать в реакции с HCl , CH_3I , HNO_2 ? Напишите уравнения реакций. Какие из этих аминов являются наиболее сильными и наиболее слабыми основаниями? Дайте объяснение.
4. Сравните основные свойства этиламина и ацетамида. Дайте объяснение.

2.3.10. Аминокислоты

Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из галогензамещенных кислот, методом Штрекера-Зелинского, из непредельных карбоновых кислот. Физические свойства. Понятие о биполярном ионе. Изоэлектрическая точка. Строение и химические свойства. Амфотерность. Реакции карбоксильной группы: образование солей, сложных эфиров, декарбоксилирование. Реакции аминогруппы: образование солей, алкилирование, реакция с азотистой кислотой. Реакции с участием карбоксильной и аминогрупп: комплексообразование, реакции при нагревании α -, β -, γ -аминокислот. Реакция α -аминокислот с нингидрином. Образование пептидов, реакции с участием радикалов (цветные реакции, образование связей в структуре белка).

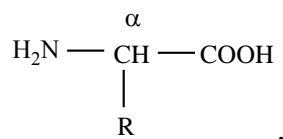
Методические указания

Прежде всего разберитесь в классификации аминокислот в зависимости от количества амино- и карбоксильных групп и их взаимного расположения, а также от природы углеводородного радикала. При этом особое внимание обратите на α -аминокислоты, от которых зависит структура и свойства белков – важнейших биологических соединений. Изучая химические свойства аминокислот, обратите внимание на то, что они проявляют все свойства как аминов, так и карбоновых кислот, а также вступают в реакции с одновременным участием обеих функциональных групп – карбоксильной $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$.

Для последующего изучения свойств природных органических соединений важно разобраться в кислотно-основных свойствах (амфотерности) аминокислот. Это имеет

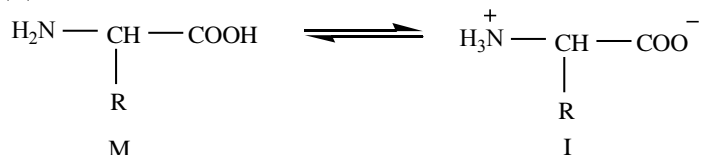
важное значение для понимания свойств белков. Более того, на этих свойствах аминокислот основаны все методы их разделения, идентификации и количественного анализа.

Моноаминомонокарбоновые кислоты отвечают формуле:

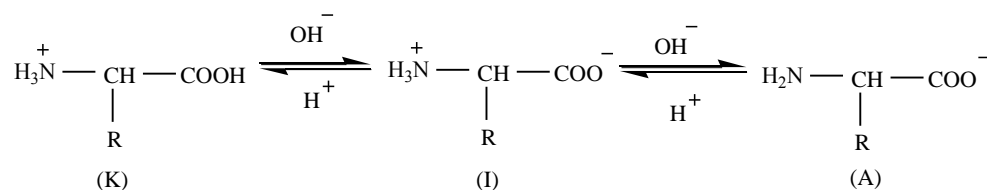


где R = -H, -CH₃, -CH₂OH и т. д.

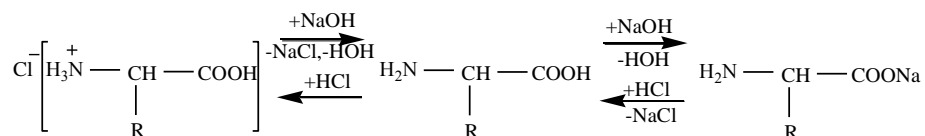
Для аминокислоты:



Количество ионной формы аминокислоты (I) в сотни и тысячи раз больше, чем молекулярной (M). Ион, содержащий положительный и отрицательный заряды и нейтральный в целом, называется биполярным ионом (цвиттер-ионом). Переход незаряженной молекулы (M) в биполярный ион (I) осуществляется легко и сопровождается выигрышем свободной энергии 44,8–51,5 кДж/моль. Например, в водном растворе аланина M : I = 260 000 : 1. В водном растворе биполярный ион находится в состоянии равновесия с двумя другими ионными формами:

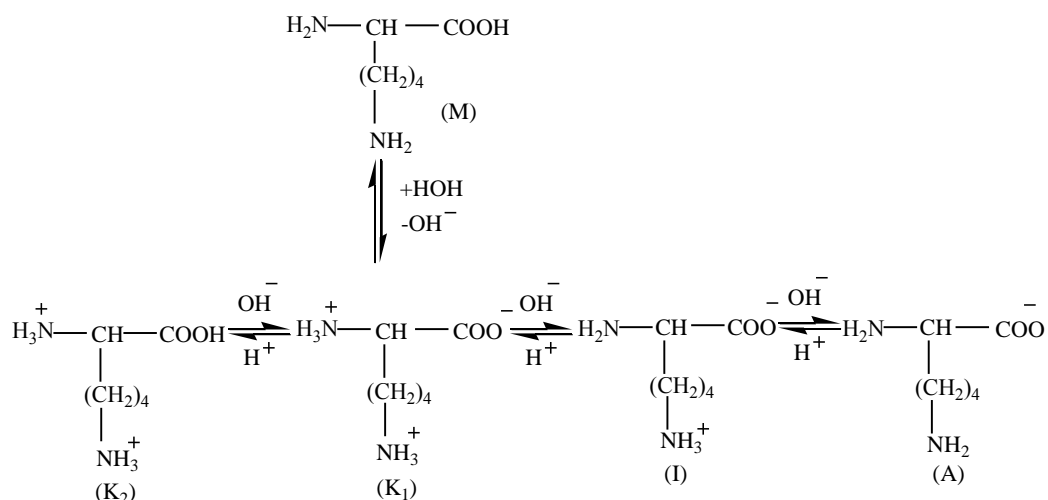


В сильнокислой среде аминокислота существует преимущественно в виде катиона (диссоциация карбоксильной группы подавлена); в сильнощелочной среде – в виде аниона (подавлена диссоциация аминогруппы). В молекулярном виде это равновесие можно записать так:

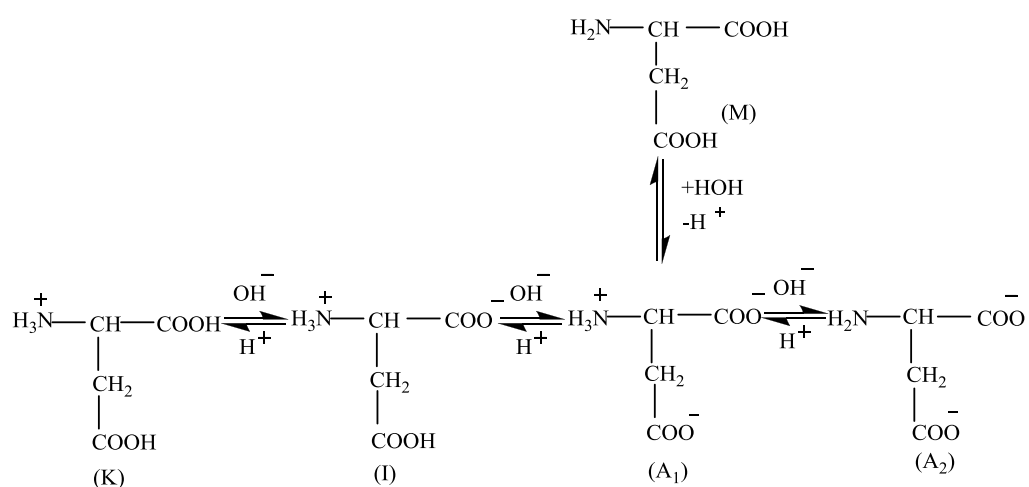


Аминокислоты, которые имеют разное количество основных и кислотных групп – диаминомонокарбоновые (щелочные) и моноаминодикарбоновые (кислые) – подвержены в водных растворах более сложным равновесным переходам.

Диаминокислотная кислота – лизин:

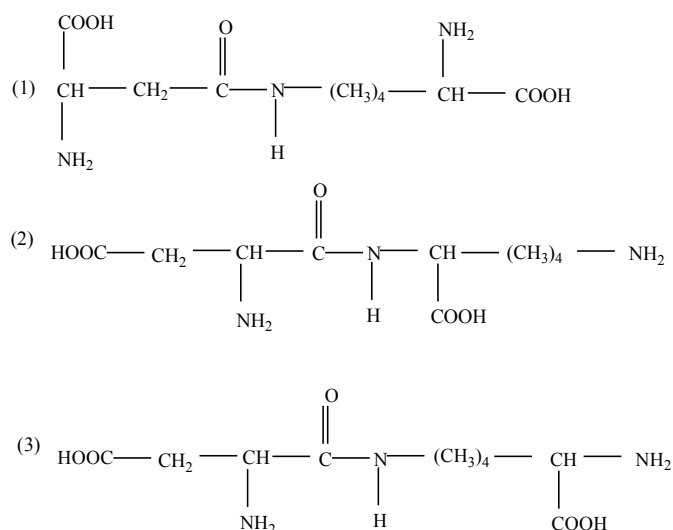


Моноаминодикарбоновая кислота – аспарагиновая кислота:



Ионное состояние, в котором вещество имеет равное количество положительных и отрицательных зарядов (в целом электронейтрально) и под действием постоянного электрического тока не движется ни к катоду, ни к аноду, называется изоэлектрическим (I). В случае аминокислот – это биполярный ион. Значение pH, при котором аминокислота не несет суммарного электрического заряда, называется изоэлектрической точкой (pH_i или pI). У так называемых «нейтральных» аминокислот вследствие того, что K_a > K_b в нейтральном растворе концентрация аниона несколько больше, чем концентрация катиона, поэтому pI ≈ 6. Например, для аланина pI = 5,97. Обратите внимание на то, что при диссоциации в воде щелочные и кислые аминокислоты образуют, соответственно, положительные и отрицательные ионы. Для перевода таких аминокислот в изоэлектрическое состояние требуется создать определенный pH среды введением сильного основания (в случае лизина – для подавления диссоциации избыточной аминогруппы) или сильной кислоты (в случае аспарагиновой кислоты – для подавления диссоциации избыточной карбоксильной группы). Для щелочных аминокислот – pI > 7, для кислых аминокислот – pI < 7. Например, для лизина pI = 9,82, а для аспарагиновой кислоты pI = 2,77. Обратите внимание на способность α-аминокислот в определенных условиях (только в присутствии ферментов) образовывать пептидные (амидные) связи путем взаимодействия α-амино- и α-карбоксильных групп -NH-CO-, обуславливающих структуру белка. В других реакциях аминокислот с одновременным участием amino- и карбоксильных групп обратите внимание на поведение α-, β-, γ-аминокислот при нагревании.

Пример. Какие из формул дипептида аспарагиновой кислоты и лизина написаны неверно и почему?



Ответ. В образовании пептидной связи участвуют α -амино- и α -карбоксильные группы аминокислот, поэтому правильной формулой дипептида является формула (2).

Вопросы для самопроверки

1. Рассмотрите строение α -аминокислоты на примере аминокислоты. Что называется биполярным ионом? Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот.

2. На примере аминвалериановых кислот охарактеризуйте отношение различных по строению аминокислот к нагреванию. Назовите полученные продукты. Какие из изомерных аминокислот оптически активны?

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина со следующими реагентами: HCl, NaOH, CuSO₄, ацетальдегидом, ацетилхлоридом.

2.3.11. Белки

Определение. Простые и сложные белки. Строение пептидной связи. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка. Элементный состав и молекулярная масса. Физико-химические свойства. Белки как полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка. Коллоидные свойства белковых растворов. Влияние на растворимость белков их аминокислотного состава, pH, наличия электролитов, температуры. Денатурация. Способы гидролиза белка.

Методические указания

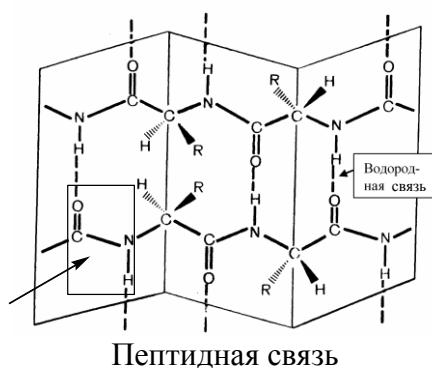
В результате изучения данной темы студент должен усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации белков. Получить представление о методах качественного и количественного определения белков, практически освоить некоторые из них. Приступая к данной теме, следует повторить свойства слабых электролитов и коллоидных растворов. Белки представляют собой высокополимерные вещества – полипептиды, построенные из остатков α -аминокислот. Известно более 20 аминокислот, входящих в состав белков. Число возможных комбинаций, образуемых остатками аминокислот в молекуле белка, а, следовательно, и число различных белковых молекул практически беспредельно. Для развития и жизнедеятельности организма животного необходимо наличие десятков тысяч различных белков, причем для каждого вида

организмов набор белков строго специфичен. Несмотря на невероятно сложное строение молекул белка, имеющих четыре уровня организации, при изучении этой темы нужно уяснить, что химия белков основана на общих принципах структурной теории органической химии: на представлениях о валентных углах и длинах связей, о природе и размерах групп, о природе связей между атомами и группами, о конфигурации и конформации, кислотности и основности, оптической активности. Особое внимание обратите на связи, определяющие различные уровни организации молекул белка, а также на свойства белков как амфотерных электролитов, на которых основано участие белков в поддержании кислотно-основного равновесия в организме. Разберитесь в процессах растворения, осаждения, денатурации и гидролиза белков, а также в цветных реакциях белков (биуретовой, ксантопротеиновой, Миллона и др.). Обратите внимание на иммунобиологическую специфичность белков, осознайте роль белков как важнейшего компонента живых систем. Усвойте, что все основные проявления жизни связаны с существованием и превращениями белков. Подробно разберите классификацию белков. Для каждой группы белков систематизируйте сведения о физико-химических свойствах, составе, молекулярной массе, строении, о том, как отражаются состав и строение белков на их свойствах. Изучите представителей каждой группы простых и сложных белков, а также химическую природу простетических групп различных сложных белков.

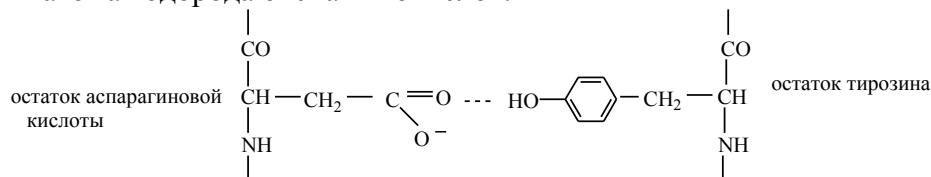
Пример. Опишите связи в структуре белка. Дайте им название.

Ответ. В образовании структуры белка могут принимать участие следующие связи:

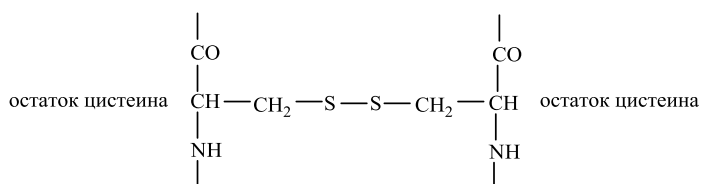
1. Пептидная связь – амидная связь, образующаяся в результате взаимодействия α -аминогрупп и α -карбоксильных групп аминокислот. Пептидные связи образуют первичную структуру белка:



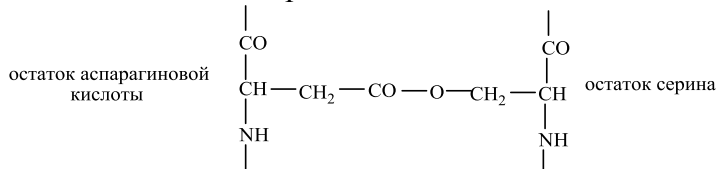
2. Водородная связь, возникающая при взаимодействии поляризованного водорода, связанного с азотом одной пептидной группы и отрицательно заряженным кислородом другой пептидной группы, соединяет как отдельные полипептидные цепи, так и звенья одной цепи. Кроме того, водородная связь может образовываться за счет взаимодействия атома кислорода карбоксильной группы в радикалах аспарагиновой или глутаминовой кислот и атома водорода оксиаминокислот:



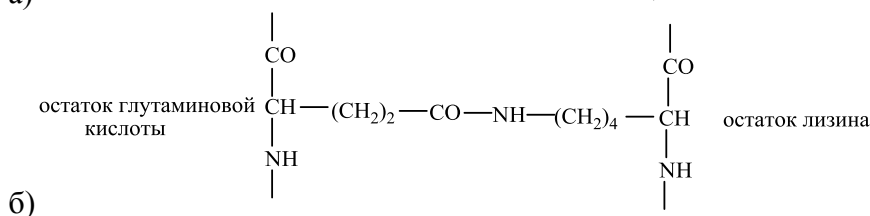
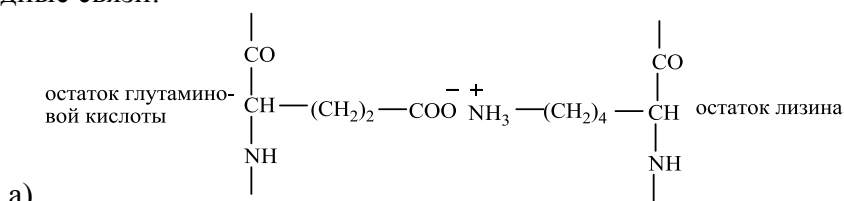
3. Дисульфидные связи образуются в результате окисления сульфгидрильных групп близлежащих остатков цистеина одной полипептидной цепи или различных цепей:



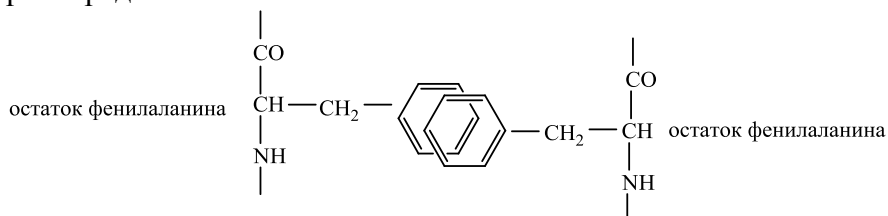
4. Сложноэфирные связи образуются при взаимодействии карбоксильных групп дикарбоновых кислот с гидроксилами близлежащих оксиаминокислот:



5. Диаминокислоты и аминокдикарбоновые кислоты могут образовывать а) солевые и б) амидные связи:



6. Гидрофобные взаимодействия осуществляются между близлежащими остатками неполярных радикалов аминокислот:



Все перечисленные связи, кроме пептидной, в большей или меньшей мере принимают участие в образовании пространственной (вторичной, третичной и четвертичной) структуры белка.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите схему образования и названия одного из трипептидов из аминокислот: аланина, цистеина, триптофана. В какой среде лежит его изоэлектрическая точка?
2. Что такое глобулярные и фибриллярные белки, на каком уровне организации молекулы белка происходит их подразделение?
3. Какой вид гидролиза белков вы примените для получения триптофана? Объясните почему.
4. Что называется денатурацией белка и в чем состоит ее отличие от гидролиза?
5. Какие цветные реакции на белки и аминокислоты вы знаете?
6. В какой зоне pH лежит изоэлектрическая точка щелочного белка?
7. К какой группе белков относится казеин?
8. В образце мышечной ткани обнаружено 6 мг азота. Сколько в этом образце содержится «сырого протеина»?

2.3.12. Углеводы

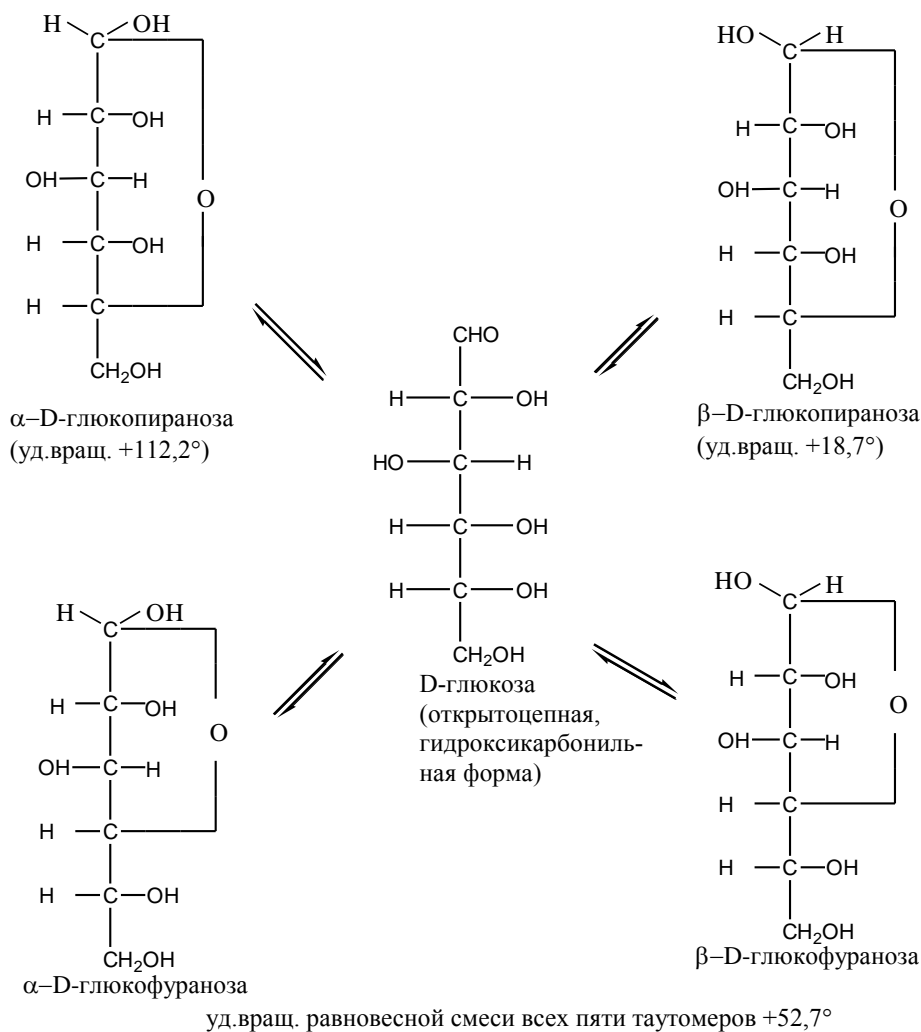
Определение. Простые (моносахариды) и сложные (олигосахариды, полисахариды) углеводы. Моносахариды. Классификация. Строение – оксикарбонильная (цепная) и полуацетальная (циклическая) формы. Способы изображения молекул моносахаридов: проекционные и перспективные формулы, D- и L-, α - и β - формы моносахаридов. Кольчато-цепная таутомерия моносахаридов. Физические свойства. Химические свойства. Реакции окисления, восстановления, образование сахаратов, алкилирование и ацилирование моносахаридов. Гликозиды. α - и β - гликозидная связь. Эпимеризация. Фосфорноокислые эфиры моносахаридов. Аминосахара. Рибоза, дезоксирибоза, манноза, глюкоза, галактоза, фруктоза, седогептулоза. Строение. Нахождение в природе. Олигосахариды. Невосстанавливающие (сахароза, трегалоза) и восстанавливающие дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза). Состав, строение. Кольчато-цепная таутомерия восстанавливающих дисахаридов. Химические свойства. Нахождение в природе. Понятие о гомополисахаридах (крахмал, гликоген, целлюлоза, пектиновые вещества) и гетерополисахаридах (гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитинсульфаты). Их состав, строение. Нахождение в природе и биологическое значение.

Методические указания

В результате изучения данной темы студенту следует выучить состав, строение, свойства отдельных представителей, классификацию углеводов. Приступая к изучению темы, обязательно повторите учебный материал по спиртам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, стереоизомерии. Затем выучите состав, строение и свойства отдельных групп углеводов. Углеводы составляют большую часть земных органических соединений. Являясь одним из основных компонентов пищи, углеводы поставляют большую часть энергии, необходимой для живого организма. Кроме того, они играют важную роль в структуре живых систем (входят в состав нуклеиновых кислот, сложных белков, цереброзидов и т. д.). В зеленых растениях углеводы накапливаются в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды. По классификации углеводы делятся на простые (моносахариды) и сложные двух видов: олигосахариды (сахароподобные) и полисахариды (несахароподобные). Решающей для образования структур сложных углеводов является способность моносахаридов к таутомерии. Они существуют в виде равновесных форм – открытоцепных полиоксиальдегидов и циклических полуацеталей. Сложные углеводы представляют собой простые эфиры (дисахариды) и простые полиэфиры (полисахариды) циклических форм. Образование циклических форм возможно по двум причинам:

1) в молекуле моносахарида присутствуют функциональные группы, способные взаимодействовать с образованием полуацеталей;

2) пространственная форма моносахаридов с числом атомов углеводорода не менее четырех позволяет карбонильной группе взаимодействовать с гидроксильной группой у четвертого или пятого атома углерода. Взаимодействие гидроксильной группы при четвертом или пятом атоме углерода (для альдопентоз, альдогексоз) с карбонильной группой приведет к образованию циклического полуацетала, при этом появляется дополнительный асимметрический атом углерода (ранее входивший в карбонил), поэтому полуацеталь существует в виде двух диастереоизомерных форм (α и β). На схеме показано образование шести- и пятичленных пиранозных и фуранозных форм глюкозы:

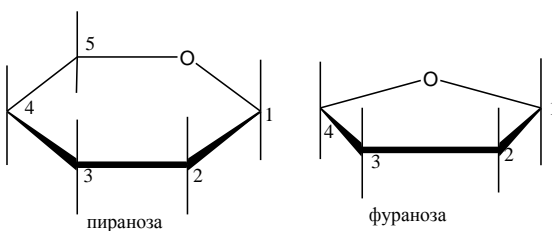


Циклические формулы в схеме называются формулами Колли-Толленса. Они недостаточно точно отражают форму кольца и пространственное расположение групп по отношению к плоскости кольца. В связи с этим Хеурсом был предложен другой способ изображения полуацетальных форм – перспективные формулы. При переходе от формул Фишера (Колли-Толленса) к перспективным формулам Хеурса используют следующие правила:

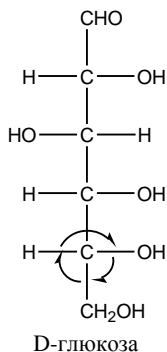
1. Атомы, образующие кольцо, в формулах Хеурса располагают перспективно, как бы в горизонтальной плоскости; при этом атомы и группы при асимметрических углеродах изображаются вверх и вниз от плоскости кольца. Для изображения циклических структур пиранозных и фуранозных форм моносахаридов часто прибегают к шестиугольникам и пятиугольникам, называемым проекциями Хеурса.

2. Углеродные атомы в этих перспективных формулах Хеурса нумеруют по часовой стрелке.

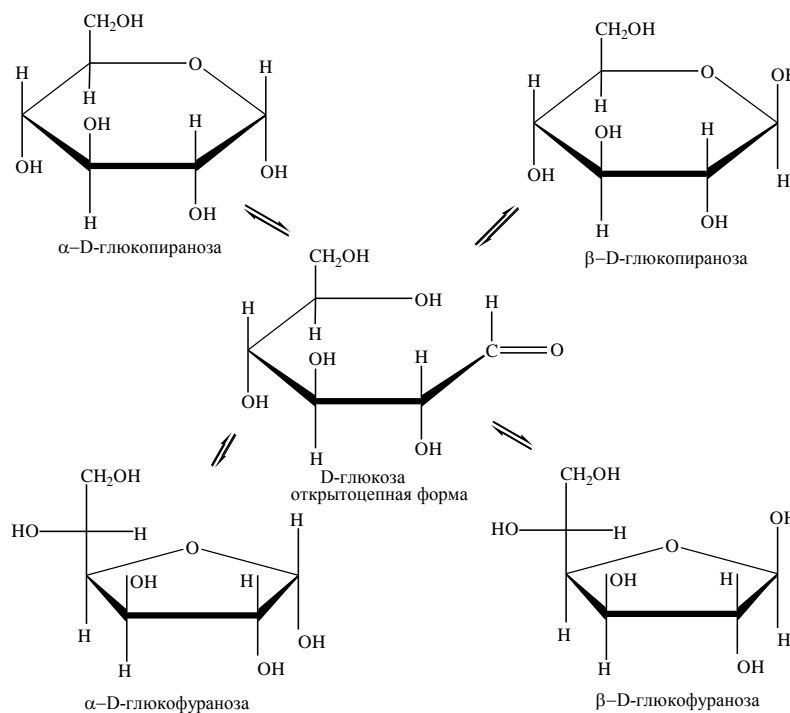
3. Связи, расположенные ближе к наблюдателю, обозначаются более жирными линиями. Атомы углерода в кольце не пишутся.



5. Заместители, находящиеся справа от углеродного скелета молекулы при ее линейном изображении, помещаются ниже плоскости кольца при изображении молекулы в циклической форме. А заместители, находящиеся слева, занимают положение выше плоскости кольца. Следует обратить внимание на следующее изменение конфигурации заместителей ОН при атоме углерода, группа которого участвует в образовании циклического полуацетала: в этом случае достигается удобное расположение ОН-группы для взаимодействия с карбонильной группой.



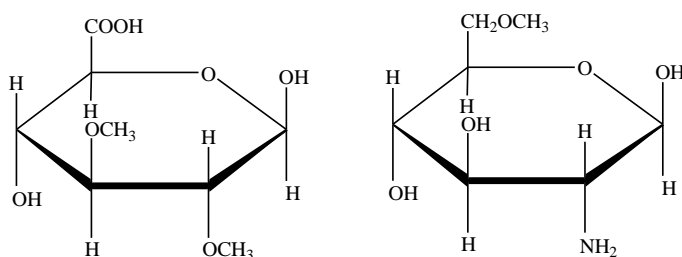
Таутомерные превращения D-глюкозы можно изобразить следующими перспективными формулами:



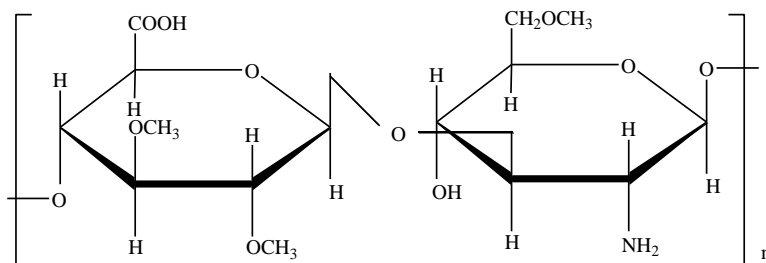
Таким образом, моносахариды находятся в водном растворе в виде пяти равновесных форм, чем обусловлены особенности их свойств: явление мутаротации, способность вступать в химические реакции в двух формах. Цепная форма проявляет свойства альдегидов или кетонов, а также реакции, связанные с другим видом таутомерии – кето-енольной. В реакции, характерные для гидроксильных групп (образование эфиров, сахаратов), моносахара вступают в циклической форме. Это связано с тем, что хотя ОН-группа есть в обеих формах, наиболее активным является полуацетальный гидроксил (гликозидный, так как легко образует эфиры-гликозиды). Необходимо четко уяснить, в какой форме моносахариды вступают в ту или иную реакцию.

При изучении дисахаридов обратите внимание на два способа их образования. При взаимодействии двух гликозидных гидроксиллов образуются неспособные к таутомерии дисахариды: гликозил-гликозиды (невосстанавливающие); при взаимодействии гликозидного гидроксила со спиртовым гидроксидом другой молекулы моносахарида образуются способные к таутомерии за счет свободного гликозидного гидроксила дисахариды – гликозил-гликозы (восстанавливающие). Выучите строение крахмала, гликогена, клетчатки, хитина и других полисахаридов.

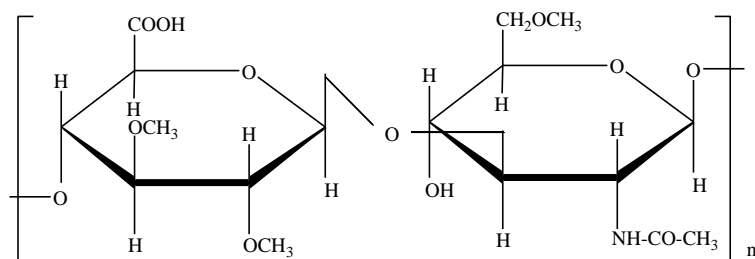
Пример. Установите строение полисахарида, дающего при метилировании и последующем гидролизе 2,3-ди-О-метил-D-гликуроновую кислоту и 4,6-ди-О-метил-D-глюкозамин, предполагая, что в образовании цепи полисахарида участвуют β -гликозидные связи.



Из структуры метиловых эфиров, образующихся при гидролизе полисахарида, видно, что мономерные звенья имеют пиранозную форму и соединены друг с другом эфирными связями: глюкуроновая кислота – при 1 и 4-м атомах углерода 1,4-эфирные связи, глюкозамин – при 1 и 3-м атомах углерода (свободные гидроксильные группы образуются при гидролизе эфирных связей).



Учитывая, что метиловые эфиры образовались при действии на полисахарид CH_3I (метилировании), а уксусная кислота могла образовываться при гидролитическом разрыве амидной связи – NH-CO- , полисахарид имеет следующую структуру:



Вопросы для самопроверки:

1. Какие химические свойства глюкозы соответствуют ее циклической форме?
2. К какому типу сахаров (восстанавливающих или невосстанавливающих) относятся мальтоза и сахароза? Раствору какого сахара свойственна мутаротация?

3. Чем отличаются по строению крахмал и клетчатка?
4. Какие углеводы играют энергетическую роль в организме?
5. Какие углеводы являются резервными веществами?
6. Какие углеводы входят в состав нуклеиновых кислот?
7. Какой углевод входит в состав АТФ?
9. Какие углеводы обнаружены в составе липидов?
8. Какие углеводы обнаружены у растений и животных?
9. В составе каких полисахаридов обнаружены уроновые кислоты?
10. В составе каких ди- и полисахаридов обнаружена галактоза?

Тема 2.3.13. Липиды

Определение. Классификация. Нейтральные жиры. Общая характеристика жирных кислот, входящих в состав липидов. Физические и химические свойства жиров. Гидролиз. Эмульгирование. Прогоркание. Воска. Фосфолипиды, гликолипиды. Стерины и стериды. Важные в биологическом отношении вещества стероидной природы (гормоны, витамины, желчные кислоты). Каротиноиды: β -каротин.

Методические указания

В результате изучения данной темы студент должен усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации, распределении и биологической роли липидов; получить представление о методах качественного и количественного исследования липидов, практически освоить некоторые из них.

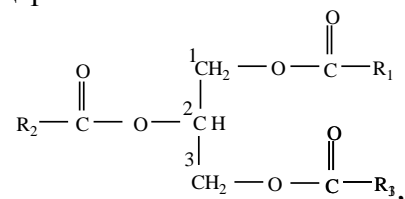
Приступая к изучению темы, повторите учебный материал о спиртах, карбоновых кислотах, сложных эфирах карбоновых и минеральных кислот, а также разделы физической и коллоидной химии, касающиеся растворов и эмульсий. Затем усвойте химический состав всех указанных в учебной программе групп липидов, запомните формулы основных жирных кислот и других компонентов молекул липидов, изучите свойства липидов, их классификацию. Липиды (греческое *lipos* – жир) – это группа веществ, разнообразных по химическому составу и структуре, но обладающих некоторыми общими свойствами (нерастворимостью в воде, способностью растворяться в органических растворителях и т. д.). В животных организмах липиды представляют собой структурные компоненты протоплазмы клеток или откладываются в жировой ткани (депо) – запасные липиды. В соответствии с этим их состав и физиологическая роль неодинаковы. Необходимо разобраться в классификации липидов по их химической природе.

Изучая строение и свойства липидов, обратите внимание на то, что основная масса жирных кислот, входящих в их состав, представляет собой алифатические насыщенные и ненасыщенные кислоты с 12–24 углеродными атомами, в основном неразветвленного строения. Ненасыщенные жирные кислоты содержат от одной до шести двойных связей. Обратите внимание на то, что некоторые из них являются незаменимыми для человека (линолевая, иноленовая и арахидоновая). Запомните также другие компоненты, входящие в состав различных классов липидов. Усвойте, что многие биологически активные вещества имеют липоидную природу (некоторые витамины, гормоны и др.).

Разберитесь в строении и составе животных жиров и растительных масел, в причинах различия их свойств. С точки зрения состава и строения под нейтральными жирами подразумевают строго определенные соединения, а именно: сложные эфиры высших жирных кислот и трехатомного спирта – глицерина. В молекуле глицерина могут быть этерифицированы три, две и одна гидроксильные группы. Сложные эфиры называют, соответственно, триацилглицеринами, диацилглицеринами и моноацилглицеринами. Природные жиры представляют собой в основном смесь разнообразных триацилглицеринов (старое название – триглицериды). Содержание в них ди- и моноацилглицеринов невелико. Если в молекуле триацилглицерина (ТАГ) все остатки жирных кислот одинаковы, то его

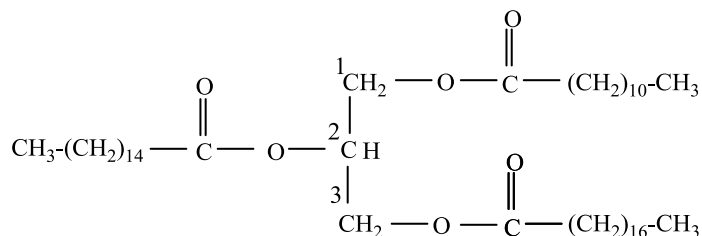
называют простым, если они различны, то смешанным. В природных жирах доля простых триацилглицеринов незначительна, тогда как процентное содержание смешанных триацилглицеринов может быть очень высоким.

Общая формула триацилглицеринов:



где R₁, R₂, R₃ – остатки высших жирных кислот.

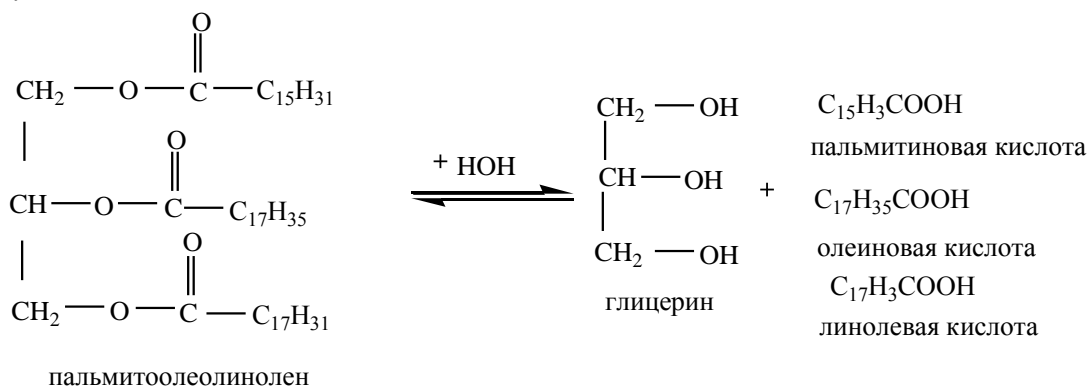
Номенклатура триацилглицеринов основывается на названиях жирных кислот, входящих в их состав. Для обозначения атомов углерода в глицерине чаще всего используется стереоспецифическая нумерация. Согласно ей атомы углерода в нем нумеруются по следующему правилу: если в фишеровской проекции гидроксильная группа при С2 расположена слева, то углеродному атому, находящемуся над С2, присваивается номер 1, а нижнему атому – 3.



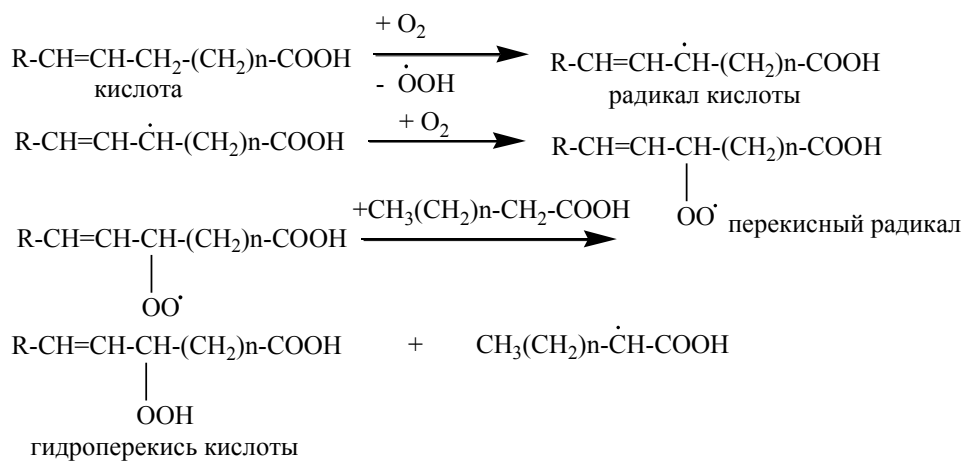
1-лауриноил-2-пальмитиноил-3-стеариноил-глицерин

Изучите механизм процессов, происходящих при хранении жиров и вызывающих их порчу (прогоркание). Прогоркание жиров – это одновременное протекание двух процессов: гидролиза и окисления.

1. Гидролиз жиров – это расщепление жира под действием воды на жирные кислоты и глицерин:

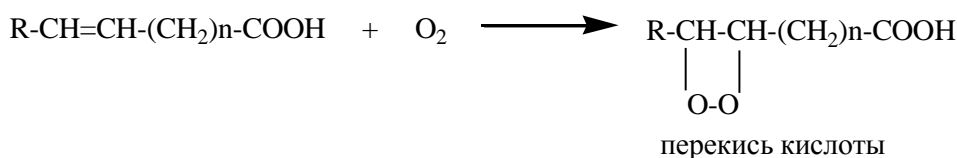


2. Окисление жиров происходит под действием кислорода воздуха. Современные представления о механизме окисления органических веществ, в том числе и жиров, основаны на перекисной теории Баха-Энглера и теории цепных вырожденно-разветвленных реакций Семенова. Окисление жиров начинается с замещения атома водорода у атома углерода в α-положении по отношению к двойной связи или в α- и β-положении по отношению к карбоксильной группе кислородом воздуха с образованием гидроперекисей:

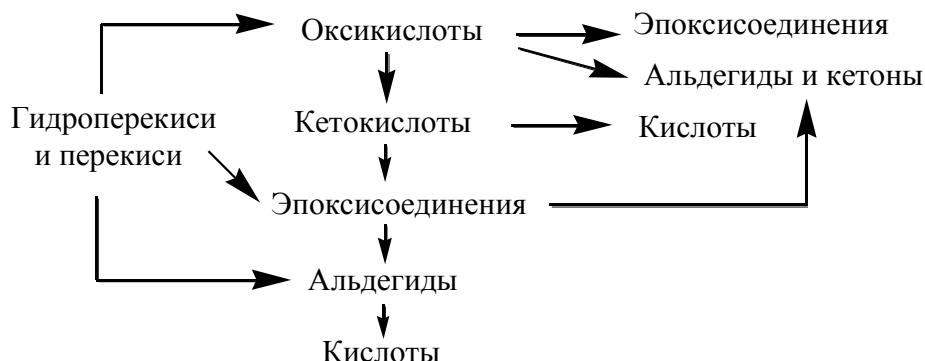


Этот радикал опять взаимодействует с O₂ с образованием гидроперекиси кислоты.

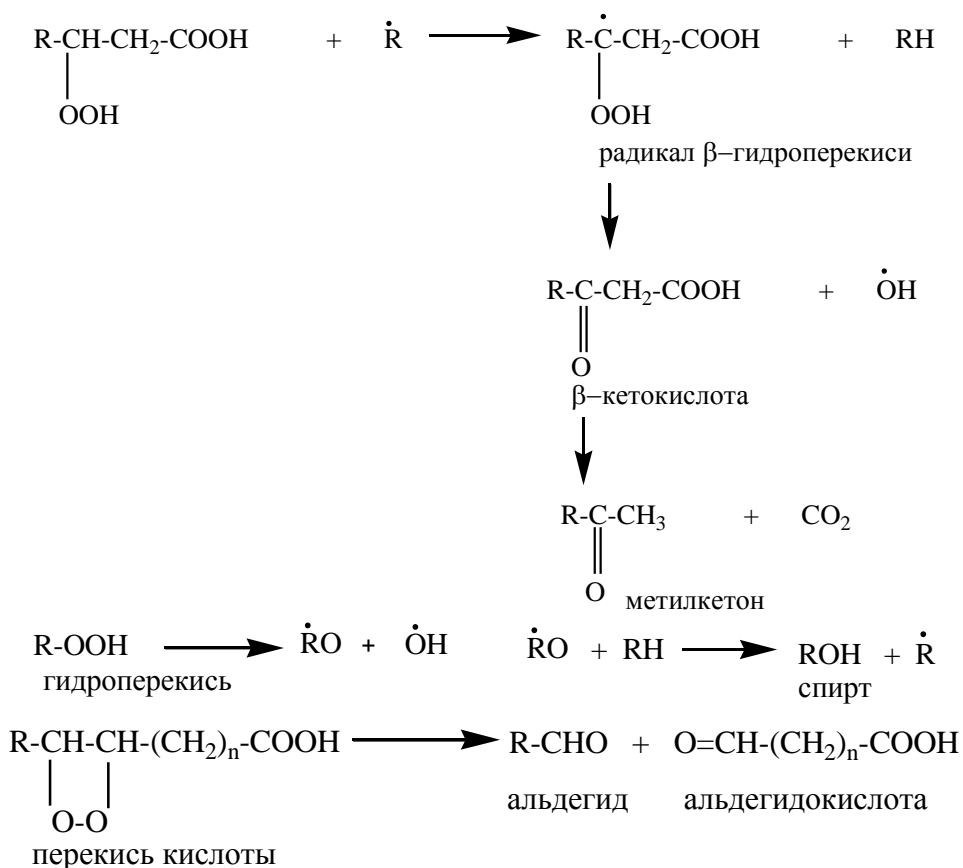
Окисление жиров идет также частично с образованием циклических перекисей – кислород воздуха присоединяется по месту разрыва двойной связи:



Таким образом, первичными продуктами окисления жиров являются гидроперекиси и частично перекиси. Дальнейший процесс окисления (образование вторичных продуктов) можно представить следующей схемой:



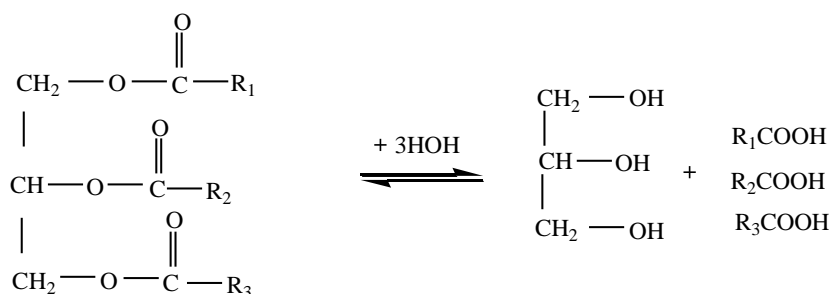
Элементарный механизм некоторых реакций этой схемы можно представить следующим образом:



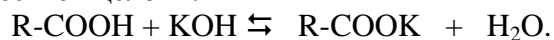
Конечными продуктами окисления жиров являются низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кетоны, дикетоны, диальдегиды, карбоновые кислоты – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, кротоновая. Носителями запаха, свойственного прогорклым жирам, являются летучие альдегиды, горького вкуса – низкомолекулярные кислоты.

Пример. Чему равно кислотное число жира, если под действием находящейся в нем воды (0,2 %) прошел полный гидролиз?

Ответ. Из уравнения гидролиза жира видно, что количество кислот эквивалентно количеству воды, пошедшей на гидролиз:



При определении кислотности на титрование кислот тратится эквивалентное количество щелочи:



По определению кислотное число равно количеству миллиграммов KOH, необходимого для титрования свободных кислот в 1 г жира. Учитывая, что 1 г жира содержит 0,002 г воды, имеем:

18 г H₂O эквивалентно 56г КОН
2 мг " х мг

$$X = \frac{2 \times 56}{18} = 6,22 \text{ мг КОН}$$

Кислотное число равно 6,22 мг КОН на 1г жира.

Вопросы для самопроверки

1. Напишите формулы и названия основных жирных кислот, входящих в состав жиров растений и животных. Какие из них являются незаменимыми?
2. Опишите химические процессы, протекающие в жире при прогоркании. Какие факторы вызывают прогоркание жира?
3. Что такое кислотное число жира и как оно меняется в процессе хранения?
4. Какие продукты образуются при гидролизе лецитинов?
5. Какие жирные кислоты являются незаменимыми?
6. Как связана температура плавления жира с его составом?
7. Какие жирные кислоты входят в состав природных жиров?
8. Какие важные в биологическом отношении вещества стероидной природы вы знаете?
9. Какие азотистые основания входят в состав фосфолипидов?

Тема 2.3.14. Нуклеиновые кислоты

Определение. Молекулярная масса, химический состав, строение ДНК и РНК. Пуриновые и пиримидиновые основания, пентозы, входящие в состав нуклеиновых кислот. Нуклеотиды, нуклеозиды.

Методические указания

Нуклеиновые кислоты принимают участие в передаче и хранении наследственной информации, в делении клеток, в размножении живых организмов, в биосинтезе белков. Строительными блоками нуклеиновых кислот являются моонуклеотиды (нуклеотиды). Моонуклеотиды построены из трех главных компонентов: азотистого основания, пентозы и фосфорной кислоты. Необходимо знать оба класса азотистых оснований, входящих в состав различных нуклеотидов: пиримидиновые (урацил, тимин, цитозин) и пуриновые (аденин, гуанин). Рассмотрите кетонные и енольные формы азотистых оснований, а также продукты неполного гидролиза нуклеотидов: нуклеозиды и различные моно- и дифосфорные эфиры пентоз-рибозы и дезоксирибозы.

Внимательно изучите состав и строение нуклеиновых кислот, которые являются полимерами, состоящими из моонуклеотидов. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) построены из ковалентно связанных между собой дезоксирибонуклеотидов. Молекулы ДНК представляют собой две соединенные друг с другом полинуклеотидные цепи (структура двойной спирали). Разберите такое свойство цепей ДНК, как их комплементарность (дополнительность) по отношению друг к другу, уясните, что последовательность нуклеотидов в молекуле ДНК имеет строго определенный характер, связанный с кодированием наследственной информации. Рибонуклеиновые кислоты (РНК) построены из ковалентно связанных между собой рибонуклеотидов. Следует знать различия между ДНК и РНК по входящим в их состав азотистым основаниям. В клетках обнаружено три типа РНК: информационная, рибосомная и транспортная. Молекулы всех типов РНК одноцепочечные. Каждый тип РНК имеет определенный нуклеотидный состав, молекулярный вес и принимает определенное участие в обмене веществ, прежде всего в биосинтезе белка. Разберите пространственную структуру нуклеиновых кислот. Обратите внимание на специфичность молекул ДНК и РНК у разных организмов, обусловленную, главным

образом, последовательностью нуклеотидов в их молекулах. Изучите особенности ДНК и различных РНК в клетке, их связь с белками (нуклеопротеидами), локализацию нуклеиновых кислот в клетке, организме.

Вопросы для самопроверки

1. Какова структурная формула фосфорной кислоты?
2. Каковы структурные формулы следующих пентозофосфатов: рибозо-5-фосфат; дезоксирибозо-3-фосфат?
3. Напишите структурные формулы нуклеозидов, имеющих следующие названия: аденозин, цитидин, тимидин.
4. Каковы структурные формулы моонуклеотидов, имеющих следующие названия: аденозин-5-фосфорная кислота; аденозин-3-фосфорная кислота?
5. Какие вещества называются рибонуклеотидами и дезоксирибонуклеотидами?
6. Изобразите фрагмент молекулы РНК с помощью химических формул.
7. Изобразите фрагмент двойной спирали ДНК с помощью химических формул.
8. Какие типы РНК вам известны?
9. Какие простые белки входят в состав нуклеопротеидов?

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Выбор варианта и оформление контрольных работ

Вариант контрольных работ выбирается по двум последним цифрам шифра, приведенного в зачетной книжке.

Контрольные работы должны быть выполнены до начала экзаменационной сессии.

При выполнении контрольных работ необходимо соблюдать правила:

1. Работа выполняется в школьной тетради, на обложке которой указывается название дисциплины, факультет, курс, шифр, фамилия, имя и отчество студента, и его домашний адрес;
2. Указывается номер варианта, и выписываются последовательно номера заданий по своему варианту.
3. Условия задач и вопросы записываются полностью перед ее решением;
4. Для замечаний рецензента на каждой пронумерованной странице надо оставлять поля.
5. Нумерация вопросов должна соответствовать их порядку в контрольном задании.
6. Контрольная работа подписывается студентом с указанием даты выполнения. В конце следует перечислить используемую литературу.
7. Если контрольная работа выполнена правильно, то студент допускается к защите работы. В противном случае после письменного исправления ошибок работа должна быть представлена на рецензию вторично.
8. Следует обратить внимание на то, что контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.
9. Защита контрольных работ производится в часы консультаций кафедры химии.
10. Обратите внимание, что ряд заданий являются типовыми, т. е. каждые десять задач в этом случае имеют одинаковое условие, которое требуется выполнить применительно к индивидуальному заданию.

Методические указания по выполнению контрольных работ

Контрольная работа № 1

Для выполнения заданий с № 1 по 10 контрольной работы № 1 следует изучить основные понятия и законы химии. Задания с № 11 по 18 касаются строения атома, периодического закона Д. И. Менделеева, химической связи и строение молекул. Задания с № 19 по 33 посвящены основным закономерностям протекания химических реакций, термодинамике, химической кинетике, равновесию, принципу Ле-Шателье. Тема «Растворы» является важной и наиболее востребованной в практическом плане. Задания с № 34 по 81 посвящены этому разделу. При выполнении данных заданий необходимо повторить и усвоить основные способы выражения концентраций растворов, понятие водородного показателя (рН), повторить теорию электролитической диссоциации. Задания с № 82 по 84 касаются окислительно-восстановительных процессов, посмотрите разобранные примеры в методичке или учебниках. Задания с № 85 по 87 – о номенклатуре комплексных соединений, с этой темой также связаны задания с № 88 по 95, касающиеся понятия жесткости воды и ее определения. Примеры решения задач приведены в данных методических указаниях. Задания с № 96 по 100 посвящены основным свойствам элементов, их необходимо выполнять, работая с учебниками, материалами лекций и информацией из Интернета, внимательно конспектируя. В ответе представлять только самое главное, отражающее содержание вопроса.

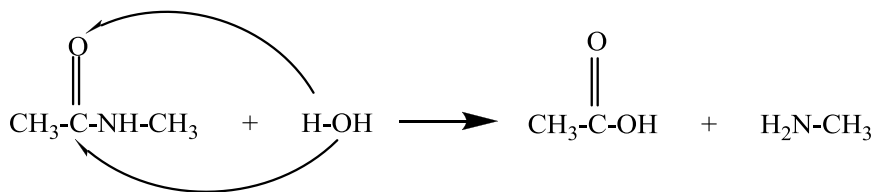
Контрольная работа № 2

Для выполнения первого задания (с № 1 по 10) контрольной работы № 2 следует изучить строение и номенклатуру заданных углеводов.

Задания с № 11 по 60 контрольной работы № 2 охватывают учебный материал по темам «Строение и свойства основных классов функциональных производных углеводов».

Во втором задании (с № 11 по 20) контрольной работы № 2 требуется написать уравнения реакций замещения, присоединения, кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, разложения, отщепления, поликонденсации, циклизации соединений, относящихся к различным классам. Необходимо учитывать механизм реакций и, как следствие, направление реакций. Например, присоединение галогеноводородов, воды к алкенам и α и β -ненасыщенным карбоновым кислотам происходит в одном случае в соответствии с правилом Марковникова, в другом – в обратном порядке, вследствие противоположного влияния групп, связанных с атомом углерода, имеющим кратную связь. Разберитесь в этих вопросах по учебникам. Теоретические положения курса нужно применять и в реакциях других типов. Так, гидроксид меди с уксусной кислотой образует соль, с глицерином и молочной кислотой вступает в реакцию комплексообразования, а с альдегидами – в реакцию окисления. Во всех случаях, если реакция не происходит при простом смешивании реагентов и необходимы особые условия ее проведения (нагревание, участие катализаторов и т. д.), следует указать эти условия. В уравнениях реакций соединения изображаются структурными формулами, приводятся названия исходных веществ и продуктов реакции. При выполнении задания также следует учитывать теоретические положения. Так, в реакциях крекинга, дегидрирования алканов образуется смесь продуктов. При отщеплении галогеноводородов от галогенопроизводных, воды от спиртов следует учитывать подвижность водорода (правило Зайцева). В зависимости от строения дикарбоновых кислот, оксикислот и аминокислот происходят различные реакции при их нагревании и т. д.

В третьем задании (с № 21 по 30) контрольной работы № 2 приведены формулы соединений, относящихся к различным классам производных спиртов, фенолов, карбонильных соединений, карбоновых и неорганических кислот, аминов. Для того чтобы разобраться в их строении, следует написать соответствующую схему гидролиза. Для того, чтобы разобраться в строении производных оксисоединений и кислот, следует написать схему их гидролиза (наиболее простой способ), учитывая, что гидроксил соединяется с углеродом, а водород – с наиболее электроотрицательным атомом, например:



При выполнении четвертого задания (с № 31 по 40) контрольной работы № 2 необходимо разобраться в теоретических представлениях относительно взаимосвязи между строением органических соединений (геминальных полиолов, енолов) и их устойчивостью, а также путей перегруппировки неустойчивых органических соединений в более устойчивые. Следует обратить внимание на различную подвижность атомов водорода в гидроксильных группах различных оксисоединений, обусловленную проявлением индуктивного (спирты, фенолы) и мезомерного (фенолы) электронных эффектов.

Выполнению пятого задания (с № 51 по 60) должно предшествовать ознакомление с явлением пространственной (поворотной, геометрической и оптической) изомерии органических соединений.

При решении шестой задачи (с № 51 по 60) контрольной работы № 2 нужно установить строение соединения по его известным свойствам. Ответ должен быть

подтвержден уравнениями реакций. В условии задана брутто-формула соединения. Нужно написать формулы возможных изомеров, которые могут относиться к разным классам (алкены и циклоалкены, спирты и простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры и т. д.), затем провести анализ: какой из изомеров обладает заданными свойствами.

Для выполнения *седьмого задания* вначале следует с помощью алфавитного указателя учебников и учебных пособий найти структурную формулу заданного соединения, затем, повторив тему «Гетероциклические соединения», дать ответ.

Восьмое, девятое и десятое задания (с № 71 по 100) контрольной работы № 2 выполните после изучения тем «Углеводы», «Липиды», «Белки». При изучении этих тем необходимо пользоваться учебниками и учебными пособиями по биохимии.

Контрольная работа № 1
Варианты контрольных заданий

Таблица 2

Предпоследняя цифра номера студенческого билета	Последняя цифра номера студенческого билета									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1, 17, 21, 38,42,59, 65,73,84, 96	1,11,24, 31,44,51, 61,71,81, 91	2,12,21, 32,42,52, 62,72,82, 92	3,13,23, 33,43,53, 63,73,83,93	4,14,24, 34,41,54,64, 74,84,94	5,15,25, 35,45,55,65, 75,85,95	3,15,29, 36,46,56,67, 76,86,96	1,16,27, 37,47,57,67, 77,87,97	4,18,28, 38,48,58,68, 78,80,98	5,19,29, 39,49,59,69, 79,89,99
1	5,20,30,40, 50,60,70, 75,88,100	1,12,23, 34,45,56,67, 78,89,100	2,13,24, 35,46,57,68,7 9,90,91	3,14,25, 36,47,58,69, 80,81,92	4,15,26, 37,48,59,70, 71,82,93	5,16,27, 38,49,60,61, 72,83,94	2,17,28, 39,50,51,62, 73,84,95	3,18,29, 40,41,52,63, 74,85,96	7,19,30, 31,42,53,64, 75,86,97	8,20,26, 32,43,54,65, 76,87,98
2	2,11,22,33, 44,55,66, 77,88,99	1,20,29, 38,47,56,65, 74,83,92	2,11,30, 39,48,57,66,7 5,84,93	3,12,21, 40,49,58,67, 76,85,94	4,13,22, 31,50,59,68 77,86,95	5,14,23, 32,41,60,69, 78,87,96	3,15,24, 33,45,51,70, 79,88,97	7,16,25, 34,43,52,63, 80,89,98	1,17,26, 35,44,53,62, 71,90,99	9,18,27, 36,45,54,63, 72,91,100
3	4,19,28,37, 46,55,64, 73,82,91	1,13,25, 37,49,51,63, 75,87,99	2,14,26, 38,50,52, 64,76,88, 100	3,15,27, 39,42,54,66, 78,90,92	4,16,28, 40,41,53,65, 77,89,91	5,17,29, 31,43,55,67, 77,89,91	4,18,30, 32,44,56,68, 80,82,94	2,19,21, 33,45,57,69, 71,83,95	5,20,22, 34,46,58,70, 72,84,96	8,12,23, 36,48,60,62, 74,86,98
4	4,11,23,35, 47,58,70, 79,87,95	1,11,23, 35,47,58,70, 79,87,95	2,12,24, 36,48,60,70,7 8,86,94	3,13,25, 38,49,59,68, 77,85,93	4,14,27, 40,50,59,67, 74,81,91	5,15,28, 39,46,53,61, 72,82,96	2,16,29, 31,44,57,69, 80,88,92	4,17,30, 34,45,60,62, 73,80,97	3,18,26, 34,41,54,64, 71,84,98	5,19,24, 33,42,55,65, 80,83,99
5	3,20,22,37, 43,51,64, 75,90,100	1,14,27, 40,47,52,63, 76,83,91	2,15,28, 39,46,51,64,7 7,81,94	3,16,29, 32,50,52,66, 79,86,92	4,17,30, 31,45,58,70, 73,82,98	5,16,21, 36,49,53,61, 74,90,100	2,19,24, 37,41,56,69, 80,84,95	1,20,22, 33,42,56,62, 71,85,96	5,11,23, 34,48,54,68, 75,89,97	1,12,23, 35,43,57,63, 76,88,99

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6	8,13,26,38, 44,60,65, 78,87,100	1,15,29, 33,46,59,62, 75,88,91	2,16,30, 34,47,60,63, 76,89,92	3,17,21, 35,48,51,64, 77,90,93	4,18,22, 36,44,52,65, 78,81,94	5,19,24, 37,50,53,67, 79,82,95	1,20,25, 38,41,54,67, 71,83,96	2,11,26, 39,43,56,69, 71,84,97	6,12,27, 40,47,53,67, 72, 85,98	4,13,28, 39,48,54,65, 73,86,99
7	7,14,23,31, 42,58,70, 74,87,100	1,16,30, 34,48,56,69, 74,83,94	2,18,21, 31,44,50,64, 71,84,91	3,19,22, 35,47,59,62, 77,82,92	4,11,24, 38,42,57,63, 72,88,93	5,20,23, 37,41,54, 6378,81, 99	6,12,29, 33,48,52,68, 73, 89,95	7,13,28, 32,49,53,61, 75, 85,96	8,14,27, 36,44,58,65, 80,86,100	9,15,23, 40,43,54,66, 79,83,98
8	2,17,26,39, 43,55,67, 76,90,97	1,17,21, 36,42,54,67, 73,86,91	2,19,22, 33,49,51,64, 80,85,93	3,20,27, 34,50,56,62, 78,83,96	4,11,25, 40,44,55,68, 74,87,92	5,12,26, 31,47,59,63, 77, 90,95	6,13,28, 32,48,60,61, 75,88,99	7,14,29, 35,43,52,65, 79,81,94	8,15,24, 37,41,53,70, 72,89,97	9,16,25, 38,45,55,66, 71,81,98
9	10,18,30, 39,46,58, 69, 76,84,98	1,18,22, 39,43,60,66, 74,85,97	2,19,23, 40,44,51,67, 75,86,98	3,20,24, 31,45,52,68, 76,87,99	4,11,25, 32,46.53,69, 77,88,100	5,12,26, 33,47,54,70, 78,89,91	6,13,27, 34,48,55,61, 79,90,92	7,14,28, 35,49,56,62, 80,81,93	8,15,29, 36,50,57,63, 71,82,94	9,16,30, 37,41,53,64, 72,83,96

Контрольная работа № 2
Варианты контрольных заданий

Таблица 3

Предпоследняя цифра номера студенческого билета	Последняя цифра номера студенческого билета									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	10,17,21, 38,42,59,65,7 3,84,96	1,11,24, 31,44,51,61, 71,81,91	2,12,21, 32,42,52,62, 72,82,92	3,13,23, 33,43,53,63, 73,83,93	4,14,24, 34,41,54,64, 74,84,94	5,15,25, 35,45,55,65, 75,85,95	6,15,26, 36,46,56,66, 76,86,96	7,16,27, 37,47,57,67, 77,87,97	8,18,28, 38,48,58,68, 78,88,98	9,19,29, 39,49,59,69, 79,89,99
1	10,20,30, 40,50,60, 70,75,88, 100	1,12,23, 34,45,56,67, 78,89,100	2,13,24, 35,46,57,68, 79,90,91	3,14,25, 36,47,58,69, 80,81,92	4,15,26, 37,48,59,70, 71,82,93	5,16,27, 38,49,60,61, 72,83,94	6,17,28, 39,50,51,62, 73,84,95	7,18,29, 40,41,52,63, 74,85,96	8,19,30, 31,42,53,64, 75,86,97	9,20,26, 32,43,54,65, 76,87,98
2	10,11,22, 33,44,55, 66,77,88, 99	1,20,29, 38,47,56,65, 74,83,92	2,11,30, 39,48,57,66, 75,84,93	3,12,21, 40,49,58,67, 76,85,94	4,13,22, 31,50,59,68, 77,86,95	5,14,23, 32,41,60,69, 78,87,96	6,15,24, 33,42,51, 70,79,88,97	7,16,25, 34,43,52,63, 80,89,98	8,17,26, 35,44,53, 62, 72,90,99	9,18,27, 36,45,54,63, 72,91,100
3	10,19,28, 37,46,55, 64,73,82, 91	1,13,25, 37,49,51,63, 75,87,99	2,14,26, 38,50,52,64, 76, 88,100	3,15,27, 39,42,54,66, 78,90,92	4,16,28, 40,41,53,65, 77,89,91	5,17,29, 31,43,55,67, 77,89,91	6,18,30, 32,44,56,68, 80,82,94	7,19,21, 33,45,57,69, 71,83,95	8,20,22, 34,46,58,70, 72,84,96	9,12,23, 36,48,60,62, 74,86,98
4	10,11,23, 35,47,58, 70,79,87, 95	1,11,23, 35,47,58,70, 79,87,95	2,12,24, 36,48,60,70, 78,86,94	3,13,25, 38,49,59,68, 77,85,93	4,14,27, 40,50,59,67, 74,81,91	5,15,28, 39,46,53,61, 72,82,96	6,16,29, 31,44,57,69, 80,88,92	7,17,30, 32,45,60,62, 73,80,97	8,18,26, 34,41,54,64, 71,84,98	9,19,24, 33,42,55,65, 80,83,99
5	10,20,22, 37,43,51, 64,75,90, 100	1,14,27, 40,47,52,63, 76,83,91	2,15,28, 39,46,51,64, 77,81,94	3,16,29, 32,50,52,66, 79,86,92	4,17,30, 31,45,58,70, 73,82,98	5,16,21, 36,49,53,61, 74,90,100	6,19,24, 37,41,56,69, 80,84,95	7,20,22, 33,42,56,62, 71,85,96	8,11,23, 34,48,54,68, 75,89,97	9,12,23, 35,43,57,63, 76,88,99

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6	10,13,26, 38,44,60, 65,78,87, 100	1,15,29, 33,46,59,62, 75,88,91	2,16,30, 34,47,60,63, 76,89,92	3,17,21, 35,48,51,64, 77,90,93	4,18,22, 36,44,52,65, 78,81,94	5,19,24, 37,50,53,67, 79,82,95	6,20,25, 38,41,54,67, 71,83,96	7,11,26, 39,43,56,69, 71,84,97	8,12,27, 40,47,53,67, 72,85,98	9,13,28, 39,48,54,65, 73,86,99
7	10,14,23, 31,42,58, 70,74,87, 100	1,16,30, 34,48,56,69, 74,83,94	2,18,21, 31,44,50,64, 71,84,91	3,19,22, 35,47,59,62, 77,82,92	4,11,24, 38,42,57,63, 72,88,93	5,20,23, 37,41,54, 6378,81, 99	6,12,29, 33,48,52,68, 73,89,95	7,13,28, 32,49,53,61, 75,85,96	8,14,27, 36,44,58,65, 80,86,100	9,15,23, 40,43,54,66, 79,83,98
8	10,17,26, 39,43,55, 67, 76,90,97	1,17,21, 36,42,54,67, 73,86,91	2,19,22, 33,49,51,64, 80,85,93	3,20,27, 34,50,56,62, 78,83,96	4,11,25, 40,44,55,68, 74,87,92	5,12,26, 31,47,59,63, 77, 90,95	6,13,28, 32,48,60,61, 75,88,99	7,14,29, 35,43,52,65, 79,81,94	8,15,24, 37,41,53,70, 72,89,97	9,16,25, 38,45,55,66, 71,81,98
9	10,18,30, 39,46,58, 69, 76,84,98	1,18,22, 39,43,60,66, 74,85,97	2,19,23, 40,44,51,67, 75,86,98	3,20,24, 31,45,52,68, 76,87,99	4,11,25, 32,46,53,69, 77,88,100	5,12,26, 33,47,54,70, 78,89,91	6,13,27, 34,48,55,61, 79,90,92	7,14,28, 35,49,56,62, 80,81,93	8,15,29, 36,50,57,63, 71,82,94	9,16,30, 37,41,53,64, 72,83,96

Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание),
ученая степень

_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена:
должность (звание),
ученая степень

_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине
«ХИМИЯ»

Шифр студента _____
Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Калининград – 20__

Контрольные задания приведены в приложении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Семестр 1

Основная

1. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – Москва: Дрофа, 2005. – 591 с.
2. Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. – 784 с.

Дополнительная

3. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник / Я. А. Угай. – Москва: Высшая школа, 2004. – 527с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – Москва: Высшая школа, 2002. – 558с.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – 29-е изд. – Москва: Интеграл-Пресс, 2001. – 728 с.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – Москва: Интеграл-Пресс, 2001. – 240 с.
7. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1978. – 392 с.

Семестр 2

Основная

1. Иванов, В. Г. Органическая химия: учебник / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – 560 с.

Дополнительная

2. Артёменко, А. И. Органическая химия: учебник / А. И. Артеменко. – Москва: Высшая школа, 2003. – 605 с.
3. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стер. – Москва: Дрофа, 2004. – 672 с.
4. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для студентов хим.-технолог. вузов / А. А. Петров, А. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 622 с.
5. Биохимия растительного сырья: учебник / под ред. В. Г. Щербакова; соавт. В. Г. Лобанов, Т. Н. Прудникова. – Москва: Колос, 1999. – 376 с.
6. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель / пер. с англ. В. М. Демьянович, И. Н. Шишкина. – 2-е изд. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 235 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Контрольная работа № 1

1–5. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если при нормальных условиях определенная масса металла (m) окисляется указанным объемом кислорода (v).

Номер задания	Масса металла m , г	Объем кислорода v , л
1	2,213	0,283
2	2,18	1,005
3	1,227	0,343
4	1,740	0,802
5	8,34	0,680

6–10. На восстановление m г оксида металла израсходовано v мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

Номер задания	Масса металла m , г	Объем кислорода v , л
6	1,351	0,598
7	1,214	0,342
8	0,479	0,493
9	1,322	0,256
10	1,498	0,840

11–15. Написать электронные формулы атомов элементов с указанными зарядами ядра. Составить графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей этих атомов, указать, сколько неспаренных электронов содержат атомы в нормальном и возбужденном состояниях.

Номер задания	Заряды ядра		
	1	2	3
11	55	13	26
12	4	50	43
13	11	16	21
14	87	33	42
15	56	14	53

16–18. Указать тип химической связи в молекулах указанных соединений. Привести схемы строения соответствующих молекул.

Номер задания	Молекулы
16	CH_4 , AlCl_3 , O_2 , PH_3
17	H_2S , AsH_3 , N_2 , NH_4OK
18	N_2 , HJ , KCl , NH_3

19–21. Определить стандартные изменения энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° указанных процессов. Необходимые данные найти в справочнике.

Номер задания	Уравнение реакции
19	$\text{C} + 2\text{H}_2(\text{г.}) = \text{CH}_4(\text{г.})$
20	$2\text{PH}_3(\text{г.}) + 4\text{O}_2(\text{г.}) = \text{P}_2\text{O}_5(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
21	$\text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$

22–78. При протекании химической реакции в газовой среде установилось равновесие. Написать выражение константы равновесия. Определить в какую сторону сместится равновесие при повышении давления. Рассчитать во сколько раз возрастет скорость прямой реакции при увеличении давления в 3 раза.

Номер задания	Уравнение реакции
22	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
23	$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$
24	$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$
25	$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$

26–29. Равновесие указанных химических реакций установилось при одинаковой концентрации всех веществ. Рассчитать константу равновесия и исходные концентрации реагирующих веществ. Все вещества находятся в газообразном состоянии.

Номер задания	Реакция	Равновесная концентрация вещества, моль/л
26	$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$	0,01
27	$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$	0,02
28	$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	0,015
29	$A + 2B \rightleftharpoons 2C$	0,05

30–33. Две реакции при температуре t_1 протекают с одинаковой скоростью ($v_1 = v_2$). Температурный коэффициент первой реакции – γ_1 , второй – γ_2 . Как будут относиться скорости реакций v_1 / v_2 , если реакции проводить при температуре t_2 ?

Номер задания	$t_1, ^\circ C$	$t_2, ^\circ C$	γ_1	γ_2
30	20	50	2	3
31	40	70	4	3
32	40	60	4	3
33	30	70	2	4

34–44. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльную концентрацию, молярную долю и титр водного раствора указанного вещества по данным, приведенным в таблице.

Номер задания	Вещество	Массовая доля растворенного вещества, %	Плотность раствора, г/см ³
35	Na_2CO_3	11, 60	1, 120
36	H_2SO_4	10, 56	1, 070
37	$CaCl_2$	12, 0	1, 190
38	Na_2SO_4	4, 0	1, 022
39	$(NH_4)_2SO_4$	8, 0	1, 046
40	K_2CO_3	10, 0	1, 090
41	H_2SO_4	14, 05	1, 095
42	Na_2CO_3	9, 75	1, 100
43	Na_2SO_4	10, 0	1, 091
44	H_3PO_4	7, 6	1, 040

45–47. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего определенные количества растворенного вещества и воды при указанной температуре. Плотность раствора считать равной единице.

Номер задания	Вещество и его масса, г	Масса воды, г	Температура, К
45	$C_6H_{12}O_6$; 20,0	600	300
46	$C_3H_5(OH)_3$; 15	500	298
47	$CO(NH_2)_2$; 60	2000	293

48–52. Вычислить температуру кристаллизации водного раствора, содержащего указанные количества вещества и воды. Криоскопическая константа воды равна 1,86.

Номера задания	Вещество и его масса, г	Масса воды, г
48	$HCHO$; 40,0 г	100
49	$C_6H_{12}O_6$; 50,0 г	600
50	$C_3H_5(OH)_2$; 20,5 г	340
51	$CO(NH_2)_2$; 10,5 г	500
52	$CH_3COOC_2H_5$; 25,0 г	300

53–56. Вычислить температуру кипения водного раствора указанного неэлектролита, содержащего определенные количества вещества и воды. Эбуллиоскопическая константа воды равна 0,52.

Номер задания	Вещество и его масса, г	Масса воды, г
53	$CO(NH_2)_2$; 5,0	140
54	$C_{12}H_{22}O_{11}$; 14,5	300
55	$C_6H_{12}O_6$; 6,5	100
56	$C_6H_5NH_2$; 2,5	80

57–60. Вычислить степень диссоциации и pH раствора слабого электролита по данным таблицы.

Номер задания	Электролит	Молярная концентрация электролита, моль/л	Константа диссоциации
57	$HClO$	0,05	$2,9 \cdot 10^{-8}$
58	HCN	0,15	$5,0 \cdot 10^{-10}$
59	HNO_2	0,09	$6,9 \cdot 10^{-4}$
60	NH_4OH	0,10	$1,79 \cdot 10^{-5}$

61–70. Вычислить pH раствора, считая степень диссоциации равной единице. Плотность раствора 1/г мл.

61. Раствор HCl с массовой долей 0,02 %.
62. Раствор $NaOH$ с молярной концентрацией 0,15 моль/л.
63. Раствор H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л.
64. Раствор KOH с массовой долей 0,05 %.
65. Раствор HCl с массовой долей 0,15 %.
66. Раствор HNO_3 с молярной концентрацией 0,03 моль/л.
67. Раствор H_2SO_4 с массовой долей 0,09 %.
68. Раствор $Ba(OH)_2$ с массовой долей 0,05 %.
69. Раствор HCl с молярной концентрацией 0,16 моль/л.
70. Раствор KOH с массовой долей 0,25%.

71–74. По данным величинам рН вычислить концентрации иона водорода и гидроксид-иона.

71.	6,85;	7,05
72.	3,49;	13,43
73.	6,51;	12,75
74.	10,75;	4,75

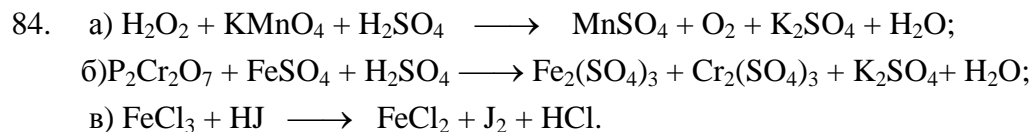
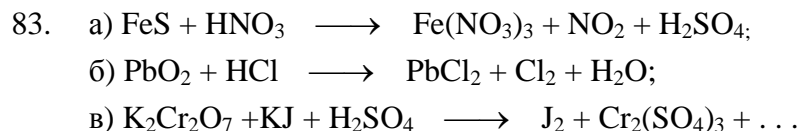
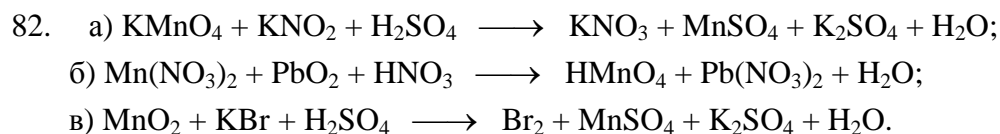
75–78. По данным величин рОН вычислить концентрации иона водорода и гидроксид-иона.

75.	6,25;	7,95
76.	12,55;	11,08
77.	3,49;	9,75
78.	8,53;	2,95

79–81. Составить уравнения гидролиза перечисленных солей в молекулярном и ионном видах, указать реакцию среды.

Номер задания	Соли
79	Na ₂ S, NH ₄ Cl
80	KCN, CH ₃ COONH ₄
81	AlCl ₃ , NaCO ₃

82–84. Составить полные уравнения реакций с использованием электронно-ионно-молекулярного метода. Указать окислитель и восстановитель.



85–87. Определить заряды комплексных ионов, написать уравнения диссоциации комплексных ионов и выражения констант нестойкости. Вычислить концентрацию комплексообразователя в 0,1 М растворе первого из указанных комплексных ионов, для которого в таблице указана константа нестойкости.

Номер задания	Комплексные ионы и комплексообразователи	Константа нестойкости
85	[Ag(NH ₃) ₂], Ag ⁺ ; [Co(NO ₂) ₆], Co ³⁺	9,3 · 10 ⁻⁸
86	[HgJ ₄], Hg ²⁺ ; [Zn(CN) ₆], Zn ²⁺	5,0 · 10 ⁻³¹
87	[Cd(CN) ₄], Cd ²⁺ ; [Ni(NH ₃) ₆], Ni ²⁺	1,3 · 10 ⁻¹⁷

88–95. Определить жесткость воды, содержащей в объеме V указанное количество соли.

Номер задания	Объем воды V , л	Соль и ее количество
88	1,5	CaCl_2 , 1г
89	1,0	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 0,01 моль
90	12,0	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 3г
91	1,0	CaSO_4 , 0,005 моль
92	10,0	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 2,5г
93	5,0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,2 моль
94	0,5	MgCl_2 , 0,12г
95	2,0	MgCl_2 , 0,05 моль

96–100. Химические свойства элементов.

96. а) химические свойства соединений элементов IA-группы и их роль в живой природе;
б) химические свойства соединений элементов II A-группы и их роль в живой природе.
97. а) химические свойства соединений элементов III A-группы и их роль в живой природе;
б) химические свойства соединений элементов IVA-группы и их роль в живой природе.
98. а) химические свойства соединений элементов VA-группы и их роль в живой природе;
б) химические свойства соединений элементов VIA-группы и их роль в живой природе.
99. а) химические свойства соединений элементов VIIA-группы и их роль в живой природе;
б) химические свойства соединений водорода и их роль в живой природе.
100. а) химические свойства соединений фосфора и их роль в живой природе;
б) химические свойства соединений азота и их роль в живой природе.

Контрольная работа № 2

1–10. Напишите формулы заданных углеводов и укажите, к каким классам они относятся. На основе соединения а) напишите формулу и название одного первичного радикала. Для соединения б) напишите формулы двух ближайших гомологов и структурных изомеров (по одному примеру на каждый вид изомерии), назовите соответствующие виды изомерии. Для соединения в) укажите валентные состояния атомов углерода и величины валентных углов в главной цепи. Определите, какие из приведенных соединений содержат сопряженные системы электронов. Назовите вид сопряжения.

- | | |
|---|---|
| 1. а) 2-метилгептан;
б) 3-метилгексен-3;
в) 3-метилпентин-1;
г) вторбутил-бензол;
д) пентадиен-1,3. | 6. а) 2,4-диметилпентан;
б) 4-метилгептен-2;
в) 3-метилбутин-1;
г) орто-метилизобутилбензол;
д) гексадиен-1,2. |
| 2. а) 3,3-диметилгептан;
б) пентен-2;
в) 4-метилгексин-1;
г) изобутилбензол;
д) бутадиен-1,3. | 7. а) 2,2-диметилоктан;
б) 3-метилгептен-3;
в) 3-метилгексин-1;
г) β-этилнафталин;
д) 2,3-диметилпентадиен-1,2. |
| 3. а) 3-этилгептан;
б) 2-метилгексен-1;
в) 3,3-диметидбутин-1;
г) 1-метил-3-этилбензол;
д) гексадиен-2,4. | 8. а) 2-метил-3-этил-гептан;
б) 3-метилоктен-2;
в) 3-метилпетин-1;
г) метадивторбутил-бензол;
д) изопрен. |
| 4. а) 3-метилпентан;
б) 4-метилгептен-1;
в) 4-этилоктин-1;
г) 1-метил-2-зопропилбензол;
д) 2-метилпетадиен-1,3. | 9. а) 3,3-диэтилоктан;
б) 3,3-диметилпетен-1;
в) 4-метилпентин-2;
г) α-третбутил-нафталин;
д) дивинил. |
| 5. а) 3-этилоктан;
б) гексен-3;
в) 4-метилпентин-2;
г) 1,2-диметил-3-этилбензол;
д) 2-метилбутадиен-1,3. | 10. а) 3-метил-3-этилгептан;
б) 4,4-диметилнонен-2;
в) гексин-2;
г) изобутилбензол;
д) гексадиен-2,3. |

11–20. Напишите уравнения следующих реакций. Укажите, к какому типу реакций относится каждая из них. Определите, к какому классу органических соединений относится главный продукт каждой реакции.

11. а) пентин – 1 + $\text{HOH} \rightarrow$;
б) этиленгликоль \xrightarrow{t} ;
в) γ – аминокaproновая кислота \xrightarrow{t} ;
г) масляный альдегид + $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow$.
12. а) бутин – 1 + $\text{Na} - \text{NH}_2 \rightarrow$;
б) ацетофенон + $\text{HCN} \rightarrow$;

- в) щавелево – уксусная кислота \xrightarrow{t} ;
- г) глицерин + $\text{HNO}_3 \rightarrow$.
13. а) циклобутан + $\text{Br}_2 \rightarrow$;
- б) изобутиламин + $\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_3 \rightarrow$;
- в) лейцин \xrightarrow{t} ;
- г) этиленгликоль + $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} \rightarrow$.
14. а) пентин – 2 + $\text{HOH} \rightarrow$;
- б) резорцин + $\text{NaOH} \rightarrow$;
- в) янтарная кислота \xrightarrow{t} ;
- г) изобутиламин + $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{Cl} \rightarrow$
15. а) глутаровая кислота + $\text{MgO} \rightarrow$;
- б) о – крезол + $\text{FeCl}_3 \rightarrow$;
- в) аллиловый спирт $\xrightarrow{[\text{O}]}$;
- г) бутандиол – 1,2 + $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \rightarrow$.
16. а) изопрен + $\text{Br}_2 \rightarrow$;
- б) глицерин + $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$;
- в) α – оксивалериановая кислота $\xrightarrow{[\text{O}]}$;
- г) этиленгликоль + этаналь \xrightarrow{t} ;
17. а) гликолевая кислота + $\text{SOCl}_2 \rightarrow$;
- б) молочная кислота \xrightarrow{t} ;
- в) третпентильный спирт $\xrightarrow{[\text{O}]}$;
- г) ацетон + $\text{NaHSO}_3 \rightarrow$.
18. а) пировиноградная кислота + $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$;
- б) янтарная кислота \xrightarrow{t} ;
- в) молочная кислота + $\text{Cl} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow$;
- г) изопропиловый спирт + янтарная кислота $\xrightarrow{t; [\text{H}^+]}$.
19. а) циклобутанон + $\text{NaHSO}_3 \rightarrow$;
- б) метилфениламин + $\text{HNO}_2 \rightarrow$;
- в) ацетоуксусная кислота $\xrightarrow{[\text{H}]}$;
- г) яблочная кислота \xrightarrow{t} .
20. а) фталевая кислота + $\text{NH}_3 \rightarrow$;
- б) формальдегид + фенол \rightarrow ;
- в) резорцин + $\text{FeCl}_3 \rightarrow$;
- г) α – оксипропионовая кислота \xrightarrow{t} .

21–30. Для заданных кислород- и азотсодержащих органических соединений укажите, к каким классам производных гидроксисоединений, оксисоединений, карбоновых кислот и аминов они относятся. Приведите названия. Для производных гидроксисоединений и карбоновых кислот напишите уравнения реакций гидролиза.

21. а) $\text{CH}_3\text{-CH=N-NH}_2$;
 б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_{15}\text{H}_{31}$.
22. а) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CO-O-PO}_3\text{H}_2$;
 б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=N-OH}$.
23. а) $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_2\text{SO}_2$;
 б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=N-NH}_2$.
24. а) $(\text{CH}_3)_2\text{C=N-OH}$;
 б) $\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{17}\text{H}_{31}$.
25. а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-PO}_3\text{H}_2$;
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{C=N-OH}$.
26. а) $\text{CH}_3\text{-CO-N(CH}_3)_2$;
 б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-C}_{15}\text{H}_{31}$.
27. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa}$;
 б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_5$.
28. а) $\text{Cl-CO-(CH}_2)_2\text{-COOH}$;
 б) $\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-N=O}$.
29. а) $\text{N}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$;
 б) $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$.
30. а) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-COBr}$;
 б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-PO}_3\text{H}_2$.

31–40. Напишите формулы заданных гидроксисоединений. Определите, какие из них неустойчивы, реагируют с NaOH , Cu(OH)_2 , FeCl_3 , какие продукты образуют при окислении. Напишите уравнения соответствующих реакций:

31. а) бутанол-2; б) орто-крезол; в) пентен-3-ол-2.
32. а) этиленгликоль; б) резорцин; в) бутен-1-ол-2.
33. а) 2-метилпропанол-1; б) флороглюцин; пентантриол-1,1,1.
34. а) виниловый спирт; б) мета-крезол; в) бутандиол-1,3.
35. а) гексен-3-ол-1; б) пирокатехин; в) петандиол-2,2.
36. а) буден-1-ол-1; гидрохинон; в) пропандиол-1,2.
37. а) буден-3-ол-1; б) пирогаллол; в) гесандиол-2,2.
38. а) 2-метилгесканол-1; б) мета-изопропилфенол; в) гексен-4-диол-2,2.
39. а) 4-метилпетанол-2; б) пара-этилфенол; в) бутен-2-ол-2.
40. а) трет-бутиловый спирт; б) 3-метилгексен-3-диол-2,2;
 в) оксигидрохинон.

41–50.

41. Два соединения имеют одинаковый состав C_3H_8O . Первое взаимодействует с натрием, выделяя водород, при окислении образует вещество состава C_3H_6O , дающее реакцию серебряного зеркала. Второе не реагирует на холоде с натрием, при нагревании с HJ дает CH_3J . Напишите структурные формулы первого и второго соединений.

42. Соединение состава $C_6H_{14}O$ при дегидратации дает продукт C_6H_{12} , при озонолизе которого получается смесь пропионового альдегида и ацетона. Каково строение соединения $C_6H_{14}O$?

43. Какова структурная формула вещества состава $C_6H_{14}O$, не реагирующего при комнатной температуре с металлическим натрием, если при нагревании с избытком HJ оно образует соединение C_3H_7J , дающее при гидролизе пропанол-2?

44. Установите строение вещества $C_4H_6O_2$, если оно растворяется в $NaOH$ (водный раствор) с образованием вещества $C_4H_5O_2Na$, а при озонолизе дает уксусный альдегид и глиоксиловую кислоту.

45. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_8O_3$, растворимого в щелочах, а при нагревании образующего соединение $C_4H_6O_2$. Оба соединения существуют в виде пространственных изомеров.

46. Установите строение углеводорода C_6H_{14} , если он может быть получен по реакции Вюрца из вторичного галоидного алкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение. Напишите схемы соответствующих реакций.

47. Установите строение углеводорода C_8H_6 , обесцвечивающего раствор брома в четыреххлористом углероде, дающего осадок с аммиачным раствором нитрата серебра, а при окислении образующего бензойную кислоту. Напишите названия веществ и схемы соответствующих реакций.

48. Установите строение вещества состава C_7H_8 , если оно нитруется концентрированной азотной кислотой с образованием двух нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$ и окисляется водным раствором перманганата калия до соединения $C_7H_6O_2$, легко растворимого в щелочах. Напишите схемы соответствующих реакций.

49. Определите строение вещества C_7H_8O , которое не дает цветной реакции с хлорным железом, а при окислении раствором $KMnO_4$ образует вещество состава $C_7H_6O_2$, растворимое в водном растворе щелочи.

50. Окисление карбонильного соединения C_4H_8O сильными окислителями приводит к образованию смеси уксусной и пропионовой кислот, CO_2 и H_2O . Какую структурную формулу имеет это соединение?

51–60. Напишите структурные формулы пространственных изомеров приведенных соединений. Назовите изомеры и виды изомерии.

51. Яблочная кислота; 1,2-диметилциклобутан.

52. 2-гидроксипентановая кислота; пентен-2.

53. Молочная кислота; 1,3-дихлорциклобутан.

54. 2-метилпентановая кислота; кротоновый альдегид.

55. Циклопентан-1,2-дикарбоновая кислота, винная кислота.

56. Бутендиовая кислота; 2,3-дихлорпентан.

57. Глицериновый альдегид; 1,2-дигидроксициклопропан.

58. α -хлорянтарная кислота; бутадиен-1,3.

59. 2,4-диметилпентан; 1,3-дибромциклобутан.

60. Глицериновая кислота; 1,3-дихлорциклопентан.

61–70. Напишите структурную биоорганического соединения и формулу гетероциклического соединения, производным которого оно является. Опишите биологическое значение заданного вещества:

61. Гистидин.
62. Биотин.
63. Пиридоксаль.
64. Пиридоксол.
65. Никотинамид.
66. Аденин.
67. Пролин.
68. Анабазин.
69. Триптофан.
70. Урацил.

71–80. Напишите формулы строения заданных углеводов (в случае полисахаридов – формулы элементарных звеньев). К какому типу углеводов они относятся? Кратко опишите их физико-химические свойства (растворимость, вкус, способность к гидролизу и таутомерии, реакции ацилирования и окисления):

- | | | |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|
| 71. а) D-манноза; | б) раффиноза; | в) пектиновые вещества. |
| 72. а) D-глюкоза; | б) лактоза; | в) гликоген. |
| 73. а) D-седогептулоза; | б) мальтоза; | в) хитин. |
| 74. а) D-рибоза; | б) трегалоза; | в) гиалуроновая кислота. |
| 75. а) D-манноза; | б) целлобиоза; | в) амилоза. |
| 76. а) D-фруктоза; | б) трегалоза; | в) альгиновая кислота. |
| 77. а) D-дезоксирибоза; | б) целлобиоза; | в) хондроитин-4-сульфат. |
| 78. а) D-ксилоза; | б) изомальтоза; | в) амилопектин. |
| 79. а) D-галактоза; | б) лактоза; | в) целлюлоза. |
| 80. а) D-эритроза; | б) сахароза; | в) гепарин. |

81–90. Напишите структурные формулы заданных липидов. Если названия жирных кислот не указаны, напишите необходимое количество остатков различных кислот, входящих в состав природных липидов. На примере реакции гидролиза объясните их строение.

- | | |
|---|------------------------------|
| 81. а) α -, β -диацилглицерин; | б) фосфатидилэтаноламин. |
| 82. а) смешанный триацилглицерин; | б) цереброзид. |
| 83. а) таурохолевая кислота; | б) фосфатидилхолин. |
| 84. а) ланолин; | б) фосфатидилсерин. |
| 85. а) лизолецитин; | б) гликолитохолевая кислота. |
| 86. а) β -моноацилглицерин; | б) стерид. |
| 87. а) линоленолеостеарин; | б) эргостерин. |
| 88. а) дифосфатидилглицерин; | б) холестерин. |
| 89. а) пальмитоолеолинолен; | б) фосфатидилинозит. |
| 90. а) лизолецитин; | б) сфингомиелин. |

91–100. Напишите формулу одного из трипептидов, состоящих из остатков трех заданных аминокислот. Назовите и изобразите связи в структуре белка, которые могут образовывать остатки этих аминокислот? В какой среде находится изоэлектрическая точка трипептида? Какой заряд имеет ион трипептида в сильнощелочной среде?

91. Треонин, валин, лизин.
92. Аргинин, серин, метионин.
93. Триптофан, аспарагин, валин.
94. Валин, триптофан-глутаминовая кислота.
95. Аргинин-изолейцин-тирозин.
96. Глутаминовая кислота-тирозин-аланин.
97. Глутамин-аргинин-фенилаланин.
98. Триптофан-метионин-аргинин.
99. Серин-лейцин-гистидин.
100. Пролин-аргинин-треонин.

ВОПРОСЫ К ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ (ЭКЗАМЕН)

1 семестр

1. Эквивалент. Закон эквивалентов.
2. Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) вещества. Определение молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ.
3. Строение атома. Характеристика энергетического состояния электрона квантовыми числами (n, l, m, m_s). Типы электронных орбиталей (s, p, d, f).
4. Электронная конфигурация атома элемента. Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням. Принцип наименьшей энергии. Принцип Паули. Рассмотреть на примере атома брома.
5. Распределение валентных электронов по энергетическим уровням и подуровням. Правила Хунда и Клечковского. Рассмотреть на примере атома железа.
6. Электроотрицательность элементов.
7. Периодический закон Д. И Менделеева. Периоды и группы. Порядковый номер элемента.
8. Ковалентная связь и её свойства. Привести примеры.
9. Ионная связь и её свойства. Рассмотреть на примере бромида калия.
10. Металлическая связь. Привести примеры.
11. Водородная связь. Разобрать на примере воды.
12. Химическая кинетика. Гомогенные и гетерогенные реакции. Привести примеры.
13. Закон действия масс. Скорость химических реакций. Константа скорости реакции.
14. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.
15. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
16. Катализ. Специфичность катализаторов. Положительный и отрицательный катализ.
17. Вода в природе. Физические и химические свойства воды.
18. Общие свойства растворов. Физические и химические процессы при растворении. Явление гидратации.
19. Способы выражения состава раствора. Массовая доля.
20. Молярная концентрация.
21. Молярная концентрация эквивалента.
22. Молярная концентрация.
23. Мольные доли компонентов раствора.
24. Титр растворенного вещества.
25. Электролитическая диссоциация. Зависимость диссоциации от характера химической связи в молекулах электролитов.
26. Характеристика электролитов. Сильные и слабые электролиты.
27. Степень диссоциации, зависимость ее от различных факторов.
28. Ступенчатая диссоциация. Константа диссоциации слабого электролита.
29. Состояние динамического равновесия в растворах слабых электролитов. Константа равновесия.
30. Состояние сильных электролитов в растворах.
31. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH).
32. Кислотно-основные индикаторы. Буферные растворы; их роль в живой природе.

33. Состояние динамического равновесия между твёрдой фазой и раствором. Произведение растворимости.
34. Правило произведения растворимости. Влияние одноименных ионов на растворимость осадков мало- и трудно растворимых сильных электролитов.
35. Гидролиз солей. Степень гидролиза, константа гидролиза.
36. Влияние температуры и концентрации раствора на степень гидролиза.
37. Окислительно-восстановительные реакции. Восстановители и окислители. Степень окисления.
38. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Рассмотреть на примере взаимодействия перманганата калия с восстановителем при $\text{pH}=7$; $\text{pH}>7$; $\text{pH}<7$.
39. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Подобрать коэффициенты к схеме окислительно-восстановительной реакции.
40. Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций). Подобрать коэффициенты к схеме окислительно-восстановительной реакции.
42. Электрохимические процессы. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы. Уравнение Нернста.
43. Молярная масса эквивалентов окислителя и восстановителя. Привести примеры.
44. Комплексные соединения. Строение комплексных соединений: комплексообразователь, лиганды, координационное число комплексообразователя.
45. Понятие комплексное соединение. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения.
46. Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости. Написать выражение константы нестойкости комплексного иона.
47. Номенклатура комплексных соединений. Назвать комплексное соединение.
48. S – элементы I группы. Получение, нахождение в природе. Характерные свойства щелочных металлов и их соединений. Рассмотреть на примере натрия или калия.
49. S – элементы II группы. Химические свойства кальция. Роль кальция в живом организме.
50. S – элементы II группы. Гидрокарбонаты кальция и магния. Жесткость природных вод.
51. Способы устранения жёсткости. Написать уравнения реакции умягчения воды, в которой содержится гидрокарбонаты кальция и магния. Указать вид жесткости.
52. Углерод. Химия неорганических соединений углерода: оксиды углерода.
53. Соли угольной кислоты (карбонаты, гидрокарбонаты), мочевины.
54. Азот. Соединения азота с водородом. Аммиак, структура молекулы, получение и свойства.
55. Свойства солей аммония. Обсудить растворимость и написать уравнения реакций гидролиза этих солей.
56. Фосфор. Соли фосфорных кислот. Растворимость и гидролизуемость ортофосфатов. Рассмотреть на примере ортофосфата калия.
57. Фосфорные удобрения.
58. Сера. Соединения серы с водородом. Сероводород. Сульфиды.
59. Галогены. Закономерности изменения свойств галогенов в подгруппе.
60. Хлор. Хлороводород и соляная кислота. Хлориды. Кислородсодержащие кислоты хлора. Роль хлора в живом организме
61. Алюминий. Химические свойства алюминия и его соединений.
62. Железо. Химические свойства железа и его соединений. Роль железа в обмене веществ.
63. Кремний. Неорганические соединения кремния. Оксид кремния, кремниевая кислота и её соли.

2 семестр

1. Предмет органической химии.
2. Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова и её дальнейшее развитие.
3. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях.
4. Виды химической связи в молекулах органических соединений: ковалентная (механизмы образования; σ - и π -; одинарная и кратная; основные характеристики), ионная и водородная.
5. Структурная и пространственная изомерия.
6. Взаимное влияние атомов в молекуле (индуктивный эффект, эффект сопряжения).
7. Реакционная способность органических соединений и классификация реакций.
8. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи. Реакции радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные).
9. Кислотность и основность органических соединений.
10. Гомология.
11. Функциональные группы.
12. Классификация органических соединений.
13. Номенклатура органических соединений.
14. Сырьевые источники органических соединений.
15. Насыщенные углеводороды (алканы, циклоалканы), строение, получение, свойства, применение.
16. Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины, алкадиены, арены), строение, получение, свойства, применение.
17. Галогенопроизводные, классификация, строение, получение, свойства, применение.
18. Спирты и фенолы, классификация, строение, получение, свойства, применение.
19. Общее представление о тиолах, сульфидах, органических гидроперекисях и перекисях.
20. Простые эфиры, строение, свойства, применение.
21. Альдегиды и кетоны, классификация, строение, получение, свойства.
22. Карбоновые кислоты, классификация, строение, получение, нахождение в природе, свойства, применение.
23. Галогенангидриды, строение, получение, свойства.
24. Ангидриды, строение, получение, свойства.
25. Амиды и нитрилы, строение, получение, свойства.
26. Сложные эфиры. Строение. Получение. Свойства. Сложноэфирная связь в биоорганических соединениях.
27. Гидроксикислоты. Классификация. Строение. Получение. Свойства.
28. Амины. Классификация. Получение. Свойства. Применение.
29. Нейтральные жиры, состав, строение, свойства, нахождение в природе.
30. Фосфолипиды. Состав, строение, свойства, нахождение в природе.
31. Стерины и стериды, строение, нахождение в природе.
32. Терпены, строение, классификация. β -каротин. Витамин А. Воска.
33. Моносахариды, проекционные и перспективные формулы, α - и β -формы.
34. Моносахариды, оксо-цикл таутомерия.
35. Моносахариды, классификация, строение, свойства, нахождение в природе.
36. Дисахариды (восстанавливающие и невосстанавливающие), строение, свойства. Нахождение в природе.
37. Полисахариды. Классификация. Строение, α - и β -гликозидные связи.
38. Гомо- и гетерополисахариды.

39. Аминокислоты. Строение. Классификация. Амфотерность, изоэлектрическая точка.
40. Аминокислоты. Получение, химические свойства.
41. Протеиногенные аминокислоты, схема образования пептидов, реакции с участием радикалов (образование связей в структуре белка).
42. Белки, определение, аминокислотный состав, пептидная связь. Понятие о простых и сложных белках.
43. Белки. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура.
44. Белки. Растворимость, изоэлектрическая точка, денатурация, методы выделения и очистки.
45. Цветные реакции на белки и α -аминокислоты.
46. Гетероциклические соединения. Классификация. Ароматичность, кислотно основные свойства.
47. Гетероциклические соединения, классификация, строение, общая характеристика химических свойств.
48. Пяти-, шестичленные гетероциклические соединения, гетероциклические соединения с конденсированными ядрами. Строение, важнейшие производные.
49. Пуриновые и пиримидиновые азотистые основания нуклеиновых кислот, строение.
50. ДНК и РНК. Строение. Свойства. Значение для живой природы.

Локальный электронный методический материал

Александр Григорьевич Булычев
Наталья Павловна Нефедова

ХИМИЯ

Редактор С. Кондрашова
Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 5,8. Печ. л. 5,6.

Издательство федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»,
236022, Калининград, Советский проспект, 1