

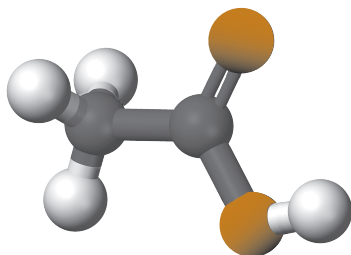
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII

Maria Botnaru Maria Roman Eugenia Melentiev

CHIMIE

Clasa a XI-a

PROFIL REAL • PROFIL UMANIST



Editura LUMINA

Chișinău – 2020

CZU 547(075.3)

B 73

Acest manual este proprietatea Ministerului Educației, Culturii și Cercetării

Manualul școlar a fost elaborat în conformitate cu prevederile Curriculumului la disciplină, aprobat prin ordinul Ministerului Educației, Culturii și Cercetării nr. 906 din 17 iulie 2019. Manualul a fost aprobat prin ordinul Ministerului Educației, Culturii și Cercetării nr. 849 din 24 august 2020.

Comisia de evaluare:

Coordonator: **Bozadji Nadejda**, profesoară, grad didactic superior, LT nr. 2

or. Ceadâr-Lunga, UTAG;

Chiosa Zinaida, profesoară, grad didactic superior, LT „L. Deleanu”, mun. Chișinău;

Cherdivară Maia, profesoară, grad didactic superior, LT „Ion Vatamanu”, or. Strășeni;

Mihailov Elena, profesoară, grad didactic superior, LT „C. Sibirski”, mun. Chișinău;

Pâslaru Olga, profesoară, grad didactic superior, LT „M.N. Vornicescu”, s. Lozova, r-nul Strășeni.

Ministerul Educației, Culturii și Cercetării				
Școala/Liceul				
Manualul nr.				
Anul	Numele și prenumele elevului	Anul în care s-a folosit	Starea manualului	
			la primire	la returnare
1				
2				
3				
4				
5				

Dirigintele clasei verifică dacă numele, prenumele elevului sunt scrise corect.

Elevul nu va face niciun fel de însemnări în manual.

Aspectul manualului (la primire și la returnare) se va aprecia cu unul dintre următorii termeni: nou, bun, satisfăcător, nesatisfăcător.

*Toate drepturile asupra acestei ediții aparțin editurii **Lumina**.*

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

Botnaru, Maria.

Chimie: Clasa a 11-a: Profil real. Profil umanist / Maria Botnaru, Maria Roman, Eugenia Melentiev; comisia de evaluare: Bozadji Nadejda (coordonator) [et al.]. – Chișinău: Lumina, 2020 (F.E.-P. „Tipografia Centrală”). – 228 p.: fig., tab.

Proprietate a Min. Educației, Culturii și Cercet. al Rep. Moldova. – 21053 ex.

ISBN 978-9975-65-461-6.

547(075.3)

B 73

ISBN 978-9975-65-461-6

© Editura Lumina, 2020

© Maria Botnaru, Maria Roman, Eugenia Melentiev, 2020

CUPRINS

	<i>Cuvânt-înainte</i>	5
1.	BAZELE TEORETICE ALE CHIMIEI ORGANICE	7
1.1.	Compușii organici în viața omului modern	8
1.2.	Diversitatea compușilor organici. Substanțe organice și anorganice	10
	<i>Autoevaluare</i>	15
1.3.	Compoziția substanțelor organice	17
1.4.	Densitatea relativă a gazului. Determinarea masei molare a gazelor	20
	<i>Autoevaluare</i>	24
	Extindere Tipuri de hibridizare a atomului de carbon în compușii organici	25
1.5.	Teoria structurii chimice a compușilor organici	29
	Extindere Clasificarea compușilor organici	33
	<i>Evaluare sumativă</i>	34
1.6.*	<i>Evaluare sumativă</i>	35
2.	HIDROCARBURILE – PARTE	
	COMPONENTĂ A RESURSELOR NATURALE	37
2.1.1.	Hidrocarburile saturate – constituenții principali ai gazului natural și petrolului	38
2.1.2.	Alcanii – hidrocarburi saturate aciclice	42
2.1.3.	Nomenclatura alcanilor	44
	<i>Autoevaluare</i>	49
2.1.4.	Proprietățile chimice ale alcanilor și utilizarea lor	50
	<i>Autoevaluare</i>	54
2.1.5.	Probleme de calcul după formula generală a alcanilor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora	55
	<i>Autoevaluare</i>	57
	<i>Evaluare sumativă</i>	58
	Extindere Halogenoalcanii (derivați halogenați ai alcanilor)	59
2.1.6.*	Cicloalcanii – hidrocarburi saturate ciclice	62
2.1.7.*	Protecția mediului ambiant de poluanții formați în urma utilizării gazului natural, petrolului și benzinelor	64
2.1.8.*	Identificarea carbonului, hidrogenului și a halogenilor în compușii organici. <i>Lucrarea practică nr. 1</i>	67
2.1.9.*	Probleme de calcul după formula generală a halogenoalcanilor, cicloalcanilor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora	68
	<i>Autoevaluare</i>	69
2.1.10.*	<i>Evaluare sumativă</i>	71
2.2.	Hidrocarburi nesaturate	72
2.2.1.	Alchene	72
2.2.2.	Proprietățile chimice ale alchenelor	77
2.2.3.	Metode de obținere a alchenelor și utilizarea lor	80
	<i>Autoevaluare</i>	83
2.2.4.	Mase plastice	84
2.2.5.	Probleme de calcul după formula generală a alchenelor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora	88
	<i>Autoevaluare</i>	89
2.2.6.	Alcadiene	90
2.2.7.	Compoziția și structura cauciucului natural și sintetic	92
	<i>Autoevaluare</i>	95
2.2.8.	Alchine	96
2.2.9.	Proprietățile chimice ale alchinelor	98
2.2.10.	Metode de obținere a alchinelor și utilizarea lor	101
	<i>Autoevaluare</i>	103
2.2.11.-		
2.2.12.*	Exerciții și probleme de calcul după formula generală a alcadienelor, alchinelor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora	104
	<i>Autoevaluare</i>	106
	<i>Evaluare sumativă</i>	108
2.2.13.*	<i>Evaluare sumativă</i>	109
2.3.	Hidrocarburi aromatice (arene)	110
2.3.1.	Benzenul – reprezentant al arenelor	110
2.3.2.	Proprietățile chimice ale benzenului	114

2.3.3.*	Metode de obținere a hidrocarburilor aromatice și utilizarea lor	117
2.3.4.	Influența hidrocarburilor aromatice și a derivaților acestora asupra mediului și calității vieții	119
	<i>Autoevaluare</i>	122
2.3.5.	Legătura genetică dintre clasele de hidrocarburi	123
2.3.6.	Probleme de calcul în baza reacțiilor de obținere a benzenului și a reacțiilor caracteristice lui	124
	<i>Autoevaluare</i>	125
	<i>Evaluare sumativă</i>	127
2.3.7.	<i>*Evaluare sumativă</i>	128
3.	DERIVAȚI OXIGENAȚI AI HIDROCARBURILOR	129
3.1.	Compuși hidroxicili.....	130
3.1.1.	Alcooli monohidroxicili saturați.....	130
	<i>Autoevaluare</i>	134
3.1.2.	Proprietățile chimice ale alcoolilor.....	135
3.1.3.	Obținerea alcoolilor și utilizarea lor	137
	<i>Autoevaluare</i>	140
3.1.4.	Alcooli polihidroxicili.....	141
	<i>Autoevaluare</i>	144
3.1.5.	Fenolul.....	145
	<i>Autoevaluare</i>	150
3.1.6.	Identificarea compușilor hidroxicili în produse utilizate în activitatea cotidiană. <i>Lucrarea practică nr. 2</i>	151
3.1.7.-		
3.1.8.	Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice compușilor hidroxicili.....	152
3.1.9.	Legătura genetică a compușilor hidroxicili cu alte clase de compuși organici.....	156
	<i>Extindere Amine</i>	157
	<i>Evaluare sumativă</i>	164
3.1.10.*	<i>Evaluare sumativă</i>	165
3.2.*	Compușii carbonilici (aldehide și cetone).....	166
3.2.1.	Aldehide monocarbonilice saturaate.....	166
3.2.2.	Proprietățile chimice și metodele de obținere ale compușilor carbonilici saturați	169
	<i>Autoevaluare</i>	173
3.2.3.	Aplicarea practică a compușilor carbonilici și impactul lor asupra calității vieții	174
3.2.4.	Probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice compușilor carbonilici	176
3.2.5.	Legătura genetică dintre alcani, alchine, alcooli și compuși carbonilici	178
3.2.6.	<i>Evaluare sumativă</i>	180
3.3.*	Acizi carboxilici și esteri	181
3.3.1.	Acizi monocarboxilici saturați	181
3.3.2.	Proprietățile chimice ale acizilor monocarboxilici saturați	183
	<i>Autoevaluare</i>	185
3.3.3.	Metode de obținere a acizilor monocarboxilici saturați și utilizarea lor.....	186
	<i>Autoevaluare</i>	189
	Extindere Reprezentanți cu aplicare practică ai altor tipuri de acizi carboxilici	190
3.3.4.-		
3.3.5.	Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice acizilor carboxilici.....	193
3.3.6.	Studierea proprietăților acidului acetic. <i>Lucrarea practică nr. 3</i>	196
3.3.7.	Esterii – derivați funcționali ai acizilor carboxilici.....	197
	<i>Autoevaluare</i>	201
3.3.8.	Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice esterilor.....	202
	<i>Autoevaluare</i>	203
3.3.9.	Legătura genetică dintre acizii carboxilici, esteri și alte clase de compuși organici.....	204
3.3.10.	<i>Evaluare sumativă</i>	206
4.	COMPUȘII ORGANICI ÎN VIAȚA ȘI ACTIVITATEA COTIDIANĂ	207
4.1.	Legăturile genetice dintre hidrocarburi și alte clase de compuși organici studiați	208
4.2.	Hidrocarburi și derivații lor prin prisma utilizării cotidiene	211
4.3.	Reacții de identificare a unor derivați ai hidrocarburilor cu aplicare practică	216
4.4.	Generalizarea cunoștințelor teoretice cu aplicații practice	219
	Exerciții și probleme pentru generalizarea cunoștințelor la chimia organică	220
	ANEXE	221

Cuvânt-înainte

Manualul de față îți oferă posibilitatea de a-ți lărgi și aprofunda cunoștințele în domeniul **chimiei organice** – unul dintre compartimentele de bază ale chimiei.

Chimia organică impresionează prin numărul enorm de date acumulate, prin profunzimea și diversitatea problemelor abordate.

Numai însușind la perfecție limbajul chimic – formulele substanțelor și ecuațiile reacțiilor chimice, care constituie mijlocul de exprimare a legităților transformărilor substanțelor, vei putea decodifica tainele chimiei organice contemporane.

Manualul a fost elaborat conform obiectivelor formulate în Curriculumul de chimie pentru învățământul liceal. Bazându-ne pe experiența pedagogică proprie (liceală și universitară) de predare a acestei discipline, am considerat că tratarea accesibilă și exactă a temelor (fără simplificări excesive) este una dintre cele mai eficiente metode de însușire și consolidare a cunoștințelor la chimia organică. Totodată, studierea unor teme privind nomenclatura substanțelor organice, relațiile structură-proprietăți, interacțiile electronice intramoleculare etc. va servi drept bază în edificarea disciplinei ca știință reală și pentru stimularea gândirii logice a viitorului cercetător, profesor sau inginer-chimist.

Materia expusă în manual este structurată în 4 compartimente. Fiecare compartiment începe cu o foaie de gardă ce include rezumatul conținutului care urmează a fi studiat și competențele specifice ce urmează a fi dezvoltate.

În prezentarea claselor de compuși organici ne-am străduit să expunem materia conform structurii generale: definiție și clasificare; nomenclatură și izomerie; structură și reactivitate; metode generale și industriale de sinteză; proprietăți fizice, chimice și utilizare. Denumirile compușilor organici corespund Regulilor Nomenclaturii IUPAC.

Fiecare compartiment, în funcție de complexitate, include diverse rubrici: **Temă** (exerciții), **Activitate experimentală**, **Probleme de calcul**, **Știi că...**, **Activitate în echipă**, **Activitate creativă**, **Problemă creativă**, **Autoevaluare** (după fiecare unitate didactică), având drept scop facilitarea însușirii și consolidării materiei expuse.

Experimentele demonstrative, prezentate în manual conform unui algoritm riguros, pot fi efectuate în fața clasei de un elev, de un grup de elevi sau de către profesor.

Cele 3 lucrări practice, incluse la finalul unei teme sau al unui compartiment, au menirea de a consolida cunoștințele și de a evalua gradul de însușire a acestora de către elevi.

Compartimentele 2 și 3 sunt succedate de o schemă generală la rubrica **Învață repetând**, ce rezumă principalele metode de preparare și proprietățile chimice ale compușilor clasei respective, care contribuie la generalizarea și consolidarea cunoștințelor.

Rubrica **Evaluare sumativă**, ce are drept scop verificarea cunoștințelor teoretice acumulate de către elevi, corespunde celor prevăzute de curriculum (indicându-se profilul respectiv sau prin „*” (asterisc) – itemii pentru profilul real). Itemii propuși în **Evaluare sumativă** sunt prevăzuți pentru două variante (la discreția profesorului, în funcție de nivelul de pregătire al elevilor).

Pentru a asigura activitatea diferențiată a elevilor dotați, au fost incluse și unele conținuturi suplimentare, care în text au fost evidențiate cu rubricile **Extindere** sau **Studiu de caz**. Aceste conținuturi nu sunt obligatorii pentru a fi memorate sau evaluate, însă permit elevilor pasionați de chimie să acumuleze informații noi la tema respectivă.

Sperăm că acest manual îți va servi drept călăuză în calea anevoioasă, dar interesantă a cunoașterii și însușirii tainelor chimiei organice.

Autoarele

Semnificația rubricilor și simbolurilor:

* – conținuturi obligatorii pentru elevii din clasele cu profil real.

♦ – conținuturi suplimentare pentru elevii dotați (fără a fi evaluate).

⊙ – întrebări ce contribuie la reactualizarea cunoștințelor însușite anterior pentru a evidenția caracterul unitar al chimiei organice.

Temă – sarcini de lucru imediate, ce atrag atenția elevilor, orientându-i spre observare, căutare, comparare și descoperire, facilitându-le, totodată, însușirea materiei noi.

Activitate experimentală – activitate practică cu scopul consolidării materiei expuse.

Text evidențiat color – definiții ce urmează a fi memorate.

Extindere și Studiu de caz – informații suplimentare pentru elevii din clasele cu profil real (fără a fi evaluate).

Știi că... – informații ce trezesc interesul și curiozitatea în acumularea cunoștințelor la tema respectivă.

Autoevaluare – autocontrolul cunoștințelor după fiecare unitate didactică (activitate în clasă sau acasă).

Evaluare sumativă – testarea cunoștințelor acumulate la compartimentele prevăzute de curriculum (destinate pentru două variante la ambele profiluri).

Învăță repetând – rezumatul materiei studiate la compartimentul respectiv cu scheme generalizatoare ale metodelor de obținere și ale proprietăților chimice caracteristice compușilor organici.



BAZELE TEORETICE ALE CHIMIEI ORGANICE

Compartimentul

1



A. Butlerov



D. Mendeleev

În compartimentul ce urmează vei afla despre istoria apariției chimiei organice ca știință, despre noțiunile fundamentale specifice acestei discipline. Astfel, dacă Legea periodicității a lui D. Mendeleev și Tabelul Periodic al elementelor stau la baza studierii compușilor anorganici, apoi teoria structurii compușilor organici, elaborată de A. Butlerov, ocupă un loc de seamă în studierea profundă a naturii substanțelor organice și în înțelegerea modului de unire a atomilor în moleculă.

Înșușirea principiilor acestei teorii îți va servi drept călăuză în studierea întregului curs de chimie organică. Vei afla că existența numărului enorm și variat de compuși organici are la bază proprietatea unică a atomilor de carbon de a forma un număr practic infinit de legături covalente între ei, generând lanțuri de atomi, numite catene. Totodată, vei sesiza că studierea aprofundată a naturii substanțelor, înțelegerea dispoziției spațiale a atomilor în molecule, caracterului electronic al legăturilor îți vor ajuta să-ți formezi o anumită concepție despre legăturile obiective ale microuniversului și despre esența transformărilor chimice, despre unitatea materială a lumii organice și a celei anorganice.

Competențe specifice:

După studierea acestui compartiment vei fi capabil:

- Să exprimi opinii proprii privind influența compușilor organici asupra calității vieții, necesitatea studierii compușilor organici.
- Să diferențiezi substanțele organice de cele anorganice.
- Să formulezi tezele principale ale teoriei structurii chimice a compușilor organici și importanța ei pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice, noțiunile de izomer, izomerie.
- Să explici noțiunile: substanță organică, elemente organogene, structură chimică, catene carbonice.
- Să caracterizezi carbonul după locul lui în Tabelul Periodic, repartizarea electronilor pe nivele în stare fundamentală și excitată, formele norilor electronici s și p.
- *Să descrii formarea legăturilor chimice C – C (unitare, duble, triple) și C – H.
- Să argumentezi cauzele diversității compușilor organici.
- *Să cunoști modul de determinare a compoziției calitative și cantitative a substanțelor organice.
- Să rezolvi probleme de calcul de stabilire a formulei brute, formulei moleculare a compușilor organici, aplicând densitatea relativă, părțile de masă a elementelor și a produșilor de ardere.

1.1.

Compușii organici în viața omului modern

Încă în vremurile preistorice omul folosea în viața de toate zilele compuși organici naturali (lemnul, pielea animalelor, produsele vegetale). În decursul mileniilor omenirea treptat s-a învățat a prelucra substanțele naturale pentru a le transforma în substanțe utile: să tăbăcească pielea animalelor, să extragă din plante și animale alifii tămăduitoare, coloranți și balsamuri, otrăvuri, să obțină din grăsimi săpun, să extragă zahărul din sfeclă sau din trestia-de-zahăr, să colecteze cauciucul natural din surse vegetale, să utilizeze cărbunele, petrolul și gazul natural.

Chimiștii, la etapa actuală, pot nu doar să modifice proprietățile substanțelor naturale, ei pot obține substanțe noi neîntâlnite în natură prin sinteză organică.

Sinteza organică este procesul chimic ce cuprinde mai multe etape (reacții chimice) de obținere a unor substanțe cu structură complexă din materia primă organică.

În prezent numărul de substanțe organice obținute prin sinteză este mai mare ca al celor extrase din surse naturale: medicamente, cauciucuri, coloranți, mase plastice, substanțe explozibile ș.a.

Substanțele organice extrase din natură se numesc **compuși naturali**, iar cele obținute prin sinteză – **compuși sintetici**.

Chimia organică modernă studiază atât compușii naturali, cât și cei sintetici: structura lor, căile de obținere, proprietățile, posibilitatea de a fi utilizate în practică.

Chimia compușilor organici face parte dintre disciplinele care în ultimii ani au cunoscut o dezvoltare vertiginoasă.

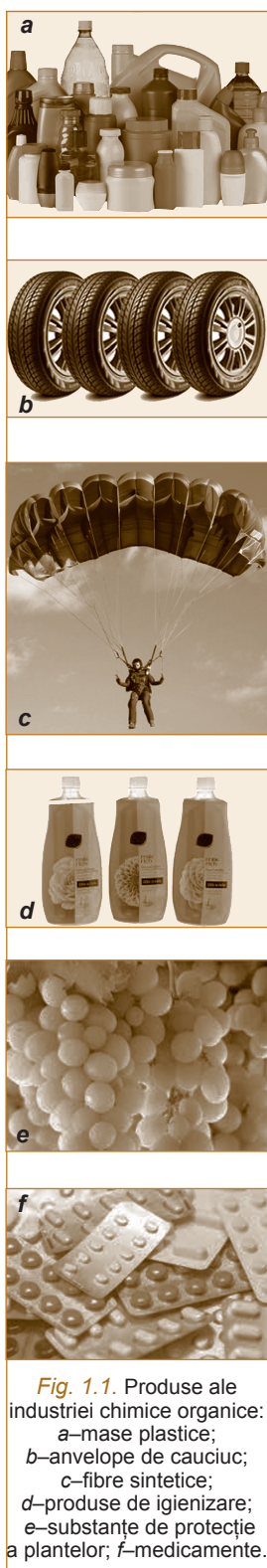
Importanța studierii chimiei organice

A cunoaște chimia organică înseamnă a înțelege lumea în care trăim.

Sarcina principală a chimiei practice a fost, dintotdeauna, folosirea substanțelor chimice pentru binele omului.

În perioada actuală, când în aproape toate țările se pune un accent deosebit pe dezvoltarea intensivă a agriculturii, pe mărirea producției vegetale, cunoașterea chimiei organice de către cei care lucrează în domeniul agriculturii, silviculturii și biologiei devine o cerință de primă importanță.

În agricultură o recoltă mare, la preț redus, nu se poate obține decât prin utilizarea a numeroase substanțe fertilizante, a numeroși agenți de combatere a buruienilor (erbicide), bolilor și dăunătorilor (insecticide). Toate acestea se fac în scopul de a distruge tot ce este dăunător pentru plantele de cultură și pentru a favoriza creșterea acestora. Erbicidele și insecticidele sunt substanțe chimice organice care fac parte din numeroase clase de substanțe foarte variate: toluidine, derivați clorurați, nitrofenoli, policlorofenoli etc. Asemenea produse sunt selectate astfel, încât să nu rămână deloc după un anumit timp sau în cantitate foarte mică, să nu se acumuleze în sol, iar produsele descompunerii lor să nu fie toxice.



În final, însă, nu se realizează total acest deziderat, astfel încât în aer, în apă, în sol și în produsele agricole se depistează substanțe declarate toxice. Unele erbicide prin descompunere formează produși de degradare care se mențin în sol, în unele cazuri până la 8–10 ani. Compușii solubili în apă se infiltrează prin sol și pot nimeri în apa freatică, iar de aici ajung în apa izvoarelor. Efectele fiziologice ale impactului acestor substanțe se fac mai mult sau mai puțin simțite, iar acumularea lor conduce la maladii cronice ale oamenilor, provocând boli canceroase, afectând astfel calitatea vieții.

Ca o consecință a acestor fapte, printre problemele actuale ale agriculturii moderne este necesară studierea aprofundată a dezechilibrelor cauzate de poluarea cu substanțe organice, rezultate din activitatea omului.

Numai prin cunoașterea chimiei organice, vei putea contribui la rezolvarea problemelor stringente ale societății umane legate de chimizarea excesivă a agriculturii cu poluanți de natură organică. Poluarea constituie una dintre marile probleme ale umanității.

Care este corelația dintre chimia organică și calitatea vieții?

În prezent științele moderne au influență asupra tuturor domeniilor de activitate a omului. Rolul crucial al sintezei organice în acest proces este pe larg cunoscut.

Impactul chimiei organice asupra vieții omului civilizat este enorm. Însăși existența vieții pe Pământ are la bază reacțiile chimice organice, care au loc la nivel molecular, în organismele vii. Pe de altă parte, produsele industriei chimice organice ne fac viața mai ușoară, mai comodă, mai plăcută.

V-ați putea imagina viața cotidiană fără mase plastice (fig. 1.1, a), fără cauciucuri din care se fac anvelope pentru automobile și avioane (fig. 1.1, b), fără țesături trainice sintetice (fig. 1.1, c), fără produse de igienizare și cosmetice (fig. 1.1, d), fără combustibil, fără substanțe de protecție a plantelor (fig. 1.1, e)?

Ce s-ar întâmpla dacă chimia nu ar oferi numeroase medicamente (fig. 1.1, f) și diverse mase plastice din care se confecționează implanturi (detalii care înlocuiesc diferite părți ale organismului uman: oase, dinți, articulații – toate acestea sunt produse ale industriei chimice organice)?

1.2.

Diversitatea compușilor organici.
Substanțe organice și anorganice

III A	IV A	V A	VIA	VII A
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
33 Ga	34 Ge	35 As	36 Se	37 Br
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I

Fig 1.2. Poziția elementelor organogene în Tabelul Periodic.

După cum cunoști din cl. a IX-a – a X-a, spre deosebire de substanțele anorganice, există substanțe care au în componența lor, de rând cu alte elemente, în mod obligatoriu, carbon. Aceste substanțe au fost numite substanțe organice. Ele constituie obiectul de studiu al chimiei organice.

Dacă se poate spune că toate substanțele organice sunt compuși ai carbonului, în schimb nu toți compușii carbonului sunt substanțe organice. Unele substanțe chimice, cum sunt: oxizii carbonului (CO și CO_2), acidul carbonic (H_2CO_3) și sărurile lui – carbonații, carburile metalice

(Al_4C_3 , CaC_2) etc., sunt substanțe anorganice.

Studiul compoziției chimice a substanțelor izolate din plante sau animale (acidul formic, acidul oxalic, acidul citric ș.a.) a demonstrat că ele se deosebesc esențial de cele de origine minerală (care erau deja cunoscute sau obținute de către alchimişti). Astfel, s-a constatat că în substanțele organice, alături de carbon, se găsesc și alte elemente (câteva la număr), care apar mult mai des decât cele cunoscute. Aceste elemente sunt: **hidrogenul, oxigenul, azotul, halogenii, sulful și fosforul** – numite **elemente organogene** (fig. 1.2). Dintre aceste elemente hidrogenul se distinge în mod deosebit: el apare combinat cu carbonul în aproape toate substanțele organice.

Într-adevăr, s-a constatat că există un număr enorm de substanțe organice care reprezintă combinații ale carbonului cu hidrogenul, cunoscute sub denumirea de **hidrocarburi**. Celelalte combinații organice, care conțin și alte elemente pe lângă carbon și hidrogen, pot fi considerate ca derivați ai hidrocarburilor obținuți prin înlocuirea unui sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomii altor elemente organogene. Aceasta i-a permis savantului german K. Schorlemmer (1889) să elaboreze următoarea definiție a chimiei organice:

Chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților acestora.



K. Schorlemmer
(1834-1892)
Chimist german.
Fondatorul chimiei
hidrocarburilor.

Această definiție nu tinde să traseze o linie de hotar între chimia organică și cea anorganică, însă separarea aceasta este justificată de o serie de considerente importante. Vom elucidă doar câteva:

- a) existența unui număr extrem de mare de compuși organici (circa 20 mln.);
- b) marea diversitate a combinațiilor organice;
- c) caracteristicile specifice ale compușilor organici;
- d) importanța deosebită a compușilor carbonului în dezvoltarea industriei și economiei țării.

Caracterul specific al compușilor organici

Este surprinzător, la prima vedere, faptul că majoritatea substanțelor organice, fiind alcătuite din câteva elemente (C, H, O, N, S, Hal, P), sunt mult mai numeroase decât numărul combinațiilor tuturor celorlalte elemente (aproape 20 mln. față de 900 mii). Anual savanții descoperă circa 200 mii de combinații organice noi.

Numărul atât de mare de combinații organice se datorează unor proprietăți specifice atomului de carbon de a se uni cu alți atomi de carbon, formând catene sau cicluri care conțin un număr mare de atomi, iar legăturile dintre ei fiind de diferite tipuri.

Exemple de catene carbonice:

- a) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ (catenă liniară);
 b) $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ (catenă ramificată);
 c) $\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ / & & \backslash \\ \text{C}-\text{C} & & \text{C}-\text{C} \end{array}$ (catene ciclice).

Exemple de tipuri de legături dintre atomii de carbon:

- a) $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ (legături simple);
 b) $\text{C}=\text{C}$ (legătură dublă);
 c) $\text{C}\equiv\text{C}$ (legătură triplă).

Atomul de carbon, unindu-se cu cele câteva elemente organogene într-un mod mult mai variat decât celelalte elemente, formează un șir de compuși, numiți derivați ai hidrocarburilor sau clase de compuși organici (tabelul 1.1).

Tabelul 1.1. Hidrocarburi și derivații lor

Tipul hidrocarburi	Derivați ai hidrocarburilor (clase de compuși organici)	Formula generală
Alcani Cicloalcani Alchene Alcadiene Alchine Arene	Derivați halogenați	$\text{R}'-\text{X}$
	Alcooli, fenoli	$\text{R}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$
	Nitrocompuși	$\text{R}-\text{NO}_2$
	Amine	$\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{Ar}-\text{NH}_2$
	Aldehyde, cetone	$\text{R}-\text{CH}=\text{O}$, $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$
	Acizi carboxilici	$\text{R}-\text{COOH}$
	Esteri	$\text{R}-\text{COOR}$

R' , Ar – resturi de hidrocarburi.

Din formulele generale ale derivaților hidrocarburilor se constată că hidrocarburi sunt combinații de bază, iar de la ele derivă toate clasele de compuși organici, ce conțin atomi sau grupe de atomi formate din celelalte elemente organogene (numite grupe funcționale).

Pentru a caracteriza o substanță organică, bazându-ne doar pe compoziția ei moleculară (formula moleculară), nu este suficient, deoarece există un șir de substanțe care au aceeași formulă moleculară, dar se deosebesc după proprietățile chimice. *Substanțele organice cu aceeași formulă moleculară, dar care diferă după proprietăți, se numesc izomeri.*

De exemplu, se cunosc două substanțe izomere cu formula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: un lichid – alcoolul etilic, și un gaz – eterul dimetilic.

Izomeria constituie una dintre cauzele multitudinii și diversității de compuși organici. Astfel, oricând se poate alcătui un nou aranjament, adică un alt mod de unire a atomilor în moleculă, ce de acum reprezintă un nou compus organic.

Deși numeroase sinteze chimice au dovedit că substanțele organice se supun aceluiași legi fizice și chimice ca și substanțele anorganice, totuși, între ele există deosebiri esențiale (tabelul 1.2).

Tabelul 1.2. Deosebirile esențiale dintre compușii organici și cei anorganici

Compușii organici	Compușii anorganici
■ Sunt formați prin legături covalente sau au caracter covalent dominant. ■ Puțini dintre ei sunt solubili în apă și mai puțini – electroliți. ■ Au temperaturi de topire și de fierbere relativ joase; majoritatea sunt lichide la temperatură obișnuită. ■ Au densitatea ≈ 1. ■ Se descompun relativ ușor la încălzire; doar unii sunt rezistenți la o temperatură mai înaltă de 500 °C. ■ Majoritatea se supun combustiei. ■ Reacțiile organice decurg lent, reversibil și incomplet.	■ Mai des sunt formați prin legături covalente polare sau au caracter ionic dominant. ■ Majoritatea sunt solubili în apă, fiind și electroliți. ■ Au temperaturi de topire și de fierbere ridicate; majoritatea sunt substanțe cristaline la temperatură obișnuită. ■ Au densități variabile cu valori mari. ■ În general, au stabilitate termică mare. ■ Doar unii se supun combustiei. ■ Reacțiile substanțelor anorganice decurg rapid și deseori ireversibil.

Deosebirile esențiale ale proprietăților și reactivității chimice a compușilor organici de cei anorganici au condus la elaborarea unor metode specifice de cercetare a compușilor organici. Compușii organici au aplicare largă în dezvoltarea industriei și economiei țării. Cerințele mereu crescânde ale diferitor industrii cât și ale agronomiei, medicinei, biologiei etc. favorizează dezvoltarea chimiei organice.

Considerentele examinate mai sus au condus la divizarea chimiei în: **chimie anorganică** și **chimie organică**.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Experiența se efectuează sub nișă!

Cercetarea procesului de ardere a diferitor compuși organici (alcool, parafină, celuloză)

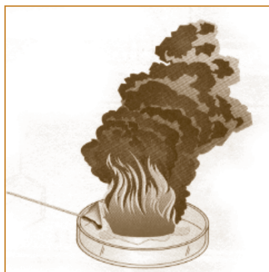


Fig 1.3. Arderea unor compuși organici.

- Introdu** în 3 capsule de porțelan numerotate următoarele substanțe:
 - 1 ml alcool etilic de 96% (medicinal)
 - O bucățică (cât un grăunte de porumb) de parafină
 - Câteva bucățele de hârtie de filtru sau de vată
- Aprinde** cu un chibrit pe rând conținuturile capsulelor (fig. 1.3).
- Urmărește** modul de ardere a celor 3 substanțe (culoarea flăcării, fumegarea).
- Cercetează** după arderea completă conținutul fiecărei capsule.
- Formulează** concluzii.
- Răspunde** la întrebările:
 - a) de ce în capsula I și în capsula II nu a rămas nimic?
 - b) de ce în capsula III a rămas un reziduu?

Date istorice privind dezvoltarea chimiei organice

„Chimia organică este o știință atât de aparte, încât atunci, când un chimist trece de la studiul substanțelor anorganice la cel al substanțelor organice, el pășește pe un teren cu totul nou”.

J. Berzelius



J. Berzelius
(1779-1848)

Remarcabil savant suedez, autorul primului manual de chimie organică (1827).

Termenul **chimie organică** a fost înaintat de savantul J. Berzelius în anul 1808 în tratatul său de chimie. Prin această noțiune el definea domeniul chimiei, care se ocupă de studiul compușilor formați în organismele vii (regnurile animal și vegetal), ce diferă de compușii anorganici proveniți din regnul mineral.

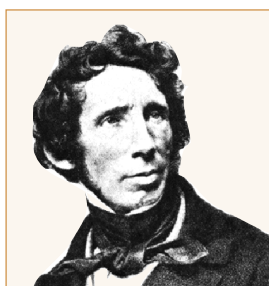
Pe atunci se presupunea că un compus organic poate să apară numai în procesul vieții, ca rezultat al unei forțe misterioase proprii organismelor vii, numită „forță vitală” în concepția adepților teoriei vitaliste. Generând falsa convingere că o substanță organică nu poate fi obținută în laborator pornind de la alte substanțe, teoria vitalistă a influențat negativ dezvoltarea chimiei organice, descurajând intențiile de a sintetiza substanțe noi.

Această perioadă însă, nu a durat mult, deoarece unele experiențe au demonstrat că din substanțe anorganice se pot obține substanțe organice. Astfel, prin celebra experiență, realizată de F. Wöhler în 1828, s-a dovedit că în timpul evaporării unei soluții de cianat de amoniu la temperatura de 100 °C aceasta se transformă în uree – o substanță organică tipică, conținută și extrasă anterior din urină:



Cianat de amoniu

Uree



F. Wöhler
(1800-1882)

Chimist german. A efectuat cercetări valoroase în domeniul chimiei organice.

Sinteza ureei, realizată de F. Wöhler, marchează începutul unei noi ere în chimie, deschide calea spre sinteza organică, servind ca imbold pentru noi descoperiri în acest domeniu, dintre care putem menționa:

- sinteza anilinei, în 1842, de către savantul rus N. Zinin;
- obținerea pe cale artificială a acidului acetic, în 1845, de către H. Kolbe;
- sinteza grăsimii, alcoolului etilic, în 1854, iar în 1857 – a alcoolului metilic, de către M. Berthelot;
- sinteza unei glucide, în 1861, de către A. Butlerov;
- sinteza acetilenei, în 1862, de către M. Berthelot.

Ca rezultat, chimia organică a început să se dezvolte vertiginos, iar realizările ei au demonstrat că legile chimiei sunt valabile atât pentru substanțele organice, cât și pentru cele anorganice.

Știi că ...

Sinteza compușilor organici progresează foarte rapid: în anul 1880 numărul lor constituia 12 000; în 1910 – 150 000; în 1940 – 500 000; în 1980 – peste 4,5 milioane, iar în anul 2019 – circa 19 milioane de substanțe organice.

Surse de materie organică pe Terra

Substanțele organice accesibile omului sunt răspândite pretutindeni: la suprafața Pământului (biosferă) – diferite plante superioare și animale; în apă (hidrosferă) – plantele inferioare, animale, plancton; în adâncurile Pământului (litosferă) – zăcăminte de cărbune, petrol și gaze naturale.

Din cursurile de biologie și chimie anorganică ai aflat despre circuitul carbonului în natură, pe parcursul căruia se formează și se consumă substanțe organice. În urma proceselor de oxidare (parțiale sau totale), inclusiv a respirației animalelor, substanțele organice degradează oxidativ până la oxid de carbon (IV) și apă – substanțe anorganice.

În organele verzi ale plantelor de la suprafața solului oxidul de carbon (IV) se transformă, în prezența apei și a energiei solare, în substanțe organice necesare plantelor (glucide, proteine, grăsimi) cu eliberarea unor anumite cantități de oxigen. Acest proces se numește *fotosinteză* și în formă simplificată poate fi exprimat astfel:



În realitate, reacția de asimilare a oxidului de carbon (IV) de către plante este mult mai complexă, fiind catalizată de clorofilă și dirijată de enzimele vegetale.

O bună parte dintre substanțele organice formate servesc la dezvoltarea de mai departe a plantei, care la un anumit stadiu de maturitate este consumată ca hrană de către organismele animale. Substanțele organice din plante, folosite direct sau indirect, participă la multe transformări chimice pentru întreținerea și dezvoltarea organismului animal respectiv.

Astfel, o parte dintre substanțele organice asimilate de către animale din plante sunt transformate în produse necesare celulei animale, iar altele, furnizând energie organismului, ca rezultat degradează în oxid de carbon (IV) și apă. Acest ciclu se repetă încontinuu (fig. 1.4).

În afară de substanțele organice, produse de plantele și animalele ce populează suprafața planetei, în scoarța terestră există diferite materii organice, depozitate sub formă de zăcăminte: cărbuni, petrol și gaze naturale.

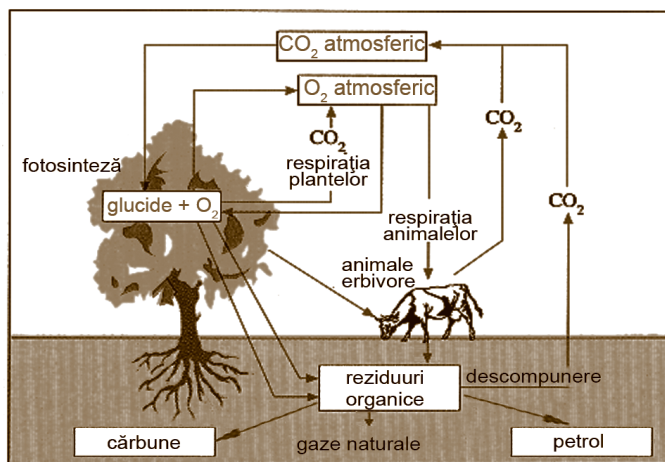


Fig. 1.4. Circuitul carbonului în natură și formarea materiei organice.

Materia organică, extrasă în mari cantități din mine sau cu ajutorul sondelor, constituie principalele materii prime ale industriei chimice, care ulterior sunt transformate în diverse produse finite utile omului.

AUTOEVALUARE

1. **Indică** obiectul de studiu al chimiei organice.
2. **Numește** și caracterizează elementele organogene după locul amplasării lor în Tabelul Periodic.
3. **Selectează** compuși organici din următoarele substanțe:
 a) CO_2 ; b) CH_4 ; c) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; d) CH_3Cl ; e) CaC_2 ;
 f) CH_3OCH_3 ; g) HCOOH ; h) H_2CO_3 ; i) Al_4C_3 ; j) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
4. **Definește** noțiunea „chimie organică” formulată de J. Berzelius.
5. **Explică**:
 a) care este cauza diversității mari a compușilor organici?
 b) ce semnifica inițial termenul „chimie organică”?
 c) esența teoriei vitaliste;
 d) care a fost reacția ce a marcat începutul unei ere noi în dezvoltarea chimiei organice.
6. **Numește** autorii și descoperirile lor prin care a fost dezmințită teoria vitalistă.
7. **Completează** spațiile libere:
 A. Hidrocarburile sunt formate din două elemente
 B. Numărul compușilor organici este foarte datorită proprietăților specifice ale elementului
 C. Valența carbonului în compușii organici este
 D. Totalitatea elementelor chimice, ce intră în componența substanțelor organice, se numesc
8. **Indică** care este deosebirea dintre compușii naturali și compușii sintetici? Dă exemple.
9. **De ce formulele** moleculare nu sunt suficiente pentru a caracteriza o substanță organică?
10. **Activitate de tip proiect: alcătuiește** un eseu despre circuitul carbonului în natură.

Activitate în echipă Completează tabelul ce ar evidenția deosebirile compușilor anorganici de cei organici (fiecare elev expune deosebirile prin exemple concrete).

Caracteristici	Compuși	
	organici	anorganici
1. Numărul existent de compuși (cauza)		
2. Compoziția chimică (speciile de atomi)		
3. Multiplicitatea legăturilor (simplă, dublă, triplă)		
4. Tipuri de legături chimice		
5. Starea de agregare, volatilitatea, inflamabilitatea		
6. Stabilitatea termică (combustie)		
7. Solubilitatea în apă		
8. Prezența fenomenului izomeriei		

EXTINDERE

Separarea și purificarea substanțelor organice

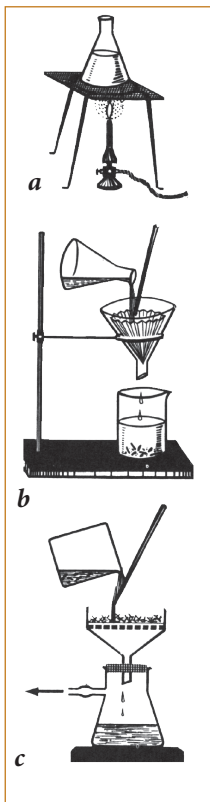


Fig. 1.5.
Operațiile unei
cristalizări:
a – dizolvarea
substanței;
b – filtrarea soluției
fierbinți; c – filtrarea
sub vid a cristalelor.

Se cunoaște, că studiul unei substanțe organice începe cu stabilirea compoziției ei. Însă, pentru a purcede la această procedură, substanța respectivă trebuie să fie chimic pură, adică să fie formată din același fel de molecule. În acest scop substanța organică se purifică.

Separarea și purificarea compușilor organici poate fi efectuată prin diferite metode. În practica de laborator, însă, mai des se utilizează doar câteva metode: cristalizarea, sublimarea, distilarea și extracția.

Cristalizarea – metodă ce se aplică la separarea și purificarea substanțelor solide și se bazează pe diferența de solubilitate a componentelor amestecului într-un dizolvant oarecare la temperatura de fierbere a acestuia. În consecință se obține soluție saturată din care prin răcirea ei se cristalizează substanța pură. Separarea cristalelor din soluție se efectuează prin filtrare la presiune redusă (fig. 1.5).

Sublimarea – metodă de purificare bazată pe fenomenul sublimării – proprietatea unor substanțe de a trece prin încălzire din starea solidă direct în cea gazoasă. Condensarea vaporilor rezultați permite obținerea cristalelor cu puritate înaltă față de proba inițială (fig. 1.6).

Extracția – metodă aplicată pentru separarea atât a substanțelor lichide, cât și a celor solide cu ajutorul unui dizolvant în care substanța supusă separării se dizolvă bine, comparativ cu impuritățile sau alte componente din amestec. Extracția se efectuează cu utilizarea pâniilor de decantare (fig. 1.7).

Distilarea – metodă ce se aplică la separarea și purificarea substanțelor organice dintr-un amestec, de obicei, lichid alcătuit din mai mulți componenți. Ea se bazează pe diferența dintre punctele de fierbere ale componentilor amestecului. Instalația folosită în acest scop este reprezentată în fig. 1.8.

Aprecierea gradului de puritate a substanțelor organice se face prin determinarea unor mărimi caracteristice compușilor organici, numite **constante fizice**. Pentru substanțele solide această mărime este **punctul de topire**, iar pentru cele lichide – **punctul de fierbere** și **indicele de refracție**. Aceste constante fizice sunt incluse în îndrumările chimice.

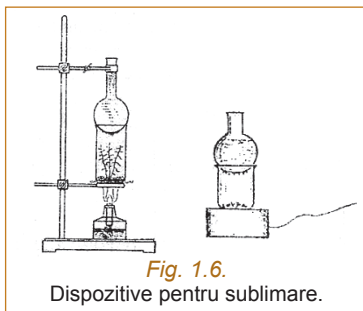


Fig. 1.6.
Dispozitive pentru sublimare.

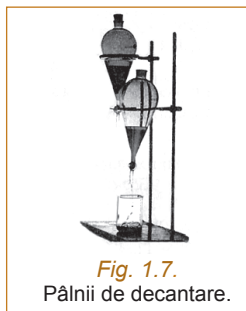


Fig. 1.7.
Pâinii de decantare.

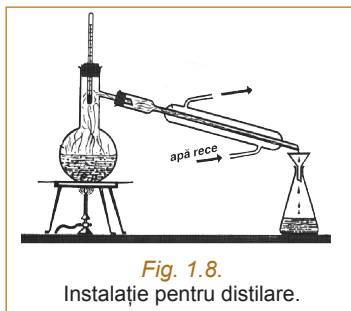


Fig. 1.8.
Instalație pentru distilare.

1.3.

Compoziția substanțelor organice

Compușii organici, fie că au fost obținuți din natură sau au fost sintetizați în laborator, cel mai des se găsesc sub formă de amestecuri.

Identificarea și studiul proprietăților unei substanțe necesită separarea și purificarea acesteia, deoarece doar o *substanță chimic pură* (formată din același fel de molecule) are proprietăți fizice și chimice constante. În acest scop se folosesc diverse procedee fizice (vezi p. 29).

Numai o substanță chimic pură poate fi supusă identificării și i se poate determina compoziția chimică.

Analiza elementală calitativă

Analiza elementală calitativă are ca scop identificarea tipurilor de elemente organogene care intră în compoziția substanței analizate.

Pentru a stabili natura atomilor dintr-un compus organic se aplică *metoda arderii* propusă în a. 1784 de Lavoisier. Gazele rezultate din ardere se analizează prin efectuarea unor reacții specifice.

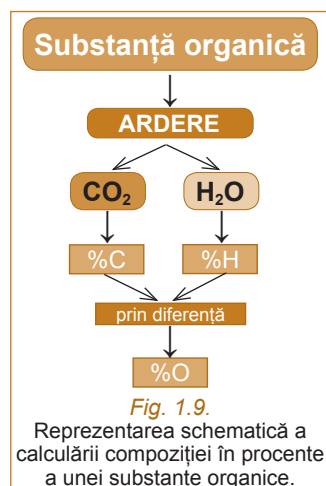
O cantitate mică de substanță bine uscată (*de ce?*) se încălzește la o temperatură înaltă cu oxid de cupru (II). Carbonul și hidrogenul din substanța organică formează cu oxigenul din oxidant (CuO) oxid de carbon (IV) și apă:



În urma reacției se formează compuși anorganici ce pot fi ușor identificați prin reacții simple specifice (tabelul 1.3).

Tabelul 1.3. Reacțiile de identificare a carbonului, hidrogenului, halogenilor

Elementul	Reacția de identificare
Carbon	$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$
Hidrogen	$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Anhidru (alb) Cristalohidrat (albastru)
Halogen	$2CHCl_3 + 5CuO \rightarrow \underbrace{CuCl_2 + 4CuCl}_{\text{verde intens în flacără}} + 2CO_2 + H_2O$ (proba Beilstein)

**Analiza elementală cantitativă**

Metoda de determinare cantitativă a carbonului și hidrogenului dintr-o substanță organică ce conține carbon, hidrogen, eventual oxigen, în general, se bazează pe aceleași principii ca și analiza elementală calitativă. Se folosește alături de ardere o serie de alte reacții specifice prin care elementele organogene din compușii organici sunt transformate în compuși care pot fi determinați cantitativ. După aceste date se poate stabili partea de masă a fiecărui element (identificat prealabil), ce intră în compoziția a 100 părți de masă de substanță cu excepția oxigenului, care se calculează ca diferență din o sută (fig. 1.9).

După stabilirea naturii și a numărului de atomi dintr-o moleculă în urma analizei calitative și, respectiv, a analizei cantitative se deduce formula chimică a substanței organice.

Formula chimică reprezintă scrierea prescurtată a unei molecule de substanță simplă sau compusă folosind simbolurile chimice. Pentru compuși organici se cunosc mai multe tipuri de formule: **brută, moleculară, structurală**.

Formula brută indică specia elementelor și cel mai simplu raport numeric dintre numărul de atomi, exprimat prin numere întregi, care intră în compoziția substanței respective.

Exemple: CH; CH₂O; CHCl.

Există un număr mare de compuși care au aceeași formulă brută (F.b.). Prin urmare, formula brută nu poate servi pentru caracterizarea proprietăților fizice și chimice ale substanței date. În acest scop este necesar de a stabili formula ei moleculară (F.M.).

Formula moleculară (reală) arată specia atomilor și numărul lor exact dintr-o moleculă de substanță.

Exemple: (CH₂O)₆; (CH₂O)₂; (CH₂)₅.

Ea poate fi identică cu formula brută sau poate constitui un multiplu de numere întregi ale acesteia, adică F.M. = (F.b.)_n.

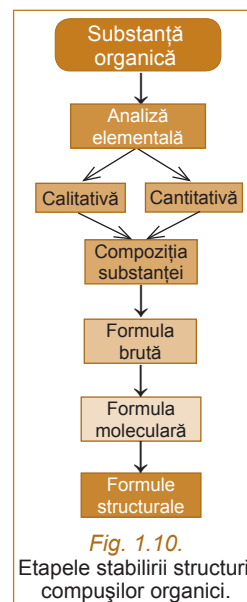
Pentru a stabili formula moleculară reală, în afară de formula brută, trebuie cunoscută și masa moleculară a compusului, deoarece
$$n = \frac{Mr(\text{F.M.})}{Mr(\text{F.b.})}$$

Masa moleculară deseori se dă în problemă sau se determină experimental.

Determinarea formulei moleculare este necesară, dar nu suficientă, deoarece se cunosc mai multe substanțe cu aceeași formulă moleculară, dar cu proprietăți diferite, numite izomeri. Prin urmare, este necesar de a determina formula de structură.

Formula de structură reprezintă ordinea de legare a atomilor în moleculă.

Fiecare substanță organică are o structură bine definită. Cunoscând formula de structură, se pot stabili proprietățile chimice și invers.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Identificarea carbonului și hidrogenului din zahăr

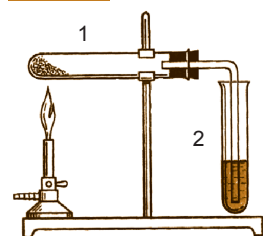


Fig. 1.11. Identificarea C și H din zahăr.

1. **Montează** instalația din *fig. 1.11*.
2. **Introdu** într-o eprubetă uscată (1) aproximativ 0,5 g amestec de zahăr și CuO (1:1). Închide eprubeta cu dop cu tub de sticlă de evacuare a gazelor, iar capătul tubului introdu-l în altă eprubetă (2) cu 0,5 ml soluție transparentă de Ca(OH)₂.
3. **Încălzește** atent la flacăra arzătorului conținutul eprubetei (1). Gazul rezultat se barbotează în soluția de apă de var.
4. **Constată** formarea precipitatului alb în eprubeta (2) și a picăturilor de apă pe pereții eprubetei (1).
5. **Interpretează** observările și scrie ecuațiile reacțiilor ce au loc (vezi p. 17).

Exemple de probleme rezolvate**I. Stabilirea formulei brute și a formulei moleculare după părțile de masă ale elementelor constituente.**

În urma analizei cantitative elementale s-a stabilit că o substanță organică conține 52,17% C, 13,05% H și 34,78% O. Masa moleculară a substanței este 46. Să se stabilească formula brută și formula moleculară a substanței.

Se dă:

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

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

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

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

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

Rezolvare:

1. Se notează prin x, y, z numărul de atomi respectivi din formula substanței.

2. Se determină x, y, z prin împărțirea maselor elementelor la masele molare corespunzătoare (considerând masa probei de substanță egală cu 100 g, masele carbonului, hidrogenului și oxigenului vor fi egale cu părțile de masă respective).

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

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

3. Se împart valorile obținute la cel mai mic număr din cele obținute pentru simplificarea raportului:

$$x : y : z = 2 : 6 : 1$$

4. Se scrie cea mai simplă formulă: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (formula brută).

5. Se recurge la masa molară a substanței calculată după formula brută pentru a stabili formula moleculară (reală) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n$:

$$Mr(\text{F.b.}) \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 46$$

6. Se compară masa molară a substanței după formula brută cu cea din condițiile problemei (obținută experimental). Deci, formula brută $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ este în același timp și formula moleculară a substanței, indicele de multiplicare „n” fiind egal cu 1.

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

II. Stabilirea formulei brute și a formulei moleculare a substanțelor organice după raportul de masă al elementelor constituente.

În molecula unei substanțe organice masa carbonului și hidrogenului se raportează ca 6:1. Masa molară a substanței este egală cu 56 g/mol. Să se stabilească formula brută și formula moleculară a substanței.

Se dă:

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

$$M = 56 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_x\text{H}_y = ?$$

Rezolvare:

1. Se notează prin x și y numărul de atomi respectivi în formula substanței C_xH_y .

2. Se calculează formula brută după raportul de masă:

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

Deci, formula brută este: CH_2 , iar formula reală va fi $(\text{CH}_2)_n$; $Mr(\text{CH}_2) = (12+2) = 14$.

3. Se determină n din relația: $n = \frac{Mr(\text{F.M.})}{Mr(\text{F.b.})} = \frac{56}{14} = 4$.

Deci, formula moleculară: $(\text{CH}_2)_4 = \text{C}_4\text{H}_8$.

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este C_4H_8 .

1.4.

**Densitatea relativă a gazului.
Determinarea masei molare a gazelor**⊙ *Ce reprezintă densitatea relativă a gazului?*

Densitatea relativă a gazului indică de câte ori un gaz este mai greu sau mai ușor decât alt gaz. Pentru a determina densitatea relativă (D) a unui gaz în raport cu alt gaz e necesar să se ia două volume egale de gaze în aceleași condiții de temperatură și presiune.

Conform legii lui Avogadro, aceste două volume de gaze în condiții identice (t, p) conțin același număr de molecule, dar au masă diferită.

Fie că avem două gaze (1) și (2), unde $V_1 = V_2$. Masa gazului (1) este egală cu m_1 , iar a gazului (2) – cu m_2 . Densitatea relativă poate fi calculată conform relației:

$$D = \frac{m_1}{m_2}.$$

Raportul dintre masele volumelor egale de orice gaz în condiții identice de temperatură și presiune se numește densitatea relativă a primului gaz în raport cu al doilea gaz.

Dacă volumele gazelor sunt egale, atunci și numărul moleculelor din aceste gaze, de asemenea, este egal.

Din formula $n = \frac{m}{M}$ rezultă că $m_1 = n \cdot M_1$; $m_2 = n \cdot M_2$.

$$\text{Deci, } D = \frac{n \cdot M_1}{n \cdot M_2} \text{ sau } D = \frac{M_1}{M_2}, \text{ de unde } M_1 = D \cdot M_2.$$

Prin urmare, densitatea relativă a unui gaz în raport cu alt gaz este egală cu raportul maselor molare ale lor.

Folosind această formulă, se poate calcula masa molară a unui gaz, dacă se cunoaște densitatea relativă a primului gaz în raport cu al doilea gaz și masa molară a acestuia.

Deseori, densitatea relativă a unui gaz se determină în raport cu hidrogenul $D_1(\text{H}_2)$ sau cu aerul $D(\text{aer})$.

Cunoscând masa molară a hidrogenului $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g/mol}$, iar a aerului $M(\text{aer}) = 29 \text{ g/mol}$, obținem $M = 2 \text{ g/mol} \cdot D(\text{H}_2)$ și $M = 29 \text{ g/mol} \cdot D(\text{aer})$.

Densitatea relativă (D) este o mărime adimensională, spre deosebire de densitatea reală a gazului, care se măsoară în g/cm^3 .

⊙ *Ce reprezintă densitatea gazului în condiții normale?*

Folosind volumul molar și masa molară a unui gaz, se poate calcula masa unui litru de gaz (c.n.), care se notează prin ρ și exprimă densitatea gazului:

$$\rho = \frac{M}{V_m}$$

De exemplu, densitatea gazului metan CH_4 în c.n. se determină astfel:

$$\rho(\text{CH}_4) = \frac{M}{V_m} = \frac{16 \text{ g/mol}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,714 \text{ g/l}.$$

Dacă cunoaștem densitatea gazului în condiții normale, se poate calcula masa molară a gazului dat, folosind formula:

$$M = \rho \cdot V_m$$

Astfel, masa molară a unui gaz poate fi calculată folosind relațiile:

$$M_1 = D \cdot M_2; M = \rho \cdot V_m; M = \frac{m}{n}; \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}, \text{ de unde } M = \frac{m \cdot V_m}{V}.$$

Unde D este densitatea relativă a gazului; ρ – densitatea gazului în c.n.; n – cantitatea de substanță a gazului; m – masa gazului; V – volumul gazului în c.n.

Aplicații practice

I. Calcule în baza corelației dintre densitatea relativă a gazelor și masa molară.

Problema 1

Densitatea relativă a vaporilor unei substanțe organice în raport cu aerul este egală cu 1,586. Să se calculeze masa molară a substanței.

Se dă:

$$D(\text{aer}) = 1,586$$

$M(\text{sub.}) - ?$

Rezolvare:

Se remarcă: masa molară a aerului este egală cu 29 g/mol.

Se calculează masa molară a substanței după formula:

$$D(\text{aer}) = \frac{M(\text{sub.})}{M(\text{aer})}; M(\text{sub.}) = D(\text{aer}) \cdot M(\text{aer});$$

$$M(\text{sub.}) = 1,586 \cdot 29 \text{ g/mol} = 46 \text{ g/mol}$$

Răspuns: Masa molară a substanței este egală cu 46 g/mol.

II. Calcule în baza corelației dintre densitatea gazului în condiții normale și masa molară.

Problema 2

Stabilește formula moleculară a substanței organice care conține 85,72% C și 14,28% H, iar densitatea gazului în condiții normale este egală cu 2,5 g/l.

Se dă:

$$\omega(\text{C}) = 85,72\%$$

$$\omega(\text{H}) = 14,28\%$$

$$\rho = 2,5 \text{ g/l}$$

Formula-?

Rezolvare:

1. Se calculează masa molară a substanței după formula:

$$M(\text{sub.}) = \rho \cdot V_m; M(\text{sub.}) = 2,5 \text{ g/l} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 56 \text{ g/mol}.$$

2. Se admite că masa substanței este egală cu 100 g, atunci masa C și masa H vor fi egale cu părțile de masă respective.

$$m(\text{C}) = \omega(\text{C}); m(\text{C}) = 85,72 \text{ g}; m(\text{H}) = \omega(\text{H}); m(\text{H}) = 14,28 \text{ g}.$$

3. Se notează prin x și y numărul de atomi respectivi în formula substanței C_xH_y :

$$x : y = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{85,72 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} : \frac{14,28 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 7,14 : 14,28 = 1:2.$$

4. Se scrie cea mai simplă formulă: CH_2 (formula brută), iar formula moleculară este $(\text{CH}_2)_n$, unde n este numărul de multiplicare.

5. Se determină masa moleculară a formulei brute: $M_r(\text{CH}_2) = 14$.

6. Se stabilește valoarea lui n din relația: $n = \frac{M_r(\text{F.M.})}{M_r(\text{F.b.})} = \frac{56}{14} = 4$.

Deci, formula moleculară este $(\text{CH}_2)_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$.

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este C_4H_8 .

III. Stabilirea compoziției substanței organice după densitatea relativă și părțile de masă ale elementelor constitutive.

Problema 3

În urma analizei cantitative elementale s-a stabilit că o substanță organică conține 80% C și 20% H, iar densitatea relativă a vaporilor ei în raport cu hidrogenul este egală cu 15. Să se determine formula brută și formula moleculară a acestei substanțe.

Metoda I

Se dă:

$$\omega(\text{C}) = 80\%$$

$$\omega(\text{H}) = 20\%$$

$$D(\text{H}_2) = 15$$

Formula-?

Rezolvare:

1. Se calculează masa molară a substanței după formula:

$$D(\text{H}_2) = \frac{M(\text{sub.})}{M(\text{H}_2)}; M(\text{sub.}) = D(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) = 15 \cdot 2 \text{ g/mol} = 30 \text{ g/mol}.$$

2. Se admite că masa probei de substanță este egală cu 100 g, atunci masa carbonului și cea a hidrogenului vor fi egale cu părțile de masă respective. Deoarece suma părților de masă a C și H este 100%, substanța nu conține al treilea element.

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

3. Se notează prin x și y numărul de atomi respectivi în formula substanței: C_xH_y . Prin urmare:

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

4. Se scrie cea mai simplă formulă: CH_3 (formula brută), iar formula moleculară este $(\text{CH}_3)_n$, unde n este numărul de multiplicare.

5. Se determină masa moleculară relativă a substanței după formula brută:

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

6. Se stabilește valoarea lui n din relația $n = \frac{Mr(\text{F.M.})}{Mr(\text{F.b.})} = \frac{30}{15} = 2$.

Deci, formula moleculară este $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_2\text{H}_6$.

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este C_2H_6 .

*Metoda II

De obicei, dacă se cunosc părțile de masă (în procente) și masa moleculară, se calculează direct formula moleculară, neglijând formula brută, aplicând relația:

$$\omega(\text{E}) = \frac{nAr(\text{E})}{Mr} \cdot 100\%, \text{ de unde } n(\text{E}) = \frac{\omega(\text{E}) \cdot Mr}{Ar(\text{E}) \cdot 100\%},$$

care se obține din proporția: $Mr \text{ ----- } 100\%,$
 $nAr(\text{E}) \text{ ----- } \omega(\text{E})\%,$

unde $n(\text{E})$ – numărul de atomi ai elementului respectiv; $\omega(\text{E})$ – partea de masă a elementului;
 Mr – masa moleculară relativă a substanței; Ar(E) – masa atomică relativă a elementului.

Aplicând relația de mai sus la condițiile problemei, rezultă că numărul atomilor respectivi va fi:

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

de unde se stabilește formula moleculară: C_2H_6 .

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este C_2H_6 .

IV. Stabilirea formulei moleculare după masa de substanță supusă arderii, masa oxidului de carbon (IV) și masa apei, formate în urma arderii.

Problema 4

La arderea în oxigen a unei probe de substanță organică cu masa 3,6 g s-au format 11 g CO_2 și 5,4 g H_2O . Densitatea vaporilor acestei substanțe în raport cu hidrogenul este egală cu 36. Să se determine formula moleculară a substanței organice.

Se dă:

$$m(\text{sub.})=3,6 \text{ g}$$

$$m(\text{CO}_2)=11 \text{ g}$$

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

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

Formula-?

Rezolvare:

1. Se calculează masa molară a substanței după formula:

$$D(\text{H}_2) = \frac{M(\text{sub.})}{M(\text{H}_2)}; \quad M(\text{sub.}) = M(\text{H}_2) \cdot D(\text{H}_2) = 2 \text{ g/mol} \cdot 36 = 72 \text{ g/mol}.$$

2. Se calculează cantitatea de substanță CO_2 :

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

3. Se determină masa carbonului din relația:

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

4. Se calculează cantitatea de substanță H_2O și respectiv masa hidrogenului:

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

Deoarece 1 mol de H_2O conține 2 mol de hidrogen: $\nu(\text{H})=0,3 \text{ mol} \cdot 2 = 0,6 \text{ mol}$;

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

5. Se calculează suma maselor carbonului și hidrogenului din substanța organică:

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

Prin urmare, substanța supusă arderii este o hidrocarbură (nu conține alt element).

6. Se stabilește formula brută:

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

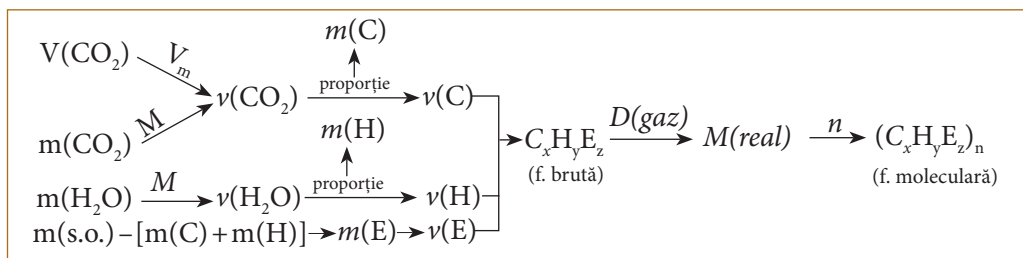
Formula brută este: C_5H_{12} ; $\text{Mr}(\text{C}_5\text{H}_{12})=72$.

$$\text{Mr}(\text{formula brută}) = \text{Mr}(\text{formula moleculară}) = 72.$$

Răspuns: Formula moleculară a substanței organice este C_5H_{12} .

Activitate în echipă Aplică algoritmul reprezentat în *schema 1.1* pentru a rezolva problemele de mai jos, înlocuind mărimile indicate cu datele din enunțurile problemelor și ale celor obținute prin calculele respective.

Schema 1.1. Algoritmul de rezolvare a problemelor de calcul la stabilirea formulei moleculare după produșii formați în urma arderii



AUTOEVALUARE

- O probă de substanță organică cu masa de 4,3 g a fost arsă în oxigen. În urma arderii s-au format CO_2 cu volumul de 6,72 l (c.n.) și H_2O cu masa de 6,3 g. Densitatea relativă a vaporilor substanței inițiale în raport cu hidrogenul este egală cu 43. Să se determine formula moleculară a substanței. (R.: C_6H_{14})
- * La arderea unei substanțe organice cu masa 2,3 g, ce conține C, H, O, s-au obținut oxid de carbon (IV) cu masa 4,4 g și apă cu masa 2,7 g. Densitatea relativă a vaporilor acestei substanțe după aer este egală cu 1,587. Să se determine formula moleculară a substanței. (R.: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- * Produși de ardere ai unui alcan cu masa 8,6 g au fost barbotati prin soluția de hidroxid de bariu. În urma reacției s-a obținut un precipitat cu masa 118,2 g. Să se determine formula moleculară a alcanului. (R.: C_6H_{14})
- Să se stabilească formula moleculară a substanței organice, dacă la arderea unei probe cu masa 1,5 g s-au format 4,4 g CO_2 și 2,7 g H_2O . Masa unui litru de această substanță în stare gazoasă (c.n.) constituie 1,34 g. (R.: C_2H_6)
- La arderea completă a 0,25 mol de hidrocarbură s-au format câte 1,5 mol de CO_2 și H_2O . Densitatea relativă a hidrocarburii în stare gazoasă, în raport cu hidrogenul, este egală cu 42. Să se stabilească formula moleculară a hidrocarburii. (R.: C_6H_{12})
- În condiții normale 1 l de substanță organică gazoasă ce conține carbon, hidrogen și oxigen cântărește 2,05 g. La arderea completă a acestei substanțe s-au format 3,95 g CO_2 și 2,44 g H_2O . Să se stabilească formula moleculară a substanței. (R.: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- Analiza cantitativă a unei substanțe organice lichide formată din carbon, hidrogen și oxigen a dat următoarele rezultate: la arderea a 4,25 mg de substanță s-au format 8,14 mg CO_2 și 5,08 mg H_2O . Să se stabilească partea de masă a fiecărui element în molecula acestei substanțe. Care este formula brută a ei? (R.: $\omega(\text{C})=52,2\%$; $\omega(\text{H})=13,3\%$; $\omega(\text{O})=34,5\%$; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- Să se stabilească formula moleculară a substanței organice, dacă la arderea unei probe cu masa de 4,5 g s-au format 8,8 g CO_2 , 6,3 g H_2O și 1,4 g azot. Densitatea vaporilor acestei substanțe în raport cu aerul este egală cu 1,55. (R.: $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$)

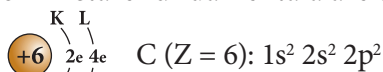
EXTINDERE

Tipuri de hibridizare a atomului de carbon în compușii organici

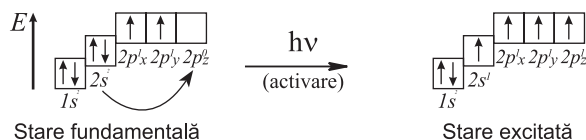
Cunoști deja că compușii organici sunt foarte numeroși, iar cauza existenței unui număr mare de compuși ce conțin neapărat carbon este legată de proprietățile specifice ale carbonului.

Pentru a înțelege specificul comportării atomului de carbon, vom examina structura lui electronică.

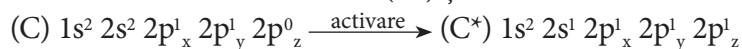
În conformitate cu locul amplasării carbonului în Tabelul Periodic, atomul de carbon în stare fundamentală are următoarea structură electronică:



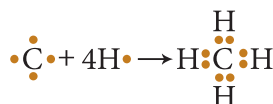
Astfel, în stare fundamentală (neexcitată) atomul de carbon are în primul strat electronic (s) doi electroni, în stratul al doilea – doi electroni s și doi electroni p.



Având doi electroni impari pe stratul doi, exterior, atomul de carbon ar trebui să fie bivalent, însă în toți compușii organici carbonul este tetravalent. Tetravalența atomului de carbon în compușii organici a fost explicată prin aceea, că energiile straturilor 2s și 2p sunt foarte apropiate și de aceea un electron de pe stratul 2s se decuplează și trece pe stratul 2p, ocupând orbitalul liber ($2p_z$). Ca urmare, atomul de carbon trece în stare excitată (C^*) și va avea următoarea structură electronică:



Astfel, în atomul de carbon excitat a avut loc o redistribuire a electronilor pe straturile electronice și el va avea 4 electroni impari care se pot cupla cu alți electroni, realizându-se o configurație a carbonului de 8 electroni:



*Dacă vom reprezenta cei patru electroni de valență (impari) ai carbonului în stare excitată cu ajutorul orbitalilor, vom reprezenta un orbital sferic (s) și 3 orbitali (p) în formă de haltere simetrice aranjate în trei planuri reciproc perpendiculare p_x , p_y , p_z .

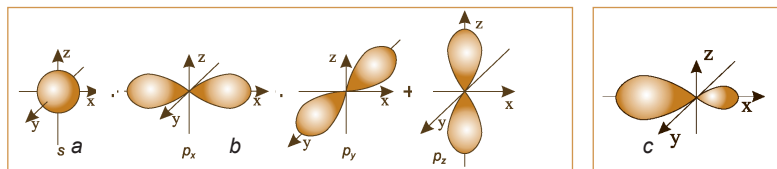


Fig. 1.12. Forma orbitalilor (s)—a; forma celor 3 orbitali (p_x , p_y , p_z)—b; forma orbitalului hibridizat—c.

Dacă admitem că acești orbitali monoelectronici ce se deosebesc după formă se vor întrepătrunde cu orbitalii altor elemente organogene, ar trebui ca și legăturile chimice ce se formează să fie diferite. Experimental însă, s-a constatat, că cele 4

legături chimice ce se formează sunt identice după trăinicie și distanța interatomică, ceea ce înseamnă că și orbitalii atomului C^* , care participă la formarea legăturilor, sunt echivalenți.

Cauza formării legăturilor identice după trăinicie a fost elucidată prin aplicarea teoriei hibridizării orbitalilor atomici introdusă în chimie de către L. Pauling.

Teoria hibridizării (L. Pauling) susține că orbitalii de energie și simetrie diferită se pot contopi, modificându-și forma și orientarea inițială, devenind egali în energie și formă. Orbitalii astfel formați sunt numiți orbitali hibridizați și au forma unei haltere deformate (fig. 1.12, c).

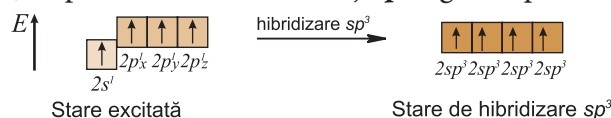
Fenomenul de contopire a orbitalilor electronici urmat de echivalarea lor ca formă și energie se numește hibridizare.

Hibridizarea este un fenomen care are loc doar la formarea legăturii covalente; ea nu există în atomii liberi.

Legătura chimică ce se formează cu participarea electronilor orbitalilor hibridizați este mult mai traică decât legătura ce se formează cu participarea orbitalilor (*s* sau *p* puri) nehibridizați, deoarece interpătrunderea orbitalilor hibridizați este mai mare. Hibridizarea are loc atunci, când la formarea legăturilor chimice ale atomului dat iau parte electroni de diferite tipuri (de exemplu *s* și *p*), însă întotdeauna numărul orbitalilor hibridizați obținuți este egal cu numărul de orbitali puri inițiali.

Hibridizarea sp^3

Carbonul se află în stare de hibridizare sp^3 , când își distribuie cei patru electroni de valență ($2s^1 2p^3$) în patru orbitali hibridizați sp^3 , egali după energie și formă:



Cei 4 orbitali hibridizați sp^3 ai atomului de carbon sunt orientați în spațiu în forma unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află nucleul atomului de carbon (fig. 1.13).

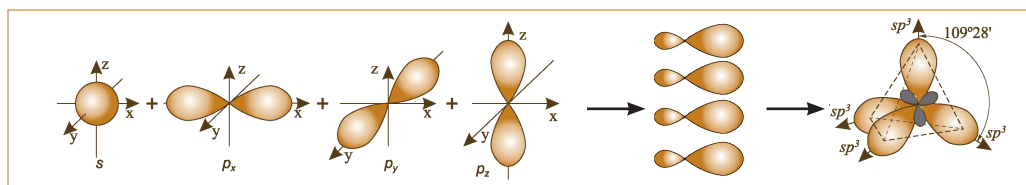
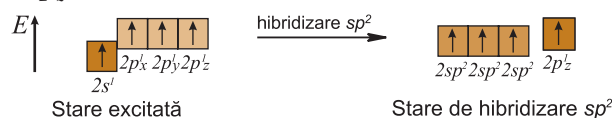


Fig. 1.13. Formarea orbitalilor hibridizați sp^3 .

Atomul de carbon se găsește în stare de hibridizare sp^3 doar în compușii cu legături simple (alcani, derivați halogenați etc.).

Hibridizarea sp^2

Carbonul se află în stare de hibridizare sp^2 , când orbitalul $2s$ se contopește numai cu doi din cei trei orbitali $2p$ ($2p_x$ și $2p_y$), formând trei orbitali hibridizați sp^2 echivalenți, cu energia mai mare decât energia orbitalului s și mai mică decât energia orbitalului $2p_z$, care rămâne nemodificat.



Spre deosebire de orbitalii sp^3 , orbitalii hibridizați sp^2 sunt așezați trigonal în același plan, formând între ei unghiuri de 120° . În această stare de hibridizare atomul de carbon are trei orbitali monoelectronici sp^2 , cu care realizează trei legături simple (σ), și un orbital monoelectronic nehibridizat, orientat perpendicular pe planul axelor orbitalilor sp^2 (fig. 1.14).

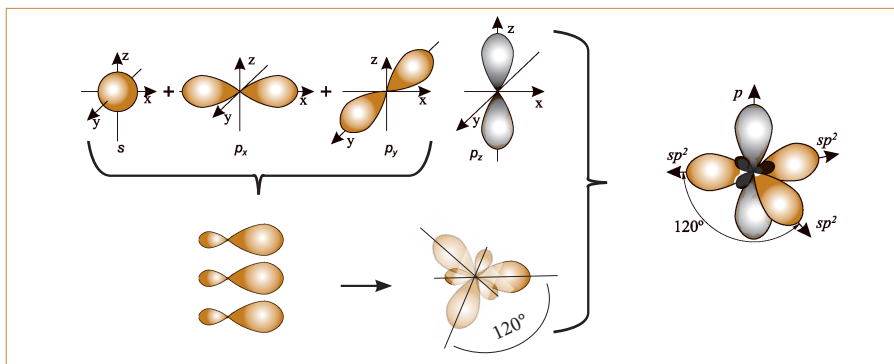
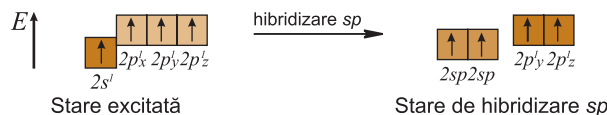


Fig. 1.14. Formarea orbitalilor hibridizați sp^2 .

Atomul de carbon se găsește în stare de hibridizare sp^2 în compușii cu legături duble și în radicalii liberi.

Hibridizarea sp

Carbonul se găsește în stare de hibridizare sp , când orbitalul $2s$ se contopește numai cu un orbital din cei trei orbitali $2p$ ($2p_x$), formând doi orbitali sp monoelectronici, care conduc la două legături simple (σ), și doi orbitali p monoelectronici nehibridizați.



Orbitalii hibridizați sp se găsesc pe aceeași linie și sunt ocupați cu câte un electron π , iar orbitalii $2p$, nehibridizați, sunt dispuși perpendicular între ei și pe planul axelor celor doi orbitali hibridizați sp (fig. 1.15).

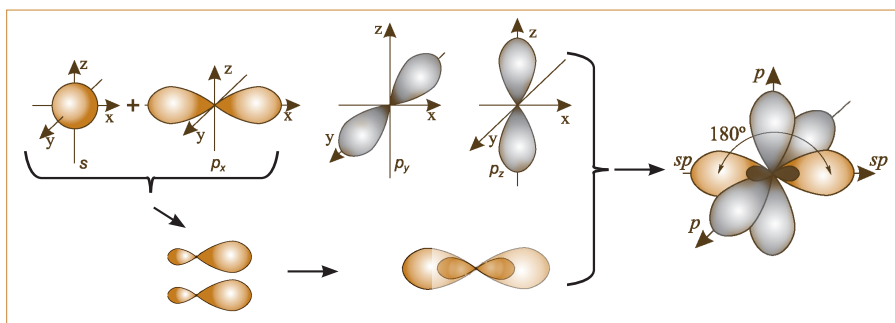


Fig. 1.15. Formarea orbitalilor hibridizați sp .

Hibridizarea sp se întâlnește în compușii cu legături triple (alchine).

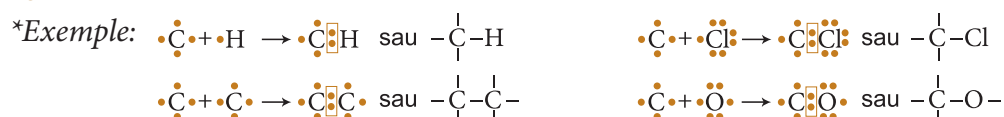
Legătura covalentă în compuși organici

Deja cunoști că în moleculele substanțelor organice atomii elementelor organogene sunt uniți între ei prin legături chimice covalente.

Modul de formare a legăturii covalente poate fi descris atât prin aplicarea cuplurilor comune de electroni, cât și prin aplicarea metodei orbitalilor electronici.

Legătura covalentă este legătura dintre atomi realizată pe baza cuplurilor comune de electroni sau prin întrepătrunderea orbitalilor electronici ai acestora.

Se numește **legătură simplă** legătura ce se realizează prin intermediul unei singure perechi comune de electroni.



Totodată, formarea legăturii chimice covalente are loc la întrepătrunderea reciprocă a orbitalilor electronici ai celor doi atomi.

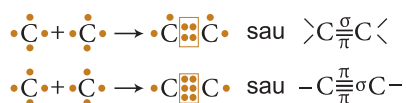
S-a constatat următoarea legătură: cu cât e mai mare (mai completă) întrepătrunderea orbitalilor electronici, cu atât e mai trainică legătura chimică ce se formează. Gradul de întrepătrundere a orbitalilor electronici depinde de forma și orientarea lor. Cea mai trainică legătură chimică se formează atunci când întrepătrunderea orbitalilor are loc de-a lungul axei ce unește cele două nuclee ale atomilor. În acest caz se formează legătura σ (sigma).

Totodată, doi atomi se pot lega între ei, formând în comun mai mult de o pereche de electroni (2 sau 3). Astfel de legături se numesc multiple.

Se numesc **legături covalente multiple** legăturile ce se realizează prin intermediul a două sau trei perechi comune de electroni.

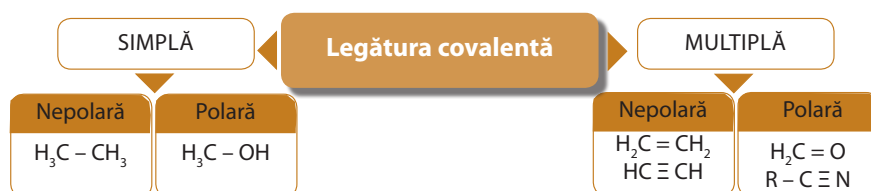
Exemple:

Dacă din cauza orientării orbitalilor electronici întrepătrunderea are loc în afara liniei (axei) ce unește nucleele ambilor atomi, atunci se formează legătura π (pi), de exemplu în etilenă și acetilenă.

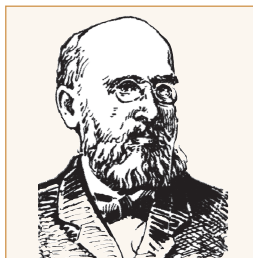


În cazul când molecula este formată din atomi ai unor elemente diferite, cuplurile de electroni sunt deplasate spre atomul cu electronegativitatea mai mare. Astfel de legături se numesc legături covalente polare.

Schema 1.2. Tipuri de legături covalente în compuși organici

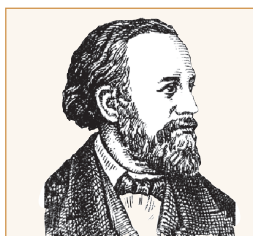


1.5.

Teoria structurii chimice
a compușilor organici

A. Butlerov
(1828-1886)

Chimist rus, autorul
teoriei structurii chimice
a compușilor organici. A
prezis și a studiat izomeria
multor compuși organici.



E. Frankland
(1825-1899)

Chimist-organician englez.
A introdus noțiunea de
forță de combinație (1852),
ce a precedat noțiunea de
valență.

Premisele elaborării teoriei structurii chimice

La începutul sec. al XIX-lea chimia organică necesita o teorie care ar fi explicat de ce:

- anume carbonul și hidrogenul pot forma un număr atât de mare de compuși, numiți hidrocarburi?
- substanțele organice sunt cu mult mai numeroase decât cele anorganice?
- valența carbonului pare a fi variabilă și care este, totuși, valența atomului de carbon în compușii organici?
- există substanțe cu aceeași compoziție și, deci, cu aceeași masă moleculară, dar cu proprietăți diferite (pe care mai târziu Berzelius le-a numit izomeri)?

Formularea conceptului de legare a atomilor în moleculă a constituit premisele elaborării teoriei structurii chimice a compușilor organici.

Datorită eforturilor a numeroși savanți din sec. al XIX-lea, inclusiv E. Frankland, F. Kekulé și H. Kolbe, etc., dar mai cu seamă A. Butlerov, care a generalizat și interpretat științific descoperirile de până la 1860, în chimia organică a fost introdusă noțiunea de structură chimică, ce reflectă modul de legare a atomilor în molecule.

În 1861, A. Butlerov a formulat pentru prima dată tezele acestei teorii (*schema 1.3*).

Schema 1.3. Tezele de bază ale teoriei structurii chimice

Atomii în moleculă sunt legați, conform valenței lor, într-o ordine anumită, numită **structură chimică**.

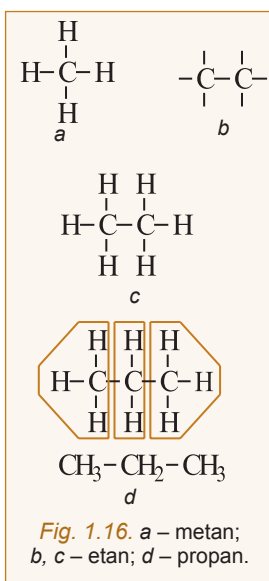
**Tezele de bază ale teoriei
structurii chimice
a compușilor organici**

Proprietățile substanței sunt determinate nu numai de componența moleculelor ei, dar și de structura acestora.

Uneia și aceleiași componente cantitative și calitative pot să-i corespundă mai multe structuri chimice, ceea ce cauzează **fenomenul izomeriei**.

Reactivitatea atomilor din moleculă depinde și de natura altor atomi cu care ei sunt legați, ceea ce prezintă rezultatul influenței lor reciproce.

Să elucidăm aceste teze. Ținând seama de tezele teoriei citate și luând drept exemplu hidrocarburile studiate în cl. a IX-a, observă succesiunea în care sunt legați atomii în moleculă. Notând în mod convențional valența elementelor prin liniuțe, putem prezenta ordinea de legare a atomilor în molecula metanului (*fig. 1.16, a*).



Pentru ca în molecula de etan (C_2H_6) toți atomii de carbon și de hidrogen să formeze o moleculă, atomii de carbon trebuie să fie legați între ei (*fig. 1.16, b*). Consumând câte o valență pentru a se uni unul cu altul, atomii de carbon mai dispun de câte trei valențe libere, care pot fi saturate cu șase atomi de hidrogen (*fig. 1.16, c*). În molecula de propan atomii sunt legați în succesiunea indicată în formulele alăturate (*fig. 1.16, d*).

Lanțurile lungi de atomi de carbon legați covalent se numesc **catene**.

În chimia organică pe larg se folosesc câteva tipuri de formule.

Formula moleculară indică specia de atomi (calitatea) și numărul de atomi de fiecare element (cantitatea) din moleculă.

Formulele chimice, care reprezintă ordinea de legare a atomilor în moleculă, se numesc **formule de structură**.

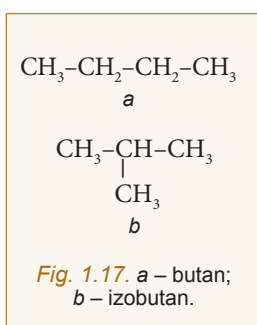
Formulele de structură oglindesc numai succesiunea în care sunt legați atomii între ei, nu și poziția ce o ocupă în spațiu.

Formulele de structură ale substanțelor se scriu desfășurat (*fig. 1.16, a, b, c, d*) sau deseori semidesfășurat (*fig. 1.16, d*), de exemplu pentru butan: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$.

În aceste formule liniuțele indică legătura dintre atomii de carbon, dar nu dintre atomii de carbon și hidrogen.

Izomeria

Ce influență are ordinea de legare a atomilor în moleculă asupra proprietăților substanțelor?



Un merit deosebit în soluționarea acestei probleme îi revine lui A. Butlerov, care a prezis existența celor doi izomeri ai hidrocarburii C_4H_{10} . Pe baza teoriei structurii chimice, la hidrocarburi, începând cu butanul, sunt posibile diferite moduri de legare a atomilor în moleculă. În 1867 el a sintetizat izomerul prezis, confirmând astfel justetea teoriei sale. Acest izomer a fost numit izobutan (*fig. 1.17, a, b*), deoarece diferă de butanul normal prin structura moleculei și prin proprietăți, deși ambii au aceeași formulă – C_4H_{10} . Izomeria constituie cauza existenței unui număr enorm de compuși organici.

Izomeria este fenomenul existenței compușilor cu aceeași componență și masă moleculară, dar diferiți prin structura moleculară și deci prin proprietăți.

Compuși ce au o compoziție moleculară identică, aceeași formulă moleculară, dar o structură chimică diferită și, ca urmare, proprietăți diferite, se numesc izomeri.

În chimia organică fenomenul izomeriei este foarte răspândit. Despre el vei afla mai detaliat la studierea tuturor seriilor omoloage de compuși organici.

Catene de atomi de carbon

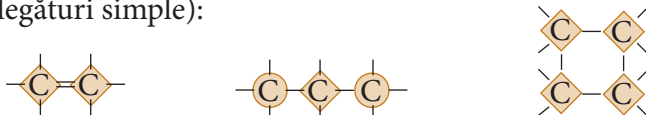
O proprietate caracteristică a atomilor de carbon este cea de a se lega între ei în diferite moduri, formând lanțuri de atomi.

Lanțurile de atomi de carbon uniți prin legături covalente se numesc **catene**.

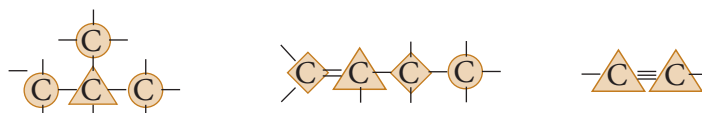
În funcție de numărul legăturilor covalente realizate, atomul de carbon poate fi:

1) *primar* – are o singură covalență realizată cu un alt atom de carbon:

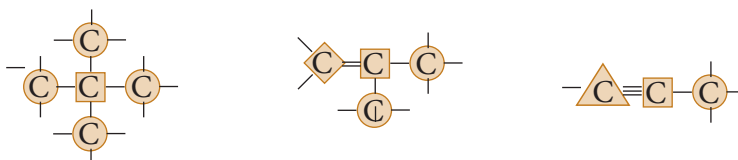
2) *secundar* – are 2 covalențe realizate prin legături carbon-carbon (o legătură dublă sau două legături simple):



3) *terțiar* – are trei covalențe realizate cu alți atomi de carbon (trei legături simple sau una simplă și una dublă, sau o legătură triplă):



4) *cuaternar* – are toate covalențele realizate cu alți atomi de carbon (o legătură dublă și două legături simple sau o legătură triplă și una simplă):



Proprietatea specifică a atomilor de carbon de a se lega între ei în lanțuri lungi (catene) sau cicluri face posibilă existența unui număr enorm de compuși organici.

Catenele în care atomii de carbon se unesc numai prin legături covalente simple (σ) se numesc **catene saturate**.

Catenele în care pe lângă legăturile simple se găsesc și legături covalente duble ($\sigma\pi$) sau triple ($\pi\sigma\pi$) se numesc **catene nesaturate**¹.

În funcție de modul de dispunere a atomilor de carbon în catene, acestea pot fi:

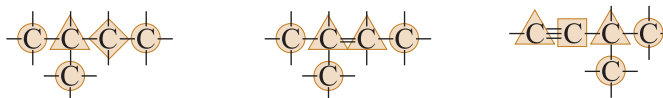
a) liniare

(saturate și nesaturate):



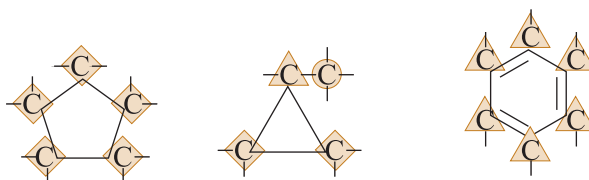
b) ramificate

(saturate și nesaturate):



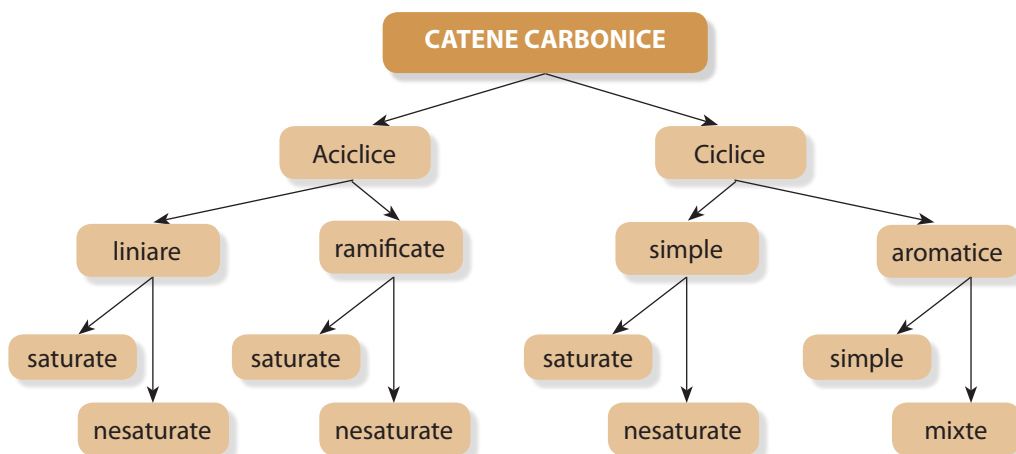
¹ În exemplele de mai sus tipurile de atomi de carbon – primar, secundar, terțiar, cuaternar – sunt evidențiate respectiv prin: cerc, romb, triunghi, pătrat.

c) ciclice (simple și cu catenă laterală) și aromatice (ciclu din 6 atomi de carbon cu trei duble legături alternante):



Aceste tipuri de catene permit divizarea compușilor organici în două clase mari: **compuși aciclici** și **compuși ciclici**.

Se cunosc substanțe organice, în care atomii de carbon formează lanțuri sau catene, ce includ de la 2 până la zeci de mii de atomi de carbon.



Scrie câte un exemplu de fiecare tip de catenă, precizând natura fiecărui atom de carbon.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Modelarea catenelor carbonice

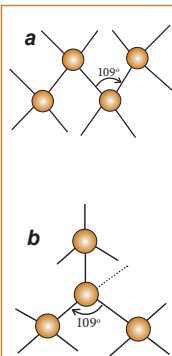


Fig. 1.18. Modele „bilă-ax” ale unor catene carbonice: a – catenă liniară saturată; b – catenă ramificată saturată.

1. Modelarea catenei carbonice liniare saturată din 4 atomi de carbon:
 - a) **modelează** din plastilină patru bile de aceeași culoare și dimensiuni, care vor simboliza patru atomi de carbon;
 - b) **unește** cele patru bile cu trei bețișoare (chibrituri), aranjate sub un unghi de aproximativ 109° , sub forma unui zigzag;
 - c) **aplică** pe suprafața bilelor din capătul catenei carbonice câte trei bețișoare orientate tetraedric, iar unghiul dintre bețișoare, de asemenea, să fie de aproximativ 109° ;
 - d) **aplică** pe suprafața bilelor 2 și 3 câte două bețișoare, formând între ele un unghi de $109^\circ 28'$ (fig. 1.18,a);
 - e) **verifică** posibilitatea rotației atomilor de carbon în jurul legăturilor simple.
2. Modelarea unei catene ramificate saturată din 4 atomi de carbon:
 - a) **modelează** din plastilină patru bile egale;
 - b) **unește** trei bile cu două bețișoare aranjate sub un unghi de $\sim 109^\circ$;
 - c) **aplică** pe suprafața bilei din mijloc un bețișor unit la alt capăt cu altă bilă (fig. 1.18,b).

EXTINDERE**Clasificarea compușilor organici**

Din hidrocarburi (notate prin formula generală $R-H$), prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu atomi sau grupe de atomi (X) formate din alte elemente organogene decât carbonul (numite grupe funcționale), se obțin **derivați ai hidrocarburilor** care alcătuiesc clasele de compuși organici.

Atomii sau grupele de atomi ai altor elemente decât carbonul, care imprimă proprietăți chimice caracteristice clasei date de compuși, se numesc grupe funcționale.

Un compus organic poate fi reprezentat prin formula generală $R-X$, unde R constituie un rest de hidrocarbură, iar X – grupa funcțională.

Compușii care conțin aceeași grupă funcțională au proprietăți fizice și chimice asemănătoare și sunt grupați în serii omoloage.

Natura grupei funcționale permite sistematizarea milioanelor de compuși organici în clase, fapt ce a simplificat studiul acestora.

În *tabelul 1.4* sunt redată principalele grupe funcționale ale derivaților hidrocarburilor și clasele de compuși pe care le reprezintă.

Tabelul 1.4. Principalele grupe funcționale și clasele de compuși organici

Grupa funcțională	Denumirea grupei	Denumirea clasei de compuși	Formula generală
$\diagup C = C \diagdown$	Dublă legătură	Alchene	$C_n H_{2n}$
$- C \equiv C -$	Triplă legătură	Alchine	$C_n H_{2n-2}$
$- X$ (F, Cl, Br, I)	Halogen	*Derivați halogenați	R^1-X
$- OH$	Hidroxil	Alcoolii, fenoli	$R-OH$, $Ar-OH$
$- *OR$	*Alcoxil	*Eteri	$*R-OR$
$- NO_2$	Nitro	Nitrocompuși	$R-NO_2$
$\diagup C = O$	Carbonil	Aldehyde și *Cetone	$R-CH=O$ $*R-\overset{O}{\parallel}C-R$
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \diagup \\ OH \end{array}$	*Carboxil	*Acizi carboxilici	$*R-COOH$
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \diagup \\ O- \end{array}$	*Esterică	*Esteri	$*R-\overset{O}{\parallel}C-O-R$

R^1 - rest de hidrocarbură

Molecula unor compuși organici poate conține câteva grupe funcționale identice (compuși polifuncționali) sau diferite (compuși cu funcțiuni mixte).

EVALUARE SUMATIVĂ

Profil umanist

1. **Explică** care este impactul chimiei organice asupra vieții omului civilizat în:
 - a) agricultura modernă; b) industria textilă; c) industria de construcție de automobile; d) medicină.

Argumentează răspunsul prin exemple concrete de substanțe organice și materiale aplicabile.
2. **Definește** obiectul de studiu al chimiei organice și sarcina principală a chimiei organice.
3. **Selectează** compușii organici din următoarele substanțe, alcătuind două coloane A și B:
 CaC_2 , H_2CO_3 , C_2H_6 , CO_2 , CH_2O , CH_3Cl , CaO , CH_3OH , CaCO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
4. **Numește** câțiva savanți chimiști care și-au adus contribuția în dezvoltarea chimiei organice și sintezei organice.
5. **Explică** care este cauza existenței unui număr atât de mare (20 mln.) de compuși organici, comparativ cu numărul de compuși anorganici (900 mii).
6. **Completează** spațiile libere din afirmațiile:
 - A. În compuși organici se pot stabili legături covalente simple (...), duble (...), triple (...).
 - B. Compușii organici conțin lanțuri de atomi, numite ... care pot fi ...
7. **Definește** noțiunea de legătură covalentă: a) polară; b) nepolară.
8. **Modelează** formarea legăturii covalente între atomii substanțelor:
 - a) H_2 ; b) N_2 ; c) CH_4 ; d) O_2 ; e) C_2H_6 ; f) C_2H_4 .
9. **Scrive** cuvântul/cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile:
 - a) Substanțele provenite din regnul vegetal și animal au fost numite substanțe ... (anorganice/organice).
 - b) Termenul de chimie organică a fost introdus în a.1808 de savantul ... (F. Wöhler/ J. Berzelius).
 - c) Orice compus organic conține în compoziția sa obligatoriu ... (carbon/oxigen).
 - d) Catena atomică de carbon cu formă de pătrat se numește catenă ... (liniară/cică).
 - e) Modul în care atomii sunt aranjați în moleculă este redat de formula ... (moleculară/de structură).
 - f) Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule de structură diferite se numesc ... (omologi/izomeri).

1.6.*

EVALUARE SUMATIVĂ

1. **Enumeră** premisele elaborării teoriei structurii chimice a compușilor organici.

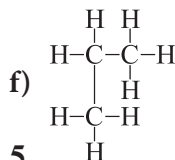
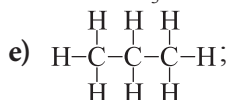
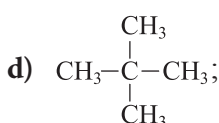
2. **Definește și explică:**

- A. a) tipurile de catene carbonice;
b) tipurile de legături în compușii organici.
B. Care este diferența dintre:
a) atomul de C primar și atomul de C secundar;
b) legătura simplă și legăturile multiple (dublă, triplă).

3. **Selectează** răspunsul corect:

Câte substanțe sunt reprezentate prin următoarele formule de structură?

a) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$;

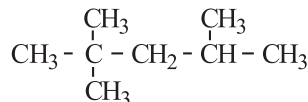


A. 2; B. 3; C. 4; D. 5.

4. **Reprezintă** pentru compusul cu formula moleculară C_5H_{10} :

a) o catenă nesaturată; b) o catenă saturată (ce formă va avea?).

5. **Indică** tipul atomilor de carbon în formula de structură ce urmează:



6. **Reprezintă** structura unei catene care conține:

- a) patru atomi de carbon primari, doi atomi de carbon terțiari, unul secundar și unul cuaternar;
b) cinci atomi de carbon secundari, unul terțiar și unul primar.

7. **Alege** răspunsul corect:

A. Legătura covalentă polară se poate forma între:

- a) doi atomi de C;
b) 1 atom de C și un atom de N;
c) 1 atom de C și un atom de O;
d) 1 atom de C și un atom de Cl.

B. Cea mai scurtă legătură este:

- a) $\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{--}$; b) >C=C< ; c) $\text{--C}\equiv\text{C--}$.

8. **Modelează** formarea legăturilor covalente între atomii substanțelor care conțin:

- a) 2 atomi de C, 1 atom de Cl și 3 atomi de H;
b) 2 atomi de C, 1 atom de O și 6 atomi de H;
c) 1 atom de C, 1 atom de N, 1 atom de O și 1 atom de H.

9. **Rezolvă:** determină formula moleculară a unei substanțe organice care are raportul de masă C:H:O = 6:1:8 și masa molară 60 g/mol.

(R.: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

ÎNVAȚĂ REPETÂND: NOȚIUNI-CHEIE



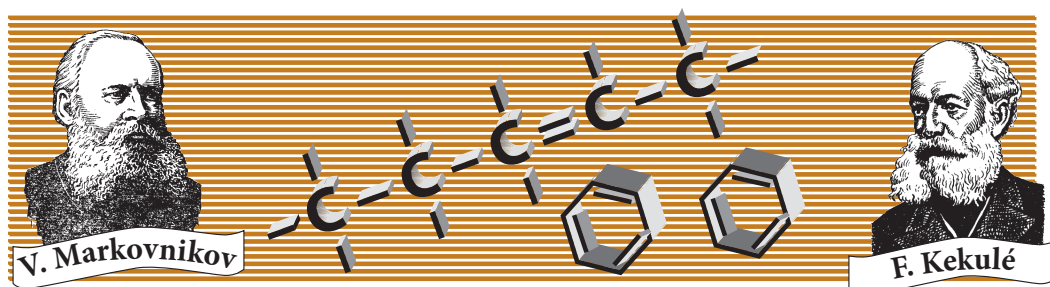
- ◆ **Substanță organică** – substanțele care au în componența lor, de rând cu alte elemente, în mod obligatoriu carbon.
- ◆ **Elemente organogene** – elementele care intră în structura compușilor organici (acestea sunt: C, H, O, N, S, P, Hal).
- ◆ **Hidrocarburi** – substanțe organice alcătuite numai din carbon și hidrogen.
- ◆ **Chimie organică** – compartimentul chimiei, care studiază compușii carbonului și transformările lor:
 - Cercetează metodele de sinteză a compușilor organici și stabilește structura acestora.
 - Studiază proprietățile fizico-chimice ale substanțelor sintetizate sau izolate din natură.
- ◆ În compușii organici, atomii elementelor organogene sunt legați între ei prin legături covalente.
- ◆ **Legăturile covalente** sunt de două tipuri: simple (σ) și multiple – duble ($\sigma \pi$) și triple ($\pi \sigma \pi$). Legătura simplă se realizează prin intermediul unei singure perechi de electroni (C–C; C–H; C–O). Legăturile multiple se realizează prin intermediul a două sau trei perechi comune de electroni (>C=C< ; >C=O , $\text{–C}\equiv\text{C–}$).
- ◆ În toți compușii organici, atomul de **carbon** este **tetravalent**; cel de **hidrogen** și cel de **halogen** – **monovalent**; cel de **oxigen** – **bivalent**; cel de **azot** – **trivalent**.
- ◆ **Formulele utilizate** în chimia organică pot fi: **brute**, **moleculare** și **structurale**.
- ◆ **Formula brută** – indică specia elementelor și cel mai simplu raport numeric dintre atomi.
- ◆ **Formula moleculară** – arată specia atomilor și numărul lor real, dintr-o moleculă de substanță.
- ◆ **Formula de structură** – reprezintă ordinea de legare a atomilor în moleculă.
- ◆ **Izomerie** – fenomenul existenței compușilor cu aceeași componență și masă moleculară, dar diferiți prin structura chimică.
- ◆ **Izomeri** – compuși ce au o compoziție moleculară identică, aceeași formulă moleculară, dar o structură diferită și proprietăți diferite.
- ◆ **Catene** – lanțuri de atomi de carbon, uniți prin legături covalente. Catenele pot fi liniare, ramificate sau ciclice.
- ◆ **Sinteză chimică** – procesul chimic alcătuit din mai multe etape (reacții chimice) de obținere a unor produși organici cu structură complexă.
- ◆ **Compuși naturali** – substanțe organice extrase din natură.
- ◆ **Compuși sintetici** – produși organici obținuți prin sinteză în laborator sau în industrie.
- ◆ **Erbicide** – substanțe organice utilizate la combaterea buruienilor.
- ◆ **Insecticide** – substanțe chimice organice aplicate la combaterea dăunătorilor (insectelor).
- ◆ **Pesticide** – substanțe organice care au acțiune de stimulare a creșterii plantelor.



HIDROCARBURILE – PARTE COMPONENTĂ A RESURSELOR NATURALE

Compartimentul

2



Hidrocarburile sunt cele mai simple substanțe organice, ale căror molecule sunt alcătuite numai din atomi a două elemente: **carbon** și **hidrogen**. Datorită posibilității legării între ei a unui mare număr de atomi de carbon și a modului diferit în care aceștia se pot lega, numărul hidrocarburilor este imens. Există câteva tipuri (serii omoloage) de hidrocarburi.

Denumirea seriei omoloage	Caracteristici	Formula generală
Alcani (parafine)	Sunt formați din catene de carbon liniare sau ramificate; molecula lor conține numai legături covalente simple. Atomii de carbon sunt complet saturați cu hidrogen.	$C_nH_{2n+2}; n \geq 1$
Cicloalcani (cicloparafine)	Sunt formați din cicluri; molecula lor conține doar legături simple între atomii de carbon.	$C_nH_{2n}; n \geq 3$
Alchene (olefine)	Sunt formate din catene liniare sau ramificate; pe lângă legăturile simple, au o legătură dublă (cu excepția etenei, $CH_2=CH_2$).	$C_nH_{2n}; n \geq 2$
Alcadiene (diene)	Sunt formate din catene de carbon liniare sau ramificate; pe lângă legăturile simple, au două duble legături (cu excepția alenei $CH_2=C=CH_2$).	$C_nH_{2n-2}; n \geq 3$
Alchine (acetilene)	Sunt formate din catene de carbon liniare sau ramificate; pe lângă legăturile simple, au o triplă legătură (cu excepția acetilenei $CH \equiv CH$).	$C_nH_{2n-2}; n \geq 2$
Hidrocarburi aromatice (arene)	Sunt formate din cicluri nesaturate cu legături tipice benzenului, C_6H_6 ; molecula lor conține numai legături simple alături de sextetul de electroni comuni pentru șase atomi de carbon.	$C_nH_{2n-6}; n \geq 6$ și altele

Competențe specifice:

După studierea acestui compartiment vei fi capabil:

- Să diferențiezi hidrocarburile saturate, nesaturate, aromatice.
- Să denumesci, după IUPAC, hidrocarburile.
- Să modelezi izomeri posibili pentru o anumită formulă moleculară.
- Să argumentezi legătura cauză-efect dintre compoziția-structura-izomeria-nomenclatura-proprietățile-obținerea-utilizarea hidrocarburilor.
- Să efectuezi calcule chimice pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice specifice diverselor tipuri de hidrocarburi.
- *Să identifice experimental carbonul, hidrogenul și clorul în compuși organici.

2.1.1.

Hidrocarburile saturate – constituenții principali ai gazului natural și petrolului

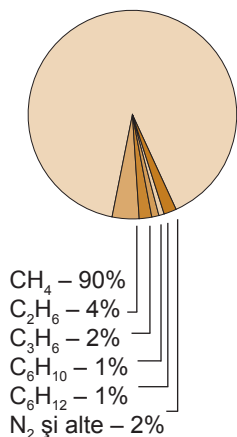


Fig. 2.1. Compoziția gazului natural în procente de volum.



Fig. 2.2. Gazul natural: 1 – extragerea; 2 – păstrarea; 3 – prelucrarea.

Cele mai importante surse de hidrocarburi sunt gazele naturale, petrolul și cărbunii de pământ.

Zăcămintele de gaze naturale, de obicei, le însoțesc pe cele de petrol sau cărbune.

Zăcămintele importante de astfel de surse naturale sunt în Asia, Europa, America de Nord, America Centrală, Africa. Principalele țări exportatoare de petrol sunt Rusia, Kuwait, Arabia Saudită, Irak, Iran, Indonezia, Libia, Algeria. Resurse mai modeste de zăcămintele petroliere au România, Ucraina, Republica Moldova. În zona de sud a republicii noastre au fost descoperite zăcămintele de petrol.

Gazul natural, indiferent de origine, reprezintă un amestec de hidrocarburi saturate, în care predomină metanul (75–98%). Compoziția gazului natural variază în funcție de origine. În fig 2.1 sunt indicate părțile componente ale unei specii de gaz natural. Cantități mari de metan se găsesc în minele de cărbuni. Gazul natural se află în stare liberă sub formă de acumulări mari în scoarța terestră. Amestecul de metan și oxigen sau aer explodează în prezența unei scântei. Acest fapt este cauza exploziilor care se produc uneori în minele de cărbuni, de aceea amestecul este numit și „gaz de mină”.

Gazul natural se extrage cu ajutorul sondelor și se transportă la consumatori prin conducte (fig. 2.2).

Petrolul. Denumirea petrolului s-a format din cuvintele *petra* (piatră) și *oleum* (ulei).

Petrolul s-a format, probabil, din nămolul depus pe fundul unor mări, care la rândul său a apărut în urma descompunerii faunei și florei acvatice microscopice. În cursul epocilor geologice nămolul a suferit numeroase transformări biologice în lipsa oxigenului (anaerobe), la acțiunea bacteriilor, apoi o serie de transformări chimice lente, în calitate de catalizatori servind rocile cu care se afla în contact.

Petrolul, sau țițeiul, este un amestec de hidrocarburi solide și gazoase, dizolvate în hidrocarburi lichide. Afară de alcani cu structură liniară, petrolul conține și o mare diversitate de izomeri (izoalcani, cicloalcani și arene cu catene laterale), de asemenea, cantități mici de compuși organici cu azot, oxigen și sulf. Compoziția chimică a petrolului brut (țițeiului) variază în anumite limite în funcție de zăcămintele, ca urmare a

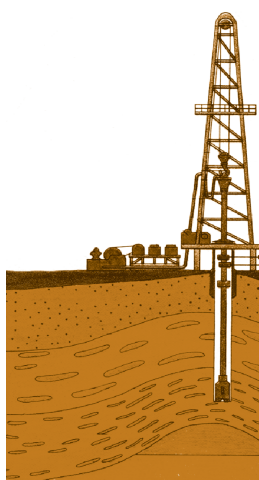


Fig. 2.3. Sondă de foraj.



Fig. 2.4. Rafinărie de petrol.

faptului că au existat condiții diferite de descompunere, în funcție de zona geografică, temperatură, presiune, anumiți catalizatori, fermenți și în special bacterii.

Zăcămintele de petrol sunt răspândite în scoarța terestră la adâncimi diferite (până la 4 000 m), astfel încât ele umplu spațiul liber dintre roci. În scopul aducerii la suprafață din adâncurile în care s-a format cu multe milioane de ani în urmă, petrolul brut se extrage din zăcăminte cu ajutorul sondelor (fig. 2.3).

După extracție și separare de apă și impurități mecanice, petrolul este transportat la întreprinderile de prelucrare numite rafinării (fig. 2.4).

Proprietăți fizice. Petrolul este un lichid vâcos, de culoare brună cu fluorescență verde-albăstruie, cu miros specific. Este mai ușor ca apa și insolubil în ea. De aceea, nimerind în apă în urma accidentelor de transport maritim, el se întinde formând o peliculă ce împiedică dizolvarea oxigenului în apă, afectând astfel fauna și flora zonelor unde a fost deversat. Fiind un amestec din diverși compuși, petrolul nu are punct de fierbere definit; el se distilează continuu, la temperatura de 30–360°C.

Cărbunii de pământ s-au format din plante prin transformări biologice și chimice în condiții anaerobe.

Rezervele de cărbuni de pământ de pe Terra prevalează cu mult rezervele naturale de gaz și petrol (fig. 2.5).

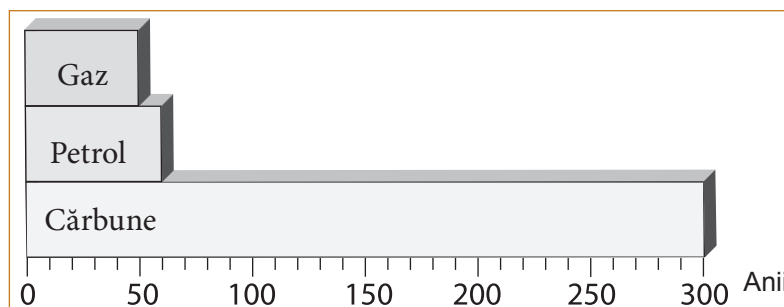


Fig. 2.5. Durata posibilă (ani) de utilizare a diferitor surse energetice reieșind din rezervele naturale de pe Terra.

Dacă luăm în considerare consumul mondial anual de produse petroliere la nivelul anului 2010 (3 503,8 milioane de tone), deducem că rezervele mondiale de țiței (142,1 miliarde de tone) vor fi suficiente pentru o perioadă de 50–65 de ani, adică până la orizontul anului 2058.

Știi că ...

Dintre țările din Orientul Mijlociu, Arabia Saudită este cel mai mare producător de petrol din lume, cu o pondere de 25%, urmată de Irak cu 10,8%, Emiratele Arabe Unite cu 9,3% și Iran cu 8,6%.

Prelucrarea petrolului

Prin distilarea petrolului în laborator (fig. 2.6) s-a stabilit, că el se separă în fracții: în recipient se acumulează la temperaturi mai joase lichidele cu temperaturi de fierbere mai mici, apoi, la temperaturi mai ridicate, se distilează hidrocarburile cu mase moleculare mai mari. Ca urmare a compoziției sale foarte complexe, în industrie petrolul brut este supus distilării la presiune atmosferică, numită *distilare primară*, și la presiune scăzută, numită *distilare secundară*.

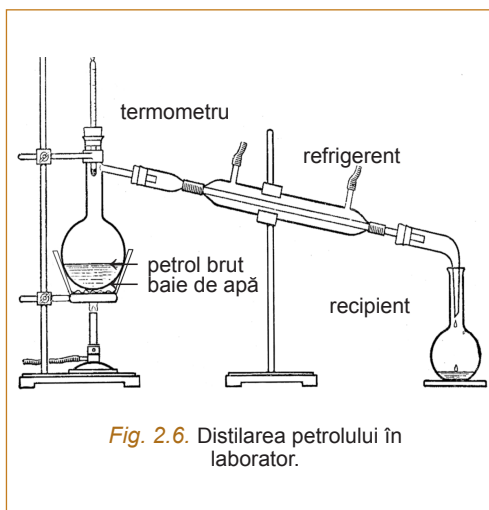


Fig. 2.6. Distilarea petrolului în laborator.

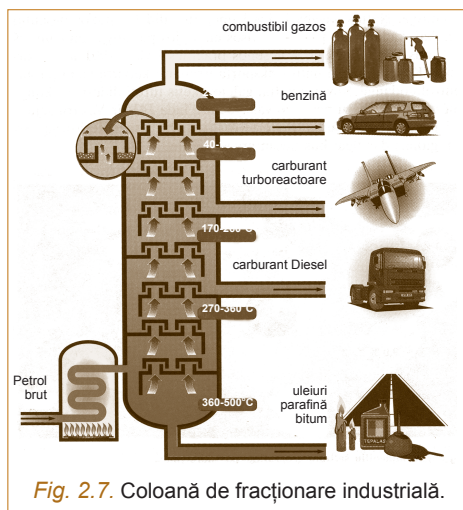


Fig. 2.7. Coloană de fracționare industrială.

Distilarea primară a petrolului se efectuează în instalații prevăzute cu coloane de fracționare, înalte de peste 60 m, care sunt prevăzute în interior cu talere în care vaporii de petrol urcă de jos în sus, iar lichidul condensat coboară de sus în jos (fig. 2.7).

Benzinele obținute la distilare primară, provenind din petroluri parafinoase, au cifra octanică mică (50–70), în funcție de conținutul alcanilor cu structură liniară. Pentru mărirea cifrei octanice până la 100, ele se amestecă cu izooctan pur sau cu tetraetil – plumb, $Pb(C_2H_5)_4$. Însă plumbul este aruncat în atmosferă odată cu gazele de eșapament, constituind un factor grav de poluare a mediului.

Procedeele industriale, numite procedee de *cracare termică* sau *catalitică*, pornesc de la benzinele de distilare, al căror punct de fierbere final este de circa 200°C.

***Cracarea termică** constă în încălzirea hidrocarburilor la temperatura de 500–600°C. În acest procedeu ca materie primă se folosește motorina și păcura. Se obțin: gaze (alcani și alchene inferioare C_2-C_4), benzină de cracare.

Activitate în echipă Utilizând datele din figura 2.8, indicați regiunea cea mai bogată în petrol.

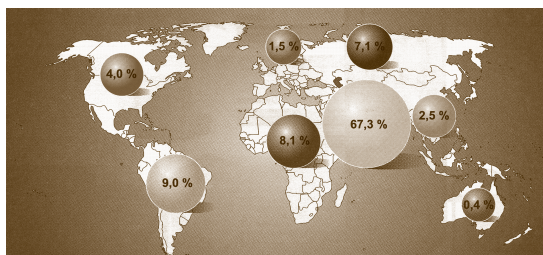


Fig. 2.8. Distribuția regională a rezervelor de petrol.

Produsele prelucrării secundare a petrolului (uleiurile și parafinele) sunt componente cu înaltă puritate. Aceste produse sunt trimise ca materii prime în combinatele petrochimice utilizate cu instalații complexe în care se desfășoară procese tehnologice de transformare a materiilor prime în produse cu importanță practică deosebită. Uleiurile sunt prelucrate prin deparafinare, obținându-se lubrifianți și parafină (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1. Principalele fracțiuni petroliere

Fracția	Intervalul de distilare, °C	Compoziția	Utilizare
<i>a) Distilare primară</i>			
Gaze	<40	$C_1 - C_4$	Combustibil gazos
Benzină ușoară (eter de petrol)	40-100	$C_5 - C_8$	Solvent, carburant lichid
Benzină grea (ligroină)	100-180	$C_7 - C_{10}$	Carburant, materie primă la prelucrarea secundară
White-spirit	150-190	$C_8 - C_{12}$	Carburant turboreactoare
Petrol lampant	200-270	$C_{10} - C_{15}$	Carburant tractoare
Motorină	270-360	$C_{16} - C_{20}$	Carburant Diesel, materie primă la prelucrarea secundară
Păcură	>360	$>C_{20}$	Combustibil lichid, materie primă la prelucrarea secundară
<i>b) Distilare secundară</i>			
Uleiuri	–	$C_{18} - C_{22}$	Lubrifiant pentru motoarele autovehiculelor
Parafină	–	$C_{23} - C_{29}$	Scopuri tehnice, medicină, lumânări
Bitum	–	reziduu	Acoperirea șoselelor

Produsele prelucrării petrochimice (solvenți, detergenți, mase plastice, fibre sintetice etc.) sunt elemente de bază în existența omului modern. Ele înlocuiesc cu succes materiile naturale care sunt mai costisitoare. Datorită acestui fapt, multe țări au pus bazele dezvoltării industriei petrochimice.

Petrolul este un zăcământ foarte prețios, iar exploatarea lui s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani. Omenirea în prezent este dependentă de petrol. Unele țări nu dețin aceste zăcămintele, altele au cantități enorme și dețin controlul pe plan mondial. Anume producția de petrol afectează relațiile internaționale și este un factor de conflicte militare dintre unele țări de pe Terra.

Știi că ...

Gazul natural în prezent furnizează 21% din consumul mondial de energie.

2.1.2.

Alcanii – hidrocarburi saturate aciclice

Definiție

Hidrocarburile, ce conțin numai legături covalente simple (C–C) și (C–H) și la care raportul numeric dintre cele două tipuri de atomi este exprimat prin formula C_nH_{2n+2} (unde n – numărul atomilor de carbon din moleculă), se numesc **alcani**.

Seria omoloagă a alcanilor

Cea mai simplă hidrocarbură saturată aciclică este metanul cu formula moleculară CH_4 . Celelalte hidrocarburi din această serie pot fi considerate, formal, ca derivați ai metanului, ce se obțin la ruperea uneia din legăturile echivalente >C-H , iar în locul ruperii se adaugă grupa $-\text{CH}_2-$, numită **diferență de omologie**. Astfel se obține hidrocarbura imediat superioară metanului – etanul, cu compoziția C_2H_6 (fig. 2.9). Similar, din etan se poate obține hidrocarbura C_3H_8 – propanul etc., formându-se o serie de omologi (tabelul 2.2).

Seria de substanțe cu structură similară, în care fiecare termen al seriei se deosebește de cel precedent și de cel următor printr-o grupă CH_2 , se numește **serie omoloagă**, iar termenii seriei – **omologi**.

Tabelul 2.2. Seria omoloagă a alcanilor

Denumirea	Formula moleculară	Formula de structură desfășurată	Formula de structură restrânsă
Metan	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4
Etan	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_3$
Propan	C_3H_8	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
Butan	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$
Pentan	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_3$
Hexan	C_6H_{14}	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$

Proprietățile chimice ale compuşilor dintr-o serie omoloagă sunt foarte asemănătoare, deoarece au o structură similară.

Proprietățile fizice însă, diferă în funcție de lungimea catenei (de masa moleculară).

Molecula metanului, primul reprezentant al seriei omoloage a alcanilor, poate fi reprezentată conform *fig. 2.9*. Cei patru atomi de hidrogen, legați de unicul atom de carbon prezent, sunt orientați în spațiu către cele patru vârfuri ale unui tetraedru regulat, în centrul căruia este plasat nucleul atomului de carbon.

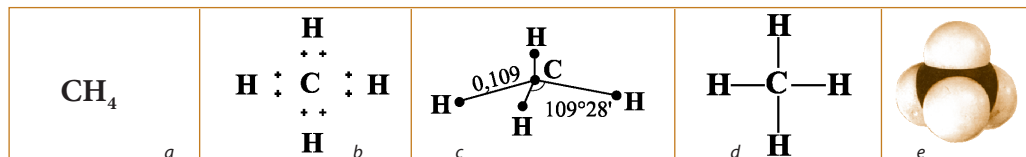
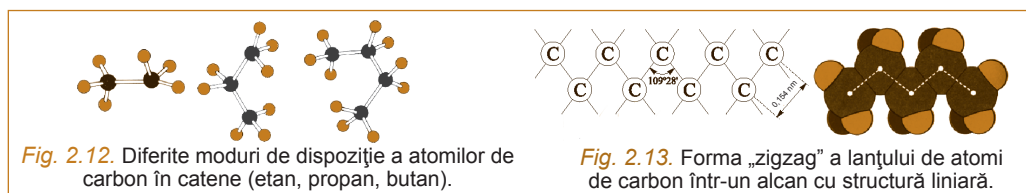
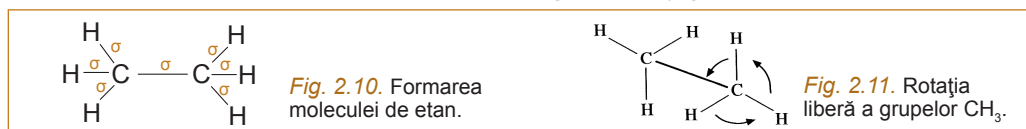


Fig. 2.9. Modele de reprezentare a moleculei de metan: *a* – formulă moleculară; *b* – formulă electronică; *c* – formulă spațială; *d* – formulă de structură; *e* – model de proporție.

Structura electronică și spațială a altor reprezentanți ai hidrocarburilor saturate este asemănătoare cu structura moleculei metanului. De exemplu, pentru formarea moleculei de etan, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, fiecare atom de carbon se leagă cu câte trei atomi de hidrogen, formând șase legături σ (C–H); iar cu celălalt atom de carbon formează o legătură σ (C–C).

Astfel, în molecula de etan sunt șapte legături σ (*fig. 2.10*).



Legătura σ este o legătură stabilă, greu polarizabilă. Lungimea legăturii simple (C–C) este de **0,154 nm**, iar a legăturii (C–H) este de 0,109 nm (în metan). Atomii de carbon adoptă o configurație tetraedrică, toate unghiurile de valență fiind de $109^\circ 28'$ (cu mici abateri la alcanii superiori).

Legătura C–C în alcani permite rotația liberă a celor două grupe de atomi pe care le unește (*fig. 2.11*). Hidrocarburile cu catene liniare au de fapt formă de linii frânte, care din cauza rotației libere pot lua forme variabile (*fig. 2.12*). Cea mai stabilă este însă, forma „zigzag” cu toți atomii de carbon în același plan (*fig. 2.13*).

Activitate creativă

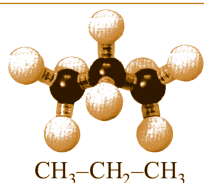


Fig. 2.14. Modelul „bilă-ax” al moleculei de propan.

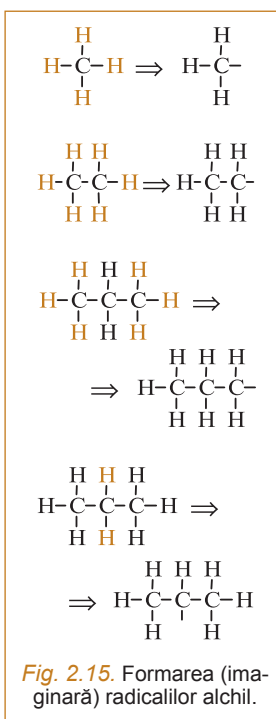
Confecționarea modelelor moleculelor de alcani

Exemplu: Modelarea moleculei de propan (C_3H_8):

a) **modelează** 8 bile de aceeași culoare și dimensiuni, care vor simboliza cei opt atomi de hidrogen; b) **modelează** bilele, ce vor simboliza cei trei atomi de carbon, din plastilină de altă culoare; c) **cuplează** bilele cu diametru mai mare (atomii de carbon), cu ajutorul bețișoarelor, sub un unghi de aproximativ 109° ; d) **marchează** pe ele celelalte puncte sub același unghi și introdu bețișoarele ce vor simboliza legăturile; e) **alipește** prin intermediul acestor bețișoare bilele ce reprezintă cei opt atomi de hidrogen; f) **verifică** posibilitatea rotației în jurul legăturilor C–C (*fig. 2.14*).

2.1.3.

Nomenclatura alcanilor



La formarea denumirii alcanilor se aplică anumite reguli stabilite de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată – IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Totalitatea acestor reguli se numește **nomenclatură**.

Primii patru alcani cu catenă neramificată se numesc metan, etan, propan, butan. Numele alcanilor superiori ai seriei omoloage cu catene liniare se formează printr-un prefix numeric (ce indică în limba greacă numărul atomilor de carbon din moleculă), urmat de terminația *-an*. De exemplu: pentan, hexan, heptan etc. Alcanii cu catene ramificate se numesc **izoalcani** (tabelul 2.3).

Înlăturând imaginar de la fiecare hidrocarbură câte un atom de hidrogen, vom obține grupe de atomi numite **radicali** (fig. 2.15).

Denumirea radicalilor se formează de la numele alcanului respectiv, prin înlocuirea terminației *-an* cu terminația *-il*. Pentru alcanii cu mai mult de doi atomi de carbon hidrogenul poate fi îndepărtat de la atomii de carbon primari, secundari sau terțiari. Deci, se pot obține mai multe grupe alchil (tabelul 2.3).

Tabelul 2.3. Unii alcani și alchilii corespunzători

Alcanul		Radicalul corespunzător	
Denumirea	Structura	Denumirea	Structura
Alcan	$C_n H_{2n+2}$	Alchil	$C_n H_{2n+1} -$
Metan	CH_4	Metil	$-CH_3$
Etan	CH_3-CH_3	Etil	$-CH_2-CH_3$
Propan	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propil	$-CH_2-CH_2-CH_3$
		*Izopropil	$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_3$
Butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butil	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
		sec-Butil	$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_2-CH_3$
Izobutan	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$	izo-Butil	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3 \end{array}$
		terț-Butil	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-\underset{ }{C}-CH_3 \end{array}$

Radicalii alchil (notați cu R) în modul reprezentat în fig. 2.15 există doar imaginat (pe hârtie). Ei sunt de fapt o parte de moleculă.

Tema 2.1. Scrie doi radicali monovalenți ai hidrocarburii C_5H_{12} .

La alcătuirea denumirii sistematice a alcanilor ramificați se respectă următoarele reguli:

- 1 Se alege ca temelie cea mai lungă catenă de atomi, care poartă denumirea hidrocarburii normale cu numărul respectiv de atomi de carbon.
- 2 Enumerarea se face cu numere arabe și se începe din capătul unde ramificarea este mai aproape.
- 3 Înaintea temeliei se indică cu cifre locurile ramificărilor, radicalilor și denumirea lor. Numerele care desemnează pozițiile de ramificare a catenei sunt separate de cuvinte prin liniuțe.
- 4 Dacă un radical se întâlnește de câteva ori, se indică cu cifre, separate prin virgulă, pozițiile radicalilor, apoi denumirea lor cu prefixele *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* etc.
- 5 Radicalii se numesc în ordine alfabetică (de exemplu, etil înainte de metil). La stabilirea ordinii alfabetice nu se ține seama de prefixele de multiplicare *di-*, *tri-*, *tetra-* etc. (fig. 2.16).

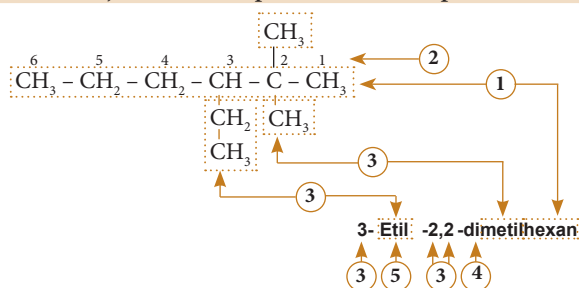


Fig. 2.16. Exemplu de alcătuire a denumirii sistematice a alcanului cu structură ramificată.

- 6 Dacă în catena principală ramificările se găsesc la distanțe egale de capetele ei, se preferă denumirea care are cea mai mică sumă a cifrelor pozițiilor radicalilor.

Tema 2.2. Alege denumirea corectă pentru alcanul:



Paralel cu denumirile sistematice se folosesc și o serie de denumiri nesistematice (uzuale) pentru unele hidrocarburi cu structură ramificată:

Hidrocarbură	Număr izomeri	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ CH_3 Izobutan	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ CH_3 Izopentan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Neopentan
CH_4	1			
C_2H_6	1			
C_3H_8	1			
C_4H_{10}	2			
C_5H_{12}	3			
C_6H_{14}	5			
C_8H_{18}	18			
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75			

Fig. 2.17. Numărul izomerilor unor formule de alcani.

Izomerie. Izomeri de catenă

Pe parcursul studierii chimiei organice vei întâlni diferite tipuri de izomerie.

Izomerii apar atunci, când există mai multe moduri de unire a atomilor în moleculă. Pentru metan, etan și propan există un singur mod de unire – o singură structură (izomerii lipsesc). Pentru hidrocarbura cu compoziția C_4H_{10} sunt posibile două moduri de aranjare a atomilor de carbon (două structuri), deci are 2 izomeri, alcanul cu compoziția C_5H_{12} are 3 izomeri, iar cel cu compoziția C_6H_{14} – 5 izomeri (fig. 2.17).

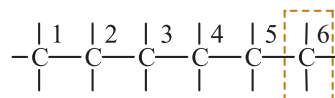
Prin urmare, structura diferită a alcanilor se datorește în exclusivitate modului de construcție a catenei atomilor de carbon. Astfel de izomeri se numesc izomeri de catenă.

Pentru scrierea corectă și sistematică a tuturor izomerilor de catenă, ce corespund aceleiași formule moleculare, propunem câteva reguli ce trebuie respectate.

Algoritmul scrierii izomerilor de catenă

Exemplu: Să se scrie toți izomerii hidrocarbunii cu compoziția C_6H_{14} .

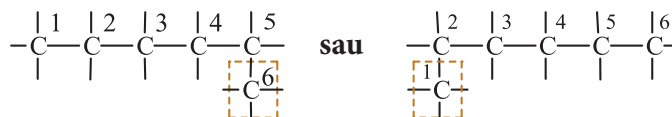
Rezolvare: **1** Scriem izomerul cu catenă liniară:



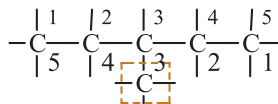
2 Scurtăm catena cu un atom de carbon, amplasându-l la al doilea atom, indiferent din care capăt:



Radicalul nu poate fi plasat la capete, deoarece în acest caz el se include în catena principală (nu mai este ramificare):

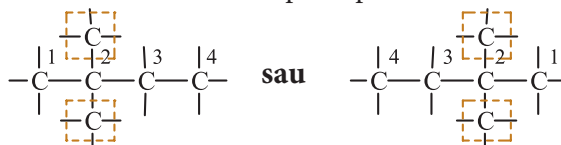


3 Deplasăm poziția radicalului de-a lungul catenei, rând pe rând, cât ne permite catena (excludem repetarea):

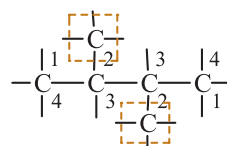


4 Mai scurtăm catena cu un atom de carbon, amplasându-i pe ambii:

a) la același atom de carbon din catena principală:



b) la atomi diferiți:



5 Completăm catena de carbon cu atomi de hidrogen conform tetravalenței C.

Tema 2.3. Scrie toți izomerii hidrocarbunii cu compoziția C_5H_{12} .

Numărul izomerilor de catenă ai hidrocarburilor saturate aciclice crește odată cu numărul atomilor de carbon din moleculă (*de ce?*).

Proprietăți fizice

La temperatură și presiune obișnuită alcanii sunt substanțe gazoase, lichide sau solide în funcție de numărul de atomi de carbon pe care îi conțin în moleculă. Astfel, primii patru termeni ai seriei sunt gaze, iar hidrocarburi ce conțin de la C_5 până la C_{15} sunt lichide, cele care conțin un număr mai mare de atomi de carbon sunt solide (tabelul 2.4).

Tabelul 2.4. Proprietățile fizice ale unor n-alcani

Hidrocarbura	Formula	T.f., °C	Densitatea, ρ , g/cm ³	Starea de agregare (c.n.)
Metan	CH_4	-161,6	0,424	Gaz
Etan	CH_3-CH_3	-88,6	0,546	Gaz
Propan	$CH_3-CH_2-CH_3$	-42,2	0,583	Gaz
Butan	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	-10,5	0,579	Gaz
Pentan	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	+36,1	0,626	Lichid
Hexan	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	68,8	0,659	Lichid
*Heptan	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	98,4	0,684	Lichid
*Octan	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	125,7	0,703	Lichid
*Nonan	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	149,5	0,718	Lichid
*Decan	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	173,0	0,730	Lichid
◆ Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	287,0	0,775	Solid

Punctele de fierbere ale alcanilor cu catene liniare cresc odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă. Punctele de fierbere ale izoalcanilor sunt mai joase decât cele ale alcanilor respectivi cu structură liniară și cu atât mai joasă cu cât e mai ramificată catena carbonică (fig. 2.18):

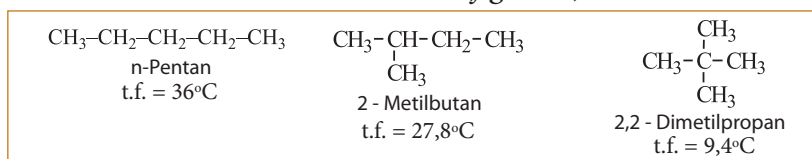


Fig. 2.18. Temperaturile de fierbere ale izomerilor hidrocarburi cu compoziția C_5H_{12} .

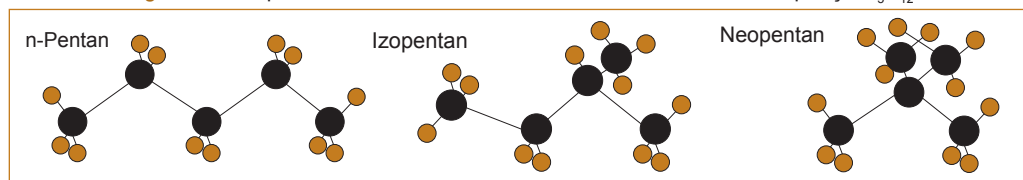


Fig. 2.19. Modele „bilă-ax” ale izomerilor cu formula C_5H_{12} .

Alcanii, fiind molecule nepolare, sunt insolubili în apă și în alți solvenți polari, dar se dizolvă foarte bine în solvenți organici nepolari, spre exemplu în alte tipuri de hidrocarburi etc. Alcanii lichizi sunt solvenți pentru multe substanțe organice.

Știi că ...

Întrucât alcanii gazoși nu au miros, pentru a depista erupțiile de gaze din conducte, în ei se adaugă substanțe urât mirositoare (compuși organici ai sulfului, numiți mercaptani), a căror prezență este foarte ușor sesizată.

Țara	Procent CH ₄
România	99,7
Rusia	97,7
Franța	69,2
Germania	83,0
Canada	52,4

Fig 2.20. Conținutul în metan al gazelor naturale extrase din unele țări.

Obținerea alcanilor

Alcanii se obțin atât din surse naturale, cât și pe cale chimică.

A. Surse naturale. Metanul se găsește în natură sub mai multe forme cu diferite denumiri:

a. gazul metan conține metan ce constituie componentul principal al gazelor naturale ($\approx 95\%$), dar și alte hidrocarburi (C_2H_6 , C_3H_8 etc.);

b. gazul de baltă a cărui denumire a fost dată atunci când a fost descoperit la suprafața unor mlaștini, bălți, se formează la descompunerea lentă a materiilor organice în lipsa aerului (ape stătătoare);

c. gazul de mină reprezintă un amestec natural gazos care se acumulează printre straturile carbonifere ale minelor de cărbuni. În acest amestec predomină metanul care provoacă explozii la contactul cu aerul din exterior;

d. biogazul se obține în procesul controlat de degradare a deșeurilor organice din gospodărie, sub acțiunea unor bacterii. Principalul component al biogazului este CH_4 , care poate fi folosit în gospodărie, în calitate de combustibil;

e. gazele de sondă însoțesc zăcămintele de petrol, conțin metan și alte hidrocarburi gazoase. Metanul se extrage din zăcămintele de petrol cu ajutorul sondelor.

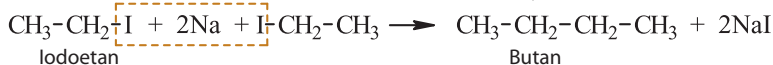
Conținutul în metan al gazelor naturale extrase este diferit (fig. 2.20).

B. *Obținerea alcanilor în laborator

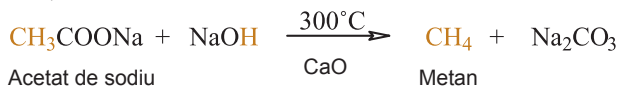
1* Descompunerea carburii de aluminiu (Al_4C_3) la acțiunea apei:



2.* Interacțiunea halogenoalcanilor cu sodiul metalic. La sinteza hidrocarburilor simetrice se folosește reacția lui Würtz (1855). La încălzirea iodoetanului cu sodiu metalic se obține butan:



3. Decarboxilarea sărurilor acizilor carboxilici. Astfel, metanul poate fi obținut la încălzirea acetatului de sodiu cu alcalii:



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Studierea proprietăților fizice ale alcanilor

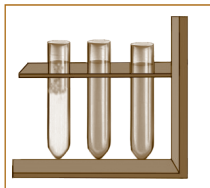


Fig 2.21. Rezultate:

- a) vaselină și apă;
b) vaselină și benzină;
c) vaselină și CCl_4 .

- 1. Introdu** în trei eprubete câte $\approx 0,2$ g de vaselină (amestec de alcani superiori).
- 2. Toarnă** în fiecare eprubetă câte 2 ml de următoarele lichide: apă, benzină, tetraclorură de carbon (CCl_4) și agită conținutul eprubetelor. Ce observi?
- 3. Constată** că vaselina nu se dizolvă în apă și plutește deasupra ei, însă se dizolvă bine în benzină și în CCl_4 (fig. 2.21). De ce?
- 4. Argumentează** răspunsul, aplicând regula: „substanțele nepolare se dizolvă în solvenți nepolari, substanțele polare se dizolvă în solvenți polari”.

AUTOEVALUARE

1. **Definește** noțiunile:

a) omologi;	b) izomeri;
c) izomeri de catenă;	d) radical.
2. **Explică:**
 - a) algoritmul alcătuirii denumirii sistematice a alcanilor cu catenă ramificată;
 - b) modul de formare a radicalilor și denumirea lor.
 - c) natura atomilor de carbon și numărul de fiecare tip în compuşii:

A. 2,2-dimetilbutan;	C. 2,3-dimetilbutan;
B. 2,2,3-trimetilpentan;	D. 2,3,4-trimetilpentan.
3. **Determină:**
 - A. Denumirea corectă pentru hidrocarbura saturată cu structura:

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\
 | \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

1) 2-etil-5,5-dimetilpentan;
 2) 5-etil-2,2-dimetilpentan;
 3) 2,2,4-trimetilhexan.
 - B. Formula de structură și numește hidrocarbura ce conține:
 - a) 6 atomi de carbon primari și 2 atomi de carbon cuaternari;
 - b) 4 atomi de carbon primari, un atom de carbon cuaternar și unul secundar;
 - c) 4 atomi de carbon primari și unul cuaternar.
4. **Completează** spațiile libere din următoarele enunțuri:
 - a)* În molecula de metan toate patru legături C–H sunt ... și aranjate în spațiu ...
 - b) n-Butanul este un al metanului și un al 2-metilpropanului.
 - c) Hexanul formează izomeri de catenă.
5. **Răspunde** cu **A** (adevărat) sau **F** (fals) la următoarele afirmații:

	A	F
a) Enumerarea atomilor de carbon din catena alcanilor se începe din capătul unde ramificarea este mai aproape.	☐	☐
b) Există 3 radicali cu formula C_3H_7- .	☐	☐
c) Alcanii conțin în moleculă legături C–C și C–H.	☐	☐
d) Compușii cu structură și proprietăți similare se numesc omologi.	☐	☐
6. **Alege** răspunsul corect:
 - A. Hidrocarbura cu formula moleculară C_5H_{12} prezintă:

a) 3 izomeri;	b) 4 izomeri;	c) 5 izomeri;	d) 6 izomeri.
---------------	---------------	---------------	---------------
 - B.* Densitatea relativă a etanului în raport cu aerul este:

a) 0,51;	b) 1,04;	c) 1,51;	d) 2,11.
----------	----------	----------	----------
- 7.* **Stabilește** formula de structură a hidrocarbunii saturate ce conține numai atomi de carbon primari și terțiari, dacă se știe că 1,12 l (c.n.) de această substanță au masa 2,9 g. (R.: C_4H_{10})

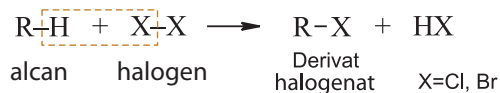
2.1.4.

Proprietățile chimice ale alcanilor
și utilizarea lor

Alcanii se mai numesc **parafine**. Această denumire exprimă reactivitatea chimică scăzută a alcanilor, comparativ cu alte hidrocarburi. Reactivitatea mică a alcanilor se datorește faptului că ei conțin în moleculă numai legături simple (σ). Legăturile σ sunt foarte trainice, se rup cu greu și din această cauză alcanii au o stabilitate chimică mare. Însă la temperaturi înalte (300–400°C) și iluminare, legăturile C–C și C–H din alcani se rup și ca urmare se pot produce reacții chimice (*de substituție, de eliminare, de izomerizare, de descompunere termică, de ardere*).

A. Reacții de substituție

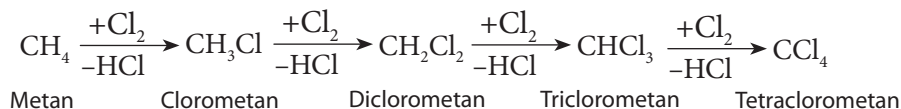
Reacțiile de substituție, caracteristice alcanilor, reprezintă o reacție de substituție a hidrogenului din alcani cu atomi de halogen, cu formarea derivaților halogenați:



Cei mai utilizați halogeni sunt clorul sau bromul. Fluorul este foarte reactiv, iar iodul este puțin reactiv și de aceea nu pot avea loc substituții în aceste cazuri.

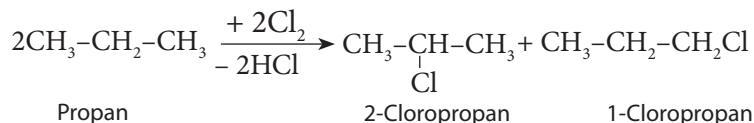
Halogenarea alcanilor este o reacție, ce se desfășoară ușor în cazul termenilor inferiori ai seriei omoloage și mai lent în cazul celor superiori. Reacția are loc la 400–600°C sau în prezența luminii ($h\nu$) și se formează întotdeauna un amestec de mono-și poli- cloroalcani.

În reacțiile de substituție, hidrogenul poate fi înlocuit treptat prin halogeni. De exemplu, prin clorurarea metanului rezultă un amestec de derivați clorurați utilizați ca solvenți organici. Schema generală a acestei reacții:



Prođușii obținuți au foarte multe întrebuințări. Tetraclorometanul sau tetraclorura de carbon (CCl_4) este utilizată în curățătoriile chimice (pentru înlăturarea petelor de grăsime) și la stingerea incendiilor.

Clorurarea alcanilor cu mai mulți atomi de carbon în moleculă conduce la un amestec de produse monoclorurate izomere:



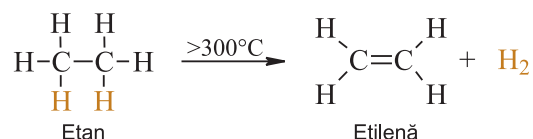
Compoziția produșilor de reacție depinde de reactivitatea legăturilor C–H (primară, secundară și terțiară).

Ordinea scăderii reactivității legăturilor C–H: $\text{H}-\text{C}_{\text{terț.}} > \text{H}-\text{C}_{\text{sec.}} > \text{H}-\text{C}_{\text{prim.}}$

B. Reacții de eliminare (dehidrogenare)

Procesul de dehidrogenare are loc prin scindarea de legături C–H de la atomii de carbon vecini cu eliminare de hidrogen și formarea legăturii duble.

Dehidrogenarea este un proces endoterm ce decurge la temperaturi ridicate (>300°C) și presiuni scăzute (are loc creșterea numărului de moli):



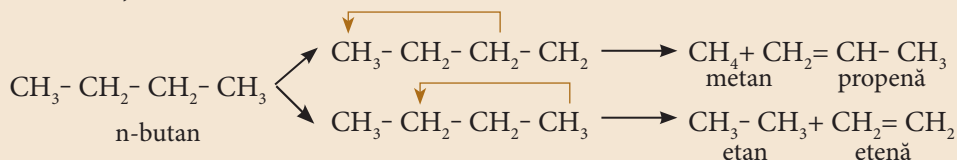
Odată cu creșterea numărului de atomi de carbon sunt posibile mai multe moduri de eliminare a hidrogenului.

Descompunerea termică a alcanilor este procesul, în care se produc scindări ale legăturilor C–C sub influența temperaturii. Descompunerile termice realizate până la 650°C poartă denumirea de *cracare termică*, iar cele mai sus de această temperatură – *piroliză*.

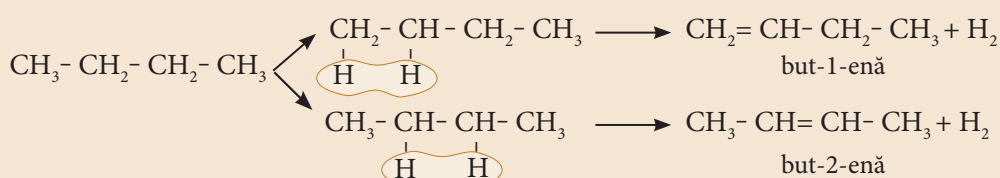
*Procesele de cracare ale hidrocarburilor superioare au o importanță deosebită în tehnologia chimică modernă, deoarece constituie sursa principală de obținere a alchenelor și alcanilor inferiori.

La descompunerea termică a n-butanului la 600°C au loc următoarele reacții chimice:

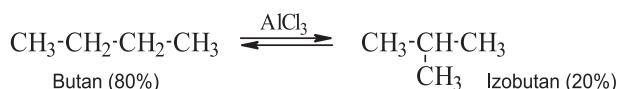
– reacții de cracare:



– reacții de dehidrogenare:



Izomerizarea alcanilor. În urma acestei reacții alcanii normali pot fi transformați parțial în izomeri de catenă. Reacțiile au loc sub influența unui catalizator (clorură sau bromură de aluminiu) la temperaturi de 50–100°C, de exemplu în cazul butanului:





Costin D. Nenițescu
(1902–1970)

A creat primul Institut de cercetare în industria chimică. A condus Secția de Științe Chimice a Academiei Române.

Savantul român C. Nenițescu (1930) primul a pus în evidență reacția de izomerizare a n-hexanului.

Reacțiile de izomerizare se aplică pe larg la obținerea benzinelor de calitate superioară, deoarece cu cât conținutul de izoalcani este mai mare, cu atât calitatea benzinei este mai înaltă. Calitatea benzinei se apreciază prin cifra octanică, C.O. Stabilirea C.O. se face cu ajutorul unei scări convenționale. C.O. este un indice care caracterizează rezistența benzinelor la detonație. Astfel, izooctanul, 2, 2, 4-trimetilpentan foarte rezistent la detonare, are cifra octanică C.O. = 100, în timp ce heptanul cu structură liniară, puternic detonant, are C.O. = 0.

C.O. reprezintă partea de masă de izooctan dintr-un amestec cu n-heptan, care are aceeași rezistență ca benzina dată.

Alcanii sunt compuși cu mare stabilitate termică. Cu cât catena hidrocarburii este mai scurtă, cu atât temperatura de descompunere este mai înaltă.

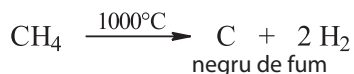
Piroliza metanului

La temperaturi mai mari de 1200°C are loc reacția de piroliză a metanului:



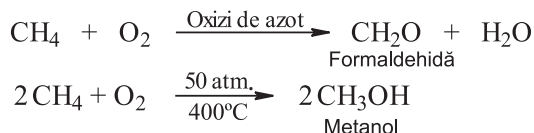
La această temperatură este posibilă descompunerea acetilenei în elemente, de aceea amestecul de gaze se răcește rapid până la $\approx 100^\circ\text{C}$.

În calitate de produs secundar la piroliza metanului se obține carbon elemental (praf foarte fin) numit *negru de fum*.

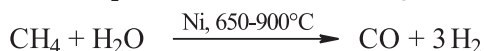


Negrul de fum se folosește la fabricarea vopselelor tipografice și la prelucrarea cauciucurilor din care se produc anvelope pentru automobile.

*Prin oxidarea parțială a alcanilor la temperaturi mai scăzute și în anumite condiții se pot obține diferite produse: formaldehidă, acetilenă, metanol, oxizi de carbon etc. (ce au o largă aplicație practică în sinteza organică):



*Reacția de oxidare parțială a metanului cu vaporii de apă se aplică la obținerea „gazului de sinteză” ($\text{CO} + 3\text{H}_2$), utilizat în sinteza organică:



Produsele chimice, obținute prin reacțiile descrise mai sus, și-au găsit o largă utilizare industrială.



Fig. 2.22. Utilizarea alcanilor:
 1 – combustibil de uz casnic;
 2 – combustibil pentru automobile;
 3 – combustibil pentru avioane;
 4 – combustibil pentru cuptoare (mazut);
 5 – parafină pentru lumânări;
 6 – solvenți organici.

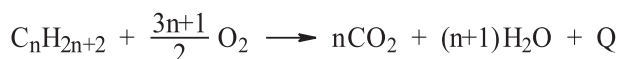
C. Arderea alcanilor

La temperatură înaltă și în prezența unui exces de oxigen, alcanii se aprind și ard cu flacără, cu atât mai luminoasă, cu cât mai mult carbon conțin în moleculă.



în care Q este cantitatea de căldură degajată din reacție.

*Forma generală a ecuației reacției de ardere a alcanilor este:



Reacțiile sunt exoterme și stau la baza utilizării alcanilor în calitate de combustibili, metanul fiind cel mai solicitat (fig. 2.22).

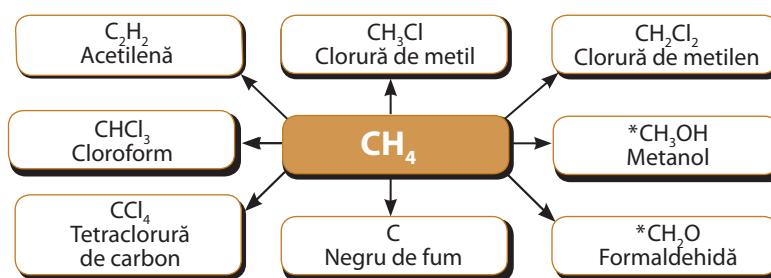
Izoalcanii (alcanii cu catene ramificate) ard mai ușor decât alcanii.

Utilizarea metanului

Metanul este una dintre cele mai valoroase materii prime. Datorită acestui fapt el are utilizare foarte diversă în diferite procese de chimizare din industria chimică (schema 2.1).

Chimizarea reprezintă totalitatea de procese chimice, în urma cărora o materie primă este transformată în produse utile, deseori cu valoare practică mult mai mare ca cea a materiei prime. Prin halogenarea metanului se obțin produși de reacție folosiți ca solvenți (CH_2Cl_2 , CCl_4), anestezici (CHCl_3), agenți frigorifici (CH_3Cl), stingători de incendiu (CCl_4). Descompunerea termică a metanului (la 1500°C) conduce la obținerea acetilenei.

Schema 2.1. Produși obținuți prin chimizarea metanului



Țema 2.4. Scrie schemele reacțiilor de transformare a metanului, folosind schema 2.1.

Știi că ...

Prin chimizare valoarea unui m^3 de CH_4 crește de peste 30 de ori.

AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunile:

- a) reacție de substituție;
- b) reacție de eliminare (dehidrogenare);
- c) chimizare.

2. Explică:

- a) dependența stării de agregare, a punctelor de fierbere și a densității de numărul atomilor de carbon și de structura catenei alcanului;
- b)* reactivitatea scăzută a alcanilor, reieșind din tipul de legături dintre atomii moleculei C_2H_6 .

3. Rezolvă:

Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

- a) Izobutanul este izomerul
- b) Cea mai simplă hidrocarbură saturată este
- c) Prin arderea alcanilor se obține și și se degajă o cantitate mare de
- d) Reacțiile prin care pot fi înlocuiți unul sau mai mulți atomi de hidrogen din molecula unui alcan sunt

4. Răspunde cu **A** (adevărat) sau **F** (fals) la următoarele afirmații:

- a) Pentanul și butanul sunt omologi.
- b) Alcanii sunt substanțe solubile în apă.
- c) La dehidrogenarea propanului se obține etena.
- d) Alcanii sunt compuși cu stabilitate termică joasă.

A	F

5. Alege răspunsul corect:

A. Pentru alcani sunt caracteristice reacțiile de:

- a) substituție; b) adiție; c) eliminare; d) ardere.

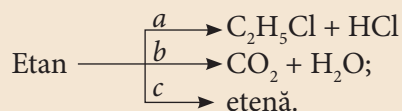
B. Hidrocarburile saturate se obțin:

- a) din surse naturale (gaz petrol);
- b) la calcinarea compușilor anorganici.

C. La arderea a 2 l de metan (c.n.) se va consuma oxigen în volum de:

- a) 1 l; b) 2 l; c) 3 l; d) 4 l.

6. Stabilește substanțele notate prin literele a, b, c și scrie ecuațiile reacțiilor conform schemei:



7. Calculează masa negrului de fum obținut la descompunerea metanului cu masa 32 g.

(R.: 24 g)

2.1.5.

Probleme de calcul după formula generală a alcanilor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora

I. Stabilirea formulei moleculare după densitatea relativă și formula generală a alcanilor.

Problema 1

Densitatea relativă a vaporilor unui alcan în raport cu hidrogenul este egală cu 57. Să se stabilească formula moleculară a alcanului.

Se dă:	<i>Rezolvare:</i>
$D(H_2) = 57$	1. Se indică formula generală a hidrocarburilor din seria alcanilor:
-----	C_nH_{2n+2} .
Formula - ?	2. Se calculează masa molară relativă a alcanului după formula:
	$D(H_2) = \frac{Mr(C_nH_{2n+2})}{Mr(H_2)};$

$$Mr(C_nH_{2n+2}) = Mr(H_2) \cdot D(H_2) = 2 \text{ g/mol} \cdot 57 = 114 \text{ g/mol}$$

3. Se determină numărul de atomi de carbon, aplicând relația:

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

Răspuns: Formula moleculară a alcanului este C_8H_{18} .

II. Stabilirea formulei moleculare după partea de masă a unui element și formula generală a alcanilor.

Problema 2

Care este formula alcanului ce conține 82,76% carbon?

Se dă:	<i>Rezolvare:</i>
$\omega(C) = 82,76\%$	1. Se scrie formula generală a alcanilor: C_nH_{2n+2} .
-----	$M_r(\text{alcan.}) = 12n + 2n + 2; \quad M_r(\text{alcan.}) = 14n + 2$
$C_nH_{2n+2} - ?$	2. Se calculează valoarea lui n din relația:
	$\omega(C) = \frac{12n}{14n+2} \cdot 100\%; \quad 82,76\% = \frac{12n}{14n+2} \cdot 100\%, \text{ de unde } n = 4,$

sau din proporția: $(14n+2)g \text{ } C_nH_{2n+2} \text{ ----- } 100\%$
 $12n (C) \text{ ----- } 82,76\%, \text{ de unde } n = 4.$

Răspuns: Formula moleculară a alcanului este C_4H_{10} (butan).

Problema 3

La arderea unei hidrocarburi din seria alcanilor la un volum de vapori de hidrocarbură se consumă 8 volume de oxigen. Să se stabilească formula moleculară a hidrocarburi.

Se dă:	<i>Rezolvare:</i>
$V(O_2) = 8$	1. Se scrie ecuația generală de ardere a alcanilor:
$V(C_nH_{2n+2}) = 1$	$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$
-----	2. Se aplică relația: $\frac{V(C_nH_{2n+2})}{V(O_2)} = \frac{\nu(C_nH_{2n+2})}{\nu(O_2)}; \quad \frac{1}{\frac{3n+1}{2}} = \frac{1}{8}; \quad \frac{2}{3n+1} = \frac{1}{8};$
Formula mol. - ?	

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

Răspuns: Formula moleculară a hidrocarburi este C_5H_{12} .

Problema 4

Doi alcani consecutivi au raportul maselor moleculare 7,5 : 11. Să se determine formulele moleculare ale celor doi alcani.

Se dă:

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

Formula mol. – ?

Rezolvare:

1. Se precizează că termenul imediat superior al alcanului va avea cu o grupare $-\text{CH}_2-$ mai mult – $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$ (omologul imediat superior).

2. Se calculează valoarea lui n din relația:

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

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

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

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

3. Se înlocuiește în formulele respective valoarea lui n :



Răspuns: Formulele moleculare ale alcanilor sunt: C_2H_6 și C_3H_8 .

Problema 5

Produșii de ardere ai unui alcan cu masa 8,6 g au fost barboteați prin soluția de hidroxid de bariu. În urma reacției s-a obținut un sediment cu masa 118,2 g. Să se determine formula moleculară a alcanului.

Se dă:

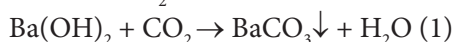
$$m(\text{alcan}) = 8,6 \text{ g}$$

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

Formula alcanului – ?

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația reacției de formare a sedimentului la barbotarea lui CO_2 :



2. Se calculează cantitatea de substanță BaCO_3 .

$$\nu(\text{BaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{118,2 \text{ g}}{197 \text{ g/mol}} = 0,6 \text{ mol}$$

3. Din ecuația reacției $\nu(\text{BaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0,6 \text{ mol}$.

4. Se calculează masa carbonului și a hidrogenului: $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$;

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

5. Se determină formula brută:

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

Formula: C_6H_{14} .

Răspuns: Formula moleculară a alcanului este C_6H_{14} .

AUTOEVALUARE

1. Un alcan are densitatea vaporilor în raport cu aerul 4,414. Să se stabilească formula alcanului.
(R.: C_9H_{20})
2. Care este formula alcanului ce conține 83,33% carbon și are densitatea în raport cu hidrogenul egală cu 36. Câți izomeri are această hidrocarbură?
(R.: C_5H_{12} ; 3 izomeri)
3. La arderea unui alcan cu masa 3,6 g s-au format 5,6 l de oxid de carbon (IV) (c.n.). Să se calculeze volumul de oxigen (c.n.) care este necesar pentru arderea alcanului.
(R.: 8,96 l)
4. La arderea unui alcan se obțin 44,8 l CO_2 și 45 g H_2O . Să se stabilească formula alcanului și cantitatea de alcan supusă arderii.
(R.: C_4H_{10} ; 0,5 mol)
5. Să se determine formula moleculară a alcanului dacă se știe că la arderea lui raportul dintre volumul de CO_2 rezultat și volumul de oxigen consumat este 3:5.
(R.: C_3H_8)
6. Un alcan are raportul de masă C:H= 5:1. Să se stabilească formula alcanului.
(R.: C_5H_{12})
7. La arderea completă a 8,8 g de alcan se consumă 112 l de aer. (Aerul conține 21% O_2 .) Să se stabilească formula alcanului și cantitatea de oxigen necesară arderii alcanului.
(R.: C_3H_8 ; 22,4 l)
8. La arderea propanului în exces de oxigen s-au format 1,12 l de CO_2 (c.n.). Ce volum de propan a fost supus arderii?
(R.: 0,373 l)
9. Să se calculeze volumul etanului și masa clorului necesare pentru a obține 6,45 g cloroetan.
(R.: 2,24 l C_2H_6 ; 7,1 g Cl_2)
- 10.* Să se stabilească formula moleculară a alcanului A, știind că prin arderea a 11,6 g de A se obțin 18 g H_2O . Ce volum de aer s-a folosit la arderea probei de alcan, dacă s-a lucrat cu exces de 40% oxigen?
(R.: C_4H_{10} ; 203,84 l)

Activitate în echipă Să se calculeze volumele etanului și oxigenului ce interacționează și volumul de CO_2 ce se formează în urma reacției de ardere, completând tabelul:

Nr. d. o.	$V(C_2H_6)$	$V(O_2)$	$V(CO_2)$
1.	200 ml	?	?
2.	?	4,5 l	?
3.	?	?	800 m ³
4.	10 l	?	?

EXTINDERE

Halogenoalcanii (derivați halogenați ai alcanilor)

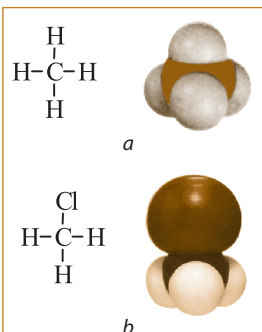


Fig. 2.23. Modele de proporție ale moleculelor de metan (a) și monoclorometan (b).

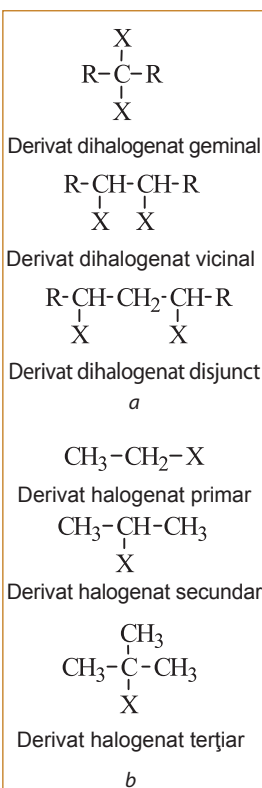


Fig. 2.24. Clasificarea halogenoalcanilor: a – după poziția atomilor de halogen; b – după natura atomului de carbon legat cu halogenul.

Definiție. Clasificare

Derivați halogenați sunt compuși organici ce rezultă din alcani prin înlocuirea atomilor de hidrogen din molecula lor cu atomi de halogen.

Derivații monohalogenați ai alcanilor alcătuiesc un șir omolog cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

În halogenoalcani atomul de halogen se leagă printr-o covalență direct de atomul de carbon (fig. 2.23). Întrucât numărul halogenoalcanilor cunoscuți este foarte mare, a apărut necesitatea clasificării lor:

a) după numărul atomilor de halogen din moleculă: *mono-, di-, tri-, polihalogenuri*. De exemplu: CH_3Cl – monoclorometan; CH_2Cl_2 – diclorometan; CHCl_3 – triclorometan; CCl_4 – tetraclorometan;

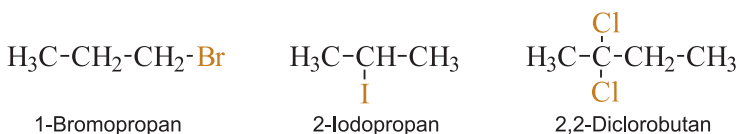
b) după poziția relativă a atomilor de halogen: *geminali* (atomii de halogen se află la același atom de carbon); *vicinali* (atomii de halogen se află la atomii de carbon vecini); *disjunți* (atomii de halogen se află la atomii de carbon mai îndepărtați) (fig. 2.24, a). Exemple:



c) după natura atomului de carbon legat cu halogenul: *primar, secundar* și *terțiar* (fig. 2.24, b).

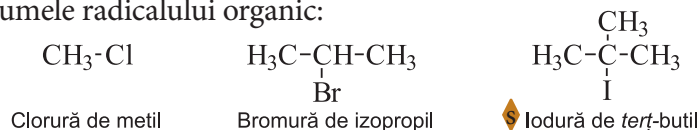
Nomenclatură. Izomerie

Denumirea sistematică a halogenoalcanilor se formează prin adăugarea prefixelor *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* sau *iodo-* la numele compusului de bază. Poziția și numărul atomilor de halogen se notează prin cifre și prefixele *di-*, *tri-* etc.



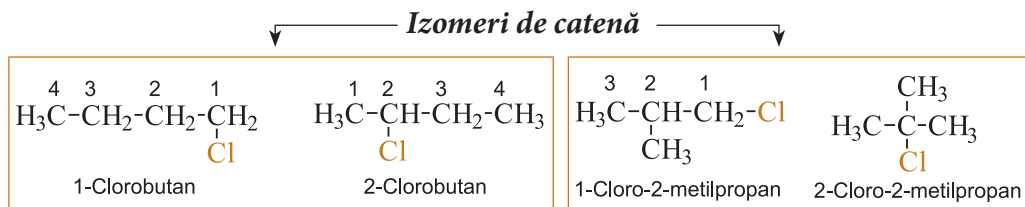
Adesea se utilizează și denumirile radico-funcționale. Denumirea radico-funcțională a halogenoalcanilor

se formează din termenii *fluorură*, *clorură*, *bromură* sau *iodură*, urmați de prepoziția *de*, apoi de numele radicalului organic:



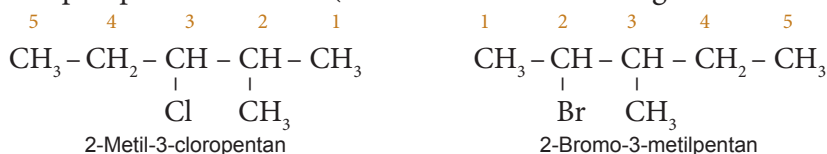
Se păstrează următoarele denumiri nesistematice: CHF_3 – *fluorofom*, CHCl_3 – *clorofom*, CHBr_3 – *bromofom*, CHI_3 – *iodofom*.

Izomeria halogenoalcanilor este determinată de *structura catenei* carbonice și de *poziția halogenului*. Exemplu:



Izomeri de poziție

Numerotarea catenei mai lungi a halogenoalcanului se începe din capătul unde este mai aproape substituentul (indiferent dacă este halogen sau radical alchil):



În denumire substituenții se indică în ordine alfabetică (compară denumirile: 1-bromo-3-etilpentan și 3-etil-1-iodopentan).

Tema* 2.5. Scrie formulele de structură ale halogenoalcanilor menționați mai sus.

Proprietăți fizice

Proprietățile fizice ale halogenoalcanilor sunt determinate de natura halogenului și a radicalului. Monohalogenoalcanii inferiori sunt gazoși la temperatura camerei, majoritatea dintre ei fiind lichide incolore și volatile; unii monohalogenoalcani superiori sunt solizi. Halogenoalcanii sunt insolubili în apă, dar se dizolvă bine în alcool.

Volatilitatea halogenoalcanilor din seria omoloagă descrește pe măsura creșterii maselor moleculare ale acestora (*tabelul 2.5*).

Tabelul 2.5. Unele constante fizice ale halogenurilor de metil

Denumirea	Formula	Masa moleculară	t.f., °C	Densitatea, ρ, g/cm ³
Fluorometan	CH ₃ F	34	-78	–
Clorometan	CH ₃ Cl	50,5	-24	–
Bromometan	CH ₃ Br	95	4,5	1,77
Iodometan	CH ₃ I	142	42,8	2,28

Tema 2.6. Compară constantele fizice ale halogenoalcanilor și corelează-le cu masa moleculară a acestora și cu natura halogenului din moleculă (*fig. 2.24*). Trage concluzii.

Proprietățile chimice ale halogenoalkanilor și utilizarea lor

Pentru compușii halogenați sunt caracteristice **reacțiile de substituție** ale halogenilor prin alte grupe de atomi și **reacțiile de eliminare** cu formarea alchenelor.

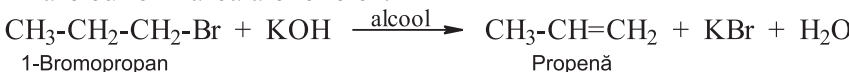
A. Reacțiile halogenoalcanilor cu apă (hidroliză)

Monohalogenurile de alchil la încălzire cu soluții apoase de baze conduc la formarea alcoolilor:

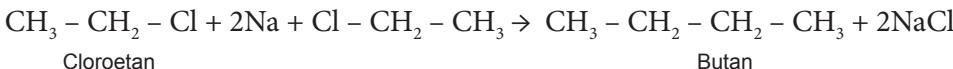


B. Reactia halogenoalcanilor cu hidroxizi alcalini

În mediu alcoolic reacția decurge altfel decât în soluții apoase, fiind o reacție de eliminare cu formarea alchenelor:



C. Reacția compușilor halogenați cu sodiu metalic (Würtz):



Ea se aplică în sinteza hidrocarburilor cu structură simetrică.

Utilizări mai importante

Derivații halogenați ai alcanilor au o largă utilizare în diferite domenii (tabelul 2.6).

Tabelul 2.6. Proprietățile și utilizările unor halogenoalcani

Compusul	Formula	Caracteristici fizice	Utilizare
Clorură de metil (clorometan)	CH_3Cl	Gaz, se lichefiază prin comprimare la -24°C	Agent frigorific și de metilare
Clorură de etil (cloroetan)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Gaz, se lichefiază prin comprimare la $+12,2^\circ\text{C}$	Agent frigorific, anestezic local
Triclorometan (cloroform)	CHCl_3	Lichid incolor, miros dulceag, dizolvă grăsimi	Solvent în industrie, anestezic
Triiodometan (iodoform)	CHI_3	Solid, cristale galbene, insolubil în apă, miros înțepător	Antiseptic
Tetraclorometan (tetraclorură de carbon)	CCl_4	Lichid incolor, insolubil în apă, neinflamabil	Dizolvant, (neinflamabil) stingătoare de incendii

Tema 2.7. Examinează tabelul 2.6 și expune domeniile de utilizare a halogenoalcanilor.

*Compușii halogenați, ce conțin în moleculă atomi de clor și fluor, se numesc **freoni** (CF_2Cl_2), care se utilizează în instalații frigorifice sau spray-uri.

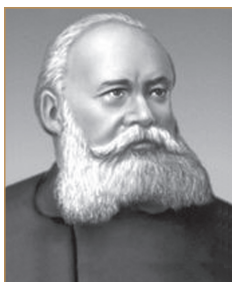
Pentru determinarea calitativă a derivaților halogenați ei se supun combustiei pe o sârmuță de cupru (vezi p. 65).

Știi că ...

În a. 1995, meteorologului olandez Paul Crutzen și chimiștilor americani M. Molina și S. Rowland li s-a decernat Premiul Nobel pentru cercetări ce au demonstrat că la distrugerea stratului de ozon contribuie în cea mai mare măsură freonii (CF_2Cl_2 ; CFC_3 etc.).

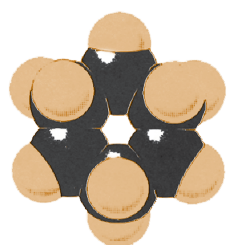
2.1.6*.

Cicloalcanii – hidrocarburi saturate ciclice



V. Markovnikov
(1837–1904)

Chimist-organician rus. A studiat și a elaborat bazele petrochimiei ca știință aparte. A introdus procedee experimentale noi în analiza și sinteza compușilor organici. A descoperit (1883) o nouă clasă de compuși organici – cicloparafinele.



Modelul de proporție al moleculei de ciclohexan.

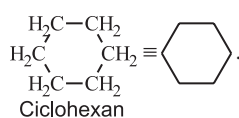
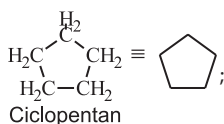
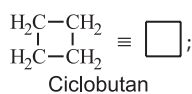
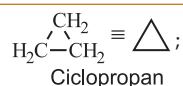


Fig. 2.25. Cicloalcanii.

Catena formată din atomi de carbon în stare de hibridizare sp^3 poate avea nu numai structură liniară, dar și ciclică.

Hidrocarburi saturate, cu catene ciclice, se numesc cicloalcani. Formula generală a cicloalcanilor este C_nH_{2n} , unde $n = 3, 4, 5, 6 \dots$

Aceste hidrocarburi au fost identificate pentru prima dată în petrol (naftene) de către V. Markovnikov.

Extindere

Structura și nomenclatura

Molecula unui cicloalkan conține cu doi atomi de hidrogen mai puțin decât alcanul cu același număr de atomi de carbon. Primul termen din seria omoloagă a cicloalcanilor conține trei atomi de carbon. Primii termeni ai seriei omoloage sunt reprezentați în fig. 2.25. În cazul hidrocarburilor ciclice se admite o prezentare simplificată a formulelor de structură (*semnul „ $\equiv$ ” înseamnă echivalent*). Denumirea cicloalcanilor se formează de la denumirea alcanului respectiv cu același număr de atomi de carbon în moleculă, adăugând prefixul *ciclo-*.

Datorită particularităților structurale și a comportării chimice diferite, cicloalcanii se împart, în funcție de mărimea ciclului, în cicloalcani:

- a) cu inele mici (C_3-C_4 , instabile);
- b) cu inele obișnuite (C_5-C_6 , stabile).

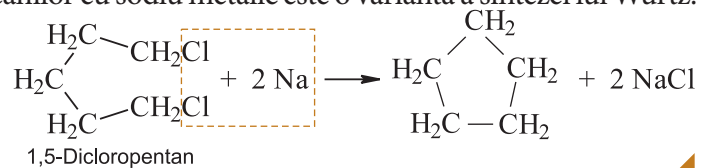
Mai mare aplicare practică au cicloalcanii cu ciclul din șase atomi de carbon.

* Metode de obținere

Anumite tipuri de petroluri, spre exemplu cele din Caucaz, Ucraina de Vest, România, sunt bogate în cicloalcani. Cu cât conținutul de cicloalcani în petrol e mai mare, cu atât petrolul este mai calitativ.

Pentru obținerea cicloalcanilor se folosesc substanțe aciclice, care printr-o reacție adecvată se ciclizează. Acest proces cu randamente mari are loc la formarea ciclurilor din 5 și 6 atomi de carbon.

1. Reacția derivaților dihalogenați la carbonii marginali ai alcanilor cu sodiu metalic este o variantă a sintezei lui Würtz:



2.1.7.

Protecția mediului ambiant de poluanții formați în urma utilizării gazului natural, petrolului și benzinelor



Fig. 2.26. Poluarea aerului.

Intensificarea procesului de industrializare la scară mondială are urmări negative asupra mediului. În țările înalt dezvoltate problema poluării mediului a servit ca semnal de alarmă, necesitând elaborarea unor măsuri concrete de combatere a ei. Factorii naturali ai mediului supuși protecției sunt: aerul, apele, solul și subsolul, vegetația terestră și cea acvatică. De asemenea, necesită protecție așezările umane, precum și alți factori creați prin activitatea omului.

În funcție de natura activităților industriale, poluanții constituie particule solide, gaze sau vapori (fig. 2.26). Petrolul brut și produsele de prelucrare a lui adesea devin factori de poluare a mediului. Dintre aceștia cei mai importanți sunt:

1. Cantitățile enorme de petrol brut, care poluează solul și apele în urma numeroaselor accidente, ce au loc în timpul transportării lui de la locul de extragere spre rafinării.

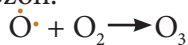
2. Oxidul de carbon (II) („gaz de căhlă”), ce se formează la arderea incompletă a diferitor tipuri de combustibil. Oxidul de carbon formează compuși stabili cu hemoglobina sângelui, exercitând o acțiune toxică asupra organismelor vii. Aflarea omului într-o încăpere închisă, în care concentrația acestui gaz constituie 10%, timp de 2 min., este mortală.

3. Oxizii de azot și sulf, ce nimeresc în aer în urma arderii combustibilului obținut din surse naturale. Din această cauză ei sunt considerați poluanți primari ai atmosferei. Compușii azotului și sulfului sunt prezenți în calitate de impurități în majoritatea tipurilor de combustibil ce conțin hidrocarburi. Interacționând cu oxigenul din aer, ei formează oxizi acizi (SO_2 , SO_3 , N_xO_y), ce conduc la poluarea dublă a mediului. În primul rând, dizolvându-se în apă, ei conduc la formarea acizilor, prin urmare produc ploile „acide” (fig. 2.27). În al doilea rând, acești oxizi, la acțiunea razelor ultraviolete solare, interacționează cu hidrocarburile din aer (aruncate în atmosferă în urma arderii incomplete a lor în motoarele cu ardere internă), formând un strat de aer intens poluat – *smogul*¹.

În aceste procese participă radicali ai oxigenului, ce inițiază reacții în lanțuite:



Radicalul format, interacționând cu molecula oxigenului, formează molecula de ozon:



Ozonul este un gaz toxic atât pentru animale, cât și pentru plante. Este un poluant secundar al atmosferei. În lipsa hidrocarburilor în atmosferă, ozonul interacționează cu oxidul de azot (II), formând oxid de azot (IV):



Fig. 2.27. Efectul ploilor acide.

¹ Smog – ceață persistentă ce conține poluanți în concentrații peste limitele admise sau aer puternic poluat cu transparență redusă, care stagnează într-o zonă mai multe zile în șir.

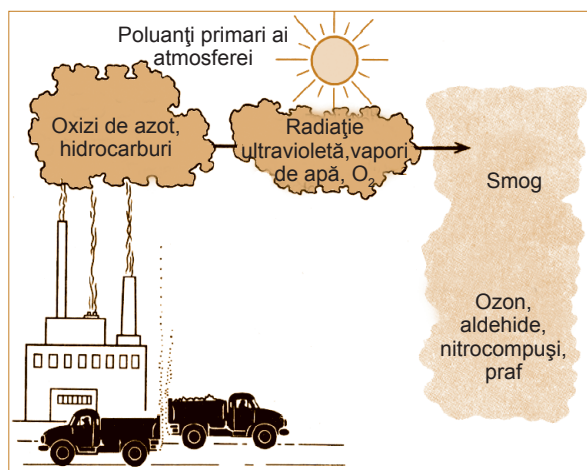


Fig. 2.28. Formarea smogului.

atmosferă în urma arderii incomplete a combustibilului. Ele, de asemenea, intră în componența smogului.

5. Compușii plumbului, ce produc poluarea atmosferică ca rezultat al utilizării tetraetilplumbului – $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ în calitate de adaos antidetonator la benzinele cu cifra octanică joasă. Plumbul și compușii lui sunt foarte toxici. Nimerind în organele respiratorii sau în produsele alimentare și având proprietatea de a se acumula în organism, ei atacă sistemul nervos central. Cea mai mare parte dintre aceste gaze sunt concentrate în zonele urbane, unde conținutul plumbului în aer, în apele de ploaie și în produsele agricole este mai înalt decât cel admisibil. Organizațiile naționale și internaționale lansează cerințe dure în vederea protecției mediului.

Soluții de protecție a mediului ambiant de acțiunea poluanților

Diversitatea poluanților atmosferei, apelor și ai solului necesită corespunzător și o diversitate de metode de combatere a efectelor lor nocive.

Astfel, au fost stabilite norme sanitare de proiectare a întreprinderilor industriale, menite să reducă poluarea aerului prin deșeurile eliminate în atmosferă, elaborate instalații speciale pentru absorbirea deșeurilor industriale. Pentru captarea cenușii și funinginii se aplică sisteme uscate (electrofiltre, filtre cu jaluzele, baterii de cicloane) și umede (pânze de apă). Aplicarea lor reduce considerabil gradul de poluare a aerului cu particule solide de diverse substanțe.

Combaterea poluanților gazoși necesită instalații mult mai complicate. De aceea, pentru a reduce la minimum cantitatea de gaze toxice degajate în atmosferă, se recomandă utilizarea carburanților ce produc mai puțin fum în timpul arderii sau care ard complet.

Electrificarea și gazificarea întreprinderilor industriale, de asemenea, contribuie la reducerea poluării mediului.

Pentru a evita intoxicarea cu gaze de eșapament, se recomandă construirea drumurilor și șoselelor în afara localităților și crearea zonelor verzi de protecție.

Știi că ...

Un grăunte de uraniu²³⁸ produce o cantitate de energie termică echivalentă cu cea degajată la arderea a 2,7 tone de cărbune sau 1,9 tone de petrol.

Măsurile de precauție în îndeplinirea lucrărilor în laboratorul de chimie

Lucrările practice se efectuează numai în laboratorul de chimie, sub îndrumarea profesorului.

Chimia experimentală, deși este foarte interesantă, uneori poate fi periculoasă dacă nu se respectă anumite norme de protecție. În timpul activităților de laborator se pot produce răni cu cioburi de sticlă, arsuri termice sau chimice, incendii, intoxicații ș. a.

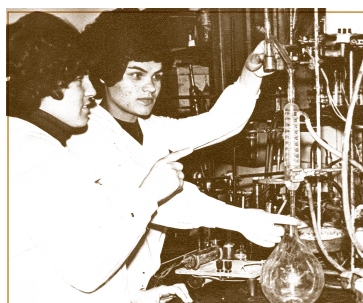
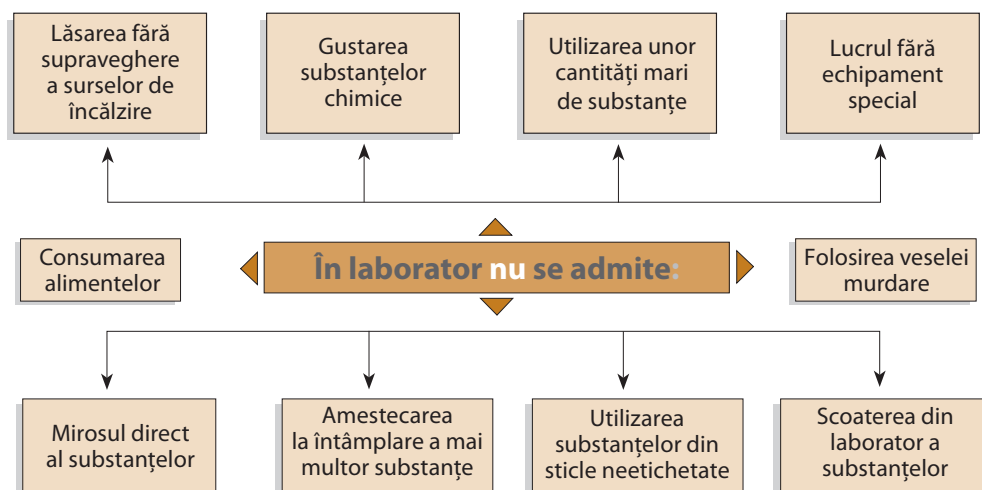


Fig. 2.29. Laborator de chimie organică (Facultatea de Chimie, USM).



Reține!

- Înainte de a lua o substanță dintr-un vas, citește atent eticheta de pe el.
- Dizolvanții organici sunt inflamabili! Ei nu se încălzesc la flacăra deschisă, ci la baia de apă sau de nisip.
- Verifică starea veselei, recipientelor și aparatelor înainte de a începe lucrul în laborator.
- Substanțele chimice se păstrează în vase speciale, cu denumirea lor scrisă pe etichetă.
- Spală vesela utilizată și adă în ordine locul de muncă; spală-te pe mâini cu grijă după efectuarea experiențelor.



E BINE SĂ CUNOȘTI ȘI TU ACESTE SEMNE CONVENȚIONALE INTERNAȚIONALE!



2.1.8*.

Identificarea carbonului, hidrogenului și a halogenilor în compușii organici

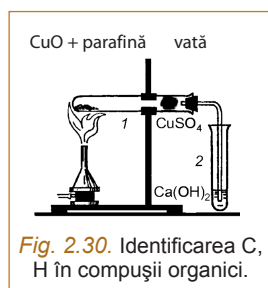
*** Lucrarea practică nr. 1**

Ustensile: spirtieră sau bec de gaz, chibrituri, stativ metallic cu cleștar, stativ cu eprubete, dop cu tub de evacuare a gazelor, vată, sârmuliță de cupru.

Reactivi: zahăr sau parafină, oxid de cupru (II), sulfat de cupru anhidru, apă de var, cloroform.

I. Identificarea carbonului și a hidrogenului

Compoziția calitativă a hidrocarburilor, precum și a altor substanțe organice poate fi determinată prin oxidarea lor cu oxid de cupru (II) (vezi p. 17).

Modul de lucru

1. Introdu într-o eprubetă (1) uscată un amestec de 0,2 g de zahăr (parafină) și 1–2 g de oxid de cupru (II) pulbere.

2. Fixează orizontal eprubeta (1) în stativul metallic (fig. 2.30).

3. Introdu în partea de sus a eprubetei (1) un tampon de vată, pe care în prealabil se presară o cantitate mică de CuSO_4 anhidru.

4. Închide eprubeta (1) cu un dop cu tub de evacuare a gazului, al cărui capăt introdu-l într-o altă eprubetă (2) cu 1–2 ml soluție transparentă de apă de var.

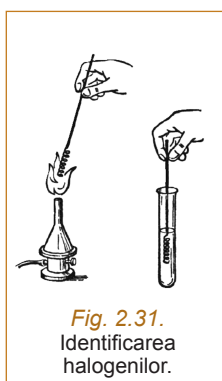
5. Încălzește, cu precauție, conținutul eprubetei (1) la început mai lent, apoi mai intens.

6. Încetează încălzirea imediat după ce observi tulburarea apei de var, înlăturând concomitent din eprubetă (2) tubul de evacuare a gazelor.

7. Cercetează după răcire conținutul eprubetei (1) și constată schimbarea culorii CuSO_4 .

II. Identificarea clorului

Clorul se identifică prin încălzirea substanței organice cu cupru (sârmă) în flacără (proba Beilștein), (p. 17).

Modul de lucru

1. Îndoie în formă de spirală capătul unei sârmulițe din cupru.

2. Încălzește-o la flacăra spirtierei până la dispariția culorii flăcării.

3. Introdu spirala răcită, ce se acoperă cu oxid de cupru (II) de culoare neagră, într-o eprubetă cu cloroform.

4. Încălzește din nou, la flacăra spirtierei, spirala umezită de această substanță (fig 2.31).

5. Observă culoarea verde intens a flăcării, ca rezultat al formării compușilor volatili ai clorului cu cuprul.

6. Trage concluzii pe baza rezultatelor experiențelor efectuate și copiază pe caiet tabelul de mai jos, completând rubricile respective.

Ustensile și reactivi	Modul de lucru. Desenul schematic al instalației	Observări. Motivarea celor observate	Ecuatiile reacțiilor. Concluzii

2.1.9*.

Probleme de calcul după formula generală a halogenoalcanilor, cicloalcanilor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora

I. Stabilirea formulei moleculare după partea de masă a halogenului și formula generală a halogenoalcanilor.

Problema 1

Un monocloroalkan conține 38,38% Cl. Să se determine formula moleculară a cloroalcanului.

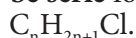
Se dă:

$$\omega(\text{Cl}) = 38,38\%$$

Formula – ?

Rezolvare:

1. Se scrie formula generală a monocloroalcanului:



2. Se determină masa moleculară a monocloroalcanului aplicând relația:

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

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

3. Se calculează masa moleculară a cloroalcanului după formula generală:

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

4. Se calculează valoarea lui n din ecuația:

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

5. Se înlocuiește valoarea lui n în formula generală: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

Răspuns: Formula moleculară a cloroalcanului este $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

II. Calcule după ecuațiile reacțiilor de obținere a halogenoalcanilor.
Problema 2

Să se calculeze volumul metanului și masa clorului necesare pentru a obține 15,4 g de tetraclorometan.

Rezolvare:

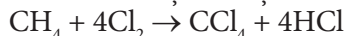
Se dă:

$$m(\text{CCl}_4) = 15,4 \text{ g}$$

$$V(\text{CH}_4) - ?$$

$$m(\text{Cl}_2) - ?$$

1. Se scrie ecuația reacției de clorurare a metanului:



2. Se calculează cantitatea de substanță tetraclorometan, metan și clor:

$$\nu(\text{CCl}_4) = \frac{m(\text{CCl}_4)}{M(\text{CCl}_4)} = \frac{15,4 \text{ g}}{142 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}; \text{ din ecuația reacției rezultă:}$$

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

3. Se determină volumul metanului din relația:

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

4. Se calculează masa clorului din relația:

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

Răspuns: Volumul metanului constituie 2,24 l, iar masa clorului este egală cu 28,4 g.

Problema 3

Densitatea în raport cu aerul a unei hidrocarburi din seria cicloalcanilor este egală cu 2,896. Să se stabilească formula moleculară a cicloalcanului și să se scrie formula de structură a acestuia, dacă se știe că catena ciclică nu conține ramificații laterale.

Se dă:

$D(\text{aer}) = 2,896$

Formula – ?

Rezolvare:

1. Se calculează masa molară a cicloalcanului din relația:

$$M_r = 29 \cdot D_{\text{aer}} = 29 \text{ g/mol} \cdot 2,896 = 84 \text{ g/mol.}$$

2. Se determină numărul de atomi de carbon, aplicând formula generală a cicloalcanului: $M_r(C_nH_{2n}) = 12n + 2n = 14n$, iar $M_r(C_nH_{2n}) = 84$; $14n = 84$; $n = 6$.

Formula moleculară a cicloalcanului este $C_nH_{2n} \rightarrow C_6H_{12}$.

Răspuns: Formula moleculară a cicloalcanului este C_6H_{12} – ciclohexan, iar formula de structură:



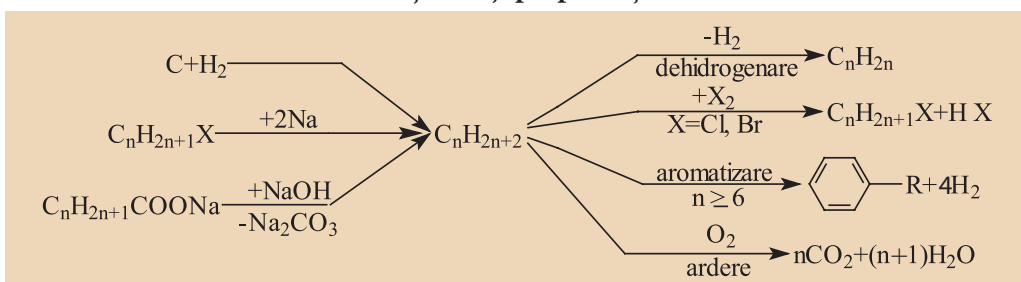
AUTOEVALUARE

1. La clorurarea unui alcan se formează doar un monohalogenoalcan ce conține 33,33% clor. Să se stabilească formula moleculară și structura alcanului inițial.
(R.: C_5H_{12})
2. Partea de masă a carbonului dintr-o substanță organică constituie 51,89%, a clorului – 38,38%, iar restul revine hidrogenului. Densitatea vaporilor acestei substanțe după oxigen este egală cu 2,89. Să se stabilească formula moleculară a derivatului halogenat.
(R.: C_4H_9Cl)
3. Un derivat clorurat al unui alcan are masa moleculară egală cu 237 g/mol și conține 89,9% de clor. Care este formula halogenoalcanului?
(R.: C_2Cl_6)
4. Să se calculeze masa tetraclorometanului care se poate obține din 2,24 l metan și 11,2 l clor, dacă se admite că reacția decurge cantitativ.
(R.: 15,4 g)
5. Să se calculeze masa cloroetanului ce se obține la clorurarea etanului cu volumul de 530 l (c.n.).
(R.: 1,53 kg)
6. Să se determine formula cicloalcanului la arderea căruia se consumă un volum de oxigen de 9 ori mai mare decât volumul vaporilor de cicloalcan.
(R.: C_6H_{12})
7. O substanță organică are densitatea față de aer egală cu 4,81 și conține 17,27% C. Să se determine formula moleculară a substanței dacă prin analiza unei probe cu masa de 2,78 g de această substanță s-au obținut 3,76 g AgBr, iar raportul atomic fiind C:H = 2:3.
(R.: $C_2H_3O_2Br$)

ÎNVAȚĂ REPETÂND: HIDROCARBURI SATURATE

- ◆ **Hidrocarburile saturate (alcanii)** sunt compuși organici care conțin în moleculă numai atomi de C și H. Au formula generală C_nH_{2n+2} , unde n reprezintă numărul de atomi de carbon din alcan. Alcanii și izoalcanii sunt izomeri de catenă.
- ◆ În alcani și izoalcani toate legăturile sunt de tip σ , care sunt trainice și practic nepolare (se rup cu greu), permit rotația liberă a atomilor de carbon în jurul legăturii C–C. În funcție de masa lor molară alcanii pot fi: gazoși, lichizi sau solizi.
- ◆ Alcanii sunt substanțe nepolare, se dizolvă doar în solvenți nepolari. Sunt substanțe stabile până la 400°C , la temperaturi mai ridicate se descompun.
- ◆ **Seria omoloagă** reprezintă șirul de substanțe cu structură similară, în care fiecare termen se deosebește de cel precedent prin gruparea $-CH_2-$, numită diferență de omologie.
- ◆ **Grupa alchil sau radical** este partea de moleculă a alcanului din care s-a înlăturat un atom de hidrogen (CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- etc.). Denumirea lor provine de la denumirea alcanului respectiv cu trecerea terminației **an** în **il** (metan-metil, etan-etil etc.).
- ◆ Pentru alcani sunt specifice reacțiile **de substituție, de eliminare, de ardere**. Metodele de obținere și proprietățile chimice ale alcanilor sunt prezentate în *schema 2.2*.
- ◆ **Halogenurile de alchil** sunt compuși organici care rezultă din alcani prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de halogen X (F, Cl, Br, I).

Schema 2.2. Metode de obținere și proprietățile chimice ale alcanilor



- ◆ **Sursele naturale de hidrocarburi** mai importante sunt: gazul natural, petrolul și cărbunii de pământ.
- ◆ **Gazul natural** este un amestec de hidrocarburi saturate gazoase: metan, etan, propan, butan, în care prevalează metanul (circa 75-98%).
- ◆ **Petrolul** este un lichid uleios, cu miros specific, mai ușor ca apa. Este format dintr-un amestec de hidrocarburi de diferite tipuri; de aceea petrolul nu are punct de fierbere constant.
- ◆ **Principalele fracții petroliere** obținute prin distilare primară sunt: benzina, ligroina, gazul lampant, motorina, păcura; prin distilare secundară – uleiurile, parafina, bitumul.
- ◆ **Benzina** este cel mai valoros produs obținut la prelucrarea petrolului. Reprezintă un amestec de hidrocarburi saturate lichide cu structură liniară (hexan, heptan, octan) și ramificată (izohexan, izooctan).

2.1.10*.

EVALUARE SUMATIVĂ

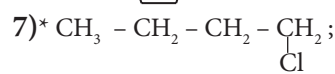
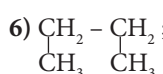
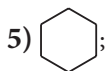
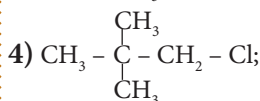
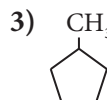
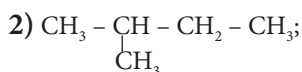
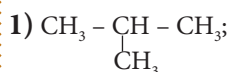
Profil real

1. Definește noțiunile:

- a) alcani, halogenoalcani, cicloalcani;
- b) serie omoloagă, diferență de omologie;
- c) izomerie, izomer.

2. Explică:

- a) ce tip de legături se formează în compușii: etan, bromoetan, ciclohexan?
- b) care este deosebirea dintre o reacție de dehidrogenare și o reacție de halogenare a unui alcan? Exemplifică răspunsul;
- c) care dintre substanțele enumerate (denumește-le) sunt între ele omologi și care izomeri:



3. Stabilește:

A. Formulele de structură ale compușilor organici cu denumirile:

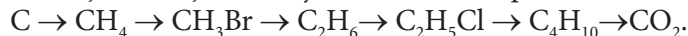
- a) 2,2,4-trimetilhexan;
- b) 2-bromo-3-metilpentan;
- c) metil-ciclobutan;
- d) 3-etil-2-metil-pentan.

B. Hidrocarbura $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ face parte din seria omoloagă cu formula generală: a) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; b) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; c) C_nH_{2n} .

4. Alege răspunsul corect:

- A. Legăturile chimice în alcani sunt ionice/covalente.
- B. Structura tetraedrică a atomului de carbon se păstrează numai la metan / la toți alcanii.
- C. Legătura C-H în halogenoalcani este nepolară / puternic polarizată.

5. Scrie ecuațiile reacțiilor cu ajutorul cărora se pot realiza transformările:



6. Rezolvă:

O substanță organică cu masa de 7,2 g a fost supusă arderii în oxigen. Ca rezultat s-au format 10,8 g apă, iar oxidul de carbon (IV) a fost barbotat prin apă de var $\text{Ca}(\text{OH})_2$, după care s-a format un precipitat cu masa de 50 g. Densitatea vaporilor substanței organice în raport cu aerul este 2,48. Stabilește formula substanței organice.

7. Activitate de tip proiect:

Alcătuiește un referat cu tema: „Alcanii ca sursă de energie: avantaje și dezavantaje”.

2.2.

Hidrocarburi nesaturate

2.2.1.

Alchene

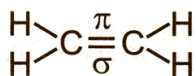
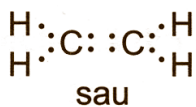


Fig. 2.32. Reprezentarea legăturilor din molecula etenei.

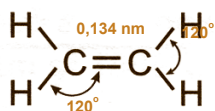


Fig. 2.33. Geometria moleculei de etenă.

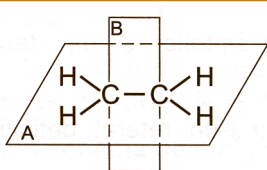


Fig. 2.34. Reprezentarea spațială a legăturii duble.

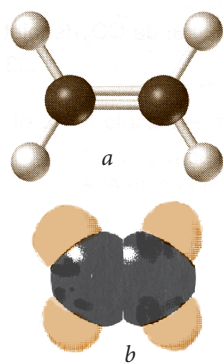


Fig. 2.35. Modele ale moleculei de etenă: a – „bilă-ax”; b – de proporție.

Definiție, *structură

Hidrocarburi nesaturate aciclice, a căror moleculă conține o dublă legătură >C=C< și au formula generală C_nH_{2n} , unde $n = 2, 3, 4$ etc., se numesc **alchene**.

Comparativ cu alcanii cu același număr de atomi de carbon, alchenele au cu doi atomi de hidrogen mai puțin. Deoarece legătura dublă reprezintă o nesaturare, alchenele sunt **hidrocarburi nesaturate**. Aceste hidrocarburi se mai numesc și *olefine*, deoarece derivații lor halogenați sunt lichide uleioase.

Cea mai simplă alchenă – etena (C_2H_4) – este formată din doi atomi de carbon. Ei se unesc printr-o legătură σ (C–C), rezultată la unirea celor doi atomi de carbon, care la rândul lor se unesc cu patru atomi de hidrogen, formând încă patru legături simple σ (C–H) (fig. 2.32). Legăturile simple dintre cei doi atomi de carbon și patru atomi de hidrogen se află în același plan, unghiurile dintre legături fiind de 120° ; acestea alcătuiesc scheletul moleculei (fig. 2.33). Între atomii de carbon se mai formează o legătură numită legătură π . Prin urmare, legătura dublă este formată prin punerea în comun a două perechi de electroni. Planul legăturii π (planul B) este perpendicular pe planul legăturilor σ (planul A) (fig. 2.34). Ceilalți atomi de carbon ai unei alchene superioare liniare au legăturile simple orientate tetraedric (ca la alcani). De aceea, o alchenă normală prezintă aceeași catenă de zigzag și, respectiv, linie dreaptă, acolo unde se află legătura dublă (tabelul 2.6).

Structura moleculei de etenă poate fi reprezentată atât prin modele „bilă-ax”, cât și prin modele de proporție (fig. 2.35).

Formarea legăturii π apropie atomii de carbon unul de altul mai mult decât în alcani: în moleculele alcanilor distanța dintre nucleele atomilor de carbon este egală cu $0,154 \text{ nm}$, iar distanța dintre atomii $\text{C}=\text{C}$ este de $0,134 \text{ nm}$.

Principala caracteristică a legăturii duble este „nesaturarea” ei. Procesul de „saturare” a dublei legături are loc prin scindarea legăturii π din alchenă și adăugarea unor alți atomi (identici sau diferiți) din reactant la fiecare atom de carbon care a fost unit prin legătură dublă.

Omologie, nomenclatură și izomerie

Dacă în formula generală a alchenelor (C_nH_{2n}) se dau valori consecutive lui n , sau aplicând rația de omologie ($-CH_2-$) se obțin termenii seriei omoloage a alchenelor, pornim de la etenă (tabelul 2.7).

Conform nomenclurii IUPAC, **denumirea sistematică** a alchenelor se formează de la denumirile alcanilor cu același număr de atomi de carbon, înlocuind terminația **-an** cu **-enă**, precedată de numărul atomului de carbon de la care pornește dubla legătură. Pentru alchenele cu catene mai lungi ce conțin ramificări se aplică următoarele reguli:

1	Se alege ca temelie cea mai lungă catenă carbonică din formula de structură care include legătura $C=C$.
2	Se numerează atomii de carbon cu cifre arabe din capătul de care este mai aproape dubla legătură.
3	Se indică prin cifre, la începutul denumirii, pozițiile și numele ramificațiilor (radicaliilor), rădăcina denumirii alcanului respectiv, apoi cifra ce indică poziția dublei legături, urmată de terminația -enă .
4	Legătura dublă are prioritate la numerotare față de alchil și halogen.

Pentru unele alchene sunt păstrate denumiri nesistematice – etenă, propilenă. Pentru alchene sunt caracteristice mai multe tipuri de izomerie.

Tabelul 2.7. Nomenclatura și izomeria unor alchene

Formula moleculară	Formula de structură	Tipul izomeriei	Nomenclatura IUPAC	
			Denumire sistematică	Denumire nesistematică
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	—	Etenă	Etilenă
C_3H_6	$\overset{3}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$	de funcțiune cu ciclopropanul	Propenă	Propilenă
C_4H_8	$\left\{ \begin{array}{l} \overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2} \\ \overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3} \\ \begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad C=C \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_3C \end{array} \\ \begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad C=C \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_3C \end{array} \\ H_3C-\overset{\underset{CH_3}{ }}{C}=CH_2 \end{array} \right.$	a) de funcțiune cu ciclobutanul; b) de poziție a dublei legături; *c) geometrică (pentru but-2-enă); d) de catenă.	But-1-enă But-2-enă <i>cis</i> -But-2-enă <i>trans</i> -But-2-enă 2-Metilpropenă	Izobutilenă

Radicalul monovalent, derivat de la etenă ($-CH=CH_2$), se numește **grupă vinil**, iar atomii de hidrogen – **vinilici**. Radicalul monovalent, derivat de la propenă ($-CH_2-CH=CH_2$), se numește **alil**.

Izomeria în șirul alchenelor este condiționată de izomeria de catenă (întâlnită la alcani), de poziția legăturii duble și de așezarea spațială a atomilor (sau grupelor de atomi) legați la atomii de carbon ai dublei legături (izomeria *cis*- și *trans*-) (fig. 2.34).

Extindere

*Izomeria geometrică

Ca urmare a prezenței legăturii duble atomii de carbon capătă o poziție rigidă: ei nu se mai pot roti liber unul față de celălalt în jurul legăturii σ ca la alcani. De aceea, la alchene apare un nou tip de izomerie – **izomeria geometrică**, care este determinată de poziția a doi substituenți și a doi atomi de hidrogen de la fiecare din atomii de carbon uniți prin dublă legătură (izomeria *cis* și *trans*) față de un plan.

Drept plan de referință aranjării substituenților și atomilor de hidrogen servește planul electronilor π ai legăturii duble (fig. 2.36).

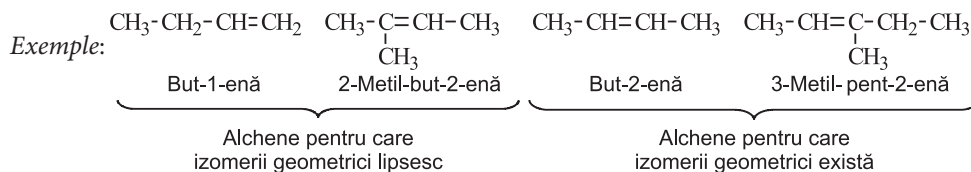


Fig. 2.36. Aranjarea substituenților (CH_3) în izomerii geometrice ai But-2-enei:
a – cis-But-2-enă; b – trans-But-2-enă.

$\begin{matrix} R_1 & & R_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R_2 & & R_4 \end{matrix}$ E ușor de observat, că sub acest aspect izomeria geometrică se manifestă numai în cazul când fiecare din atomii de carbon, uniți prin dublă legătură, este legat cu doi atomi diferiți ori cu grupe diferite:

dacă $R_1 \neq R_2$ și $R_3 \neq R_4$, există izomerie geometrică;

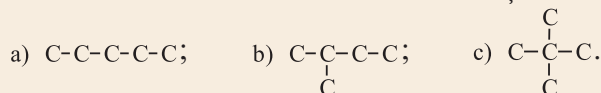
dacă $R_1 = R_2$ sau $R_3 = R_4$, nu există izomerie geometrică.



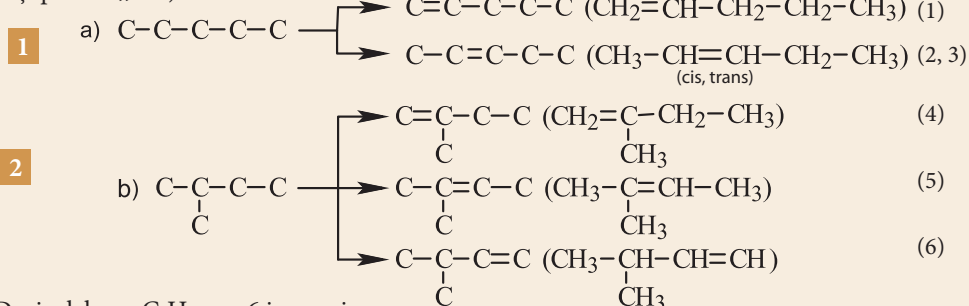
A. Algoritmul scrierii izomerilor alchenelor

Exemplu: Să scriem formulele de structură ale alchenelor cu compoziția C_5H_{10} .

Rezolvare: 1. Scriem scheletele carbonice cu catenă liniară și ramificările posibile:



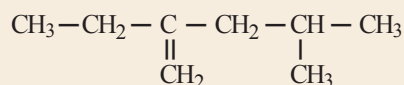
2. Fixăm pozițiile posibile ale legăturii duble pentru cazurile „a” și „b” (de ce nu e posibil acest lucru și pentru „c”?):



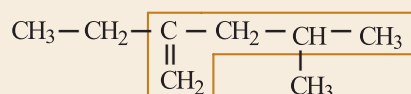
Deci, alchena C_5H_{10} are 6 izomeri.

B. Algoritmul aplicării regulilor nomenclaturii hidrocarburilor nesaturate cu o dublă legătură

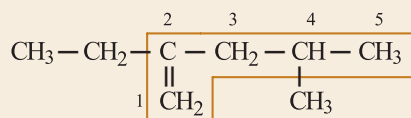
Exemplu: Să dăm denumirea sistematică a alchenei cu structura:



Rezolvare: 1 Stabilim ca temelie cea mai lungă catenă liniară care conține o dublă legătură (chiar dacă nu este cea mai lungă catenă din moleculă):

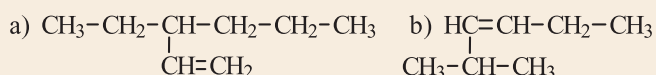


2 Enumerăm astfel, încât dubla legătură să obțină numerele cele mai mici:



3 Indicăm prin cifre locurile ramificațiilor (2- și 4-) urmate de denumirile radicalilor (**2-etil-4-metil**), apoi rădăcina denumirii alcanului respectiv (**pent**) urmat de cifra ce indică poziția dublei legături (**-1-**) și în final terminația **enă**. Astfel, pentru hidrocarbura de mai sus vom obține denumirea: 2-etil-4-metilpent-1-enă.

Tema 2.11. Formulează denumirea sistematică a hidrocarburilor cu structura:



Proprietăți fizice

La temperatura camerei, primii trei reprezentanți ai alchenelor – etena, propena și butena – sunt gaze, iar alchenele cu 5 – 18 atomi de carbon în moleculă – lichide, următoarele alchene fiind solide (tabelul 2.8).

Tabelul 2.8. Constante fizice ale unor alchene

Denumirea sistematică	Formula moleculară	Formula de structură prescurtată	Geometria moleculelor	T.fierb., °C	Densitatea ρ , g/cm ³
Etenă	C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	$\equiv$	-104	0,570
Propenă	C ₃ H ₆	CH ₃ -CH=CH ₂	$\simeq$	-48	0,610
But-1-enă	C ₄ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	$\sim$	-6,0	0,626
*Pent-1-enă	C ₅ H ₁₀	CH ₃ ·(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂	$\sim$	+30	0,643

Punctele de fierbere ale alchenelor sunt cu câteva grade mai joase decât cele ale alcanilor corespunzători. Densitatea lor este mai mică decât 1. Alchenele sunt insolubile în apă, însă bine solubile în dizolvanți nepolari (alcani, eter, benzen).

AUTOEVALUARE

- Definește și indică:**
 - seria omoloagă a alchenelor și formula lor generală;
 - *distanța dintre atomii de carbon uniți prin dubla legătură din alchene.
- Explică și stabilește:**
 - tipurile de izomerie ce prezintă but-1-ena, but-2-ena;
 - formulele de structură a 3 izomeri și a 3 omologi ai alchenei C_4H_8 ;
 - alchenele din seria de hidrocarburi:
1) C_6H_{12} ; 2) C_3H_8 ; 3) C_4H_6 ; 4) C_7H_{14} .
- Estimează** criteriile de asemănare și deosebire dintre etan și etenă (folosind diagrama Venn).
- Indică** care dintre compușii de mai jos sunt izomeri între ei și care – omologi:
 - $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$; d) $CH_3-\underset{\text{H}_3C}{C}=\underset{CH_3}{C}-CH_3$; e) $CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-CH_3$;
 - $CH_2=CH-CH_2-CH_3$;
 - $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$;
- Alege** răspunsul corect:

*A. Despre alchena $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ putem spune că:

 - se numește pent-1-enă; b) este omologul butanului;
 - are doi atomi de carbon primari.

B. Alchenele prezintă izomerie de:

 - poziție; b) catenă; c) funcțiune;
 - geometrică; e) niciuna.

C. Alchenele sunt solubile în:

 - apă; b) hexan; c) alcool; d) octan.

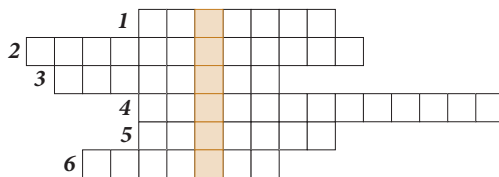
*Numește următorii compuși conform denumirii sistematice:

 - $CH_3-\underset{\text{H}_3C}{CH_2}-\underset{\text{CH}_3}{C}=C-\underset{\text{CH}_3}{CH_2}-CH_3$;
 - $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{CH}{CH}}-CH_3$.
- Calculează** volumul hidrogenului (c.n.) care este necesar pentru a transforma 2 moli de but-2-enă în butan.

(R.: 44,8 l)

Activitate în echipă Completând careurile, vei citi pe verticală denumirea elementului de bază al compușilor organici.

- Hidrocarburi cu o legătură dublă.
- Compuși organici ce conțin în moleculă doar atomi de carbon și hidrogen.
- Fenomenul existenței substanțelor organice cu compoziție identică, dar structură diferită.
- Derivat halogenat primar al propanului.
- Hidrocarburi, care diferă prin una sau câteva grupări $-CH_2-$.
- Hidrocarbură saturată cu opt atomi de carbon (articulat).



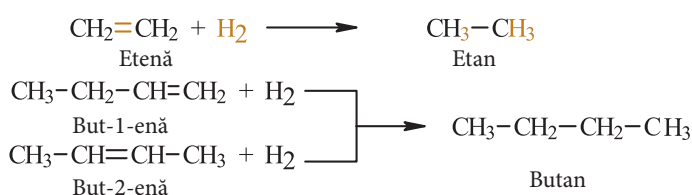
2.2.2.

Proprietățile chimice ale alchenelor

Experimental s-a constatat, că alchenele posedă o reactivitate mai înaltă decât alcanii datorită prezenței dublei legături. Ultima determină pentru alchene reacțiile: **de adădire, de oxidare** (totală sau parțială) și **de polimerizare**.

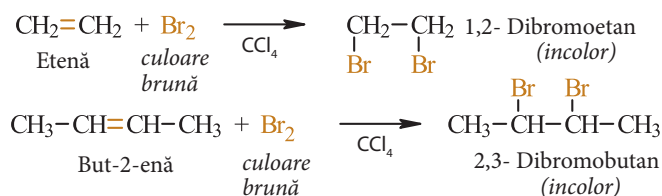
Reacții de adădire

1. **Adădirea hidrogenului** (hidrogenare) are loc în prezența metalelor fin divizate (Ni, Pt, Pd) care au rol de catalizator; alchenele adădionează hidrogen la 150–200°C. La o moleculă de alchenă adădionează doi atomi de hidrogen, obținându-se alcanul corespunzător:



Reacția de hidrogenare se aplică în practică pentru transformarea grăsimilor vegetale din starea lichidă în grăsimi solide.

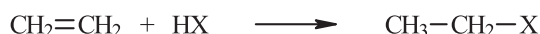
2. **Adădirea halogenilor** (halogenare) în mediu de solvent inert (CCl_4) conduce la formarea unui derivat dihalogenat vicinal. Clorul și bromul se adădionează ușor chiar la rece, iar iodul reacționează mai greu:



Reacția de adădire a bromului este un test pentru identificarea calitativă a grupei funcționale la alchene (decolorarea apei de brom).

Reacția apei de brom asupra legăturii duble poate fi aplicată în practica cotidiană pentru determinarea caracterului polinesaturat al uleiului vegetal (vezi *Activitate experimentală*, p. 79).

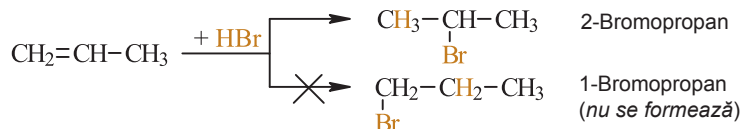
3. **Adădirea hidracizilor** (hidrohalogenarea) la alchene conduce la formarea compușilor monohalogenati:



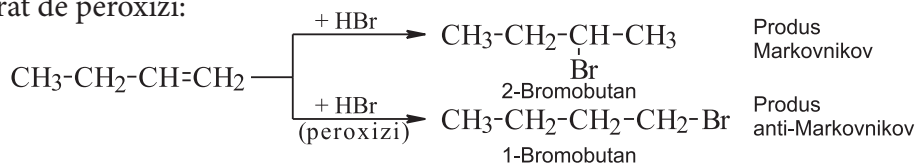
Deoarece în cazul hidracizilor avem două fragmente (atomul de hidrogen și cel de halogen) ce nu sunt identice, apare problema locului care îl va ocupa fiecare din ele în molecula derivatului halogenat. S-a constatat, că acest loc este determinat de structura (simetrică sau nesimetrică) a alchenei.

Adiția moleculelor de tipul HX ($X = \text{Hal}, \text{OH etc.}$) la alchene nesimetrice decurge conform regulii lui Markovnikov: atomul de hidrogen (protonul) se fixează la atomul de carbon al dublei legături, care are un număr mai mare de atomi de hidrogen (mai hidrogenat).

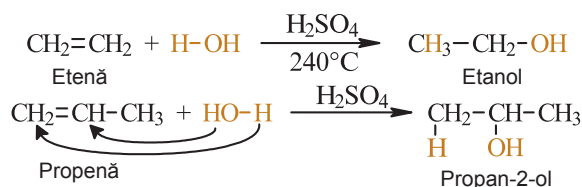
Din propenă și acid bromhidric se obține numai 2-bromopropan:



În prezența peroxizilor are loc adiția acidului bromhidric la alchenele marginale (contrar regulii lui Markovnikov), din cauza mecanismului diferit de reacție, generat de peroxizi:



4. **Adiția apei** la alchene (hidratarea) este catalizată de un acid tare. Această reacție este aplicată pe larg în industrie la obținerea alcoolilor. Astfel, prin hidratarea etenei sau a propenei, folosind acidul sulfuric în rol de catalizator, se obține etanol sau propan-2-ol (după Markovnikov):

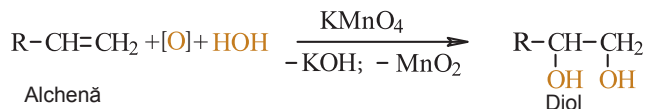


Tema 2.12. Scrie ecuația reacției de hidratare a 2-metilpropenei în prezența acizilor.

Reacții de oxidare

Oxidarea alchenelor se produce mai ușor decât cea a alcanilor. Produsele oxidării depind de structura alchenei, natura oxidantului și de condițiile (temperatură, concentrație, mediu) în care are loc reacția.

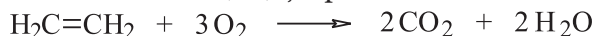
5. ***Oxidarea cu scindarea legăturii π** (oxidarea blândă) cu permanganat de potasiu în soluție slab bazică (reactiv Bayer) sau neutră conduce la dioli:



Reacția cu soluție apoasă de permanganat de potasiu este o reacție calitativă la dubla legătură ($\text{C}=\text{C}$) (decolorarea soluției de permanganat de potasiu cu formarea precipitatului brun (MnO_2)).

Tema 2.13. Scrie reacția completă care are loc la oxidarea blândă a etenei.

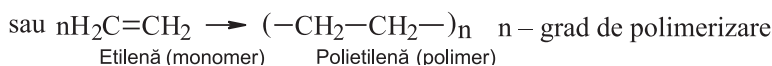
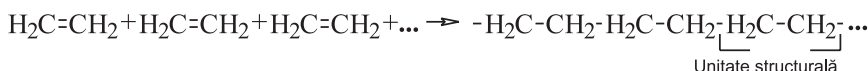
6. **Oxidarea totală** (ardere). Prin ardere alchenele, ca și celelalte hidrocarburi, formează oxid de carbon (IV) și apă:



Forma generală a ecuației reacției de ardere a alchenelor este:



7. **P o l i m e r i z a r e a**. Moleculele alchenelor au proprietatea de a se uni între ele prin intermediul dublelor legături, formând polimeri – macromolecule cu aceeași compoziție elementală ca și substanța inițială:



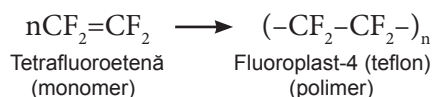
Reacția de polimerizare este procesul chimic de unire a mai multor molecule identice în una mai mare (macromoleculă).

Substanța care polimerizează se numește **monomer**, iar gradul de polimerizare (n) arată numărul de unități structurale ce se repetă în polimer și este egal cu numărul de molecule de monomer ce se unesc pentru a forma polimerul.

Polietilena este cel mai simplu polimer foarte răspândit, care se formează prin adăugarea repetată a mai multor molecule de etenă.

Producția mondială de polietilenă depășește 15 mln. tone/an.

*Un rol deosebit, grație stabilității termice și chimice, îl au polimerii ce se obțin din etena fluorurată:



Fluoroplastele sunt compuși foarte inerti din punct de vedere chimic. Ei se fabrică în cantități mari, din care se confecționează ambalaje, conducte și utilaje rezistente la coroziune pentru industria chimică, obiecte de uz casnic acoperite cu teflon – tigăi, cratițe, fiare de călcat etc.

Uleiurile vegetale în contact cu aerul formează o peliculă pe suprafața pe care sunt aplicate, deoarece legăturile duble se scindează sub acțiunea oxigenului din aer formând un polimer (are loc o reacție de polimerizare).



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Identificarea caracterului nesaturat al grăsimilor vegetale (ulei de floarea-soarelui, ulei de măsline) și a gumei de mestecat

1. **Introdu** într-o eprubetă 0,3 ml ulei vegetal, iar în alta o bucățică de gumă de mestecat folosită.
2. **Adaugă** câte 0,5 ml de CCl_4 în fiecare eprubetă pentru dizolvare.
3. **Răcește** conținutul eprubetelor cu apă rece și picură soluție de Br_2 în CCl_4 .
4. **Constată** că culoarea galbenă (brună) a bromului dispare în prezența compuşilor nesaturați.
Ce tip de reacție are loc?

2.2.3.

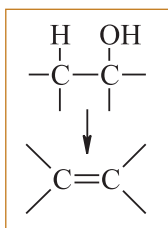
Metode de obținere a alchenelor
și utilizarea lor

Alchenele reprezintă o materie primă foarte importantă pentru industria chimică. Întrucât ele sunt puțin răspândite în natură, au fost elaborate un șir de metode de obținere a lor.

Cea mai des utilizată metodă de obținere a alchenelor are la bază reacțiile de eliminare.

Reacțiile de eliminare reprezintă transformările chimice ale compușilor saturați în urma cărora de la atomii de carbon vecini sunt scindați doi atomi sau grupe de atomi cu formarea legăturii duble.

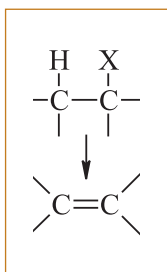
În calitate de substanțe inițiale pentru obținerea alchenelor, prin reacții de eliminare, pot servi reprezentanții diferitor clase de compuși organici (alcooli, halogenoalcani, alcani etc.).



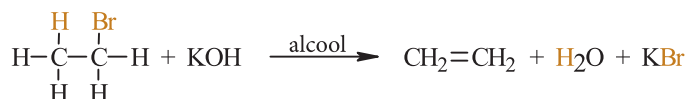
1. **Dehidratarea** alcoolilor conduce la formarea dublei legături prin eliminarea grupei OH și a unui H de la carbonul adiacent: Această reacție este catalizată de acizi minerali (H_2SO_4 , H_3PO_4).



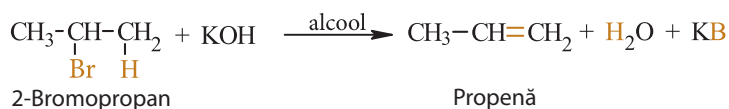
2. **Dehidrohalogenarea** unui derivat monohalogenat conduce, de asemenea, la alchene (vezi p. 59).



*Eliminarea hidracidului se efectuează cu reagenți bazici (KOH, NaOH) în alcool:

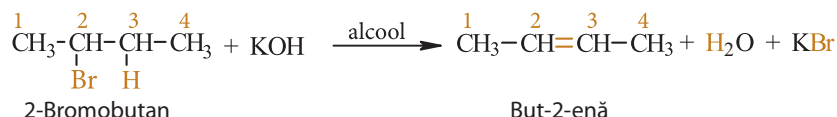


În molecula 2-bromopropanului atomul de hidrogen se scindează de la oricare din atomii de carbon adiacenți, deoarece ei sunt echivalenți:



Tema 2.14. Scrie schemele reacțiilor de dehidrohalogenare a 2-bromo-2-metilbutanului.

*Însă în cazul halogenurilor de alchil nesimetrice scindarea atomilor de hidrogen are loc întotdeauna de la atomul de carbon mai puțin hidrogenat. De exemplu, în cazul 2-clorobutanului este posibilă scindarea hidrogenului de la C-1 sau de la atomul C-3. Hidrogenul se va scinda cu preferință de la atomul de carbon C-3 (A. Zaițev):



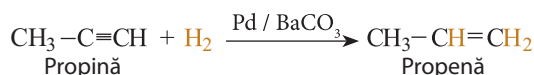
Tema 2.15. Scrie schemele reacțiilor de dehidrohalogenare a 2-bromo-2-metilbutanului. Numește produsul reacției.

Extindere

3. *Dehalogenarea derivaților dihalogenați vicinali sub acțiunea metalelor (Zn) conduce, de asemenea, la formarea dublei legături:



4. *Hidrogenarea parțială a legăturii triple în anumite condiții poate fi utilizată ca metodă de obținere a alchenelor. Pentru a evita formarea alcanului se folosește un catalizator mai puțin activ (paladiu „dezactivat”), numit catalizator Lindlar:

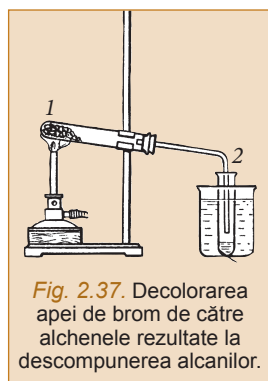


5. *Cracarea termică (600–900°C) a alcanilor superiori, eliminați din petrol, este o metodă industrială de obținere a alchenelor inferioare:



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Obținerea alchenelor la descompunerea termică a alcanilor (parafinei)



1. **Introdu** într-o eprubetă(1) din sticlă rezistentă termic câteva bucățele de parafină (bucățele dintr-o lumânare albă din care s-a înlăturat fitilul).
2. **Închide** eprubeta cu dop cu tub de evacuare a gazelor, iar capătul tubului introdu-l în altă eprubetă(2), care la rândul ei este introdusă într-un pahar cu apă rece (fig. 2.37).
3. **Toarnă** în eprubeta(2) soluție apă de brom.
4. **Încălzește** atent la flacăra arzătorului conținutul eprubetei (1).
5. **Constată** că în eprubeta (2) se barbotează un gaz care decolorează soluția apă de brom.
6. **Explică** efectul vizual al experienței. Reprezintă schema reacțiilor ce au avut loc.

Alchene mai importante și utilizarea lor în practică

Alchenele cu cea mai mare utilizare practică sunt etena și propena. Ele sunt folosite ca materie primă pentru obținerea altor compuși chimici valoroși.

În industrie etena se obține din gazele de cracare a petrolului.

Etena se utilizează la prepararea diferitor produse organice, de exemplu a alcoolului etilic, eterului, etilenglicolului, 1,2-dicloroetanului (dizolvant), (schema 2.3).

Propena ($\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$) se obține prin cracarea petrolului, urmată de separarea prin fracționare. Propena oferă multe posibilități de chimizare. Mari cantități de etenă și propenă se folosesc la obținerea unor materiale plastice (fig. 2.38).



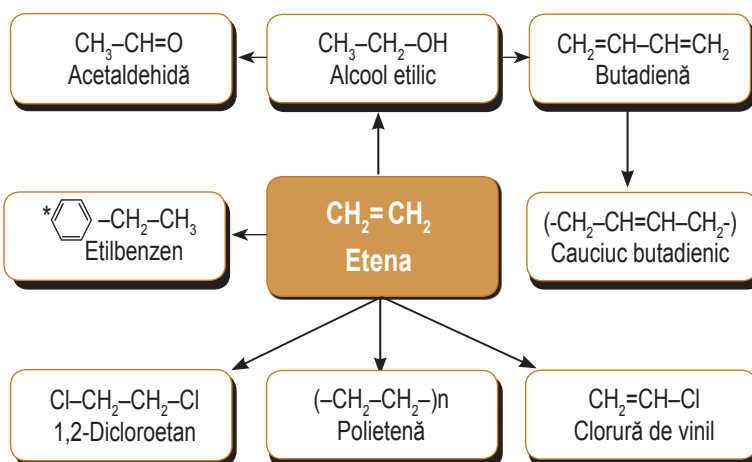
Fig. 2.38. Utilizarea etenei și a derivaților ei: 1 – agent de accelerare a coacerii fructelor, legumelor; 2 – solvent; 3, 4 – mase plastice.

Izobutena sau 2-metilpropena, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ la polimerizare formează polizobutena.

Polizobutena este principalul component al unui produs macromolecular numit **elastol**, care se aplică la depoluarea deversărilor de petrol în apele marine. În contact cu petrolul, acest polimer se îmbibă, formând o masă vâscoasă ce plutește pe suprafața apei un timp îndelungat și poate fi ușor îndepărtat.

Metoda este avantajosă, pentru că petrolul deversat poate fi recuperat prin distilare, iar polimerul poate fi regenerat și utilizat din nou.

Schema 2.3. Produse obținute prin chimizarea etenei



Tema 2.16. Alcătuieste o schemă similară „Produse obținute prin chimizarea propenei”.

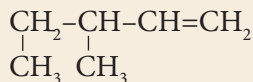
AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunea:

- a) reacție de adiție, regula lui Markovnikov;
b) reacție de polimerizare, monomer, compus macromolecular (polimer).

2. Explică și stabilește:

A. Denumirea hidrocarburii din seria alchenelor cu formula de structură:



B. Formulele de structură ale alchenelor, ale căror denumiri sunt redată mai jos:

- a)* 2-etil-4,4-dimetil-hex-1-enă;
b)* 3-etil-4,4-dimetil-pent-2-enă;
c) izobutenă.

3. Numește:

A. Produsele reacțiilor de adiție a bromului și bromurii de hidrogen la următoarele alchene:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$; b) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$; c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$.

B. Produsele ce se formează la interacțiunea 2-metil-but-2-enei cu următorii reagenți:

- a) HCl; b) Br_2 ; c) H_2O (H_2SO_4); d)* HBr; e)* KMnO_4 (H_2O).

4. Notează prin A afirmația adevărată și prin F afirmația falsă:

- a) Hidrocarburi ce conțin în moleculă o dublă legătură se numesc alchene.
b) Alchenele participă doar la reacții de adiție.
c) Etena decolorează apa de brom.
d) *Adiția hidracizilor la alchene nesimetrice decurge conform regulii lui Markovnikov.

A	F
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐

5. Completează spațiile libere din afirmațiile:

- A. Adiția clorurii de hidrogen la alchene nesimetrice decurge conform regulii și hidrogenul adăunează la carbonul mai
B. Alchenele trec în alcani prin reacții de
C. *În molecula de etenă legăturile $\sigma[\text{C} - \text{C}]$ și $\text{C} - \text{H}$ se află într-un plan sub un unghi, iar legătura π într-un plan
D. Pentru alchene sunt caracteristice tipurile de izomerie
E. Reacția de identificare a alchenelor este..... .

6. *Rezolvă:

O hidrocarbură are următoarea compoziție: 85,72% C și 14,28% H. Densitatea vaporilor ei în raport cu hidrogenul este egală cu 35. Să se stabilească formula moleculară, să se scrie și să se denumească izomerii ce corespund acestei formule moleculare.

(R.: C_5H_{10})

2.2.4.

Mase plastice

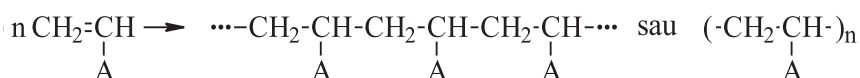
Substanțele organice cu masa moleculară foarte mare, alcătuite dintr-un număr de grupări atomice ce se repetă periodic, se numesc compuși macromoleculari sau polimeri.

Una dintre metodele de obținere a polimerilor este reacția de polymerizare.

Reacția de polymerizare este procesul de unire prin adiție a unui număr mare de molecule numite monomeri, cu formarea unor macromolecule numite polimeri.

Monomerii sunt compuși nesaturați, iar reacția de polymerizare este una dintre proprietățile chimice specifice alchenelor și dienelor conjugate.

Ca monomeri, în reacția de polymerizare, cel mai des se folosesc alchene sau derivați ai acestora, cu formula generală $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$, denumiți **monomeri vinilici**. Pentru acești monomeri procesul de polymerizare poate fi reprezentat schematic astfel:



Exemple: Etilena ($\text{A}=\text{H}$); propilena ($\text{A}=\text{CH}_3$); clorura de vinil ($\text{A}=\text{Cl}$); stirenul ($\text{A}=\text{Ph}$); acrilonitrilul ($\text{A}=\text{CN}$) etc., unde n reprezintă gradul de polymerizare – numărul moleculelor de monomer, care alcătuiește lanțul macromolecular al polimerului.

Din exemplele menționate este lesne de observat, că polimerii care se obțin prin poliadiție au aceeași formulă empirică ca și monomerul din care au fost obținuți. Exemple de astfel de polimeri și principalele lor utilizări sunt prezentate în tabelul 2.9.

Tabelul 2.9. Polimeri vinilici

Monomer		Polimer		
denumirea	formula	denumirea	formula	utilizarea
Etilenă	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietilenă	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Butelii, ambalaje, jucării
Propenă	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	Polipropilenă	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$	Folii și ambalaje, fibre sintetice
Clorură de vinil	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	Policlorură de vinil	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	Conducte, roți dințate
Stiren	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Polistiren	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	Panouri izolante, piese pentru aparatele electrice

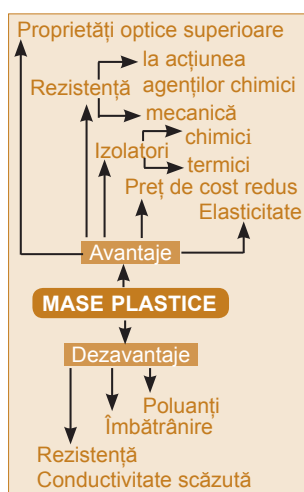


Fig. 2.39. Avantaje și dezavantaje ale maselor plastice.



Fig. 2.40. Obiecte din;
1 – polietilenă; 2 – polistiren;
3 – polipropilenă; 4 – policlorură de vinil.

Dacă în procesul de polymerizare participă monomeri diferiți, procesul se numește **copolimerizare**. Polymerul astfel obținut se numește **copolimer** sau **polimer mixt**. Compoziția copolimerului depinde de raportul molar dintre cei doi monomeri.

Copolimerii posedă proprietăți noi, diferite de cele ale homopolimerilor corespunzători, ca și de cele ale amestecurilor acestora.

Importanța polimerilor

Polimerii își găsesc largi utilizări în industria maselor plastice și a fibrelor sintetice. Termenul „mase plastice” cuprinde orice material solid care poate fi prelucrat la cald, din care se obține o gamă largă de produse. Masele plastice se folosesc ca înlocuitori ai unor produse naturale și au avantajul că se pot obține la scară industrială în cantități necesare și la un preț de cost redus. Cel mai mare dezavantaj al acestora este că nu sunt biodegradabile.

Polimerii sunt produse ale reacțiilor de polymerizare sau policondensare, în timp ce masele plastice sunt materiale tehnologice în compoziția cărora intră un polimer, un plastifiant, o umplutură și, de la caz la caz, un colorant.

Aplicații practice

Polietilena este cel mai simplu polimer foarte răspândit, care se obține prin polymerizarea etenei. Gradul de polymerizare (n) variază între limite foarte mari (20000–800000). În funcție de condițiile în care are loc polymerizarea (presiune, temperatură), se obține polietilenă cu diferită densitate și grade de polymerizare, deci și cu proprietăți diferite, și domenii de utilizare diferite. Polymerizarea la presiune înaltă finalizează cu obținerea polietilenei cu densitate înaltă rezistentă la acțiunea agenților chimici. Din acest tip de polietilenă se fabrică recipiente pentru produse chimice corozive.

Polietilena cu densitate joasă se utilizează la fabricarea ambalajelor pentru produse alimentare și farmaceutice, obiectelor de uz casnic, sacilor, foliilor (fig. 2.40).

Polipropilena este un polimer tot atât de valoros și utilizat ca polietilena, în plus aceasta poate fi trasă în fire. Din polipropilenă se confecționează saci pentru cereale, seringi medicale, cutii pentru ambalarea margarinei, vase pentru transportarea alcoolului etilic.

Policlorura de vinil (PVC) este utilizată pentru confecționarea de țevi și tuburi și a unor materiale cu sau fără suport textil – linoleum. Aceste materiale rezistă la acțiunea agenților chimici și atmosferici, dar sunt mai puțin rezistente la încălzire. Ușile și ferestrele din termopan sunt confecționate din policlorură de vinil.

Polistirenul este un polimer utilizat la obținerea unei largi game de articole de uz casnic și de interes sanitar și igienic. Mari cantități de polistiren se utilizează la obținerea polistirenului expandat (fig. 2.40). Acesta se obține la tratarea granulelor de polistiren cu butan la încălzire și presiune: granulele se măresc în diametru și se lipesc între ele. Blocurile obținute în urma acestui proces sunt mai ușoare decât pluta și se folosesc la ambalarea aparatelor și pieselor ușor fragile și ca material izolator termic și fonic în construcție.

Proprietățile mecanice ale polimerilor sunt determinate de structura macromoleculei. Polimerii cu structură liniară sunt rezistenți la rupere prin îndoire sau întindere. Rezistența lor se explică prin consumul de energie necesar pentru ruperea legăturilor covalente din macromoleculă. Între macromolecule se formează și legături de tip Van der Waals, care, de asemenea, conduc la mărirea rezistenței mecanice a materialului.

Compușii macromoleculari opun mare rezistență la trecerea curentului electric. Ca urmare, ei sunt folosiți ca izolatori în electrotehnică și electronică.

Foarte mulți compuși macromoleculari se folosesc în tehnică, datorită proprietăților specifice pe care le posedă: elasticitate mare, posibilitatea de a fi presai la cald, de a se trage în fire și în foi, rezistență mare la rupere și față de agenții chimici etc.

Diverse mase plastice se utilizează la confecționarea implanturilor (detalii care înlocuiesc diferite părți ale organismului uman: articulații, oase, dinți etc.).



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Compararea mostrelor de produse din diferite tipuri de mase plastice (polimeri)

1. **Aranjează** pe masă câteva tipuri de flacoane, pahare, pungi, folii, tuburi, furtunuri, cutii colectate de acasă după consumarea conținuturilor.
2. **Studiază** atent și găsește codul de marcare a ambalajelor, comparându-le cu imaginile din manual (p. 87).
3. **Numește** polimerul sintetic care intră în compoziția masei plastice din care este fabricat fiecare ambalaj și reprezintă structura monomerului și polimerului.
4. **Cercetează** comportarea fiecărei mase plastice la încălzire moderată pe reșou, la acțiunea apei fierbinți și a forței mecanice (elasticitatea, fragilitatea).
5. **Formulează** recomandări reieșind din corelația proprietăți-utilizare.

Știi că...

Există polimeri organici cu densitate mică, ce conduc curentul electric mai bine decât cuprul. Ei se utilizează la confecționarea bateriilor solare, care servesc ca sursă de energie electrică.

STUDIU
DE CAZ**Influența compușilor polimerici asupra calității vieții și a mediului**

Compușii polimerici au pătruns adânc în viața noastră cotidiană. Aruncând o privire în jur, vom constata că practic fiecare al doilea corp fizic este format din polimeri sintetici sau naturali. Polimerii își găsesc o largă utilizare în industria maselor plastice și a fibrelor sintetice. În compoziția maselor plastice întotdeauna intră un compus macromolecular sintetic și alte substanțe de umplutură, care le îmbunătățesc calitățile (rezistența, inerția față de agenții chimici, plasticitatea, transparența, elasticitatea etc.). Fiecare masă plastică are codul său, în funcție de polimerul de bază ce intră în compoziția acesteia.

Masele plastice obținute pe bază de polimeri se folosesc pe larg ca înlocuitori ai unor produse naturale (piele, lemn, materiale de protecție, materiale de construcție, ambalaje, la fabricarea unor piese pentru aparatura tehnică etc.).

Avantajul folosirii maselor plastice este că ele se pot obține în cantități necesare și la un preț de cost redus, însă marele dezavantaj al lor este că numeroși polimeri nu sunt biodegradabili și creează grave probleme de poluare a mediului ambiant.

Deșeurile trebuie colectate și distruse sau reciclate.**Sistemul de identificare și marcare a ambalajelor din plastic:****PET**

PET – Polietilenă tereftalată: recipienti băuturi, ulei etc. Cod 1.

**LDPE**

LDPE – Polietilenă de joasă densitate: pungi, saci, folii. Cod 4.

**HDPE**

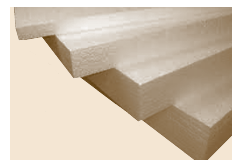
HDPE – Polietilenă de înaltă densitate: recipienti produse chimice (șampoane, detergenți lichizi, clor, soluții de curățat etc.). Cod 2.

**PP**

PP – Polipropilenă: cutii de margarină, pahare, diverse ambalaje alimentare etc. Cod 5.

**PS**

PS – Polistiren: tăvi, pahare de unică folosință, cutii iaurt, carcase casete și cd-uri etc. Cod 6.

**PVC**

PVC – Policlorură de vinil: dopuri, tăvi, folie, țevi, tuburi, mobilier ușor, carduri, autocolante etc. Cod 3.

**Alte**

Alte mase plastice. Cod 7-19.



2.2.5.

Probleme de calcul după formula generală a alchenelor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora

I. Stabilirea formulei moleculare după densitatea relativă sau după volum (c.n.) și formula generală a alchenelor.

Problema 1

Densitatea relativă a unei alchene în raport cu aerul este egală cu 2,42. Să se stabilească formula moleculară a alchenei.

Se dă:

$$D(\text{aer}) = 2,42$$

Formula – ?

Rezolvare:

1. Se indică formula generală a alchenelor: C_nH_{2n} .

2. Se calculează masa moleculară a alchenei după formula:

$$D(\text{aer}) = \frac{Mr(C_nH_{2n})}{Mr(\text{aer})}, \text{ de unde}$$

$$Mr(C_nH_{2n}) = Mr(\text{aer}) \cdot D(\text{aer}) = 29 \cdot 2,42 = 70.$$

3. Se determină numărul atomilor de carbon din relația:

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

Formula alchenei este C_5H_{10} – pentenă.

Răspuns: Formula moleculară a alchenei este C_5H_{10} .

Problema 2

O substanță gazoasă conține 85,7% C și 14,35% H. O probă de această substanță cu masa de 5,25 g ocupă un volum de 2,8 l (c.n.). Să se determine formula de structură a acestei substanțe, dacă se știe că ea decolorează apa de brom.

Se dă:

$$\omega(C) = 85,7\%$$

$$\omega(H) = 14,3\%$$

$$m(\text{sub.}) = 5,25 \text{ g}$$

$$V(\text{sub.}) = 2,8 \text{ l}$$

Substanța decolorează
apa de brom

Rezolvare:

1. Se stabilește dacă substanța mai conține și alte elemente:

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

Rezultă că substanța este o hidrocarbură: C_xH_y .

2. Se calculează $M(C_xH_y)$ din relația ($v = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}$):

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

$$M(C_xH_y) = \frac{5,25 \text{ g} \cdot 22,4 \text{ l/mol}}{2,8 \text{ l}} = 42 \text{ g/mol}.$$

3. Se admite că masa probei este 100 g. Atunci:

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

4. Se calculează cantitățile de substanță carbon și hidrogen:

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

$$v(H) = \frac{m(H)}{M(H)}; \quad v(H) = \frac{14,3 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 14,3 \text{ mol}; \quad x : y = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$$

5. **Formula brută** este CH_2 , iar $\text{Mr}(\text{CH}_2) = 12 + 2 = 14$.

6. **Se deduce** formula reală $(\text{CH}_2)_n$, calculând valoarea lui n (indicele de multiplicare) din raportul: $n = \frac{\text{Mr}(\text{C}_x\text{H}_y)}{\text{Mr}(\text{CH}_2)}$; $n = \frac{42}{14} = 3$. Formula moleculară: $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
propenă

7. **Substanța** care decolorează apa de brom este propena C_3H_6 (cu o dublă legătură).

Răspuns: Substanța este C_3H_6 și are structura: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

II. Stabilirea părții de volum a alchenei dintr-un amestec de hidrocarburi.

Problema 3

Un amestec de propan și propenă cu volumul 0,448 l (c.n.) a fost barbotat prin apa de brom cu masa 40 g și partea de masă 4%. Să se determine volumul propanului și propenei din amestecul inițial.

Se dă:

$$V(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6) = 0,448 \text{ l}$$

$$m(\text{sol.}) = 40 \text{ g}$$

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

$$V(\text{C}_3\text{H}_8) - ?$$

$$V(\text{C}_3\text{H}_6) - ?$$

Rezolvare:

1. **Se determină** masa și cantitatea de substanță brom din soluție: $\omega(\text{sub.}) = \frac{m(\text{sub.})}{m(\text{sol.})} \cdot 100\% \rightarrow m(\text{Br}_2) = \frac{\omega(\text{Br}_2) \cdot m(\text{sol.})}{100\%}$

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

$$v(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)} = \frac{1,6 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol}$$

2. **Se scrie** ecuația reacției: $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$.

3. **Se determină** cantitatea de substanță și volumul propenei din ecuația reacției:

$$v(\text{C}_3\text{H}_6) = v(\text{Br}_2) = 0,01 \text{ mol}; \quad V(\text{C}_3\text{H}_6) = v \cdot V_m = 0,01 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 0,224 \text{ l}$$

4. **Se calculează** volumul propanului:

$$V(\text{C}_3\text{H}_8) = V(\text{amestec.}) - V(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,448 \text{ l} - 0,224 \text{ l} = 0,224 \text{ l}$$

Răspuns: Amestecul inițial era format din volume egale de propenă și propan și constituie câte 0,224 l.

AUTOEVALUARE

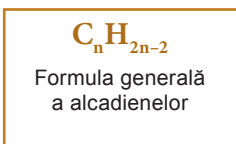
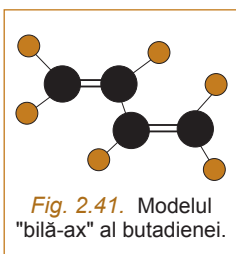
1. O hidrocarbură nesaturată conține 85,71% carbon și are densitatea relativă a vaporilor în raport cu aerul 2,414. Să se deducă formula moleculară. (R.: C_5H_{10})
2. În calitate de dizolvant al substanțelor organice și pentru curățarea materialelor textile se folosește dicloroetanul. Ce masă de etenă și de clor este necesară pentru obținerea 1,2-dicloroetanului cu masa 3,96 kg?
(R.: 1,12 kg C_2H_4 și 2,84 kg de clor)
- 3.* Un amestec de etan și etenă cu volumul 400 ml (c.n.) a decolorat apa de brom cu masa 80 g și partea de masă a bromului 2%. Să se calculeze partea de volum a etenei din amestec.
(R.: 56%)
4. Pentru decolorarea apei de brom cu masa 400 g a fost necesară etenă cu volumul 2,24 l (c.n.). Să se calculeze partea de masă a bromului din apa de brom. (R.: 4%)
5. O alchenă cu volumul 672 ml (c.n.) a reacționat cu bromul și s-au format 6,06 g de produs de reacție. Să se stabilească formula moleculară a alchenei și volumul de aer (c.n.) necesar arderii a 2 mol de această alchenă.
(R.: C_3H_6 ; 1,066 l aer)

2.2.6.

Alcadiene

Definiție

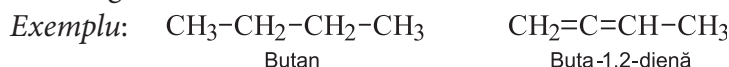
Hidrocarburile aciclice nesaturate, ale căror molecule conțin două duble legături și au formula generală C_nH_{2n-2} , unde $n = 3, 4, 5$ etc., se numesc alcadiene sau diene.



Omologie, nomenclatură, izomerie

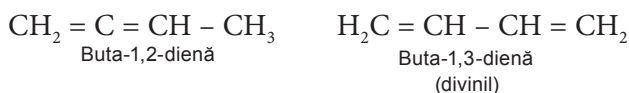
Este evident, că primul termen din seria omoloagă a alcadienelor va avea trei atomi de carbon. Grupa $-CH_2-$ va fi rație de omologie și pentru această serie.

Denumirea sistematică a **alcadienelor** se formează din rădăcina numelui hidrocarburilor saturate, la care se adaugă vocala „a” (pentru legătură), se indică prin cifre pozițiile dublelor legături, urmată de sufixul – *dienă*¹.

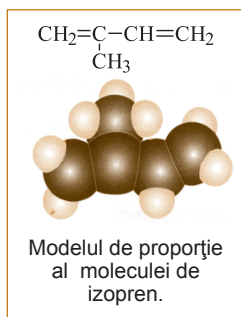
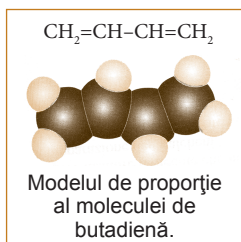
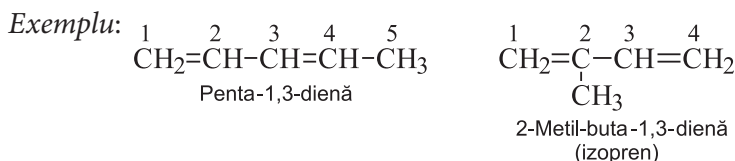


Alcadienelor le sunt caracteristice câteva tipuri de izomerie:
a) de poziție a dublelor legături (apare, începând cu butadiena), a căror existență este determinată de locul ocupat în moleculă de cele două duble legături.

Exemplu:



b) de catenă (apar începând cu pentadiena):



Deseori se utilizează și denumirile nesistematice ale dienele indicate între paranteze (divinil, izopren etc.).

Alcadienele cu legăturile duble alăturate se numesc diene cu legături *cumulate*, iar dienele cu legături duble separate prin una simplă sunt diene cu legături *conjugate*.

Exemple:

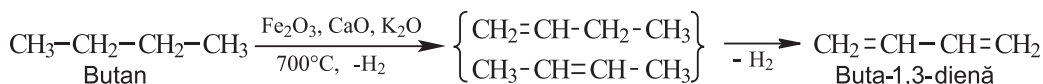
- cumulate: $CH_2=C=CH_2$, propadiena;
- conjugate: $CH_2=CH-CH=CH_2$, buta-1,3-diena.

Dintre alcadienele cu duble legături conjugate interes practic prezintă buta-1,3-diena și omologul său 2-metil-buta-1,3-diena (izoprenul).

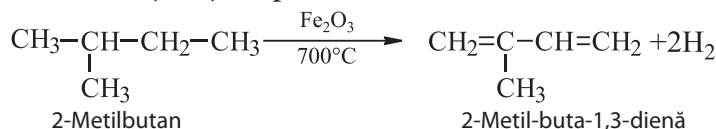
¹Ia. Guțu, „Nomenclatura compușilor organici”, Chișinău, 2008.

Metode de obținere

Butadiena și izoprenul se obțin pe cale industrială, prin dehidrogenarea alchenelor, care, la rândul lor, se obțin din gazele de cracare a petrolului. Amestecul de gaze format în mare parte din butan se trece la temperatura de 600–700°C peste catalizatorul Fe_2O_3 cu adaos de oxizi de calciu și potasiu:



În mod similar se obține și izoprenul (2-metil-buta-1,3-diena):

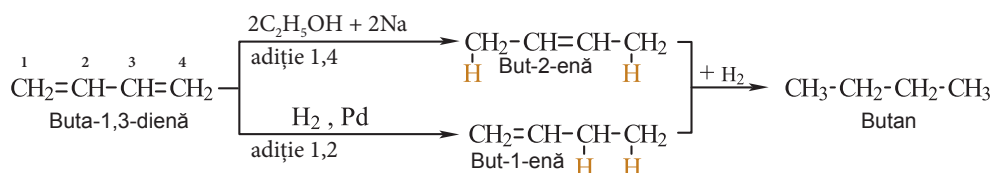


Buta-1,3-diena este un gaz cu p. de fierbere -5°C . Omologul superior al buta-1,3-dienei (izoprenul) are temperatura de fierbere 34°C . Sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici.

Proprietăți chimice

Dienelor, în general, le sunt caracteristice reacțiile de adiție tipice alchenelor. Însă, datorită prezenței legăturilor conjugate, dienele formează, la prima etapă, două produse de adiție: unul se obține în urma adiției în pozițiile 1,4 (la capetele catenei carbonice), iar altul în urma adiției în pozițiile 1,2.

1. **Adiția hidrogenului** are loc în pozițiile 1,4 sau 1,2, iar la saturare ambii produși trec în butan:

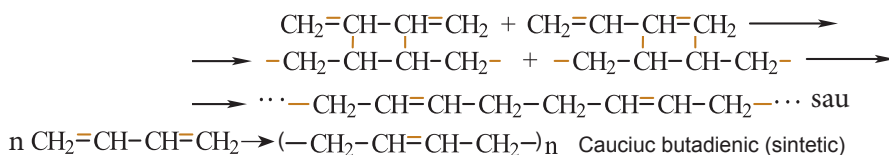


2. **Arderea.** Alcadienele ard cu flacără luminoasă, formând CO_2 și apă.

Tema 2.17. Scrie ecuația reacției de ardere a buta-1,3-dienei.

3. **Polimerizarea** este o reacție caracteristică și pentru hidrocarburile nesaturate cu două duble legături conjugate. Reacția este aplicată pe larg în industrie, deoarece în urma ei se obține **cauciucul sintetic**.

Fără a lua în considerare mecanismul, procesul polimerizării prin adiție 1,4 poate fi reprezentat astfel:



2.2.7.

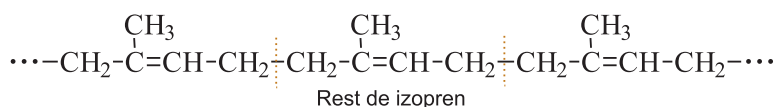
Compoziția și structura cauciucului natural și sintetic

Cauciucul natural

Fig. 2.42. Colectarea latexului din arborele de cauciuc.

Cauciucul natural se obține din latexul (suc lăptos sub forma unei soluții coloidale de cauciuc) unor arbori tropicali, în special din cel al **heveei braziliene**. Arbori tropicali din care se extrage latexul sunt cultivați în Brazilia, Indonezia, Malaiezia și Vietnam. Pentru colectarea latexului pe tulpinile arborilor se fac secțiuni, prin care se scurge latexul ce conține circa 30–40% cauciuc, apă (60%), rășini și substanțe minerale (fig. 2.42). Cauciucul se precipită din latex la tratarea acestuia cu acid acetic sau formic, apoi el este supus unui tratament mecanic pentru a fi omogenizat, tras în foi și uscat. S-a stabilit că monomerul cauciucului natural este izoprenul (2-metil-1,3-butadienă).

Cauciucul natural este un polimer cu formula brută $(C_5H_8)_n$, în care n are valori foarte mari:



Proprietăți. Cauciucul natural brut este gălbui, semiopac și elastic. Cauciucul natural este insolubil în alcool, acetonă, dar se dizolvă bine în benzen, hidrocarburi.

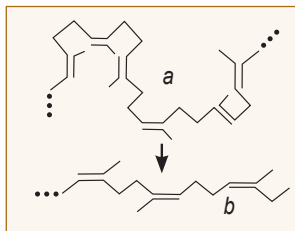


Fig. 2.43. Cauciuc în: a – stare normală, b – stare alungită.

Înainte de dizolvare el se îmbibă cu mult dizolvant (se umflă); soluția de cauciuc este vâscoasă și se utilizează în calitate de adeziv. Ținut la temperatură joasă (0–5°C), el devine opac, neelastic și casant (se fărâmă la lovire). La încălzire (> 40°C) cauciucul se înmoaie și devine lipicios.

Cauciucul natural are proprietatea de a se alungi (400–800%) la aplicarea unei forțe exterioare slabe și de a reveni la dimensiunile inițiale când aceasta încetează.

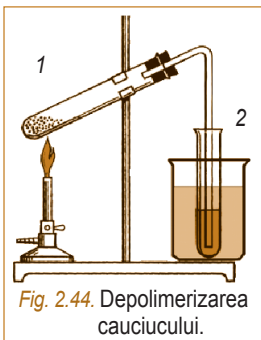
**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ****Depolimerizarea cauciucului natural**

Fig. 2.44. Depolimerizarea cauciucului.

1. **Introdu** într-o eprubetă (1) o bucățiță de cauciuc natural și astup-o cu un dop prevăzut cu tub de evacuare a gazelor (fig. 2.44).
2. **Introdu** capătul tubului de evacuare a gazelor într-o altă eprubetă (2) (colector), ce se află într-un pahar cu apă rece.
3. **Încălzind** eprubeta 1, vei observa că polimerul se descompune, iar în colector se acumulează produse lichide.
4. **Încetează** încălzirea, apoi cu ajutorul apei de brom constată, că produsele condensate sunt nesaturate.



1



2



3



4



5



6

Fig. 2.45. Diverse utilizări ale cauciucului: 1 – echipamente sanitare; 2 – cabluri; 3 – mănuși; 4 – cizme; 5 – radiator; 6 – anvelope pentru automobile.

În stare nealungită, elastică macromoleculele au o formă încolăcită, neregulată, mai stabilă, iar anumite segmente ale macromoleculii pot efectua mișcări termice datorită rotației libere din jurul legăturilor C–C (fig. 2.43).

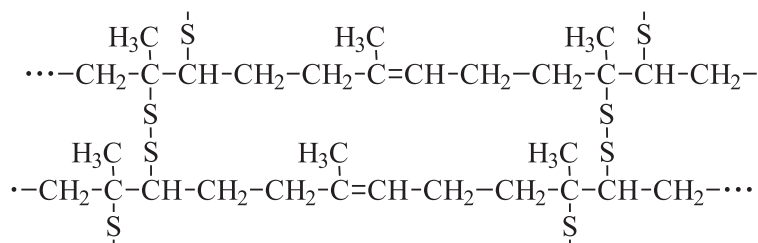
În stare alungită macromoleculele tind să adopte o aranjare mai ordonată cu tendință spre forma liniară.

La temperatură mai ridicată devine posibilă și alunecarea macromoleculelor unele față de altele; materialul devine plastic.

Expus mai mult la aer, cauciucul natural devine lipicios și pierde din elasticitate. Astfel, are loc autooxidarea (îmbătrânirea cauciucului) care este determinată de acțiunea oxigenului din aer asupra legăturilor duble din unitățile structurale de izopren. Elasticitatea face din cauciuc un material unic de neînlocuit în multe domenii tehnice, însă proprietățile descrise mai sus limitează utilizarea lui în practică.

Pentru a înlătura aceste inconveniențe, cauciucul este supus procesului de **vulcanizare**.

Vulcanizarea cauciucului constă în încălzirea lui cu mici cantități de sulf (1–5%) la 130–140°C. În cursul acestui tratament se formează punți C–S–S–C între macromoleculele de poliizopren:



Cauciucul vulcanizat nu este plastic, nu se mai înmoaie la cald, este mai rezistent la rupere, totodată, solubilitatea lui față de unii dizolvanți se reduce. Punțile C–S–S–C fiind însă rare, se păstrează posibilitatea trecerii moleculelor din formă încolăcită în formă alungită, când se aplică o forță mecanică exterioară. De aceea cauciucul vulcanizat este elastic. Însă cauciucul vulcanizat cu cantități mari de sulf (30–40%) devine un material rigid cu rezistență mecanică mare, numit *ebonită*.

Ebonita se folosește ca izolator electric.

Știi că ...

În decurs de 20 de ani, dintr-un arbore de cauciuc se pot extrage anual circa 400 kg de cauciuc.

Cauciucuri sintetice

Obținerea de cauciucuri sintetice are la bază două etape:

1. Obținerea monomerilor.
2. Polimerizarea sau copolimerizarea monomerilor.

Monomerii care se folosesc la obținerea cauciucurilor sintetice sunt butadiena, izoprenul, cloroprenul, stirenul etc. Aceste substanțe, ce conțin legături duble, se obțin la rândul lor din materii prime ale industriei petrochimice (butan, izopentan, etilenă, acetilenă, benzen, propenă etc.) Materiile prime enumerate se supun reacțiilor de dehidrogenare, alchilare, adiție etc.

Dacă în procesul de polimerizare participă monomeri diferiți, procesul se numește copolimerizare. Reacția de copolimerizare are largi aplicații în industria cauciucului. Producții macromoleculare obținute au proprietăți asemănătoare, iar deseori chiar mai bune decât ale cauciucului natural. Cauciucurile sintetice inițial se obțin sub formă de latex, care se prelucrează analog cauciucului natural. În *tabelul 2.10* sunt prezentați cei mai importanți monomeri, cauciucurile corespunzătoare și denumirile lor comerciale.

Tabelul 2.10. Cauciucuri sintetice

Monomeri		Elastomeri	
denumirea	formula	denumirea	formula
Buta-1,3-dienă	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Cauciuc butadienic	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
2-Metil-buta-1,3-dienă (izopren)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Cauciuc izoprenic	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
2-Cloro-buta-1,3-dienă (cloropren)	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Cauciuc cloroprenic (Neopren)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
Buta-1,3-dienă + Stiren	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Cauciuc buta-dien-stiren (Buna S)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$

Atât cauciucul natural, cât și cele sintetice au o largă aplicare în tehnică. Ele sunt folosite la obținerea diferitor produse: anvelope pentru automobile, echipamente sanitare, curele și benzi de transmisie, jucării și diverse obiecte de uz casnic, etc.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Obținerea cauciucului din frunze de ficus sau păpădie

1. **Introdu** într-o eprubetă două frunze de ficus (floare de cameră) sau câteva fire de păpădie, apoi adăugați 2 ml de apă și 0,3 g de CaCl_2 .
2. **Agită** energic eprubeta, apoi adăugați cu picătura 2–3 ml de alcool.
3. **Constată** că pe suprafața soluției apoase apar fulgi de cauciuc.
4. **Trece** cu ajutorul baghetei din sticlă o parte din fulgi în altă eprubetă și adăugați 2 ml de benzen. Apoi tot aici adăugați câteva picături de soluție de 2% de KMnO_4 . Agitați amestecul și trageți concluzii despre caracterul nesaturat al cauciucului natural.
5. **Trece** pe o placă de sticlă cealaltă parte de fulgi și evaporați cu atenție soluția.
6. **Observă**, că după înlăturarea solventului, pe sticlă rămâne o peliculă elastică de cauciuc.

AUTOEVALUARE

- Definește** noțiunea: **a)** alcadiene; **b)** diene cu legături duble conjugate.
- Explică:**
 - nomenclatura și izomeria alcadienelor;
 - compoziția și structura cauciucului natural;
 - ***c)** denumirea sistematică a hidrocarburilor:

$$1) \text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C} = \text{CH}_2;$$

$$2) \text{CH}_3 - \underset{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}}{\text{C}} = \text{CH}_2;$$

$$3) \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2.$$
- Finisează** ecuațiile reacțiilor și numește produșii de reacție:
 - 2-metil-penta-1,3-dienă + $\text{H}_2 \rightarrow$
 - ***b)** de polimerizare a buta-1,3-dienei $\rightarrow$
- Scrive și numește** izomerii de poziție a dublelor legături ale alcadienei cu compoziția C_4H_6 .
- ***Compară** structurile hidrocarburilor nesaturate cu compoziția C_nH_{2n} și $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, care conțin câte 5 atomi de carbon. Din ce serie omoloagă fac parte ele? Indică proprietățile chimice comune.
- Scrive** schemele reacțiilor cu ajutorul cărora se pot realiza următoarele transformări:
 - penta-1,3-dienă $\rightarrow$ pentan;
 - $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow$ cauciuc sintetic.
- * **Selectează:**

Care dintre afirmațiile ce urmează se referă la compusul $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$:

 - este o alcadienă;
 - se supune procesului de polimerizare;
 - este un izomer al buta-1,3-dienei; **d)** decolorează apa de brom.
- Completează** spațiile libere din afirmațiile:
 - Formula generală a alcadienelor este
 - Adiția unui mol de hidrogen la 1 mol de buta-1,3-dienă conduce la
 - Izoprenul este buta-1,3-dienei.
 - Unele domenii de utilizare a cauciucului sunt
 - Buta-1,3-diena este o dienă cu legături duble
- Notează** prin **A** afirmația adevărată și prin **F** afirmația falsă:

	A	F
a) 2-Metil-buta-1,3-diena este monomerul cauciucului natural.	☐	☐
b) Alcadienele manifestă aceleași proprietăți ca și alchenele.	☐	☐
c) Buta-1,3-diena este izomerul butenei.	☐	☐
d) La adiția a 2 mol de hidrogen la 1 mol de buta-1,3-dienă se obține butanul.	☐	☐
e) Izoprenul este monomerul cauciucului natural.	☐	☐

2.2.8.

Alchine

Definiție, *structură

Formula generală
a alchinelor

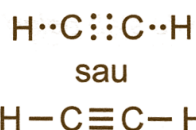


Fig. 2.46. Reprezentarea
legăturilor din molecula
acetilenei.

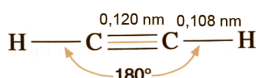


Fig. 2.47. Geometria
moleculii de acetilenă.

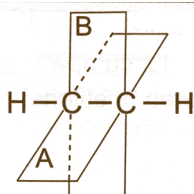


Fig. 2.48. Reprezentarea
spațială a legăturii triple.

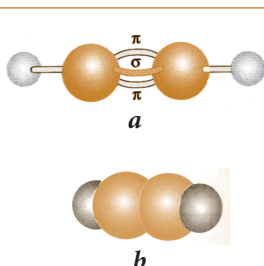


Fig. 2.49. Modele ale
moleculii de acetilenă:
a – „bilă-ax”; *b* – de proporție.

Hidrocarburi aciclice, ce conțin în molecula lor, pe lângă legăturile simple, o triplă legătură între doi atomi de carbon $-\text{C}\equiv\text{C}-$ și au formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, unde $n=2,3,4$ etc., se numesc **alchine**.

Cea mai simplă alchină este etina sau acetilena – C_2H_2 .

În molecula de acetilenă, fiecare atom de carbon formează câte două legături simple σ (C–H) aranjate liniar. Ceilalți doi electroni ai atomilor de carbon participă fiecare la formarea a două legături π , cu electronii celui alt atom de carbon. Legătura triplă este formată prin punerea în comun a trei perechi de electroni (fig. 2.46). Astfel, legătura triplă este formată din două legături π și una σ (fig. 2.47). Planul primei legături π (A) este perpendicular pe planul celei de-a doua legături π (B), iar ambele sunt perpendiculare pe planul legăturilor σ (fig. 2.48).

Structura moleculei de etină poate fi reprezentată atât prin modele „bilă-ax”, cât și prin modele de proporție (fig. 2.49).

Lungimea legăturii triple este de **0,120 nm**, ea fiind mai mică ca a celei duble – 0,134 nm și a celei simple – 0,154 nm. Distanța dintre cei doi atomi de carbon în acetilenă este mai mică și de aceea legătura triplă are efect atrăgător de electroni, ceea ce conduce la polarizarea legăturilor C–H.

Omologie, nomenclatură. Izomerie

Dacă în formula generală a alchinelor se dau valori consecutive lui n sau aplicând rația de omologie ($-\text{CH}_2-$), se obțin termenii seriei omoloage.

Alchinele se mai numesc și **acetilene**, după numele primului termen, care are cea mai mare utilizare.

Seria omoloagă a alchinelor începe cu etina.

Denumirea sistematică a alchinelor se formează de la denumirea alcanilor cu același număr de atomi de carbon, înlocuind sufixul **-an** cu **-ină**. Poziția triplei legături în moleculă se precizează indicând atomul de carbon al acesteia numerotat cu cifra cea mai mică (tabelul 2.11).

Pentru alchine sunt specifice următoarele tipuri de izomerie: de poziție a legăturii triple, de catenă și de funcțiune cu alcadienele (au aceeași formulă generală) (tabelul 2.11).

Tabelul 2.11. Nomenclatura și izomeria alchinelor

Valoarea n	Formula moleculară	Formula de structură	Tipul izomeriei	Denumire sistematică
n = 2	C ₂ H ₂	HC≡CH	---	Etină
n = 3	C ₃ H ₄	CH ₃ -C≡CH	a) de funcțiune cu propadiena;	Propină
n = 4	C ₄ H ₆	CH ₃ -CH ₂ -C≡CH CH ₃ -C≡C-CH ₃	a) de funcțiune cu butadiena; b) de poziție a legăturii triple.	But-1-ină But-2-ină
n = 5	C ₅ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡CH CH ₃ -CH ₂ -C≡C-CH ₃ CH ₃ -CH-C≡CH CH ₃	a) de funcțiune cu pentadiena; b) de poziție a legăturii triple; c) de catenă.	Pent-1-ină Pent-2-ină 3-Metilbut-1-ină

Pentru a da denumirile alchinelor cu catene lungi și ramificate se aplică aceleași reguli ca în cazul alchenelor (p. 72).

Primii reprezentanți ai alchinelor sunt gaze la temperatură obișnuită. Începând cu but-2-ina, următorii reprezentanți sunt substanțe lichide, iar cei superiori – substanțe solide (tabelul 2.12).

Solubilitatea acetilenei și a alchinelor inferioare în apă este mai mare decât cea a hidrocarburilor saturate sau nesaturate cu același număr de atomi de carbon. Acest fapt se datorește polarității legăturilor C-H. Densitățile alchinelor sunt mai mari decât cele ale termenilor corespunzători din seria alcanilor sau alchenelor, dar mai mici decât cea a apei.

Tabelul 2.12. Constante fizice ale unor alchine

Denumirea sistematică	Formula moleculară	Formula de structură prescurtată	Geometria moleculelor	T. fierbere, °C	Densitatea, ρ, g/cm ³
Etină	C ₂ H ₂	HC≡CH	≡	- 84	0,613
Propină	C ₃ H ₄	CH ₃ -C≡CH	—≡	- 23	0,70
But-1-ină	C ₄ H ₆	CH ₃ -CH ₂ -C≡CH	↘≡	8,6	0,668
But-2-ină	C ₄ H ₆	CH ₃ -C≡C-CH ₃	—≡—	27,2	0,69
Pent-1-ină	C ₅ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡CH	↘≡	39,7	0,693
Pent-2-ină	C ₅ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -C≡C-CH ₃	↘≡—	55,5	0,712
Hex-1-ină	C ₆ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -C≡CH	↘≡	75,0	0,720

Știi că ...

Acetilena este un gaz cu miros eterat plăcut. Mirosul neplăcut, sesizat la obținerea ei din carbură de calciu, se datorește impurificării acesteia cu mici cantități de NH₃, PH₃, care se îndepărtează prin spălare cu o soluție de K₂Cr₂O₇ și H₂SO₄.

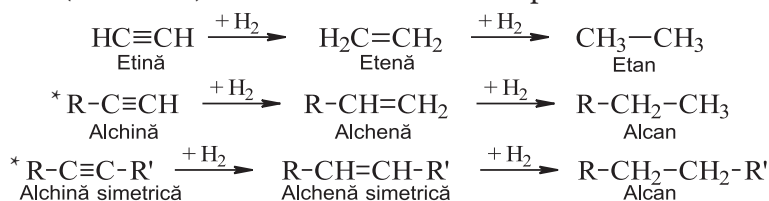
2.2.9.

Proprietățile chimice ale alchinelor

Pentru acetilenă și omologii ei sunt caracteristice reacțiile de: *adiție, polimerizare (trimerizare), oxidare, substituție*.

A. Reacții de adiție

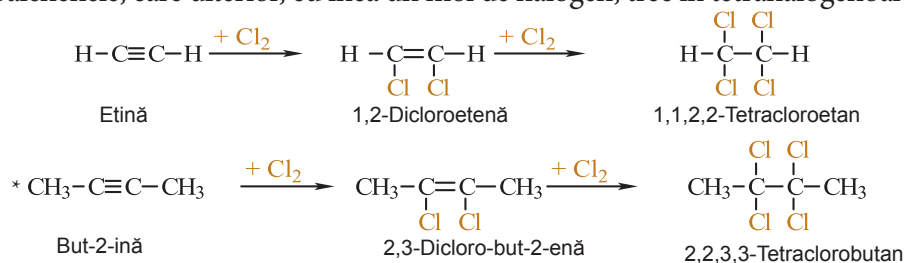
1. **Adiția hidrogenului** (hidrogenarea alchinelor) are loc în prezența catalizatorilor (Ni, Pd, Pt), cu formare de alchene, apoi de alcani:



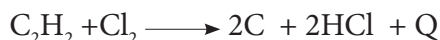
Deși reacția are loc în două etape, hidrogenarea alchenei formate intermediar decurge ușor, astfel că izolarea ei nu este posibilă în aceste condiții.

2. **Adiția halogenilor** (halogenarea) se desfășoară în mod similar: alchinele adăunează halogeni la tripla legătură în două etape.

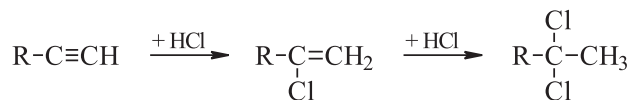
Luând un mol de halogen (dizolvat în CCl_4 , solvent inert), se pot izola dihalogenoalchenele, care ulterior, cu încă un mol de halogen, trec în tetrahalogenoalcani:



Reacția acetilenei cu clorul în stare gazoasă decurge violent cu eliminare de căldură (Q):



3. ***Adiția hidracizilor** la alchine nesimetrice se produce după regula lui Markovnikov (hidrogenul se fixează la atomul de carbon mai bogat în hidrogen):

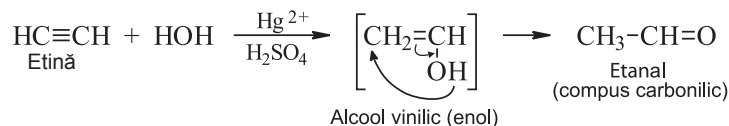


Tema 2.18. Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție a HCl (1 mol) la etină. Numește produsul de reacție.

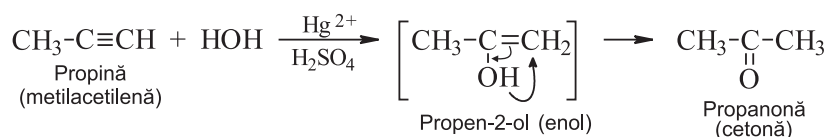
Știi că ...

Acetilena nu se poate comprima sub presiune, deoarece se descompune cu explozie. De aceea ea se transportă în cilindri de oțel umpluți cu asbest (material poros) îmbibat cu acetonă. 1 l acetonă dizolvă 300 l C_2H_2 la 12 atm.

4. Adiția apei (hidratarea) la acetilenă se produce în prezența acidului sulfuric și sulfatului de mercur (II) cu rol de catalizator. Produsul primar al adiției este un alcool vinilic (enol), care fiind instabil (se indică prin []) se izomerizează în etanal (acetaldehidă) (M. Kucеров, 1881).



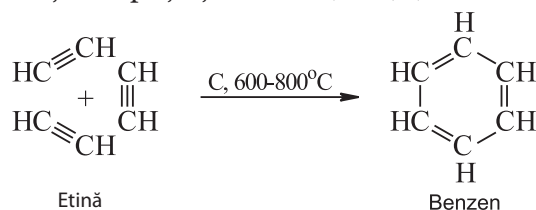
*Aplicată la omologii acetilenei, această reacție conduce la formarea cetonelor. De exemplu, din metilacetilenă se obține acetone:



După cum observi, adiția apei are loc conform regulii lui Markovnikov.

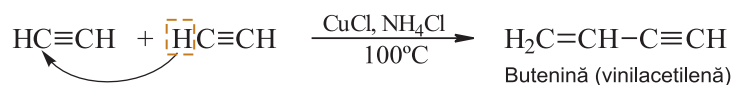
B. Reacția de polimerizare (dimerizare și trimerizare)

5. Trimerizarea acetilenei are loc în condiții termice sau catalitice. Prin încălzirea acetilenei în tuburi de ceramică la temperatura de 600-800°C se formează, paralel cu alți compuși, și benzen (30%) (M. Berthelot, 1866):

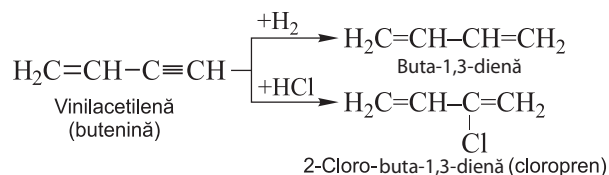


Extindere

La încălzirea acetilenei cu clorură de cupru (I) ($\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) în mediu acid are loc dimerizarea cu formare de vinilacetilenă:



Vinilacetilena adăunează hidrogen și clorură de hidrogen, formând buta-1,3-dienă și, respectiv, 2-cloro-buta-1,3-dienă (cloropren):

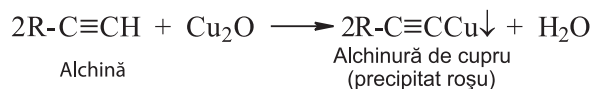
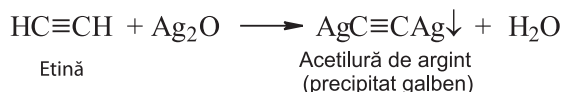


Cloroprenul și buta-1,3-diena se utilizează la obținerea cauciucurilor sintetice (vezi p. 94).

Extindere

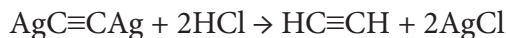
C. *Reacții de substituție a hidrogenului acetilenic prin metale

6. Prin tratarea acetilenei sau a alchinelor terminale cu soluție amoniacală de oxid de argint (reactivul Tollens) sau oxid de cupru (1) se obțin acetiluri sau alchinuri ale metalelor respective:



Reacția servește la determinarea analitică a acetilenei și alchinelor marginale. Alchinele la care tripla legătură nu este marginală nu dau aceste reacții.

Acetilurile și alchinurile de cupru (I) și argint sunt puțin stabile: în stare uscată explodează prin lovire sau încălzire. Ele se descompun ușor la acțiunea acidului clorhidric, formând alchinele inițiale:



Prin urmare, folosind reacțiile de formare a acetilurii și alchinurilor, urmate de descompunerea lor, se pot elimina alchinele cu legături triple marginale din amestecul cu alte hidrocarburi.



Fig. 2.50. Sudarea metalelor.

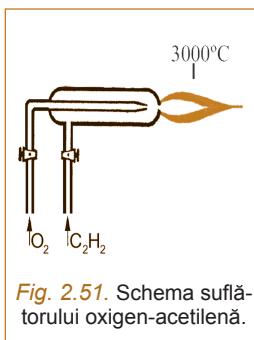
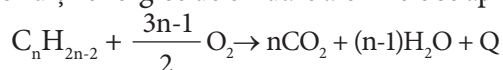


Fig. 2.51. Schema suflătorului oxigen-acetilenă.

D. Oxidarea totală (arderea)

7. În condiții energice de oxidare alchinele se aprind și ard:



Acetilena arde cu o flacără fumegândă:



În exces de aer flacăra este vie și mult mai luminoasă decât cea a alchenelor și alcanilor, datorită conținutului mai mare de carbon în acetilenă față de etilenă și etan.

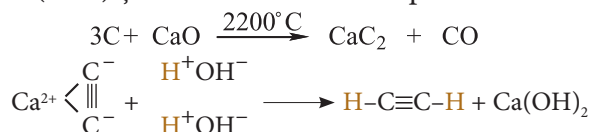
La arderea completă, temperatura flăcării de acetilenă în oxigen poate atinge 3000°C. Arderea acetilenei în oxigen servește la sudarea și tăierea metalelor (fig. 2.50). În acest scop se folosește suflătorul oxigen-acetilenă (fig. 2.51), format din două tuburi concentrice prin care se suflă oxigen și acetilenă. Amestecul de gaze este aprins la capătul suflătorului.

2.2.10.

Metode de obținere a alchinelor
și utilizarea lor**Metode de obținere**

Cu excepția acetilenei și propinei, care se obțin din carburi (CaC_2 , Mg_2C_3), celelalte alchine sunt produse sintetice.

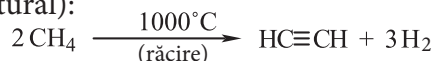
Obținerea acetilenei (metodă industrială). Acetilena se obține la descompunerea cu apă a carburii de calciu, care la rândul ei se obține în cuptoare electrice din carbon (cocs) și oxid de calciu la temperatură foarte înaltă:



Această reacție se aplică la obținerea acetilenei (etinei) în aparatele pentru sudarea metalelor în caz de necesitate extremă (în construcție).

Însă această metodă nu poate satisface cerințele mereu crescânde de acetilenă.

Materia primă industrială accesibilă, din care se obține acetilena în ultimii ani, este metanul (gazul natural):

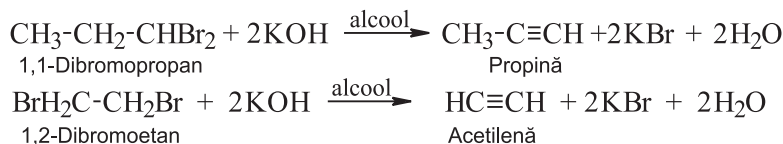


La această temperatură este posibilă descompunerea acetilenei în elemente, de aceea amestecul de gaze obținut se răcește rapid până la $\approx 100^\circ\text{C}$.

Extindere

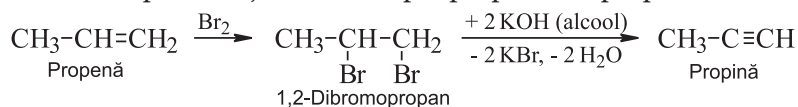
Tripla legătură se poate realiza prin reacții de eliminare, pornind de la derivați.

Prepararea alchinelor prin reacții de eliminare. Derivații 1,1- sau 1,2-dihalogenați ai alcanilor tratați cu hidroxid de potasiu în soluție alcoolică, la temperatura de $140\text{--}150^\circ\text{C}$, se transformă în alchine:



Compușii 1,2-dihalogenați se obțin, de obicei, din alchene (*prin ce tip de reacție?*). De aceea metoda obținerii alchinelor prin eliminare de hidracid din compușii 1,2-dihalogenați reprezintă de fapt o cale generală de transformare a unei duble legături în triplă legătură.

Pe această cale se poate obține de exemplu propina din propenă:



Compușii 2,2-dihalogenați (geminali), de asemenea, pot fi transformați în alchine prin eliminare de hidracid (conform regulii lui Zaitsev):

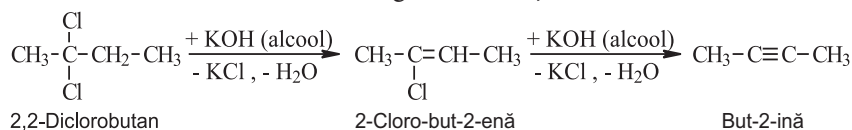




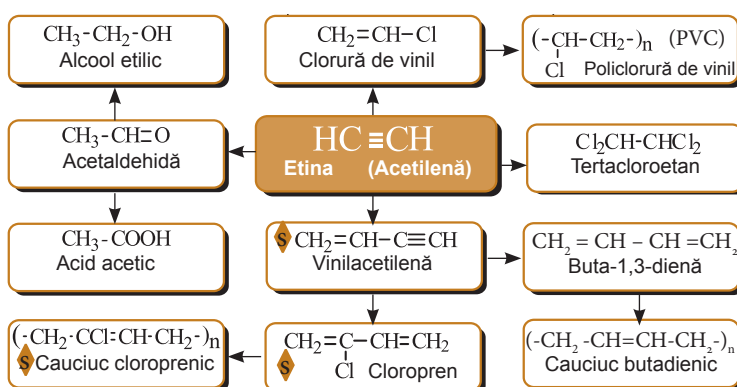
Fig. 2.52. Diverse utilizări ale etinei: 1 – dizolvanți; 2 – tăierea și sudarea metalelor; 3 – policlorvinil.

Utilizarea acetilenei

Acetilena este o materie primă valoroasă, utilizată la obținerea industrială a diverselor produse sintetice. 85% din producția mondială de acetilenă este folosită pentru chimizare (schema 2.4).

Astfel, acetilena servește ca materie primă pentru obținerea derivaților clorurați ai etilenei sau etanului. Prin hidratarea acetilenei se obține acetaldehidă, care la rândul ei prin oxidare formează acid acetic, iar la reducere – alcool etilic, la adăugarea clorului – dizolvanți (fig. 2.52).

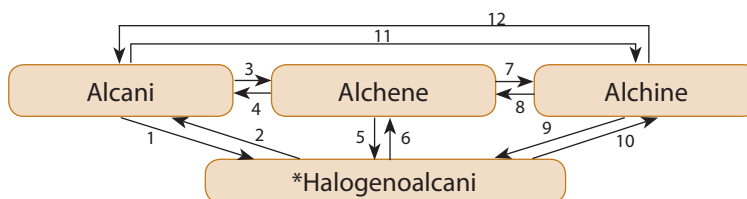
Schema 2.4. Chimizarea acetilenei



Tema 2.19. Descrie domeniile de utilizare a acetilenei (cu exemple de ecuații chimice), folosind schema 2.4.

Legătura genetică dintre alcani, alchene, alchine. Rezolvarea problemelor pe baza ei

Schema 2.5. Legătura genetică dintre alcani, alchene, alchine



Legătura genetică dintre alcani, alchene, alchine este redată în schema 2,5.

Tema 2.20. În baza schemei 2.5:

- **scrie** ecuațiile reacțiilor ce permit transformările indicate, luând ca exemplu substanța cu 2 atomi de carbon;
- **copiază** schema pe caiet și completează careurile cu formulele generale respective;
- **alcătuieste** o problemă de calcul de obținere a 2 mol de etină, pornind de la metan, și propune algoritmul de rezolvare a ei.

AUTOEVALUARE

- Definește** noțiunea: alchinele.
- Explică** și stabilește:
 - *tipul de hibridizare a atomilor de carbon în etină și în propină;
 - nomenclatura alchinelor și tipul izomeriei;
 - *formulele de structură ale alchinelor cu denumirile:
 - 4,4-dimetil-pent-2-ină;
 - 3-metil-but-1-ină;
 - 3-etil-4-metil-pent-1-ină;
 - 2,5-dimetil-hex-3-ină.
 - *denumirea sistematică a următorilor compuși organici:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{a) CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}; \end{array}$$

$$\text{b) CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3;$$

$$\text{c) CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3.$$
- ***Numește**:
 - izomerii alchinei cu șase atomi de carbon în moleculă și indică tipurile de izomerie;
 - produsele finale ce se obțin în urma reacțiilor:
 - But-2-ină + 2 HCl $\longrightarrow$
 - Pent-2-ină + H₂ $\xrightarrow{\text{Pd, t}^\circ\text{C}}$
- ***Propune** o schemă de identificare a conținutului eprubetelor în care se află etenă și etină. Argumentează răspunsul prin schemele reacțiilor respective.
- Scrive** schemele reacțiilor cu ajutorul cărora se pot realiza următoarele transformări:

$$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{polimer (polietilenă)}$$

$$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} \rightarrow \text{polimer (policlorură de vinil)}$$
- Alege** răspunsul corect:
 - Etina (acetilena) în industrie se obține la descompunerea metanului/etanului.
 - Alchinele au aceeași formulă generală cu alchenele/alcadienele.
 - Pent-1-ina și pent-2-ina sunt izomeri de poziție/de catenă.
- Notează** prin **A**, dacă afirmația este adevărată, și prin **F**, dacă afirmația este falsă:

a) Prin arderea etinei, raportul molar dintre hidrocarbură și oxigen este 2:5.	A	F
	☐	☐
b) *Legătura triplă a alchinelor este mai scurtă ca cea dublă.	☐	☐
c) *But-2-ina reacționează cu clorul.	☐	☐
d) But-1-ina prezintă izomerie de poziție și de catenă.	☐	☐
- Completează** spațiile libere din afirmațiile:
 - Formula generală a alchinelor este, iar molecula conține o singură
 - Adiția apei la etină are loc în prezența și se obține
 - Propina este etinei.
 - Pentru alchine sunt caracteristice următoarele tipuri de izomerie
- Rezolvă**: O hidrocarbură conține: 88,9% C; 11,1% H, iar densitatea relativă în raport cu hidrogenul este 27. Să se stabilească formula moleculară a alchinei și formulele de structură ale izomerilor ei.

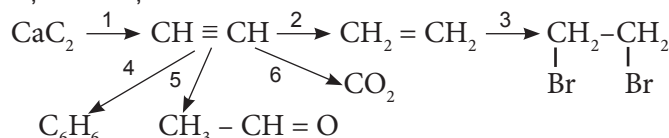
(R.: C₄H₆)

2.2.11.– 2.2.12.

Exerciții și probleme de calcul după formula generală a alcadienelor, alchinelor și ecuațiile reacțiilor caracteristice acestora

Exercițiul 1

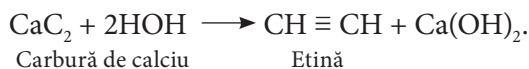
Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice conform schemei:



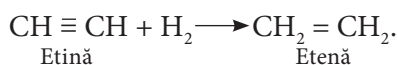
Soluție:

Se scrie ecuațiile reacțiilor chimice în succesiunea indicată în schemă:

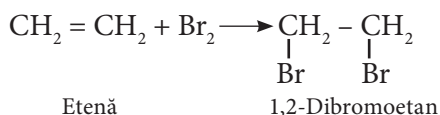
1. Hidratarea carburii de calciu (CaC_2):



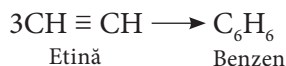
2. Hidrogenarea parțială a etinei în raport de 1:1.



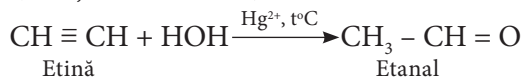
3. Bromurarea etinei:



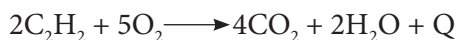
4. Trimerizarea etinei:



5. Hidratarea etinei (reacția lui Kucarov):



6. Arderea etinei:



Problema 1

La arderea unei hidrocarburi dienice cu densitatea 2,41 g/l s-au obținut 26,88 l de oxid de carbon (IV) (c.n.) și 16,2 g apă. Formula moleculară a hidrocarburi este:

- a) C_2H_4 ; b) C_3H_4 ; c) C_4H_6 ; d) C_4H_{10} .

Se dă:

$$\rho = 2,41 \text{ g/l}$$

$$V(\text{CO}_2) = 26,88 \text{ l}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 16,2 \text{ g}$$

Formula – ?

Rezolvare:

1. Se calculează cantitatea de substanță CO_2 și cantitatea de substanță H_2O :

$$v(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{26,88 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 1,2 \text{ mol}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{16,2 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,9 \text{ mol}$$

2. Se determină cantitatea de substanță carbon și cantitatea de substanță hidrogen:

$v(C) = v(CO_2) = 1,2 \text{ mol}$; deoarece 1 mol de H_2O conține 2 mol de H, numărul de mol ai atomilor de H este: $v(H) = v(H_2O) \cdot 2 = 0,9 \text{ mol} \cdot 2 = 1,8 \text{ mol}$.

3. Se deduce formula brută a hidrocarburii dienice:

$$C_xH_y; \quad x : y = 1,2 : 1,8 = 2 : 3 \longrightarrow C_2H_3; \quad Mr(C_2H_3) = 27$$

4. Se calculează masa molară a hidrocarburii în baza densității ei (ρ):

$$M(C_xH_y) = \rho \cdot V_m$$

$$M(C_xH_y) = 2,41 \text{ g/l} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 54 \text{ g/mol}.$$

5. Se determină n (indicele de multiplicare) din raportul:

$$n = \frac{Mr(C_xH_y)}{Mr(C_2H_3)}; \quad n = \frac{54}{27} = 2; \text{ Formula moleculară: } (C_2H_3)_2 \longrightarrow C_4H_6.$$

Răspuns: Formula moleculară este C_4H_6 , deci răspunsul corect este c).

Problema 2

Calculează cantitatea de substanță, masa și volumul (c.n.) de acetilenă ce se obține din 10 g carbură de calciu tehnică, în care partea de masă a impurităților constituie 15%.

Se dă:

$$m(CaC_2 \text{ tehn.}) = 10 \text{ g}$$

$$\omega(\text{imp.}) = 15\%$$

$$V(C_2H_2) - ?$$

$$v(C_2H_2) - ?$$

$$m(C_2H_2) - ?$$

Rezolvare:

1. Se calculează $\omega(CaC_2)$ din carbura tehnică:

$$\omega(CaC_2) = 100\% - \omega(\text{imp.}) = 100\% - 15\% = 85\%$$

2. Se determină masa pură a carburii de calciu:

$$\omega(CaC_2) = \frac{m(CaC_2)}{m(\text{am.})(CaC_2)} \cdot 100\% \longrightarrow m(CaC_2) = \frac{\omega(CaC_2) \cdot m(\text{am.})}{100} = \frac{85\% \cdot 10 \text{ g}}{100\%} = 8,5 \text{ g}$$

3. Se calculează cantitatea de substanță carbură de calciu:

$$m(CaC_2) = 64 \text{ g/mol}; \quad v = \frac{m(CaC_2)}{M(CaC_2)} = \frac{8,5 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} = 0,13 \text{ mol}$$

4. Se scrie ecuația reacției: $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

5. Se determină conform ecuației reacției cantitatea de substanță acetilenă:

$$v(CaC_2) = v(C_2H_2) = 0,13 \text{ mol}$$

6. Se calculează masa și volumul acetilenei:

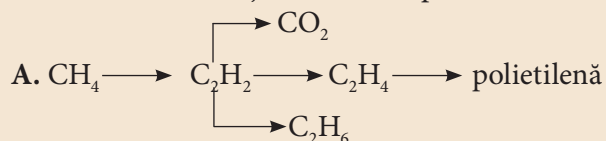
$$m = v \cdot M = 0,13 \text{ mol} \cdot 26 \text{ g/mol} = 3,38 \text{ g}$$

$$v(C_2H_2) = \frac{V(C_2H_2)}{V_m} \longrightarrow V(C_2H_2) = v \cdot V_m = 0,13 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 2,91 \text{ l}$$

Răspuns: $V(C_2H_2) = 2,91 \text{ l}$; $v(C_2H_2) = 0,13 \text{ mol}$; $m(C_2H_2) = 3,38 \text{ g}$.

AUTOEVALUARE

1. Scrie schemele reacțiilor chimice pentru următoarele transformări:



2.* Ce masă de carbură de calciu tehnică cu partea de masă 80% este necesară pentru a obține 2,8 l acetilenă (c.n.)?

(R.: 10 g)

3. Să se calculeze cantitatea de substanță și masa bromului ce va interacționa complet cu 3 mol de butadienă (buta-1,3-dienă).

(R.: 6 mol, 960 g)

4. Hidrocarbura cu masa moleculară 68 are raportul de masă C: H=15:2. Să se stabilească formula moleculară și să se scrie structura izomerului care prin polimerizare dă un elastomer.

(R.: C_5H_8)

5. Ce volum de CO_2 (c.n.) se formează la arderea acetilenei cu volumul de 6 l în oxigen cu volumul de 18 l?

(R.: 12 l)

6. Să se calculeze partea de masă a clorului în cloropren (2-cloro-buta-1,3-dienă).

(R.: 40,1%)

7. Ce volum de acetilenă (c.n.) se obține din 6,88 g de carbură de calciu ce conține 7% impurități?

(R.: 2,24 l)

8.* Un amestec de etan și etină cu volumul 64 l (c.n.), în care etanul constituie 30%, a fost supus hidrogenării. Ce volum de hidrogen adăunează acest amestec?

(R.: 89,6 l)

9.* O alcadienă care conține 5 atomi de carbon a fost supusă arderii, iar ca rezultat s-au obținut 7,2 g apă. Să se determine volumul de CO_2 (c.n.) ce se obține la ardere și cantitatea de hidrocarbură supusă arderii.

(R.: 11,2 l ; 0,1 mol)

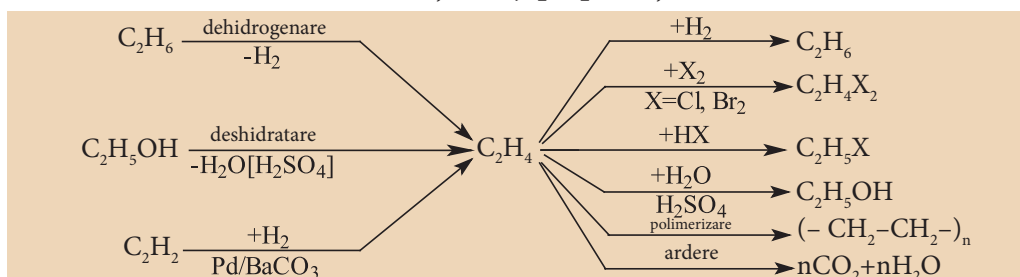
Activitate în echipă Completați spațiile libere din tabel:

Denumirea seriei omoloage	Formula generală	Formula de structură a unui reprezentant
	C_nH_{2n}	
Alcadiene		
	C_3H_8	
		$\text{CH} \equiv \text{CH}$

ÎNVAȚĂ REPETÂND: HIDROCARBURI NESATURATE

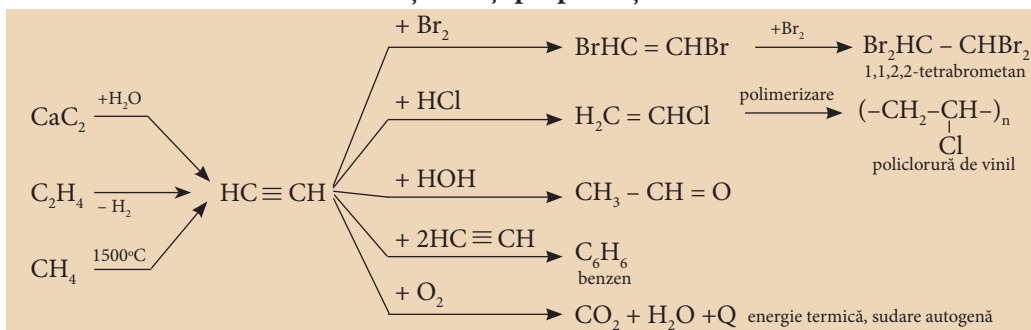
- ♦ **Alchenele** sunt hidrocarburi aciclice nesaturate, care conțin în moleculă *grupa funcțională dubla legătură* ($\text{C}=\text{C}$) cu lungimea 0,134 nm. Formula lor generală este C_nH_{2n} ($n=2,3,4,\dots$).
- ♦ **Nomenclatura.** Denumirea sistematică se formează de la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon, înlocuind terminația *-an* cu *-enă* (etan-etenă).
- ♦ **Izomeria** alchenelor: de poziție a legăturii duble, de catenă, geometrică, de funcțiune cu cicloalcanii.
- ♦ **Obținerea.** Alchenele se obțin prin reacții de eliminare: deshidratare, dehidrogenare, dehidrohalogenare, descompunerea termică a alcanilor.
- ♦ **Proprietăți chimice.** Pentru alchene sunt specifice reacțiile de adiție (hidratarea, hidrohalogenarea, halogenarea), de oxidare, de polimerizare (*schema 2.6*).

Schema 2.6. Metode de obținere și proprietățile chimice ale etenei



- ♦ **Alcadienele** sunt hidrocarburi aciclice nesaturate, ale căror molecule conțin *două duble legături*, cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, unde $n = 3, 4, 5 \dots$.
- ♦ **Alchinele** sunt hidrocarburi nesaturate aciclice ce conțin în moleculă *grupa funcțională tripla legătură* ($\text{C}\equiv\text{C}$) cu lungimea 0,120 nm. Formula lor generală este $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n = 2, 3, 4 \dots$).
- ♦ **Nomenclatura alchinelor:** denumirea lor sistematică se formează de la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon, înlocuind terminația *-an* cu *-ină*, indicând prin cifre și poziția triplei legături.
- ♦ **Izomeria alchinelor:** de poziție a legăturii triple; de catenă; de funcțiune cu alcadienele.
- ♦ Metodele de obținere și proprietățile chimice ale acetilenei studiate sunt prezentate în *schema 2.7*.

Schema 2.7. Metode de obținere și proprietățile chimice ale acetilenei



EVALUARE SUMATIVĂ

Profil umanist

- Se propun hidrocarburile:
 - etan;
 - propenă;
 - buta-1,3-dienă;
 - propină.

Indică pentru fiecare hidrocarbură:

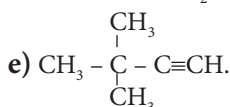
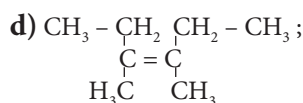
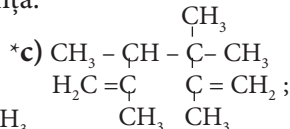
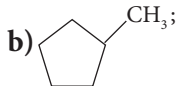
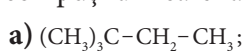
 - formula generală și denumirea șirului omolog din care face parte;
 - formula moleculară și formula de structură semidesfășurată;
 - numărul de legături C–C și C–H.
- Indică** asemănările și deosebirile dintre perechile de substanțe:
 - etenă și etină;
 - propină și propan;
 - but-1-enă și buta-1,3-dienă.
- Scrie** formulele de structură desfășurate pentru următoarele hidrocarburi:
 - 3-metil-but-1-enă;
 - but-2-ină;
 - 2-metil-buta-1,3-dienă;
 - 3,3-dimetil-but-1-ină;
 - 3,3-dimetil-penta-1,4-dienă;
 - buten-ină.
- Scrie** ecuațiile reacțiilor ce permit următoarele transformări și stabilește compușii A, B, C, D:
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{ardere}} \text{A} + \text{B}$
 - $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} \xrightarrow{\text{polimerizare}} \text{C}$
 - $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{hidrogenare}} \text{D}$
- Completează** spațiile libere din afirmațiile:
 - La hidrogenarea etenei se obține
 - La hidratarea etinei se obține
 - La polimerizarea butadienei se obține
 - La trimerizarea acetilenei se obține
- Scrie** ecuațiile reacțiilor și stabilește substanțele A, B, C, D:
 - $\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{A} \xrightarrow{\text{trimerizare}} \text{B} \xrightarrow{+3\text{H}_2} \text{C} \xrightarrow{\text{ardere}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{D} + \text{HOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
- Rezolvă:**

Unul dintre izomerii hidrocarburii cu formula C_4H_8 a interacționat cu 1 mol de brom, ca rezultat s-a obținut 2,3-dibromobutan. Care este structura izomerului care a fost supus bromurării?

2.2.13*.

EVALUARE SUMATIVĂ

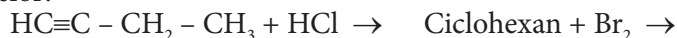
1. **Numește** următorii compuși conform nomenclaturii lor sistematice și clasa de compuși din care face parte fiecare substanță:



2. **Indică** substanțele notate cu litere și indică condițiile în care se desfășoară următoarele reacții:



3. **Completează** următoarele ecuații ale reacțiilor, indicând denumirile tuturor substanțelor:



4. **Compară** proprietățile chimice ale etanului și etenei. Indică proprietățile comune și cele distinctive. Care hidrocarbură este mai activă din punct de vedere chimic? De ce?

5. **Alege** răspunsul corect:

A. Reacția prin care o alchină cu triplă legătură marginală se deosebește de alte hidrocarburi nesaturate este:

a) reacția de adiție a apei;

b) reacția cu Ag_2O (soluție amoniacală);

c) reacția cu bromul;

d) reacția de oxidare.

B. Câte alchene izomere poate forma prin dehidrogenare 2,3-dimetilpentanul?

a) 2;

b) 3;

c) 4;

d) 5.

C. Alchina ce are densitatea vaporilor în raport cu aerul egală cu 2,34 este:

a) C_3H_4 ;

b) C_4H_6 ;

c) C_5H_8 ;

d) C_6H_{10} .

6. **Răspunde** cu **A** (adevărat) sau **F** (fals) la următoarele afirmații:

a) Cu formula moleculară C_6H_{10} există 4 alchine izomere.

b) Acetilena este solubilă în apă în raport de 1:1.

c) Pentanul, pentena și pentina sunt izomeri de catenă.

d) Alchenele, adăugând apă, formează alcooli.

e) Acetilena participă la reacții de polimerizare.

f) Etina nu participă la reacții de substituție.

A **F**

☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐

7. **Scrive** formule de structură ale alchinelor izomere cu formula moleculară C_5H_8 și denumește-le.

8. **Rezolvă:**

A. Ce volum de oxigen se va consuma la arderea unui amestec de gaze format din 40 l de etenă și 20 l de metan (c.n.)? (R.: 160 l)

B. Să se calculeze masa bromului (Br_2) ce va interacționa cu un amestec de etină și metan cu volumul de 50 l. Partea de volum a metanului constituie 20%. (R.: 571,4 g)

2.3.

Hidrocarburi aromatice (arene)

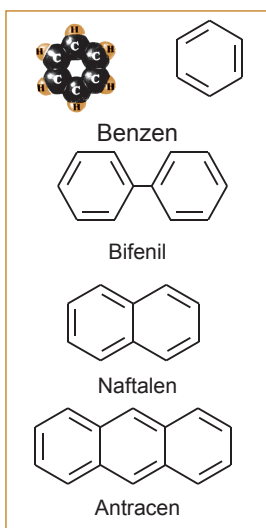


Fig. 2.53. Tipuri de hidrocarburi aromatice.

După cum ai aflat deja, există două feluri de hidrocarburi: **aciclice**, în care catena atomilor de carbon este deschisă, și **ciclice**, în care catena atomilor de carbon este închisă (ciclu) (p. 31).

Definiție

Hidrocarburile nesaturate ce conțin în molecula lor un ciclu alcătuit din șase atomi de carbon cu trei legături duble alternante, numit ciclu benzenic (C_6H_6), se numesc **hidrocarburi aromatice** sau **arene**, $Ar-H$.

Clasificare

În funcție de numărul inelelor benzenice din moleculă, se cunosc: *hidrocarburi aromatice monociclice* și *policiclice* cu 2, 3 și mai multe inele benzenice izolate (bifenil) sau condensate (naftalen, antracen), (fig. 2.53).

2.3.1. Benzenul – reprezentant al arenelor

Hidrocarburile aromatice monociclice alcătuiesc o serie omoloagă cu formula generală C_nH_{2n-6} , primul reprezentant al lor fiind benzenul (adică $n \geq 6$).

Cel mai simplu compus aromatic – benzenul – a fost izolat pentru prima dată de M. Faraday (1825) din lichidul depus din gazul de iluminat obținut din cărbuni.

Mai târziu benzenul a fost căpătat de Mitcherlich (1834) prin decarboxilarea acidului benzoic (C_6H_5COOH), obținut la rândul său din rășina arborelui *Styrax benzoin*, de la care provine și numele de benzen.

*Pe baza formulei moleculare stabilite pentru benzen – C_6H_6 – au fost propuse mai multe formule de structură ciclică. Astfel, prima formulă de structură ciclică pentru benzen a fost propusă de către A. Kekulé (1865). Ulterior, ca alternative ale formulei Kekulé, au fost propuse și alte formule structurale (fig. 2.54).

În formula propusă de A. Kekulé, cei șase atomi de carbon sunt plasați în vârfurile unui hexagon, fiind uniți prin legături alternative simple și duble (conjugate). Fiecare atom de carbon este legat cu câte un atom de hidrogen:

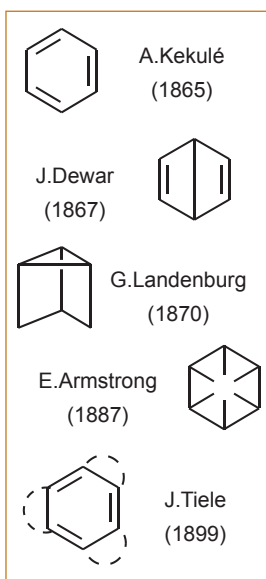
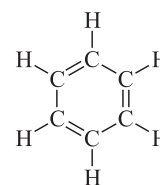


Fig. 2.54. Formule propuse pentru benzen.

Știi că ...

A. Kekulé a propus formula benzenului, meditănd asupra unui simbol vechi alchimic: „dragonul ce-și mușcă coada.”



Aceasta a fost prima formulă ciclică din chimie, ce reprezintă corect (după cum te vei convinge în continuare) aranjarea atomilor în moleculă, dar nu și proprietățile chimice ale benzenului. Conținând trei duble legături, molecula cu această structură ar trebui să dea reacții caracteristice compușilor nesaturați.

- Care sunt reacțiile caracteristice compușilor nesaturați?

După cum s-a menționat în temele anterioare, hidrocarburile nesaturate (alchenele, alchinele) adăunează halogenii (decolorează apa de brom), se oxidează ușor la acțiunea soluției de permanganat de potasiu (soluția se decolorează, formând un precipitat brun de dioxid de mangan).



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

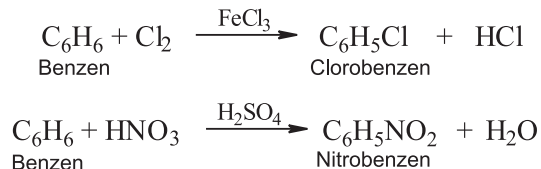
Comportarea benzenului în reacțiile caracteristice hidrocarburilor nesaturate

1. **Toarnă** într-o eprubetă 2 ml de apă de brom, iar în alta 2 ml de soluție de KMnO_4 .
2. **Adaugă** în fiecare eprubetă câte 0,5 ml de benzen.
3. **Închide** eprubetele cu dopuri de cauciuc și agită energic (atent) conținutul lor.
4. **Comentează** cele observate.

Astfel, s-a constatat că benzenul nu dă reacții caracteristice alchenelor:

Benzen	$\text{Br}_2 (\text{H}_2\text{O})$ 20°C	$\times$	nu decolorează apa de brom
	$\text{KMnO}_4 (\text{H}_2\text{O})$	$\times$	nu se oxidează
	H_2O	$\times$	nu reacționează
	polimerizare	$\times$	nu polimerizează
	$\text{H}_2 (\text{Ni})$		formează ciclohexan numai la temperatură și presiune ridicată

Cercetările ulterioare ale comportării benzenului au mai elucidat și alte proprietăți neîntâlnite la hidrocarburile nesaturate. De exemplu: cu halogenii, acidul azotic și acidul sulfuric, benzenul, în loc de reacții de adiție, dă ușor (în anumite condiții) reacții de substituție (caracteristice compușilor saturați), în urma cărora se formează compuși cu randamente mari:



Benzenul și celelalte hidrocarburi aromatice dau reacții de substituție chiar mai ușor decât alcanii și cicloalcanii, ceea ce denotă că benzenul se aseamănă într-o măsură oarecare cu hidrocarburile saturate, deși este un compus nesaturat. Această contradicție a putut fi explicată numai după studierea profundă a structurii benzenului – a naturii legăturilor chimice în molecula lui.

Extindere

***Teoria modernă a structurii benzenului.** Conform concepției moderne, fiecare atom de carbon din molecula benzenului este în stare de hibridizare trigonală sp^2 . Atomii de carbon sunt uniți între ei prin legături σ C – C (sp^2-sp^2) și cu câte un atom de hidrogen prin legături σ C – H (sp^2-s) (fig. 2.55, a). Toate legăturile sigma se găsesc în același plan (fig. 2.55, b). Unghiurile dintre ele au câte 120° . Astfel, cei 6 atomi de carbon și 6 atomi de hidrogen formează scheletul sigma al moleculei (fig. 2.55, c).

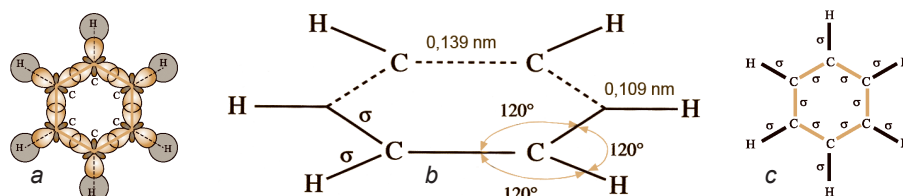


Fig. 2.55. Schema formării legăturilor σ în molecula de benzen.

Cei șase orbitali de tip p nehibridizați (de la fiecare atom de carbon câte unul) sunt orientați perpendicular pe planul legăturilor σ (fig. 2.56, a).

Orbitalii p ocupați cu câte un electron se întrepătrund în mod egal cu orbitalii vecini, formând orbitali moleculari extinși, ce cuprind toți atomii de carbon al ciclului (fig. 2.56, b).

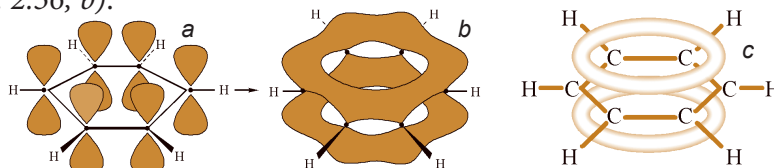


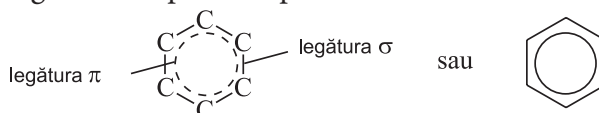
Fig. 2.56. Schema formării legăturilor π în molecula de benzen:

a - șase orbitali p nehibridizați ai benzenului; b - întrepătrunderea orbitalilor p cu formarea unui orbital molecular extins; c - repartizarea densității electronice a orbitalului extins.

Așa cum orbitalii p nehibridizați au orientare perpendiculară pe planul legăturilor σ , rezultă că norul electronilor π are densitate maximă în două regiuni: sub formă de coroană deasupra și dedesubtul planului legăturilor σ (fig. 2.56, c). Contopirea celor 6 orbitali π în orbitali moleculari comuni conduce la formarea sextetului aromatic caracteristic compuşilor aromatici din seria benzenului.

Deoarece cei șase electroni π sunt delocalizați și repartizați uniform în orbitali moleculari comuni, în molecula de benzen legăturile dintre atomii de carbon nu sunt identice nici cu legăturile simple C–C (0,154 nm) din moleculele alcanilor, nici cu legăturile duble C=C (0,134 nm) din moleculele alchenelor.

Măsurătorile fizice ale distanțelor interatomice au demonstrat că molecula de benzen reprezintă un hexagon plan, cu laturi egale, în care distanța dintre doi atomi de carbon vecini este de 0,139 nm, iar a legăturilor C–H – de 0,109 nm. Orbitalul molecular extins grafic se reprezintă printr-un cerc în interiorul ciclului:



Datorită orbitalului molecular extins benzenul este foarte stabil față de numeroși oxidanți, deosebindu-se de hidrocarburi saturate și nesaturate, care se oxidează mai ușor decât benzenul.

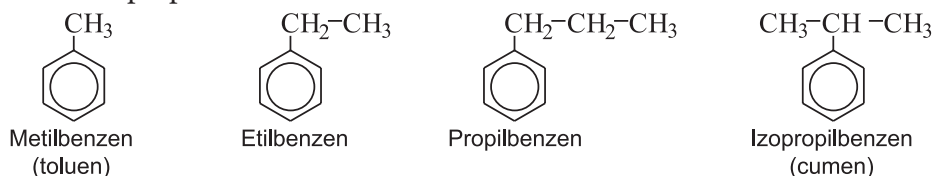
Extindere

*Omologii benzenului. Nomenclatură. Izomerie

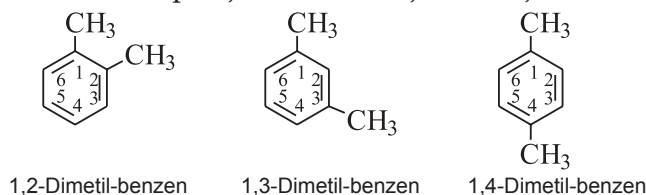
Dacă în nucleul benzenic se substituie unul sau mai mulți atomi de hidrogen cu grupe alchil, se obțin alchilbenzenii sau omologii benzenului. Conform nomenclurii sistematice, denumirea omologilor monosubstituiți ai benzenului este formată din numele grupei alchil și cuvântul *benzen*.

Omologii superiori ai benzenului sunt: metilbenzenul cunoscut cu denumirea de toluen, etilbenzenul, propilbenzenul etc.

Omologii benzenului monosubstituiți nu prezintă izomeri de poziție, deoarece toți atomii din inelul benzenic sunt echivalenți. Propilbenzenul este izomer de catenă laterală cu izopropilbenzenul:



Dacă în inelul benzenic se substituie doi atomi de hidrogen, cu radicali alchil, atunci apar respectiv trei izomeri de poziție a substituenților. Poziția lor se indică cu cifre:



Tema 2.21. Scrie formula de structură a celui de-al 4-lea izomer al arenei C_8H_{10} .

Radicalii monovalenți ai hidrocarburilor aromatice se numesc generic radicali *aril* (Ar), iar radicalul monovalent al benzenului (C_6H_5-) – *fenil* (Ph), al toluenului ($CH_3C_6H_4-$) – *tolil* și ($-CH_2-C_6H_5$) – *benzil*.

Proprietăți fizice

Hidrocarburile aromatice mononucleare sunt lichide incolore cu miros dulceag și pătrunzător. Termenul „aromatic” nu are nicio legătură cu mirosul (aroma) unor substanțe ce fac parte din această clasă. El este utilizat pentru a indica caracterul chimic al acestor compuși, esențial diferit de cel al compușilor alifatici.

Punctele de fierbere ale arenelor ($80-200^\circ\text{C}$) sunt în general mai ridicate decât cele ale alcanilor cu masa moleculară apropiată (tabelul 2.13).

Tabelul 2.13. Unele constante fizice ale benzenului și ale omologilor lui

Denumirea	Formula	t.f. ($^\circ\text{C}$)	Densitatea g/cm^3
Benzenul	C_6H_6	80	0,879
Metilbenzenul	$C_6H_5 - CH_3$	110	0,866
Etilbenzenul	$C_6H_5 - CH_2 - CH_3$	138	0,867
Propilbenzenul	$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	159	0,862

Benzenul și celelalte hidrocarburi aromatice sunt practic insolubile în apă, dar se dizolvă ușor în solvenți organici (eter, tetraclorură de carbon). Vaporii de benzen sunt toxici și ușor inflamabili.

2.3.2.

Proprietățile chimice ale benzenului

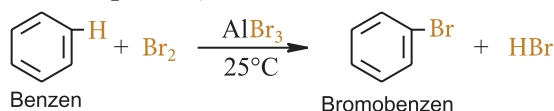
Proprietățile chimice ale hidrocarburilor aromatice se deosebesc esențial de cele ale hidrocarburilor studiate anterior datorită prezenței în moleculă a inelului benzenic (sistemului π -electronic extins), ce conferă moleculelor stabilitate.

Prin proprietățile sale chimice, benzenul ocupă un loc intermediar între hidrocarburi saturate și cele nesaturate.

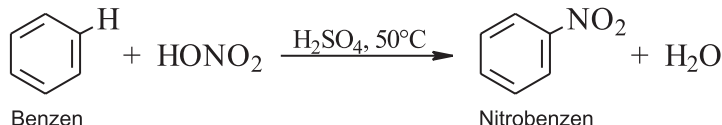
A. Reactii de substitutie

Reacțiile de substituție în inelul aromatic sunt reacții ce decurg cu substituirea unui sau a mai multor atomi de hidrogen cu alți atomi sau grupe de atomi. Ele au loc mai ușor decât la hidrocarburile saturate, iar cele de aditie mai greu ca la cele nesaturate.

1. ***Halogenarea.** Substituția cu halogeni ai atomilor de hidrogen în nucleul benzenic se efectuează doar în prezența catalizatorilor anhidri (FeCl_3 , AlBr_3 etc.):



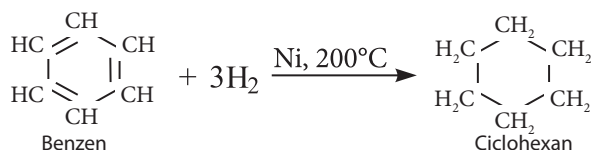
2. Nitrarea. Substituția atomilor de hidrogen din inelul benzenic cu grupa $-\text{NO}_2$ are loc doar la acțiunea unui amestec de acid azotic și sulfuric concentrat (amestec nitrant):



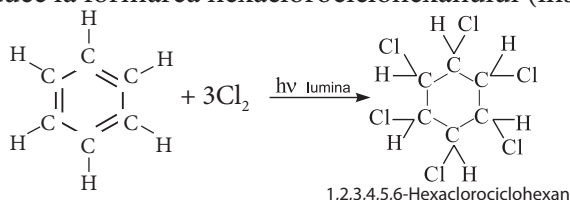
B. Reactii de aditie

Reacțiile de adiție au loc în condiții energice datorită stabilității nucleului benzenic.

1. Hidrogenarea benzenului se poate realiza în prezența catalizatorilor, folosind nichel, la 200°C, cu formare de ciclohexan:

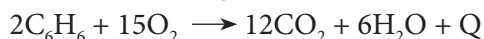


2. Clorurarea benzenului doar sub acțiunea radiației ultraviolete sau la temperaturi înalte conduce la formarea hexaclorociclohexanului (insecticid):



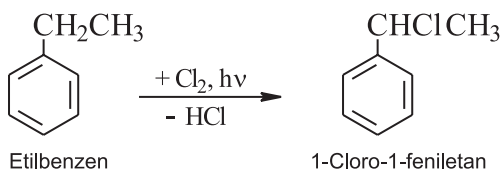
C. Reactii de ardere

Oxidarea completă (arderea) conduce la formarea oxidului de carbon (IV) și a apei cu degajare de căldură. Arderea benzenului și a omologilor lui în aer se produce cu o flacără fumegândă (*explică de ce*).



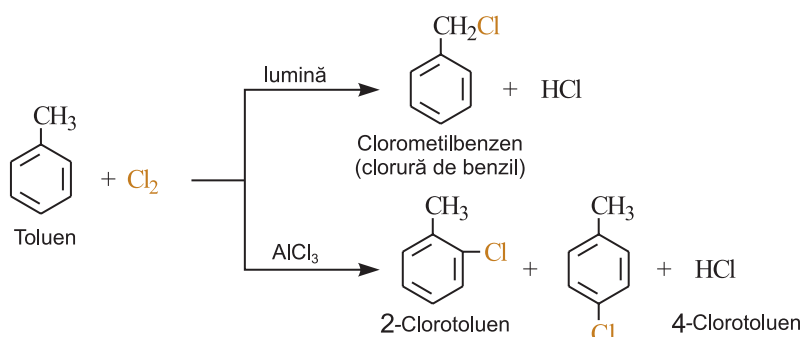
Extindere

Influența inelului aromatic asupra radicalului etil conduce la creșterea mobilității atomilor de hidrogen din poziția α (atomii de hidrogen de la atomul de carbon unit cu inelul):



Halogenarea toluenului, de asemenea, cu clor, dar în absența luminii și în prezența catalizatorului (AlCl_3), conduce la reacția de substituție a atomilor de hidrogen din inel în pozițiile 2 și 4 față de grupa metil.

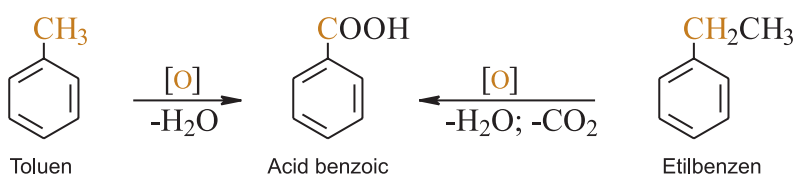
Cele două procese pot fi reprezentate astfel:



Aceste exemple demonstrează importanța cunoașterii condițiilor în care se desfășoară o reacție chimică.

*La fel, o consecință a influenței reciproce dintre grupele alchil (CH_3- ; C_2H_5-) și inelul aromatic este comportarea omologilor benzenului în reacția de oxidare.

Astfel, catenele laterale ale omologilor benzenului sunt oxidate cu ușurință la acțiunea oxidanților (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) cu formare de acid benzoic:

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ****Oxidarea toluenului**

- Toarnă** în două eprubete câte 1 ml de soluție apoasă de permanganat de potasiu și câte 1 ml de acid sulfuric diluat (20%).
- Adaugă** într-o eprubetă 0,5 ml de benzen, iar în alta – 0,5 ml de toluen.
- Închide** eprubetele cu dopuri de cauciuc și agită energic conținutul lor.
- Comentează** cele observate.
- Explică** cauza dispariției culorii soluției de permanganat de potasiu în eprubeta în care s-a adăugat toluen. Ce substanță organică s-a format?

2.3.3*.

Metode de obținere a hidrocarburilor aromatice și utilizarea lor

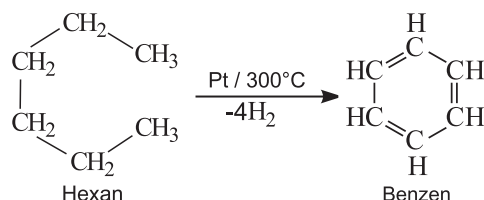
A. Surse naturale

1. Hidrocarburile aromatice mono- și policiclice se izolează din gazul de sondă și din gudroanele formate la încălzirea cărbunilor de pământ. La temperaturi înalte de 900-1000°C (obținerea cocsului) se obține un gaz (gazul de cocserie) ce conține benzen, toluen și puține hidrocarburi superioare.

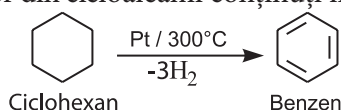
2. O altă sursă de hidrocarburi aromatice este petrolul, care conține circa 20–50% hidrocarburi aromatice (benzenul și toluenul constituind circa 10–15%).

În procesul de reformare catalitică au loc dehidrociclizări ale alcanilor liniari.

Procesul are loc la trecerea vaporilor alcanului cu 6 și mai mulți atomi de carbon cu structura liniară prin catalizatori metalici (Pt, Cr, V) la 300°. Acest proces se numește **dehidrociclizare** sau **aromatizare**. Astfel, hexanul este transformat în benzen:

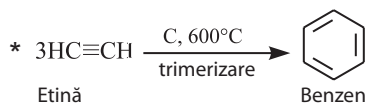


Dehidrogenarea cicloalcanilor stă la baza procedeelelor industriale de obținere a benzenului și alchilbenzenilor din cicloalcanii conținuți în petrol:

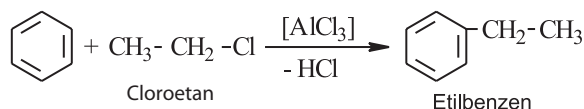


B. Metode de sinteză

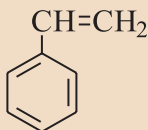
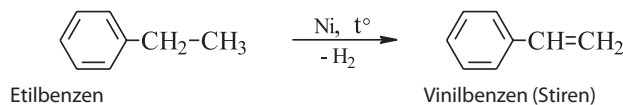
3. Benzenul poate fi obținut la trimerizarea etinei.



4. Reacția de alchilare a benzenului (reacția Friedel-Crafts) stă la baza obținerii omologilor benzenului:



5. Etilbenzenul se fabrică în cantități mari, deoarece din el se obține stirenul:



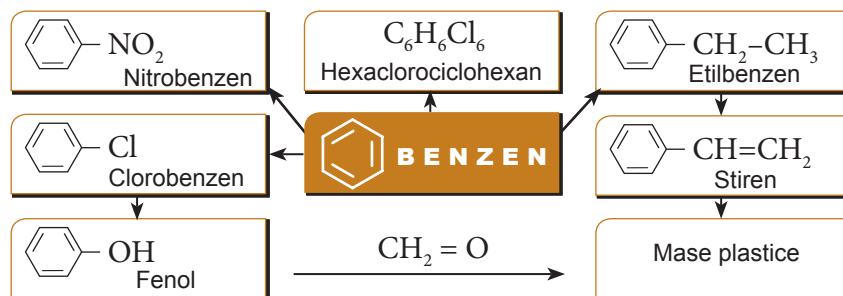
Tema 2.22. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale stirenului.

Stirenul este monomerul polistirenului – polimer cu largi aplicații practice (vezi *Mase plastice*, p. 82).

Utilizarea benzenului și a derivaților lui

Benzenul și omologii lui sunt utilizați pe larg în calitate de dizolvanți. Benzenul servește ca materie primă pentru obținerea unui număr mare de produse intermediare necesare industriei chimice (nitrobenzen, stiren, clorobenzen, fenol etc.).

Schema 2.8. Chimizarea benzenului și a derivaților lui



Tema 2.23. Scrie ecuațiile reacțiilor sugerate de *schema 2.8* și indică condițiile în care au loc.

De asemenea, benzenul este un produs prețios pentru obținerea medicamentelor, substanțelor explozive, pesticidelor (mijloace de protecție a plantelor), maselor plastice și a fibrelor sintetice (*fig. 2.57*).

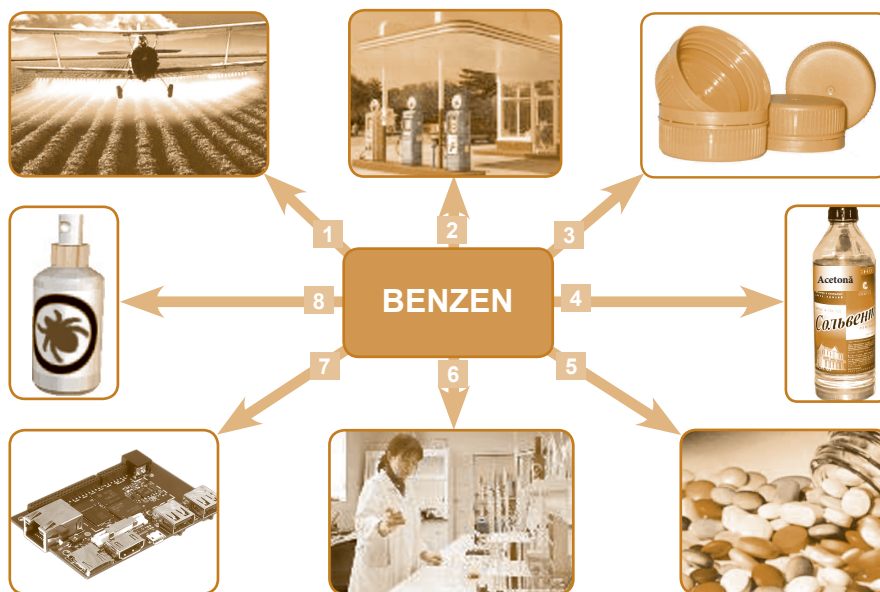


Fig. 2.57. Utilizarea benzenului și a derivaților lui: 1 – pesticide; 2 – adaos în benzină; 3, 7 – mase plastice; 4 – dizolvanți (acetona); 5 – medicamente; 6 – sinteza anilinei; 8 – insecticide.

Tema 2.24. Alcătuieste un eseu structurat în baza informațiilor cuprinse în *schema 2.8* și *figura 2.57*.

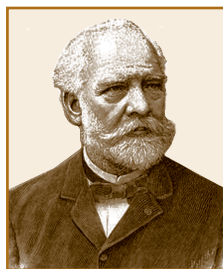
2.3.4.

Influența hidrocarburilor aromatice și a derivaților acestora asupra mediului și calității vieții

Urbanizarea localităților, dezvoltarea industriei chimice, a transportului, folosirea amplă a substanțelor chimice și polimerilor au generat un nou comportament economic și social, care a influențat nefast atât mediul ambiant, echilibrul și capacitatea de autoreglare a naturii, cât și calitatea vieții și sănătății omului.

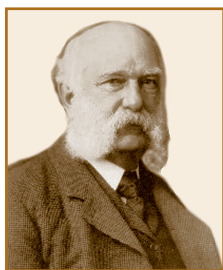
Problema poluării mediului constituie astăzi una dintre problemele globale ale omenirii. În acest context vom elucida și rolul hidrocarburilor aromatice și al derivaților acestora asupra mediului și calității vieții.

În anul 1845, A. Hofmann izolează benzenul din gudronul rezultat la cocsificarea cărbunilor (încălzirea cărbunilor la 900–1000°C în absența aerului), ceea ce deschide noi perspective industriei chimice organice. Petrolul conține între 20–50% de hidrocarburi aromatice, dar separarea acestora nu se poate face prin distilare directă din cauza amestecului mare de izomeri ai



Charles Friedel
(1832–1899)

În anul 1877 chimistul francez Charles Friedel, profesor la Sorbona și colaboratorul său american James M. Crafts au descoperit o nouă metodă de preparare a alchilbenzenilor folosind drept catalizator AlCl_3 .



James Mason Crafts
(1839–1917)

hidrocarburilor saturate ai căror puncte de fierbere sunt apropiate de cele ale compușilor aromatici. Hidrocarburile aromatice se pot extrage cu ajutorul unor solvenți selectivi.

În anul 1867, Charles Friedel (profesor la Sorbona, Paris) și James Crafts (profesor, Boston) propun o metodă de obținere a toluenului (reacția Friedel-Crafts):



Reacția Friedel-Crafts are vaste aplicații în laborator și în industrie (reacție de alchilare).

Atât benzenul, cât și toluenul sunt substanțe toxice. Însă vaporii de toluen sunt mai puțin toxici, deoarece în organism catena laterală a toluenului este ușor oxidată (sub acțiunea unor enzime prezente în ficat) până la acid benzoic (*p. 114*) care apoi ușor se elimină prin urină. Toluenu în organism nu produce modificări hematologice. Benzenul care nu are catenă laterală nu poate fi oxidat și în prezența enzimelor din ficat poate produce mutații în structura ADN. Aceasta poate fi o explicație a faptului că benzenul și alte hidrocarburi aromatice (naftalina și antracenu) fără catenă laterală sunt cancerigene, iar toluenu nu.

Derivații benzenului se utilizează în calitate de materii prime pentru producerea medicamentelor. Dintre derivații benzenului cei mai des utilizați în industria farmaceutică sunt: fenolul, clorobenzenul, anilina și acidul benzoic.

Omologii benzenului și derivații lui se utilizează în calitate de dizolvanți pentru producerea coloranților, medicamentelor, substanțelor explozibile, substanțelor odorante, insecticidelor etc. (fig. 2.58).

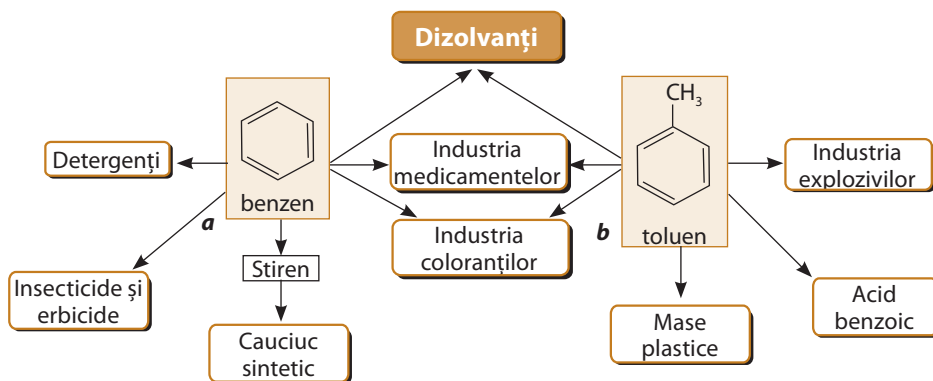


Fig. 2.58. Aplicații practice ale unor arene: a – benzen; b – toluen.

Nevoia de hrană și medicamente pentru populația în creștere a condus la creșterea suprafețelor cultivate și a intensificării industriei farmaceutice care are la bază materii prime organice, din care fac parte și arenele.

Ca o consecință a acestor fapte, printre problemele actuale ale agriculturii moderne se impune necesitatea de studiere atentă a dezechilibrelor cauzate de poluarea cu hidrocarburi aromatice și a produșilor rezultați din acestea, în scopul prevenirii acestor fenomene negative.

Produșii clorurați obținuți din hidrocarburi aromatice se folosesc pentru protecția plantelor (erbicide, insecticide, fungicide etc.). Folosite în mod rațional aceste substanțe au o influență pozitivă asupra dezvoltării culturilor agricole. Dintre pesticide derivații clorurați ai benzenului au stabilitatea cea mai mare. Deci, acești compuși se pot acumula în sol și în plante, dar pe de altă parte au o eficacitate față de un număr mare de dăunători, utilizarea lor pentru protecția plantelor fiind justificată. Însă nu se cunoaște exact, în toate cazurile, traseul acestor substanțe în cadrul circuitelor bio-geochimice, mecanismul acumulării lor în mediul ambiant și nici capacitatea lor de interacțiune, prin care se pot transforma în substanțe și mai nocive, cu efecte negative asupra funcțiilor fiziologice umane.

Folosirea rațională și sub controlul strict al specialiștilor în condiții prevăzute de lege, aplicarea pesticidelor și erbicidelor în cantități bine dozate nu prezintă niciun pericol de poluare chimică, nefiind nocive.

Luând în considerare relațiile de feedback stabilite între starea sănătății oamenilor și starea mediului ambiant, se evidențiază ideea că pe om îl pândește și pericolul unor boli infecțioase, virale și oncologice. Omul devine ținta

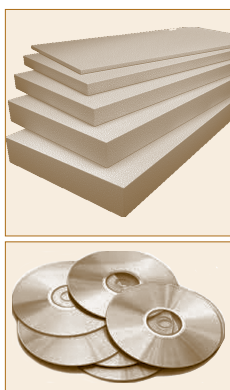
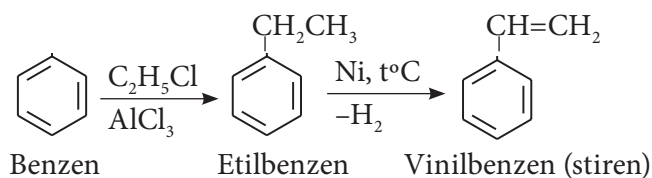


Fig. 2.59. Obiecte din polistiren.

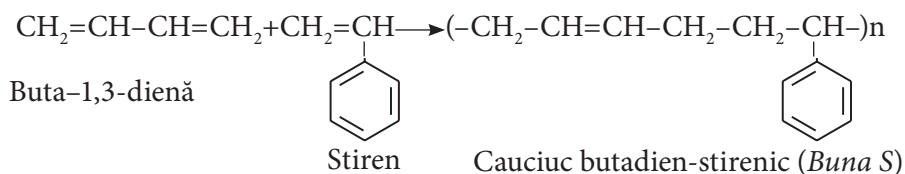
unor factori nefavorabili: intensificarea radiației solare, contaminarea chimică a apei, solului și a unor produse alimentare, utilizarea nerațională a rezervelor naturale, instabilitatea ecosistemelor ambientale etc.

Prin activitatea sa generală, insuficient controlată și neadaptată în întregime la realitățile naturii ambientale, omul amenință echilibrul ecologic și însăși existența sa pe Terra.

După cum am menționat la tema „Mase plastice”, unul dintre cei mai importanți derivați ai benzenului este stirenul sau vinilbenzenul (p. 84). Materia primă din care se obține stirenul este etilbenzenul, care la rândul său se obține la etilarea benzenului. Schema acestor transformări:



Stirenul, având în moleculă legătură dublă, participă la reacții de polimerizare și copolimerizare cu alți monomeri în urma cărora se obțin cauciucuri sintetice. *Exemplu:* la copolimerizarea buta-1,3-dienei cu stirenul se obține cauciuc butadien-stiren (Buna S):



Cauciucurile sintetice au largi aplicații în multe domenii de activitate cotidiană (p. 92).



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Comportarea obiectelor confecționate din polistiren și formularea unor recomandări pentru utilizarea lor

- Aranjează** pe masă câteva obiecte de uz casnic confecționate din polistiren: pahare de unică folosință, cutii de masă plastică pentru produse alimentare, casete, CD-uri, bucăți de polistiren expandat care se aplică pentru izolații termice și fonice ale clădirilor urbane, cabluri de cauciuc utilizate în electrotehnică pentru izolarea conductorilor metalici etc.
- Alege** din toate obiectele pe cele care sunt confecționate din polistiren (după codul reprezentat la p. 85).
- Cercetează** aspectul exterior, duritatea mecanică, elasticitatea, comportarea la încălzire ușoară pe reșou, caracterul arderii etc.
- Propune** domenii de utilizare ale acestora, reieșind din proprietățile masei plastice din care sunt confecționate obiectele analizate.

AUTOEVALUARE

1. Definește:

- a) reacțiile de substituție în inelul aromatic;
- b) reacția de nitrare;
- c) reacțiile de adiție la nucleul benzenic.

2. Explică de ce metilbenzenul este considerat omologul benzenului.**3. Compară** proprietățile chimice ale:

- a) benzenului și etenei;
- *b) benzenului și toluenului.

Argumentează răspunsul prin scrierea schemelor reacțiilor respective.

4.* Răspunde cu **A** (adevărat) sau **F** (fals) la următoarele afirmații:

- | | A | F |
|--|--------------------------|--------------------------|
| a) Proprietățile chimice ale benzenului sunt determinate de prezența în moleculă a ciclului din 6 atomi de carbon. | ☐ | ☐ |
| b) Benzenul decolorează apa de brom. | ☐ | ☐ |
| c) Metilbenzenul este omologul superior al benzenului. | ☐ | ☐ |

5. Scrie formulele de structură ale hidrocarburilor aromatice cu următoarele formule moleculare:

- a) C_6H_6 ; b) C_7H_8 ; c) $C_6H_5CH_3$; *d) $C_{10}H_8$.

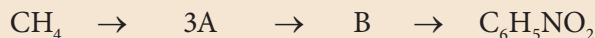
6. Completează spațiile libere:

A. Benzenul prezintă un caracter nesaturat, deoarece are un deficit de atomi de

*B. Prin dehidrogenarea ciclohexanului se obține

C. Benzenul arde cu o flacără

D. Benzenul este un produs foarte prețios pentru obținerea

7. Scrie schemele reacțiilor cu ajutorul cărora se pot efectua transformările:

Numește substanțele A și B, indicând condițiile reacțiilor respective.

8. Rezolvă:

Părțile de masă ale carbonului și hidrogenului în hidrocarbură constituie, respectiv, 92,31% și 7,69%. Densitatea vaporilor în raport cu aerul este egală cu 2,69. Să se stabilească formula moleculară a hidrocarburii.

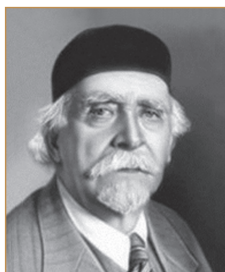
(R.: C_6H_6)

Problemă creativă

Cum poate fi demonstrat că la trimerizarea acetilenei se obține benzen, dar nu o hidrocarbură nesaturată cu catenă liniară?

2.3.5.

Legătura genetică dintre clasele de hidrocarburi



N. Zelinski
(1861–1953)

Chimist-organician rus, academician. Este unul dintre fondatorii teoriei catalizei organice. A fost preocupat de chimia petrolului.

Hidrocarburile, fiind cele mai simple substanțe organice compuse doar din două elemente – carbon și hidrogen, formează o varietate mare de compuși cu compoziția C_xH_y .

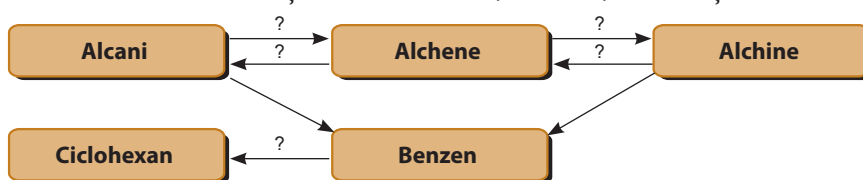
Diversitatea hidrocarburilor se manifestă prin existența seriilor omoloage și a fenomenului de izomerie.

Majoritatea reacțiilor folosite în transformările reciproce ale hidrocarburilor sunt procese catalitice. O contribuție deosebită în direcția dată au adus savantul-chimist N. Zelinski (originar din Republica Moldova) și discipolii săi.

Știi deja, că alcanii participă prioritar în reacții de substituție la iluminare sau temperatură, iar alchenele, alcadienele și alchinele – în reacții de adiție.

Hidrocarburilor aromatice, de asemenea, le sunt caracteristice reacțiile de substituție, dar în alte condiții.

Schema 2.9. Corelațiile dintre alcani, alchene, alchine și benzen



Tema 2.25. Copiază pe caiet schema și completează careurile cu formulele generale respective, apoi cu exemple de formule concrete. Pe săgețile dintre careuri indică reagentul și condițiile în care are loc transformarea. Scrie ecuațiile reacțiilor respective.

Exerciții și probleme pentru rezolvare în baza schemei 2.9.

1. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

a) metan $\rightarrow$ etină $\rightarrow$ etan $\rightarrow$ $CO_2 + H_2O$;

b) $CaC_2 \rightarrow$ etină $\rightarrow$ benzen $\rightarrow$ ciclohexan;

c) $CaCO_3 \rightarrow$ $CaO \rightarrow$ $CaC_2 \rightarrow$ $C_2H_2 \rightarrow$ $C_6H_6 \rightarrow$ $CO_2 + H_2O$.

2. Ce cantitate de substanță (mol) și ce masă (g) de fiecare produs se obține în urma transformărilor: metan $\rightarrow$ etină $\rightarrow$ benzen $\rightarrow$ nitrobenzen, dacă volumul inițial al metanului este egal cu 67,2 l (c.n.)?

Activitate în echipă

Dați câte un exemplu de fiecare tip de hidrocarbură. Scrieți ecuația reacției de ardere și completați tabelul:

Caracteristici	Hidrocarburile				
	Alcani	Alchene	Alcadiene	Alchine	Arene
Exemple					
Ecuația reacției de ardere					
Raportul dintre produșii de ardere					

2.3.6.

Probleme de calcul în baza reacțiilor de obținere a benzenului și a reacțiilor caracteristice lui

I. Calcule după ecuația reacției de obținere a benzenului.

Problema 1

La trimerizarea acetilenei s-a obținut benzen cu masa 80 g. Să se calculeze masa acetilenei utilizate.

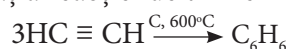
Se dă:

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 80 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) - ?$$

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația reacției de trimerizare a acetilenei:



2. Se calculează cantitatea de substanță benzen:

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol}; \nu(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_6)}; \nu(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{80 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} = 1,02 \text{ mol}$$

3. Se determină cantitatea de substanță acetilenă din ecuația reacției, folosind proporția:

$$\begin{array}{ccc} 3 \text{ mol C}_2\text{H}_2 & \text{-----} & 1 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \\ x \text{ mol} & \text{-----} & 1,02 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \end{array} \quad x = 3,06 \text{ mol}$$

4. Se determină masa acetilenei, aplicând relația:

$$\nu = \frac{m}{M}; m = \nu \cdot M; m(\text{C}_2\text{H}_2) = 3,06 \text{ mol} \cdot 26 \text{ g/mol} = 79,56 \text{ g}$$

Răspuns: $m(\text{C}_2\text{H}_2) = 79,56 \text{ g}$.

II. Calcule după ecuațiile reacțiilor caracteristice benzenului.

Problema 2

Ce volum de benzen (densitatea 0,88 g/ml) este necesar pentru a obține 82 ml nitrobenzen (densitatea 1,2 g/ml)?

Se dă:

$$V(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 82 \text{ ml}$$

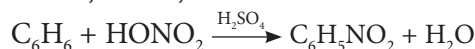
$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 1,2 \text{ g/ml}$$

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,88 \text{ g/ml}$$

$$V(\text{C}_6\text{H}_6) - ?$$

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația reacției de nitrare a benzenului:



2. Se calculează masa nitrobenzenului, aplicând relația:

$$m = V \cdot \rho; m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 82 \text{ ml} \cdot 1,2 \text{ g/ml} = 98,4 \text{ g}$$

3. Se determină cantitatea de substanță nitrobenzen:

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ g/mol}; \nu = \frac{m}{M}; \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = \frac{98,4 \text{ g}}{123 \text{ g/mol}} = 0,8 \text{ mol}$$

4. Se determină cantitatea de substanță benzen din ecuația reacției de nitrare:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,8 \text{ mol}$$

5. Se calculează masa și volumul benzenului aplicând relațiile:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_6)}; m = \nu \cdot M; m(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol} \cdot 0,8 \text{ mol} = 62,4 \text{ g}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol}; V = m/\rho; V(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{62,4 \text{ g}}{0,88 \text{ g/ml}} = 70,9 \text{ ml}$$

Răspuns: Volumul benzenului este 70,9 ml.

Problema 3

Ce volum de oxigen (c.n.) se va consuma la arderea completă a benzenului cu masa 80 g, dacă impuritățile ce nu ard constituie 10%?

Se dă:

$$m(\text{C}_6\text{H}_6 \text{ cu imp.}) = 80 \text{ g}$$

$$\omega(\text{imp.}) = 10\%$$

$V(\text{O}_2) - ?$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{m(\text{C}_6\text{H}_6 \text{ imp.})} \cdot 100\%; \quad m(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{\omega(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6 \text{ imp.})}{100\%} = \frac{90\% \cdot 80 \text{ g}}{100\%} = 72 \text{ g}$$

Rezolvare:

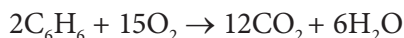
1. Partea de masă a benzenului pur va constitui 90%.

2. Se determină masă pură a benzenului din relația:

3. Se determină cantitatea de substanță benzen:

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol}; \quad \nu = \frac{m}{M}; \quad \nu = \frac{72 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} = 0,92 \text{ mol}$$

4. Se scrie ecuația reacției de ardere a benzenului:



5. Se calculează cantitatea de substanță oxigen din proporția:

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mol C}_6\text{H}_6 & \text{-----} & 15 \text{ mol O}_2 \\ 0,92 \text{ mol C}_6\text{H}_6 & \text{-----} & x \text{ mol O}_2 \end{array} \quad x = 6,90 \text{ mol}$$

6. Se calculează volumul oxigenului aplicând relația:

$$\nu(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m}; \quad V(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot V_m = 6,90 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 154,6 \text{ l}$$

Răspuns: Volumul oxigenului este egal cu 154,6 l.

AUTOEVALUARE

1.* Ce masă de carbură de calciu, cu partea de masă a impurităților 20%, este necesară pentru a obține acetilenă, suficientă de a obține benzen cu volumul de 2 l și densitatea 0,88 g/cm³?

(R.: 5,2 kg)

2. La nitrarea benzenului s-a obținut nitrobenzen cu masa 157,5 g. Să se calculeze masa benzenului necesar în acest scop.

(R. : 99,84 g)

3. Ce masă de monobromobenzen se va obține la bromurarea a 15,6 g de benzen dacă se admite că bromurarea decurge cantitativ?

(R.: 31,4 g C₆H₅Br)

4.* Ce volum de oxigen (c.n.) se va consuma la arderea completă a 2,5 g de toluen (metilbenzen) care conține 4% impurități ce nu ard?

(R.: 5,26 l)

5. Să se calculeze volumul și masa oxidului de carbon (IV) (c.n.) care se degajă la arderea a 10 mol de benzen.

(R.: 1344 l; 2,64 kg)

6. La arderea a 3,9 g de substanță organică s-au format 13,2 g CO₂ și 2,7 g H₂O. Densitatea vaporilor ei după hidrogen este egală cu 39. Să se stabilească formula substanței inițiale, dacă se știe că ea nu decolorează apa de brom.

(R.: C₆H₆)

ÎNVAȚĂ REPETÂND: HIDROCARBURI AROMATICE

♦ **Hidrocarburile aromatice (arenele)** sunt hidrocarburi ce conțin în molecula lor un ciclu (nucleu) sau mai multe nuclee benzenice. Formula generală a arenelor cu un ciclu benzenic este C_nH_{2n-6} . Primul reprezentant al lor este benzenul C_6H_6 .

♦ ***Alchilbenzenii** sau **omologii benzenului** se obțin prin substituirea unui sau mai multor atomi de hidrogen din nucleul benzenic cu grupe alchil: metilbenzen (toluen), etilbenzen, propilbenzen etc.

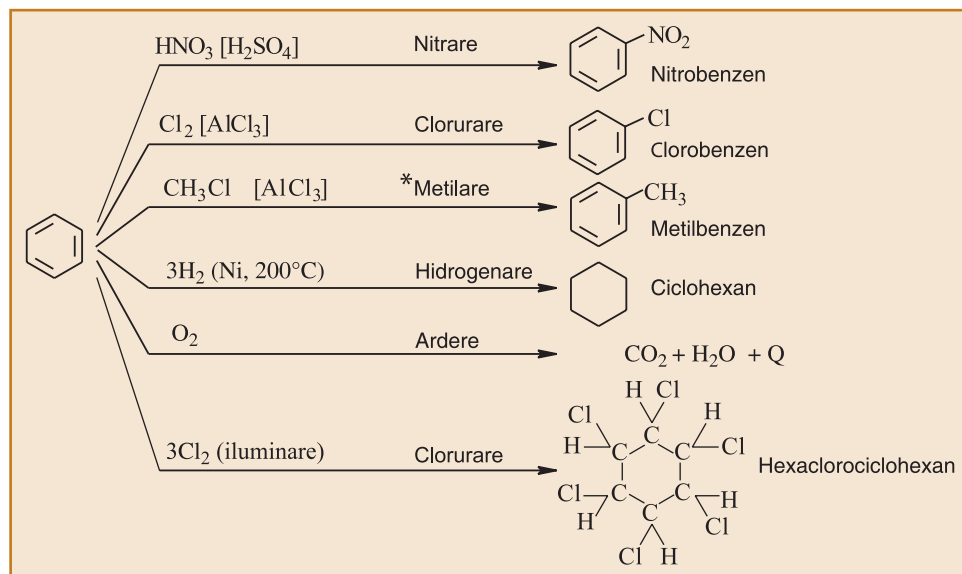
♦ ***Structura benzenului** reprezintă un ciclu din 6 atomi de carbon uniți între ei prin legături simple și duble alternante. Deși molecula benzenului conține legături duble, el se comportă în reacțiile chimice ca o hidrocarbură saturată. Orbitalii p nehibridizați, în număr de șase, formează nu trei legături π , ci un sistem π - electronic (sextet aromatic) delocalizat pe ansamblul moleculei (numit efect de conjugare), care și determină proprietățile chimice ale acestuia. Legăturile (C–C) în benzen sunt echivalente și au lungimea 0,139 nm. Benzenul participă mai ușor la reacții de substituție decât de adiție.

♦ **Izomeria arenelor** este determinată de numărul și pozițiile radicalilor în inel și de izomeria catenei laterale a lor. Dacă în inelul benzenic se substituie doi atomi de hidrogen, atunci apar trei izomeri de poziție (1,2; 1,3; 1,4).

♦ ***Nomenclatura** omologilor benzenului se formează de la denumirea grupei alchil și cu-vântul *benzen* (metilbenzen, propilbenzen etc.).

♦ ***Omologii benzenului** denotă o activitate chimică sporită, comparativ cu benzenul datorită influenței reciproce dintre grupa alchil și inelul benzenic. Omologii benzenului se oxidează ușor la catena laterală cu formarea de acizi carboxilici.

♦ **Proprietățile chimice** ale benzenului sunt cuprinse în schema de mai jos:

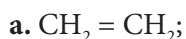


♦ **Utilizarea.** Benzenul și omologii lui au o largă utilizare ca solvenți organici și ca materie primă la sinteza coloranților, maselor plastice, preparatelor medicale, pesticidelor etc.

EVALUARE SUMATIVĂ

Profil umanist

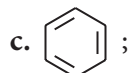
1. **Indică** formula generală a seriei omoloage a alchenelor.
2. **Scrie** formulele de structură a 3 omologi ai etinei **și numește-i**.
3. **Compară** compoziția, structura, proprietățile hidrocarburilor: **a** cu **b** și **c** cu **d**:



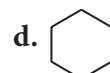
Etenă



Etină

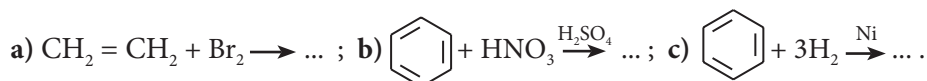


Benzen

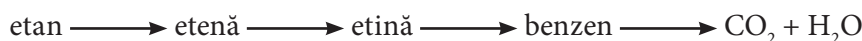


Ciclohexan

4. **Finalizează** schemele reacțiilor și numește produsele de reacție:



5. **Scrie** ecuațiile reacțiilor cuprinse în schema:



6. **Completează** spațiile libere din afirmațiile:

A. Deși benzenul este o hidrocarbură, nu decolorează apa

B. Benzenul este o hidrocarbură

C. Benzenul se obține la etinei.

D. Metilbenzenul $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ este un al benzenului, deoarece diferă printr-o grupă de atomi, numită.....

7. **Notează** prin **A**, dacă afirmația este corectă, și prin **F**, dacă afirmația este falsă:

a) Prima formulă de structură ciclică pentru benzen a fost propusă de Kekulé în a. 1865.

A	F
☐	☐

b) Molecula etinei conține o legătură triplă.

☐	☐
--------------------------	--------------------------

c) Raportul atomilor C:H în molecula benzenului este 1: 1.

☐	☐
--------------------------	--------------------------

d) Benzenul și hexanul sunt hidrocarburi saturate.

☐	☐
--------------------------	--------------------------

8. **Indică** ce efecte vizuale se vor observa la tratarea cu apă de brom a următoarelor hidrocarburi:

a) propan; b) etenă; c) etină; d) benzen; e) butadienă.

9. **Rezolvă:**

♦ Să se calculeze câți moli de oxigen se consumă la arderea completă a 2 mol de benzen.

(R.: 15 mol)

2.3.7*.

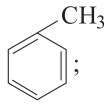
EVALUARE SUMATIVĂ

1. Explică:

- a) deosebirea dintre noțiunile: distilarea și cracarea petrolului; *Profil real*
 b) care dintre hidrocarburile: C_3H_8 ; C_4H_6 ; C_6H_6 ; C_6H_{12} se vor supune reacțiilor de eliminare (dehidrogenare), clorurare, hidrogenare? Scrie schemele reacțiilor și numește produsele de reacție.

2. Selectează și completează tabelul de mai jos cu formulele substanțelor, indicând denumirile lor:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-6}

- a) $CH_2-CH_2-CH_3$; b) $\begin{array}{c} CH-CH_2-CH_3 \\ || \\ CH_2 \end{array}$; c) ;
 d) ; e) $CH_3-C\equiv C-CH_3$; f) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$;
 g) $CH_2=C=CH-CH_3$; h) $C_6H_5-CH_2-CH_3$; i) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$.

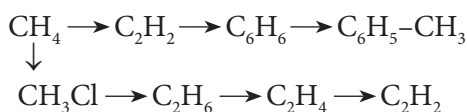
3. Indică pentru ce hidrocarburi sunt caracteristice reacțiile enumerate în tabelul de mai jos (indică cu „+” sau cu „-”).

Reacția	Saturate		Nesaturate			Aromatice
	Alcani	Cicloalcani	Alchene	Alcadiene	Alchine	
Substituție						
Adiție						
Eliminare						
Oxidare						
Polimerizare						
Cracare						

4. Indică cum poate fi obținut:

- a) benzen din carbură de calciu; b) nitrobenzen din metan.

5. Scrie ecuațiile reacțiilor următoarelor transformări, indicând condițiile reacțiilor:



6. Scrie formulele de structură ale următorilor compuși:

- a) 1,4-dietilbenzen; b) izopropilbenzen;
 c) 1-etil-2-metilbenzen; d) 1,4-diclorobenzen.

7. Rezolvă:

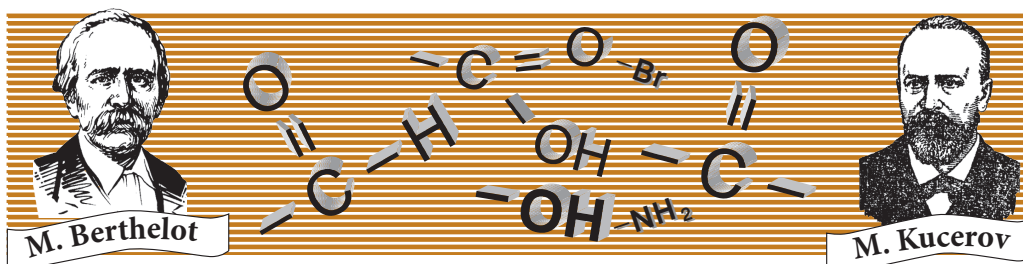
- A. Ce alchenă conține 85,71% carbon și are densitatea în raport cu aerul 1,94?
(R.: C_4H_8)
 B. Din acetilenă cu volumul 3,36 l (c. n.) s-a obținut benzen. Determină masa bromobenzenului obținut la bromurarea benzenului.
(R.: 7,85 g)



DERIVAȚI OXIGENAȚI AI HIDROCARBURILOR

Compartimentul

3



Prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen în molecula hidrocarburilor cu atomi sau grupe de atomi, formate din alte elemente decât carbonul (numite grupe funcționale), se obțin derivați ai hidrocarburilor care formează clase de compuși organici. Grupele funcționale constituie, de fapt, centrii de reactivitate chimică ai moleculelor.

Denumirea clasei de compuși	Caracteristici	Formula generală
Alcoolii	Derivați ai hidrocarburilor saturați, a căror moleculă conține una sau mai multe grupe hidroxil ($-\text{OH}$).	$\text{R}-\text{OH}$
Fenoli	Derivați ai benzenului, ce conțin cel puțin o grupă hidroxil, legată de inelul aromatic.	$\text{Ar}-\text{OH}$
*Aldehyde	Derivați ai hidrocarburilor cu oxigen, a căror moleculă conține grupa aldehydică ($-\text{CHO}$).	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$; $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$
*Cetone	Derivați ai hidrocarburilor, a căror moleculă conține grupa carbonil ($>\text{C}=\text{O}$), legată de doi radicali R sau Ar.	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$; $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$; $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$
*Acizi carboxilici	Derivați ai hidrocarburilor, a căror moleculă conține cel puțin o grupă carboxil ($-\text{COOH}$).	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$; $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
*Esteri	Derivați ai acizilor carboxilici, a căror moleculă conține grupa esterică ($-\text{COO}-$), legată de doi radicali R sau Ar.	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$; $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$

Competențe specifice:

După studierea acestui compartiment vei fi capabil:

- Să clasifici și să denumești derivații oxigenați ai hidrocarburilor.
- Să interpretezi comportamentul chimic al compușilor organici în funcție de grupa lor funcțională și să argumentezi legătura cauză-efect dintre compoziția-structura-izomeria-nomenclatura-proprietățile-obținerea-utilizarea compușilor oxigenați ai hidrocarburilor.
- Să aplici algoritmi necesari pentru rezolvarea unor tipuri de probleme de calcul în baza proprietăților obținerii și utilizării derivaților oxigenați ai hidrocarburilor.
- Să explice domeniile de utilizare a derivaților oxigenați ai hidrocarburilor.
- Să aprecieze critic raportul dintre beneficiile și efectele negative ale utilizării derivaților oxigenați ai hidrocarburilor.
- Să indice legătura genetică dintre hidrocarburi, alcoolii, amine, *aldehyde, *acizii carboxilici și *esteri.

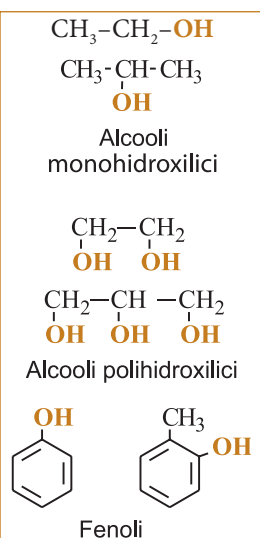
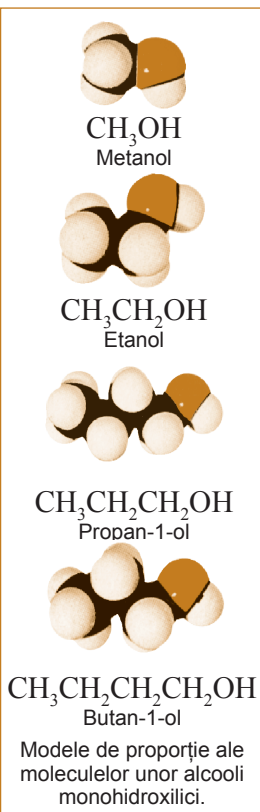
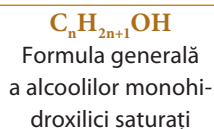


Fig 3.1. Clasificarea compușilor hidroxilici.



3.1.

Compuși hidroxilici

Atomii sau grupele de atomi ai altor elemente decât carbonul, care conferă moleculelor proprietăți fizice și chimice caracteristice clasei de compuși organici, se numesc grupe funcționale.

Definiție. Clasificare

Compușii hidroxilici sunt compușii organici ce derivă de la hidrocarburi, prin înlocuirea unui sau mai multor atomi de hidrogen cu grupa funcțională hidroxil ($-\text{OH}$).

În funcție de numărul grupărilor hidroxilice, alcoolii se împart în:

- alcoolii monohidroxilici;
- alcoolii polihidroxilici (dioli, trioli, tetrolți etc.).

Astfel, formula generală a compușilor monohidroxilici este R—OH (R – radical organic).

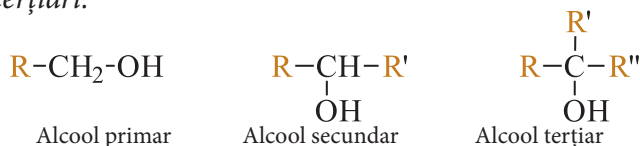
Alcoolii sunt compuși a căror grupă $-\text{OH}$ este legată de un atom de carbon saturat al unui radical de hidrocarbură. Dacă grupa $-\text{OH}$ este unită cu un atom de carbon al unui ciclu benzenic, se obțin **fenoli** (fig. 3.1).

3.1.1. Alcoolii monohidroxilici saturați

Definiție. Omologie. Clasificare

Alcoolii monohidroxilici saturați sunt compușii organici aciclici saturați, ce conțin în moleculă o grupă funcțională hidroxil ($-\text{OH}$) și au formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ sau $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

În funcție de natura atomului de carbon, de care este legată grupa $-\text{OH}$, alcoolii se clasifică în: *primari*, *secundari* și *terțieri*:



Nomenclatură. Izomerie

Denumirea sistematică a alcoolilor se formează de la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon cu adăugarea sufixelor: *-ol* (pentru alcoolii monohidroxilici), *-diol* (pentru alcoolii dihidroxilici), *-triol* (pentru alcoolii trihidroxilici), anticipate de cifrele ce indică poziția grupelor $-\text{OH}$.

Denumirea uzuală se formează de la cuvântul **alcool** și de la numele radicalului alchil, adăugând sufixul **-ic**. Izomeria alcoolilor este determinată de poziția grupei $-OH$ și de izomeria catenei carbonice (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Nomenclatura și izomeria alcoolilor

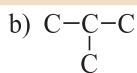
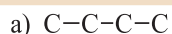
Formula moleculară	Formula de structură restrânsă	Tipul de izomerie	Nomenclatura	
			Denumirea sistematică	Denumirea uzuală
CH_4O	CH_3-OH	–	Metanol	Acool metilic
C_2H_6O	CH_3-CH_2-OH	–	Etanol	Alcool etilic
C_3H_8O	$\left. \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-OH \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3 \end{array} \right\}$	a) de poziție a grupei $-OH$;	Propan-1-ol Propan-2-ol	Alcool propilic Alcool izopropilic
$C_4H_{10}O$	$\left. \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \\ CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3 \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}-OH \end{array} \right\}$	a) de poziție a grupei $-OH$; b) de catenă.	Butan-1-ol Butan-2-ol 2-Metil-propan-1-ol 2-Metil-propan-2-ol	Alcool butilic Alcool sec-butilic Alcool izobutilic Alcool terț-butilic

Algoritmul scrierii și denumirii sistematice a izomerilor alcoolilor monohidroxilici saturați.

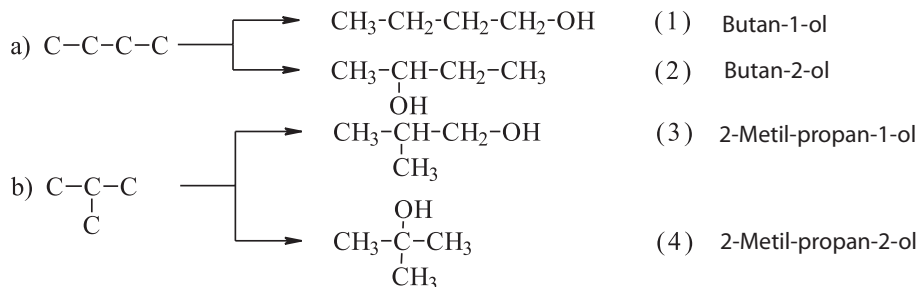
Exemplu: Alcătuiți formulele de structură ale alcoolilor cu compoziția C_4H_9OH .

R e z o l v a r e : Substanța conține 4 atomi de carbon și grupa funcțională OH .

- 1 Scriem scheletul carbonic (liniar și ramificat) pentru substanța cu 4 atomi de carbon în catenă:



- 2 Amplasăm grupa hidroxil în fiecare schelet carbonic, obținând astfel izomerii de poziție ai grupei funcționale:



Astfel, există **4 alcooli** monohidroxilici cu compoziția C_4H_9OH sau $C_4H_{10}O$.

Extindere

Alcoolii sunt izomeri de funcțiune (substanțe cu aceeași formulă moleculară, dar grupe funcționale diferite) cu eterii (formula generală $R-O-R'$, R, R' – radicali).

3* Alcătuiți izomerii eterilor cu compoziția $C_4H_{10}O$:



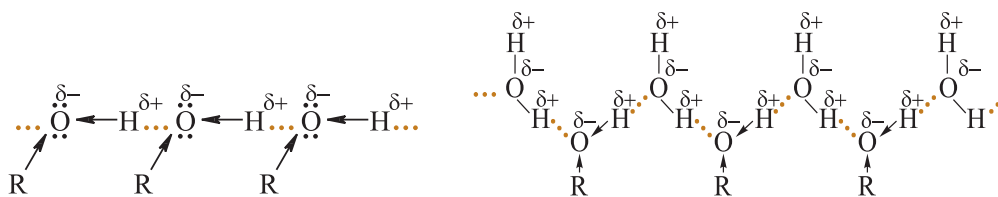
Astfel, există **4 alcooli** monohidroxilici și **3 eteri** cu compoziția $C_4H_{10}O$.

Proprietăți fizice

După cum observi din *tabelul 3.2*, niciun alcool nu are starea de agregare gazoasă la temperatură obișnuită; alcoolii monohidroxilici saturați până la C_{12} sunt lichide, iar mai sus – substanțe solide.

Punctele de fierbere ale alcoolilor inferiori sunt foarte înalte, comparativ cu cele ale hidrocarburilor sau ale eterilor cu mase moleculare identice. *Proprietățile fizice specifice ale alcoolilor se datorează unor asocieri moleculare între moleculele de alcool. Astfel, între atomul de hidrogen electropozitiv (δ^+) al unei grupe hidroxil și atomul de oxigen electronegativ (δ^-) al altei grupe apar atracții de natură electrostatică. În stare lichidă și solidă alcoolii formează asociații moleculare, compuse dintr-un număr variabil de molecule unite prin *legături de hidrogen* mai puternice decât legăturile Van der Waals, dar mai slabe decât cele covalente.

În mod asemănător se realizează legăturile de hidrogen și cu moleculele apei, ceea ce explică cauza solubilității alcoolilor în apă:



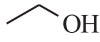
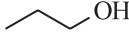
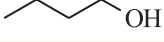
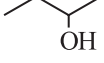
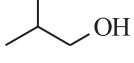
Existența legăturilor de hidrogen este cauza unei ridicări pronunțate a punctelor de fierbere ale alcoolilor. De exemplu: alcoolul etilic C_2H_5OH fierbe la $+78^\circ C$, iar izomerul lui – dimetileterul CH_3OCH_3 fierbe la $-24^\circ C$.

Legăturile de hidrogen nu modifică proprietățile chimice ale substanțelor; ele influențează doar asupra anumitor proprietăți fizice ale lor.

Datorită legăturilor de hidrogen, alcoolii sunt mai puțin volatili și au solubilități mai mari în apă (*tabelul 3.2*). La fierberea alcoolilor legăturile de hidrogen se rup.

Solubilitatea în apă scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă. Alcoolii monohidroxilici superiori sunt insolubili în apă. Solubilitatea alcoolului crește odată cu creșterea numărului de grupări hidroxil.

Tabelul 3.2. Constante fizice ale unor alcooli monohidroxilici

Formula de structură	*Geometria moleculei	Temperatura, °C		Densitatea ρ , g/cm ³	S ¹ , g/100 g H ₂ O (20°C)
		de topire	de fierbere		
CH ₃ OH	—OH	– 97	64,7	0,792	∞
CH ₃ ·CH ₂ OH		– 115	78,3	0,789	∞
CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ OH		– 127	97,2	0,804	∞
CH ₃ · $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ ·CH ₃		– 86	82,4	0,786	∞
CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ OH		– 90	117,5	0,810	7,9
CH ₃ ·CH ₂ · $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ ·CH ₃		– 11,4	99,5	0,806	12,5
$\text{CH}_3\text{·}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{·CH}_2\text{OH}$		– 108	108	0,802	10,0
$\text{CH}_3\text{·}\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{·CH}_3$		25,5	83	0,789	∞

S¹ – solubilitate

Problemă creativă Analizează și compară punctele de fierbere ale izomerilor alcoolului cu 4 atomi de carbon (tabelul 3.2). Trage concluzii. Construiește graficul acestei corelații: pe coordonata X – denumirea alcoolului, pe coordonata Y – temperaturile de fierbere. Argumentează forma graficului obținut cu trănicia legăturilor de hidrogen dintre molecule.

Alcoolul etilic nu poate fi separat de apă prin distilare. Etanolul fără apă, numit „alcool absolut”, se obține prin fierbere cu substanțe chimice care se combină cu apa, de exemplu CaO (var nestins) sau CuSO₄ anhidru, apoi se distilează.

Corelația dintre structură și proprietățile alcoolilor metilic și etilic

În corelație cu proprietățile chimice ale alcoolilor și utilizarea lor este foarte diversă. Alcoolul etilic în amestec cu aerul lichid este folosit în calitate de carburant pentru avioanele cu reacție, în medicină – pentru dezinfectia instrumentelor chirurgicale și a mâinilor chirurgului înainte de operații. Etanolul utilizat în scopuri industriale este denaturat prin amestecare cu metanol și coloranți, spre a-l face imposibil pentru băuturi alcoolice. Alcoolul metilic, care se deosebește doar cu o grupare (–CH₂–), este foarte toxic, deoarece în organism, la acțiunea enzimelor, ușor se oxidează trecând în aldehydă formică, apoi în acid formic (substanțe foarte toxice care atacă celulele retinei, provocând orbirea sau chiar moartea), însă are aplicare foarte largă în industria chimică. Din metanol (care se obține din gazul de sinteză) se produce aldehydă formică, utilizată la fabricarea maselor plastice (rășini fenolformaldehidice).

AUTOEVALUARE

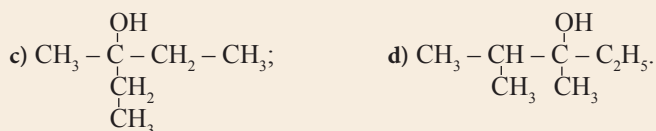
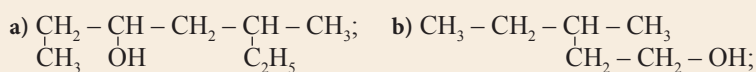
1. Definește noțiunile:

- a) compuși hidroxicilici, formula lor generală, grupa funcțională;
- b) alcooli monohidroxicilici saturați, formula lor generală;
- c) alcooli di- și polihidroxicilici.

2. Explică:

- a) clasificarea compușilor hidroxicilici după natura radicalului R din formula generală (alcooli și fenoli);
- b) seria omoloagă a alcoolilor monohidroxicilici saturați;
- c)* clasificarea alcoolilor monohidroxicilici (primari, secundari, terțiari);
- d) nomenclatura alcoolilor monohidroxicilici saturați;
- e) tipurile de izomerie: de catenă, de poziție a grupei $-OH$, *de funcțiune.

3. Numește alcoolii cu următoarele formule de structură:



4. Redă formulele de structură ale următorilor alcooli:

- a) propan-1-ol; b) 2-metil-pentan-1-ol;
- c) *3-etil-hexan-3-ol; d) 2,2-dimetil-pentan-3-ol.

*Indică alcoolii primari, secundari și terțiari.

5. Scrie ecuațiile reacțiilor ce permit următoarele transformări:

- a) metan $\rightarrow$ metanol; b) etan $\rightarrow$ etanol; c)* propan $\rightarrow$ propan-2-ol.

6. Răspunde cu **A**, dacă afirmația este adevărată, și cu **F**, dacă afirmația este falsă:

- a) *Legătura C-O din molecula CH_3OH se scindează mai ușor decât legătura C-H din CH_4 .
- b) Alcoolul etilic este un lichid bine solubil în apă, deoarece formează legături de hidrogen cu apa.
- c) Temperaturile de fierbere înalte ale alcoolilor sunt determinate de prezența legăturilor de hidrogen dintre molecule.
- d) *Legăturile de hidrogen modifică proprietățile chimice ale substanțelor.

A

F

☐☐☐☐☐☐☐☐

7.* Rezolvă:

În urma analizei elementale a 0,96 g de substanță organică se obțin 672 ml CO_2 și 1,08 g de H_2O . Masa molară a compusului analizat este 32 g/mol. Determină formula moleculară și scrie formula de structură a compusului analizat.

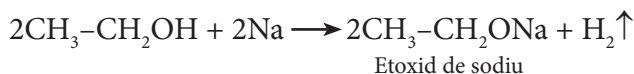
(R.: CH_3OH)

3.1.2.

Proprietățile chimice ale alcoolilor

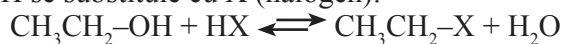
Proprietățile chimice ale alcoolilor sunt determinate de prezența grupei –OH.

1. Reacția alcoolilor cu metale active (K, Na) determină proprietățile slab acide ale alcoolilor, conducând la săruri numite alcoolați sau alcoxizi (metoxid – CH_3O^- , etoxid – $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) și la eliminare de hidrogen:



Această reacție este un test pentru determinarea prezenței alcoolilor într-un amestec de alți compuși organici (în absența acizilor carboxilici și a fenolului).

2. Alcoolii reacționează cu soluții concentrate de hidracid (HX), ca urmare grupa OH se substituie cu X (halogen):



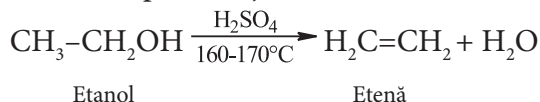
Alcoolii terțiari reacționează mai ușor decât cei primari.

3. Deshidratarea (eliminarea apei) alcoolilor are loc la încălzire cu H_2SO_4 concentrat și în funcție de condițiile procesului poate decurge în două moduri:

a) prin deshidratare intramoleculară cu formare de alchene;

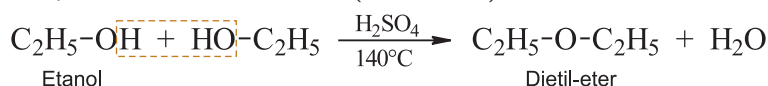
*b) prin deshidratare intermoleculară cu formare de eteri.

Etanolul, prin deshidratare în prezența excesului de acid sulfuric la temperatură înaltă (160–170°C), formează preferențial etenă:



Extindere

*În exces de alcool și la temperatura de 140°C, eliminarea apei are loc intermolecular, rezultând eter dietilic (dietil-eter):



Eterii sunt substanțe lichide volatile, cu miros caracteristic, ușor inflamabile.

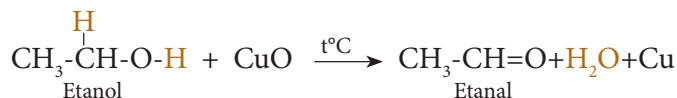
4. Oxidarea alcoolilor decurge diferit, în funcție de condițiile de reacție. *Alcoolii se pot oxida până la compuși carbonilici (aldehide sau cetone) ori până la acizi carboxilici (oxidare parțială), uneori chiar până la oxid de carbon (IV) și apă (ardere):



Alcoolii primari se oxidează mai ușor ca cei secundari, iar cei secundari mai ușor ca cei terțiari.

*a) oxidarea parțială.

Oxidarea blândă a alcoolilor primari poate fi efectuată cu oxidul de cupru, obținut pe spirala de cupru prin încălzirea ei în flacăra arzătorului. În urma reacției se obțin aldehide:



*Oxidarea blândă a alcoolilor primari până la aldehyde, care pot trece în acizi carboxilici cu același număr de atomi de carbon, poate fi efectuată și cu amestec de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 (amestec cromatic). În realitate oxidarea alcoolului decurge în două etape: la prima se formează aldehida, care apoi trece ușor în acid:

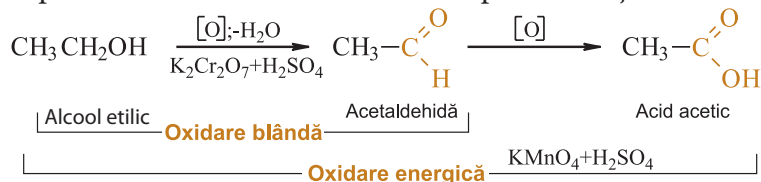
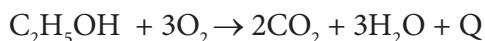


Fig 3.2. Principiul funcționării alcooltestului.

Culoarea inițială a amestecului cromatic este portocalie. În urma oxidării alcoolului culoarea soluției devine verde (culoarea ionilor Cr^{3+}). Schimbarea evidentă a culorii în timpul acestei reacții se folosește la depistarea alcoolului (alcooltestul) în aerul expirat de conducătorii auto (fig. 3.2).

b) oxidarea totală (ardere).

Alcoolii ard complet cu flacără slab vizibilă (albăstruie) cu degajare de căldură:



Alcoolii inferiori se utilizează în unele țări în calitate de combustibil pentru automobile.

Alcoolul etilic se poate oxida sub acțiunea oxigenului din aer, în prezența anumitor enzime sau bacterii. Fenomenul acesta se întâlnește în natură: alcoolul prezent în vin se oxidează până la acid acetic (oțetirea vinului), (fig. 3.3):

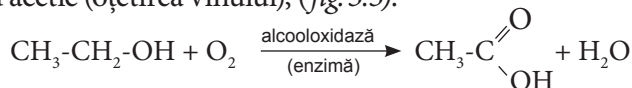


Fig 3.3. Vinurile conțin 10-12% alcool.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

*Oxidarea alcoolului etilic

a) cu oxidul de cupru (II)

1. Încălzește la flacăra arzătorului o spirală de cupru până se acoperă cu un strat negru de oxid de cupru (CuO).
2. Introdu spirala fierbinte într-o eprubetă ce conține 2-3 ml de alcool etilic (fig. 3.4).

3. Observă dispariția culorii negre a oxidului de cupru, apariția culorii roșiatice a cuprului metalic (Cu) și a mirosului de mere verzi.

b) cu amestec cromatic ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4)

1. Toarnă într-o eprubetă 1 ml de soluție 10% de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, apoi adaugă 0,5 ml de H_2SO_4 concentrat.
2. Adaugă la soluția de bicromat de potasiu acidulată (culoare portocalie) câteva picături de alcool etilic.
3. Agită conținutul eprubetei, constată trecerea culorii portocalii în verde (ionii de Cr^{3+}) și mirosul aldehidei (mere verzi).

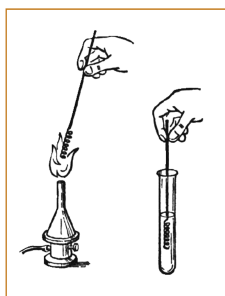


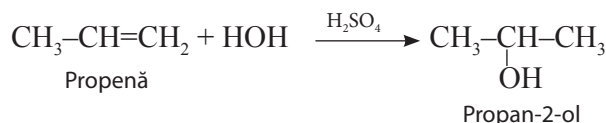
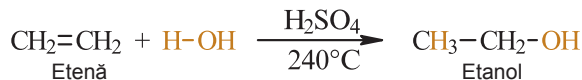
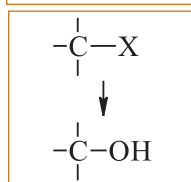
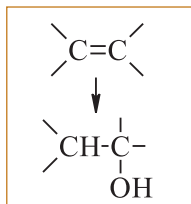
Fig 3.4. Oxidarea alcoolilor primari.

3.1.3.

Obținerea alcoolilor și utilizarea lor

Metode de preparare

1. Hidratarea alchenelor este o metodă de obținere a alcoolilor:



*Reacțiile au loc în prezența acidului sulfuric concentrat.

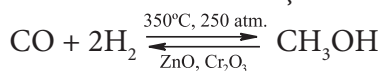
Tema 3.1. Explică, de ce, pornind în mod similar de la propenă, se obține propan-2-ol, dar nu propan-1-ol.

2.* Hidroliza alcalină a derivaților monohalogenati este o metodă generală de obținere a alcoolilor:



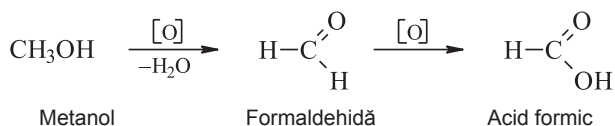
Unii alcooli, importanți din punct de vedere tehnic, se obțin pe cale industrială prin metode specifice.

***Metanolul** se obține pe cale industrială pornind de la un amestec din oxid de carbon (II) și hidrogen („gaz de sinteză”), care se trece la temperatura de 300–350°C și 250 atm. peste un catalizator de oxizi de zinc și de crom:



Metanolul este un bun dizolvant pentru rășini, grăsimi și unii coloranți.

Mari cantități de metanol servesc la obținerea formaldehidei, în cazul oxidării lui lente, iar oxidarea energetică a acestuia conduce la obținerea acidului formic:

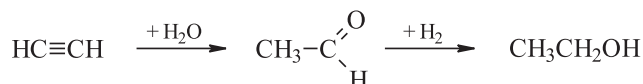


Metanolul este o substanță foarte toxică chiar în cantități mici. Doza de numai 10 ml metanol provoacă orbirea, iar o cantitate mai mare poate provoca moartea.

Etanolul alimentar se obține prin fermentarea glucozei din struguri, cereale sau cartofi. Glucoza ușor fermentează sub acțiunea unui complex de enzime, numite **zimază**, conform schemei reacției:



Etanolul poate fi obținut și prin sinteză. Prin metoda de sinteză ca materie primă mai des este folosită acetilena:



Etanolul are gust arzător, iar consumat în cantități mari este toxic. Organizația Mondială a Sănătății clasează alcoolul în grupa drogurilor.

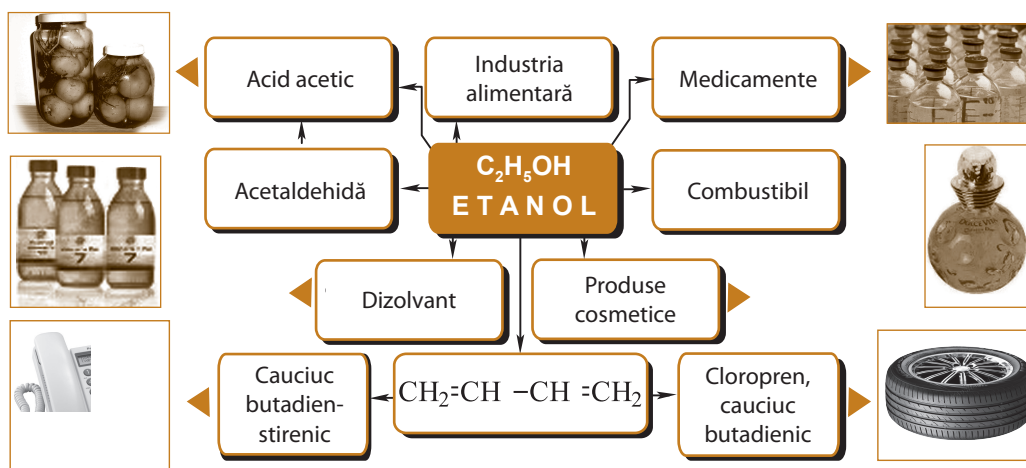
Alcooli mai importanți și utilizarea lor

Metanolul este un bun dizolvant pentru rășini, grăsimi și unii coloranți.

Etanolul se folosește în industria chimică și farmaceutică, la obținerea eterului etilic și a esterilor, la conservarea preparatelor anatomice, în parfumerie.

Mari cantități de alcool etilic se consumă la obținerea butadienei (schema 3.1).

Schema 3.1. Utilizarea etanolului



Ațiunile fiziologice nocive ale alcoolilor și influența lor asupra calității vieții și a mediului

Unele documente istorice denotă că băuturile obținute în urma fermentării diferitor substanțe sunt cunoscute din cele mai vechi timpuri, vița-de-vie fiind principala sursă de băuturi alcoolice.



Fig 3.5. Frescă din Egipt, sec. XV î. Hr. (obținerea vinului din struguri).

Vinul a fost cunoscut și folosit de oameni din cele mai vechi timpuri. Frescele din piramide dovedesc faptul că vechii egipteni obțineau vin din struguri (fig. 3.8).

Consumat în cantități moderate, alcoolul este un stimulent, în timp ce consumul lui în exces constituie un factor nociv asupra sănătății omului. Efectele negative ale băuturilor alcoolice asupra organismului uman au fost studiate de un șir de savanți fiziologi, chimiști și medici. Rezultatele cercetărilor au constatat o relație strânsă între alcoolism și tumorile localizate în cavitatea bucală, laringe, esofag, ficat și plămâni.

Băuturile alcoolice consumate frecvent și în doze mari afectează grav organismul uman, în special organele interne. Ele pot produce dereglări serioase ale funcției ficatului, pancreasului, stomacului, ri-

Știi că ...

0,33 l de bere (4% alcool), 0,01 l rachiu (38% alcool) și 0,125 l vin (11% alcool) au aceeași acțiune nefastă asupra organismului uman.

nichilor etc. Alcoolul poate provoca dependență psihică, uneori și fizică. Orice exces de alcool favorizează distrugerea substanței cenușii a creierului (neuronilor), care nu regenerează, și în consecință omul acuză tulburări de memorie, își pierde capacitățile intelectuale sau chiar și cele mintale.

Acțiunea etanolului asupra organismului este provocată, atât direct, cât și prin compușii în care se transformă pe cale enzimatică. Prin metabolizarea etanolului în ficat, acesta se transformă în etanal sau aldehydă acetică $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, produs foarte toxic, care provoacă crize la ficat, iar folosirea îndelungată a acestuia conduce la ciroză sau poate distruge complet ficatul.

Alcoolul poate produce:

- leziuni cerebrale ireversibile;
- leziuni cardiace, ateroscleroză;
- atrofierea rinichilor;
- afecțiuni ale pancreasului;
- inflamație a nervilor, tremor al mâinilor, leziuni ale articulațiilor.

În caz de otrăvire cu metanol, etanolul se administrează ca antidot. Enzima (dehidrogenaza) din organism acționează asupra etanolului, iar metanolul rămâne netransformat și se elimină cu urina.

Consumul de alcool în cantități mari sau un timp îndelungat este toxic și produce dependență:

- a) caracterizată prin dorința de consum repetat;
- b) de ordin psihic;
- c) manifestată prin apariția sindromului de abstenență la suprimarea drogării.

Datele statistice denotă că alcoolismul prezintă a treia cauză a mortalității după bolile cardiovasculare și cancer.

**CONSUMUL EXCESIV
DE ALCOOL DĂUNEAZĂ
GRAV SĂNĂTĂȚII!**

Fig 3.6. Avertizare care trebuie înscrisă pe reclamele băuturilor alcoolice.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

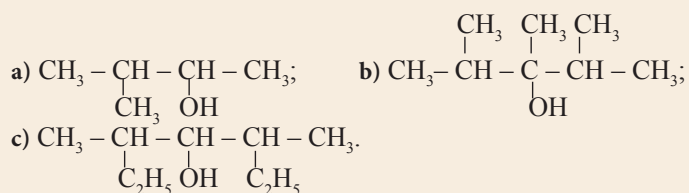
Acțiunea etanolului asupra proteinelor (lapte, albuș de ou)

1. **Separă** albușul unui ou și amestecă-l cu 100 ml de apă distilată, agitând amestecul cu o baghetă de sticlă, apoi filtrează soluția obținută.
2. **Toarnă** în două eprubete câte 1 ml de soluție de albuș de ou.
3. **Încălzește** conținutul uneia din eprubete până la fierbere la flacăra arzătorului. Observă apariția fulgilor albi (proteina s-a coagulat).
4. **Adaugă** la soluția de proteină din eprubeta (2) alcool etilic. Observă aceeași coagulare a proteinei însă fără încălzire. Alcoolul etilic formează legături de hidrogen cu grupele OH, NH_2 din proteină, producând denaturarea acestora (denaturare reversibilă).

Memorează: denaturarea proteinelor la acțiunea alcoolului etilic este utilizată la dezinfecție și sterilizare. Astfel, la acțiunea alcoolului etilic are loc moartea microbilor patogeni care au natură proteică și se denaturează.

AUTOEVALUARE

1. **Definește** noțiunile:
 - a) compuși hidroxicili;
 - b) alcooli monohidroxilici saturați;
 - c) alcoolați.
2. **Explică:**
 - a) care sunt reacțiile chimice ce pun în evidență proprietățile acide ale alcoolului;
 - b) *cum poate fi înlocuită grupa OH din alcooli cu halogen?
 - c) reacțiile de deshidratare intramoleculară pe exemplul propan-2-olului.
- 3.* **Alege** formula ce corespunde denumirii 2,3,4-trimetilpentan-3-ol:

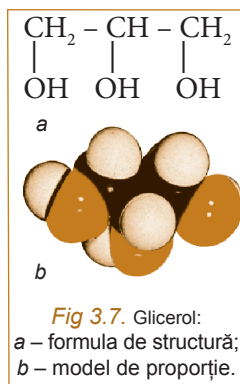


4. **Scrie:**
 - a) ecuațiile chimice care denotă proprietățile chimice ale propan-1-olului (deshidratare, oxidare, ardere);
 - b) ecuațiile reacțiilor alcoolului etilic (dacă au loc) cu: NaOH, H₂, Na, Cu(OH)₂.
5. **Alege** răspunsul corect:
 - a)* La oxidarea alcoolilor primari se formează aldehide/cetone.
 - b) Etanolul arde în aer cu o flacără luminoasă cu degajare de căldură/ nu arde în aer.
 - c) La arderea a 32 g de metanol se consumă un volum de oxigen egal cu:
 - a) 11,2 l; b) 22,4 l; c) 33,6 l; d) 42 l.
6. **Completează** spațiile libere din afirmațiile:
 - A. La deshidratarea intramoleculară a etanolului se obține
 - B. La interacțiunea alcoolului metilic cu sodiul metalic se degajă și se formează
 - C. Domeniile de utilizare a metanolului și etanolului sunt
7. **Scrie** ecuațiile reacțiilor din transformările:

carbură de calciu → etină → etenă → etanol → CO₂ și H₂O.
8. **Rezolvă:**
 - A. Soluția de alcool etilic în benzen cu masa 115 g a interacționat cu sodiul metalic și s-a degajat un volum de hidrogen egal cu 6,72 l (c.n.). Să se calculeze partea de masă a alcoolului din soluție.
(R.:24%)
 - B. Să se calculeze volumul hidrogenului (c.n.) care se degajă la interacțiunea a 6,9 g de sodiu metalic cu 16 g de metanol „absolut” (fără apă).
(R.: 3,36 l)

3.1.4.

Alcoolii polihidroxilici



Definiție, structură, nomenclatură

Compușii organici care derivă de la hidrocarburi saturate, prin înlocuirea a doi sau a mai multor atomi de hidrogen, de la diferiți atomi de carbon, cu grupe funcționale –OH, se numesc **alcoolii polihidroxilici**.

Alcoolii care conțin în moleculă două grupe hidroxil se numesc *dioli* sau *glicoli*, iar cei cu trei grupe hidroxil – gliceroli (fig. 3.7). Primul reprezentant al lor este diolul cu doi atomi de carbon (tabelul 3.3).

Tabelul 3.3. Nomenclatura și unele constante fizice ale alcoolilor polihidroxilici

Formula	Nomenclatura		Temperatura de fierbere, °C	Solubilitatea în apă, 25°C (g/100 g)
	Denumirea sistematică	Denumirea nesistematică		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	Etan-1,2-diol	Etilenglicol	197	∞
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	Propan-1,2-diol	α-Propilenglicol	187	∞
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array} $	Propan-1,3-diol	β-Propilenglicol	215	∞
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	Propan-1,2,3-triol	Glicerol	290	∞

Proprietăți fizice

Odată cu creșterea numărului de grupe hidroxil dispare mirosul caracteristic alcoolilor monohidroxilici saturați, apare gustul dulce și scade toxicitatea.

Etilenglicolul și glicerolul sunt lichide incolore cu viscozitate mare. Datorită prezenței mai multor grupe –OH, prin urmare și a asocierii moleculare mai pronunțate, crește temperatura de fierbere a poliolilor, care sunt mai solubili în apă decât alcoolii monohidroxilici (tabelul 3.3).

Soluțiile apoase concentrate servesc ca lichid pentru radiatoarele automobilelor, fiindcă asemenea amestecuri nu îngheață la temperaturi joase (anticongelante).



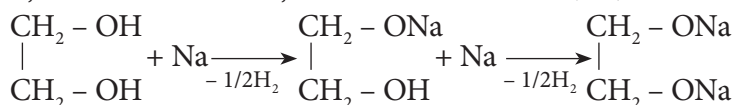
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Soluții anticongelante („antifriz”)

1. Toarnă într-o eprubetă soluție apoasă de glicerol, iar în alta apă distilată.
2. Pregătește din gheață bine mărunțită și sare de bucătărie (1:1) un amestec refrigerent.
3. Scufundă ambele eprubete în același timp în amestecul refrigerent (-5 °C).
4. Scoate eprubetele peste 10 min. din amestecul refrigerent.
5. Constată că apa distilată din una din eprubete a înghețat, iar soluția de glicerol a rămas lichidă.
6. Explică, unde se aplică acest fenomen în viața cotidiană?

Proprietăți chimice

Alcoolii polihidroxilici manifestă proprietăți chimice asemănătoare cu alcoolii monohidroxilici. Grupele hidroxil din dioli și polioli pot reacționa independent sau împreună. Astfel se obțin amestecuri de produse, formate din derivați mono- sau polisubstituiți, rezultate din reacțiile cu metalele active (Na):

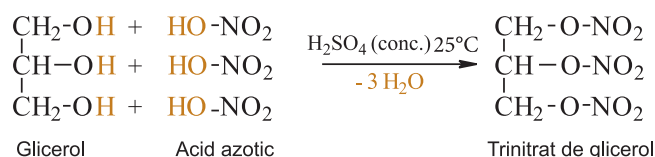


În mod analog decurg și reacțiile cu glicerolul.

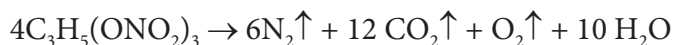
Reacția cu Cu(OH)₂. Ca urmare a influenței reciproce a grupelor hidroxil din moleculă, crește și aciditatea diolilor și triolilor (fiecare grupă –OH este influențată de grupa –OH vecină, ca rezultat legătura O–H este polarizată și atomii de hidrogen devin mai mobili). De aceea, spre deosebire de alcoolii monohidroxilici, polioli reacționează cu hidroxidul de cupru (II), formând combinații de culoare albastră.

Această reacție este specifică clasei alcoolilor di- și polihidroxilici cu grupe –OH vicinale și servește la testarea lor.

Glicerolul interacționează cu acidul azotic în prezența H₂SO₄ (conc.), în consecință obținându-se trinitrat de glicerol, care este un ester al acidului azotic și al glicerolului:



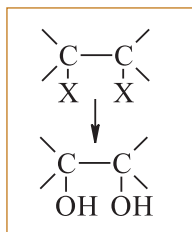
Trinitratul de glicerol este un lichid, care explodează adesea spontan cu eliminare de produse gazoase:



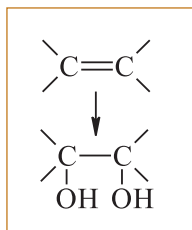
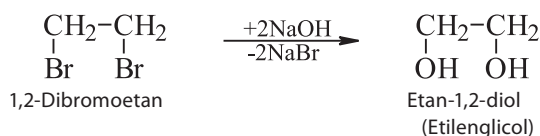
Trinitroglicerolul este componenta de bază a „dinamitei”, fiind obținut pentru prima dată, în 1847, de chimistul italian A. Sobrero. Mai târziu, Alfred Nobel descoperă că la combinarea nitroglicerolului lichid cu dioxidul de siliciu poros (kieselguhr) se formează o pastă, care este în continuare explozivă, dar mult mai sigur de manipulat. El numește noul produs „dinamită”. În 1867, A. Nobel își brevetează invenția.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ****Identificarea alcoolilor polihidroxilici cu hidroxid de Cu(II)**

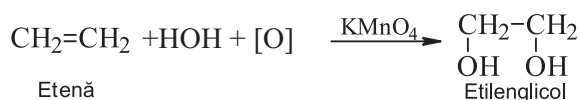
- 1. Prepară** hidroxid de cupru, adăugând la soluția de sulfat de cupru de 2% (4–5 ml) soluție de hidroxid de sodiu de 10% până la sedimentarea hidroxidului de cupru.
- 2. Agită** precipitatul obținut și toarnă amestecul în două eprubete în cantități egale.
- 3. Adaugă** glicerol în una din eprubete și agită conținutul ei până dispare precipitatul și apare culoarea albastru intens. Conținutul celei de-a doua eprubete se păstrează ca etalon.
- 4. Compară** culoarea soluțiilor din cele două eprubete.
- 5. Adaugă** în eprubeta cu glicerat de cupru (II) câteva picături de soluție de HCl (10%).
- 6. Descrie** cele observate și formulează concluzii.

Metode de obținere

Etilenglicolul se obține în industrie din etenă prin 2 metode:
1. Hidroliza cu soluție apoasă de NaOH a 1,2-dibromoetanului care se obține din etenă (p. 53):



2. Oxidarea etenei cu soluție apoasă de KMnO_4 :



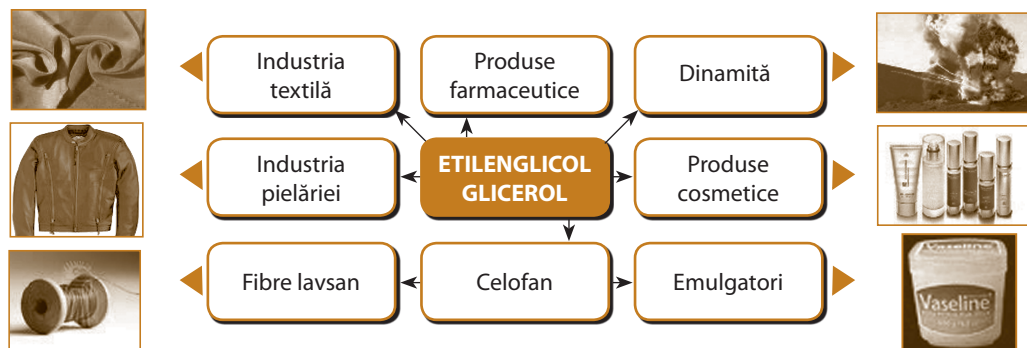
Propena este materia primă pentru sinteza glicerolului.

Utilizarea etilenglicolului și glicerolului

Etilenglicolul are utilizare largă ca anticongelant („antigel”) în radiatoarele motoarelor, în diferite sinteze organice. De asemenea, se folosește la producerea fibrelor lavsan, celofanului, emulgatorilor. Este foarte toxic.

Glicerolul (glicerina) are numeroase utilizări. Cantități mari se folosesc la obținerea trinitroglicerolului (dinamitei) și a unor materiale plastice, în farmaceutică și în cosmetică, la înmuierea țesăturilor și a pieilor. Soluțiile diluate de trinitrat de glicerol se utilizează în medicină în calitate de vasodilatatoare.

Schema 3.2. Utilizările etilenglicolului și glicerolului



Tema 3.2. Descrie domeniile de utilizare ale etilenglicolului și glicerolului, folosind schema 3.2.

Știi că ...

Alfred Nobel (1833-1896), inginer și inventator suedez, este considerat inventatorul dinamitei, fapt pentru care a fost menționat cu numeroase distincții și a câștigat importante fonduri. A creat Fundația Nobel în cadrul Academiei Regale de Științe a Suediei și a instituit Premiul Nobel ce se acordă anual, începând din 1901, pentru realizări remarcabile în domeniul fizicii, chimiei, fiziologiei și medicinei, literaturii, precum și pentru activitatea de promovare a păcii în lume, iar din 1968 și pentru lucrări în domeniul științelor economice.

AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunile:

- a) alcoolii di- și trihidroxilici;
- b) etilenglicol;
- c) glicerol.

2. Explică:

- a) cum se formează denumirea sistematică a alcoolilor polihidroxilici;
- b) care sunt criteriile de clasificare a polialcoolilor;
- c) care sunt factorii care influențează punctele de fierbere ale alcoolilor;
- d) cum se fabrică dinamita.

3. Asociază numărul de ordine al reactivilor cu cel puțin două litere ce marchează substanțele cu care vor reacționa:

- | | |
|-----------------------------|------------------|
| 1. Apă de brom | a) etenă |
| 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | b) etanol |
| 3. Na metalic | c) etan-1,2-diol |
| 4. Clorură de hidrogen | d) etină |
| | e) glicerol |

4. Scrie succesiunea ecuațiilor reacțiilor ce permit următoarele transformări (în câteva etape):

- a) etan $\rightarrow$ etanol;
- b) metan $\rightarrow$ etanol.

5. Scrie ecuațiile reacțiilor:

- a) glicerolului cu următorii reagenți: a) Na; b) acid azotic.
- b) cu ajutorul cărora pot fi realizate următoarele transformări:
 - a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
 - b) $\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$.

6. Reprezintă formulele de structură ale compușilor hidroxilici cu următoarele formule moleculare:

- a) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; c) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$; d) $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ (2 izomeri).

Indică denumirea sistematică a acestora.

7.* Rezolvă:

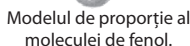
A. Ce volum de hidrogen (c.n.) se elimină la interacțiunea a 40 g de glicerol cu sodiu metalic cu masa 40 g?

(R.: 14,5 l)

B. Etilenglicolul se obține conform schemei: etenă $\rightarrow$ 1,2-dicloroetan $\rightarrow$ etan-1,2-diol. Să se scrie ecuațiile reacțiilor și să se calculeze masa etilenglicolului obținut și volumul clorului folosit la clorurarea a 3,36 l (c.n.) de etenă.

(R.: 9,3 g; 3,36 l)

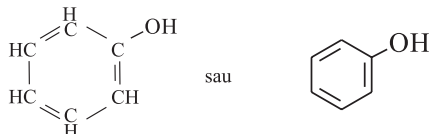
Fenolul



Definitie

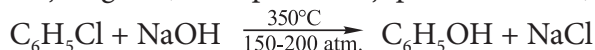
Fenolul este compusul hidroxilic la care grupa hidroxil –OH este legată direct de un atom de carbon din inelul aromatic (C_6H_5OH).

Formula de structură a fenolului, prin analogie cu benzenul, poate fi redată astfel:



*Obținerea fenolului

O sursă importantă de obținere a fenolului sunt gudroanele cărbunilor de pământ. Cea mai importantă metodă de sinteză este hidroliza clorobenzenului. Reacția are loc în condiții rigide (la temperatură și presiune înaltă):



Prin acest procedeu se fabrică fenolul în industrie.

Proprietăți fizice

La temperatură obișnuită fenolul este o substanță solidă, cristalină, incoloră, cu miros pătrunzător și neplăcut. El are proprietăți higroscopice. Păstrarea îndelungată a fenolului în aer este însoțită de o ușoară oxidare – se colorează în roz. Datorită punctului jos de topire (+43°C) și volatilității, fenolul poate fi purificat prin distilare. În apă fenolul este puțin solubil, iar în solvenți organici (etanol, eter dietilic, benzen) – ușor solubil.

Proprietăți chimice

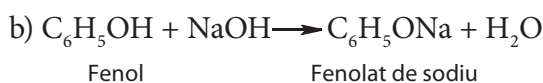
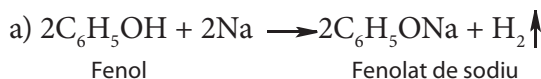
Proprietățile chimice ale fenolului sunt determinate de prezența în moleculă a grupei hidroxil și a ciclului benzenic, ce se influențează reciproc.

Fenolul participă la două tipuri de reacții.

A. Reacții ale grupei hidroxil

1. Formarea sărurilor sau aciditatea fenolilor este o caracteristică a acestei clase de compuși hidroxilici.

Spre deosebire de alcooli, care sunt acizi foarte slabi (nu reacționează decât cu sodiul metalic), fenolul reacționează și cu hidroxizii alcalini cu formare de săruri fenolat (fenoxid de sodiu):

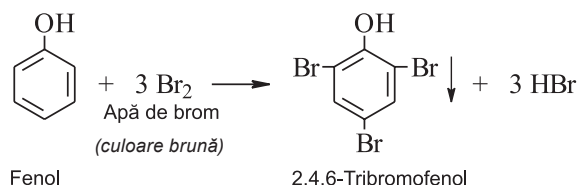


Fenoxidul de sodiu este mai stabil, comparativ cu etoxidul de sodiu.

B. Reacții ale ciclului benzenic

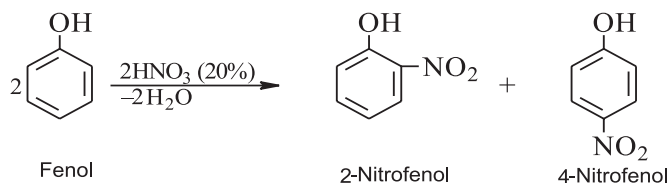
Ciclul benzenic al fenolului prezintă, în ansamblu, proprietățile chimice descrise la tema *Arene*. Însă prezența grupei hidroxil modifică comportamentul acestuia: grupa –OH activează ciclul benzenic în care se află și substituția are loc în pozițiile 2,4,6 față de acesta. Reacțiile acestea decurg mult mai ușor decât la benzen.

2. Halogenarea. Prin tratarea fenolului cu apă de brom are loc decolorarea soluției cu formarea a 2,4,6-tribromofenolului – precipitat alb cristalin:

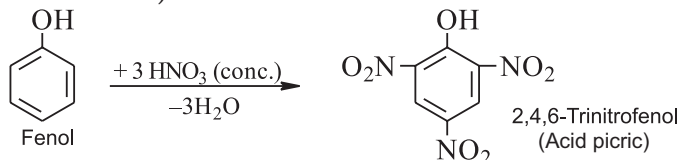


Această reacție servește la determinarea calitativă și cantitativă a fenolului.

3. Nitrare a fenolilor decurge foarte ușor cu acid azotic diluat la temperatura camerei și dă un amestec de 2- și 4- nitrofenoli:



Nitrarea cu acid azotic concentrat conduce la 2,4,6-trinitrofenol (acid picric, de la grecescul *picros* – amar):



Nitrofenolii sunt substanțe de culoare galbenă, utilizate în calitate de coloranți.

4. Reacții de culoare. Fenolul formează cu soluția apoasă de clorură de fier (III) o culoare caracteristică (roșu-violet) ce servește la recunoașterea lui.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacția de culoare a hidroxilului fenolic din paracetamol (medicament cu acțiune analgezică și antipiretică), care este un derivat al fenolului

- Mărunțește** în mojar o pastilă de paracetamol.
- Introdu** pulberea de paracetamol într-o eprubetă (1), adaugă 3 ml de etanol și 3 ml de apă distilată. Agită energic conținutul eprubetei și lasă-l să se așeze.
- Decantează** soluția transparentă din eprubeta (1) în altă eprubetă (2) și adaugă 2-3 picături de soluție clorură de fier (III) de 5%.
- Constată** apariția colorației roșu-violet, caracteristică grupei –OH din fenol.

Știi că ...

Acidul picric este primul colorant sintetic utilizat la vopsirea țesăturilor (1849); până atunci se utilizau doar coloranți naturali.



Fig. 3.8. Utilizarea fenolului și a derivaților lui: 1 – coloranți parfumerici; 2 – insecticide; 3 – medicamente; 4 – textolit sticlos.

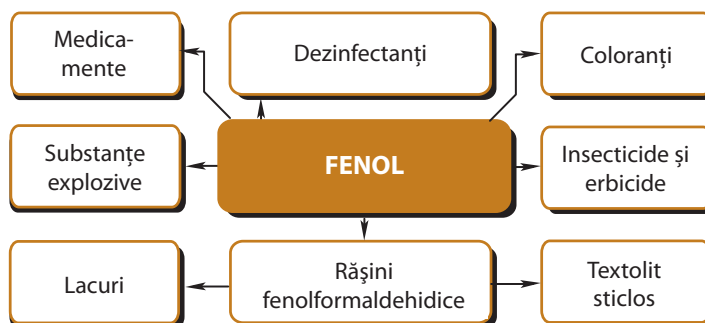
Utilizarea fenolului

Fenolul este o materie primă importantă pentru industria chimică organică (*schema 3.3*). Mari cantități de fenol se utilizează la fabricarea medicamentelor (acidului salicilic), coloranților, produselor cosmetice, explozivelor (sărurile acidului picric). Soluția diluată de fenol este utilizată ca dezinfectant.

Masele plastice pe bază de rășini fenolformaldehidice (fenoplaste) au duritate și stabilitate înaltă, proprietăți electro-izolatoare. Din ele se confecționează piese pentru aparatele radiotehnice și se fabrică aparatură pentru laboratoarele chimice. Mari cantități de fenol se aplică la obținerea fibrelor sintetice (capron, neilon), a erbicidelor și insecticidelor (*fig. 3.8*).

Fenolul este utilizat și pentru protejarea obiectelor din lemn (mobilă, icoane etc.).

Schema 3.3. Utilizarea fenolului



Tema 3.3. Descrie domeniile de utilizare a fenolului, folosind *schema 3.3*.

Protecția mediului ambiant. Ținând cont de faptul că fenolii sunt substanțe toxice (limita concentrației admisibile – 5 mg/m^3), la obținerea și utilizarea industrială a lor este necesar să fie respectate anumite reguli de protecție a mediului ambiant. Deversarea reziduurilor fenolice în bazinele acvatice este foarte periculoasă pentru flora microbiană. Nimerind în apă, fenolul interacționează cu oxigenul dizolvat în ea, ceea ce conduce la pieirea faunei și florei acvatice. Întreprinderile industriale, care neglijează legislația privind protecția mediului ambiant poluându-l cu deversări de fenoli, sunt penalizate.

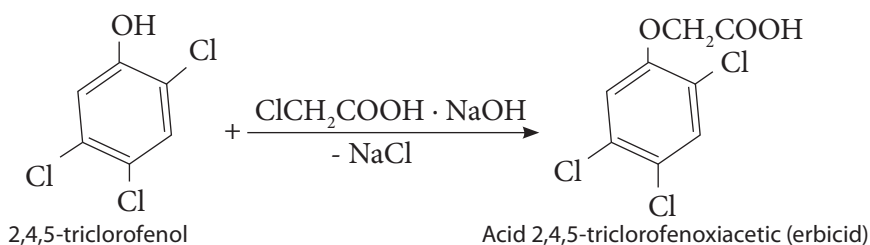
Măsuri importante de prevenire a poluării cu fenol sunt:

- optimizarea tehnologiilor cu utilizarea fenolului;
- modernizarea utilajului aplicat;
- stocarea în bazine speciale a apelor reziduale fenolice;
- purificarea apelor reziduale prin metode chimice și biologice.

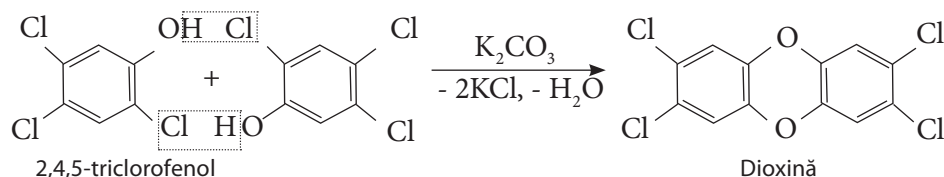
STUDIU
DE CAZ**Influența compușilor clorurați ai fenolului
asupra sănătății și calității vieții**

Fenolul este o substanță foarte importantă pentru industria chimică, deoarece este materia primă pentru sinteza unui șir de substanțe cu acțiune pesticidă.

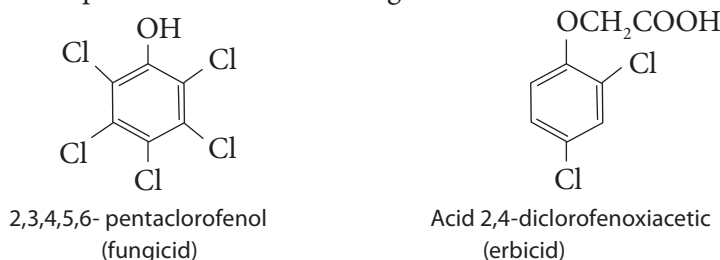
De exemplu: din 2,4,5 triclorofenol se obține acidul 2,4,5-triclorofenoxiacetic (2,4,5T), care se folosește ca erbicid:



Însă, s-a constatat că acest erbicid eficient în anumite condiții se poate transforma într-o substanță foarte toxică – dioxina – una dintre cele mai toxice substanțe sintetizate:

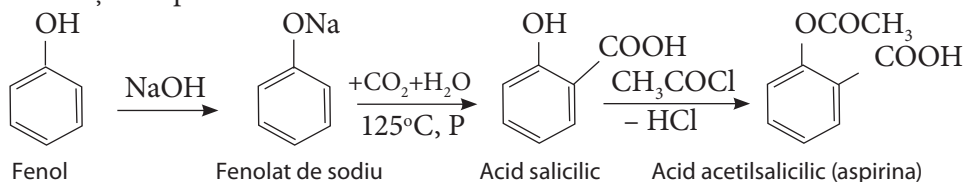


Dioxina este de 100000 de ori mai toxică decât cianura de sodiu. Alte exemple de clorofenoli care prezintă activitate fiziologică sunt:



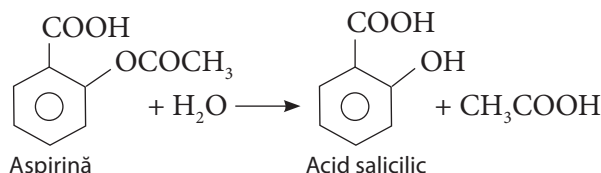
Insecticidele și erbicidele pe bază de fenol utilizate în agricultură în cantități excesive conduc la poluarea mediului ambiant, producând ulterior grave dereglări ale proceselor vitale la om și animale. Din categoria substanțelor cu o toxicitate deosebit de ridicată fac parte și clorofenolii descriși.

Fenolul este o materie primă prețioasă și pentru industria farmaceutică. De exemplu, la carboxilarea fenoxidului de sodiu se obține acidul salicilic, iar la acilarea lui se obține aspirina:



Aspirina are acțiune antiinflamatoare și antifebră (reduce temperatura corpului). Este medicamentul cel mai vândut în lume (cca 20 mln. kg/an).

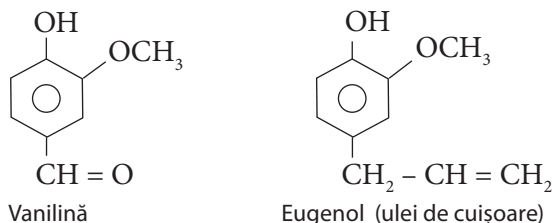
Aspirina este o substanță solidă, albă, fără miros, stabilă în absența umidității. În mediu umed sau în stomacul uman ea se hidrolizează cu formare de acid salicilic și acid acetic:



Consumată în cantități mari, fără recomandarea medicului, aspirina poate avea efecte periculoase asupra organismului uman (ulcer gastric, hemoragii stomacale etc.), de aceea trebuie administrată cu atenție, deoarece în stomac aciditatea crește și în timp, prin folosirea repetată, poate provoca ulcerul gastric.

Atenție! Dacă pastilele de aspirină au miros ușor de oțet (acid acetic), înseamnă că ele sunt hidrolizate (au termenul de utilizare depășit) și nu pot fi utilizate ca medicament.

Unele plante în procesul de dezvoltare produc fenoli, care, de obicei, au miros puternic caracteristic:



În ceaiul verde, în struguri, în piper se găsesc substanțe din clasa fenolilor cu proprietăți anticancerigene.

Problemă creativă Propune o reacție chimică cu efect vizual, ce ar demonstra prezența nucleului benzenic în molecula aspirinei. Ce reagent chimic transformă culoarea albă a aspirinei în galben intens?



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Identificarea hidroxilului fenolic în urma reacției de hidroliză a aspirinei (acidului acetilsalicilic)

- Dizolvă** o pastilă de aspirină în 10 ml de apă distilată, adaugă o picătură de HCl și încălzește conținutul eprubetei 2–3 min. într-o baie de apă.
- Decantează** soluția transparentă în altă eprubetă.
- Adaugă** în soluția obținută 2–3 picături soluție de 5% de FeCl₃ proaspăt pregătită.
- Constată** apariția colorației violet, caracteristică grupei –OH din fenol.

AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunea:

- fenol;
- fenolat de sodiu.

2. Explică de ce fenolul participă la reacții specifice alcoolilor și benzenului.

3. Scrie succesiunea de reactii chimice de obtinere a fenolului din benzen.

4. Completează spațiile libere din afirmațiile:

A. Molecula de fenol este alcătuită din grupa hidroxil și, ce manifestă influență

B. Compusul cu formula C_7H_7OH este fenolului (C_6H_5OH).

C. Fenolatul de sodiu se obține în urma reacției dintre fenol și

5. Reprezintă formulele de structură ale următorilor compuşii:

- a) benzen; b) fenol;
c) metilbenzen; d) 2-metilfenol.

6. Scrie ecuațiile reacțiilor fenolului cu următorii reagenți:

- a) Na; b) NaOH;
c) Br₂(H₂O); d) 3H₂ (Ni).

7. Răspunde cu A (adevărat) sau F (fals) la următoarele afirmații:

a) Fenolul manifestă aciditate mai pronunțată ca alcoolii și interacționează cu bazele alcaline.

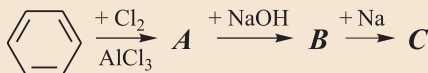
b) Fenolul cu soluția de clorură de fier (III) formează o colorație roșu-violet.

c) La tratarea fenolului cu apă de brom se formează 2,4,6-tri-bromofenol, precipitat alb.

d) Fenolul este o substanță albă cristalină ce își schimbă culoarea la păstrare.

8. Se dau schemele reacțiilor:

a) Scrie ecuațiile reacțiilor și denumește produsele A, B, C:



b) Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:



9. Rezolvă:

- Ce volum de hidrogen (c.n.) se degajă la interacțiunea excesului de sodiu cu 9,4 g de fenol?

(R.: 1,12 l)

3.1.6.

Identificarea compuşilor hidroxilici în produse utilizate în activitatea cotidiană**Lucrarea practică nr. 2**

Ustensile: spirtiere sau bec de gaz, chibrituri, stativ metalic cu cleștar, stativ cu eprubete, dop cu tub de evacuare, baghetă de sticlă, gumă de mestecat.

Reactivi: sârmuliță de cupru (spirală), soluție de 10% de NaOH, soluție de 2% de CuSO_4 , aspirină sau paracetamol, apă distilată, soluție alcoolică de medicament din farmacie.

Modul de lucru:

I. Determinarea alcoolului etilic în soluția medicamentului Tinctură de gălbenele sau a altui preparat accesibil în farmaciile locale.

1. **Toarnă** în eprubeta (1) 0,5 ml soluție de medicament.
2. **Încălzește** la flacăra arzătorului o spirală de cupru până devine neagră (CuO).
3. **Introdu** spirala fierbinte în soluție alcoolică de medicament.
4. **Observă** ce transformare suferă spirala de cupru? Repetă de câteva ori procedura descrisă. Constată mirosul aldehidei formate (mere verzi).
5. **Scrie în tabelul de mai jos** ecuația reacției de oxidare a etanolului cu CuO (p. 136).

II. Identificarea alcoolilor polihidroxilici în componentele gumei de mestecat.

1. **Taie** guma de mestecat în câteva bucățele, de mărimea unui grăunte de porumb, și introdu-le câte una în câteva eprubete.
2. **Adaugă** în eprubetă 1-2 ml de apă distilată, închide eprubeta cu un dop de cauciuc și agită energic conținutul acesteia.
3. **Separă** prin decantare soluția apoasă în eprubeta 1.
4. **Toarnă** în altă eprubetă (2) câteva picături de soluție de 10% de NaOH, apoi câteva picături de soluție de 2% de CuSO_4 . Constată formarea precipitatului de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
5. **Adaugă** la precipitatul format soluția apoasă din eprubeta (1) și agită energic conținutul eprubetei (2).
6. **Constată** dizolvarea precipitatului de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ și apariția unei soluții transparente de culoare albastru-intens, care indică prezența polialcoolilor (p. 142) (glicerol, sorbitol, manitol etc.), care creează gustul dulce inițial al gumei de mestecat.

III. Identificarea grupei hidroxil fenolice din aspirină (preparat medicamentos antiinflamator) care este un derivat al fenolului.

1. **Mărunțește** în mojar o pastilă de aspirină și dizolv-o în 10 ml de apă distilată, adaugă 2 picături de HCl și încălzește conținutul eprubetei 2-3 min. într-o baie de apă.
2. **Decantează** soluția transparentă în altă eprubetă.
3. **Adaugă** în soluția obținută 2-3 picături soluție de 5% de FeCl_3 proaspăt pregătită.
4. **Constată** apariția colorației violet, caracteristică grupei $-\text{OH}$ din fenol.
5. **Formulează** concluzii pe baza experiențelor efectuate și copiază pe caiet tabelul de mai jos, completând rubricile respective.

Ustensile și reactivi	Modul de lucru. Desenul schematic al instalației	Observări. Motivarea celor observate	Ecuațiile reacțiilor. Concluzii

3.1.7.– 3.1.8.

Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice compușilor hidroxicili

Exercițiul 1

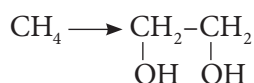
Scrieți succesiunea de reacții pentru realizarea următoarelor transformări:

A. metan $\longrightarrow$ etan-1,2-diol

B. metan $\longrightarrow$ fenol

Soluția A:

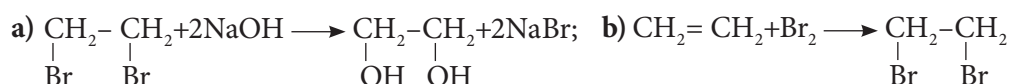
1. Se scriu formulele de structură a substanțelor inițiale și finale:



2. Pentru a mări numărul atomilor de carbon din moleculă utilizăm reacția de obținere a acetilenei din metan:

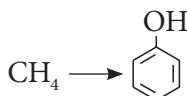


3. Diolii se obțin la hidroliza derivaților dihalogenați vicinali (a) care se obțin din etenă (b):

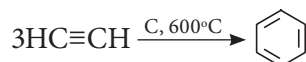


Soluția B:

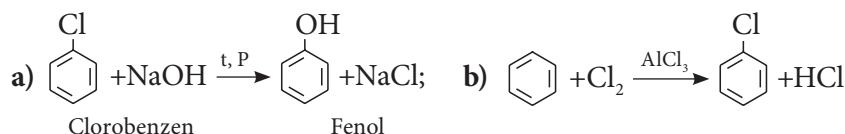
1. Se scriu formulele de structură a substanțelor inițiale și finale:



2. Pentru a obține benzenul ce conține 6 atomi de carbon vom utiliza reacția de trimerizare a acetilenei:



3. Introducerea grupei $-\text{OH}$ în inelul benzenic se efectuează prin substituția halogenului din clorobenzen (a), care la rândul său se obține din benzen (b):



Răspuns: Succesiunea reacțiilor este:

A. $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$

B. $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

I. Probleme de calcul la determinarea formulei moleculare a compușilor hidroxilici după formula generală.

Problema 1

Un alcool monohidroxilic saturat conține 21,62% O. Să se stabilească formula moleculară a alcoolului.

Se dă:	Rezolvare:
$\omega(\text{O}) = 21,62\%$	1. Se scrie formula generală a alcoolilor monoxidroxilici saturați:
Formula?	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ sau $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

2. Se calculează masa moleculară a alcoolului:

$$\text{Mr}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}) = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

3. Se calculează valoarea lui n din relația:

$$\omega(\text{E}) = \frac{n(\text{E}) \cdot \text{Ar}(\text{E})}{\text{Mr}} \cdot 100\% \quad \omega(\text{O}) = \frac{1 \cdot 16}{14n + 18} \cdot 100\%, \quad 21,62 = \frac{1600}{14n + 18}, \text{ de unde } n = 4.$$

4. Se înlocuiește valoarea lui n în formula generală a alcoolilor monoxidroxilici: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Răspuns: Formula moleculară a alcoolului este $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ sau $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Problema 2

La arderea a 1,2 g alcool monoxidroxilic saturat secundar s-au obținut 2,64 g CO_2 . Să se stabilească formula moleculară și structurală a alcoolului.

Se dă:	Rezolvare:
$m(\text{ROH}) = 1,2 \text{ g}$	1. Se scrie ecuația generală de ardere a alcoolilor monoxidroxilici saturați:
$m(\text{CO}_2) = 2,64 \text{ g}$	
Formula?	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + \frac{3n}{2}\text{O}_2 \longrightarrow n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$

2. Se determină cantitatea de substanță alcool și cantitatea de substanță CO_2 :

$$\text{Mr}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 12n + 2n + 1 + 17 = 14n + 18$$

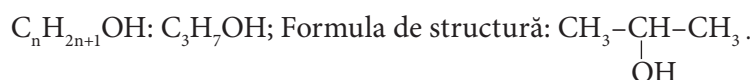
$$\text{Mr}(\text{CO}_2) = 44.$$

$$v = \frac{m}{M}; \quad v(\text{alcool}) = \frac{1,2}{14n + 18}; \quad v(\text{CO}_2) = \frac{2,64}{44n}$$

3. Din ecuația reacției rezultă:

$$\frac{1,2}{14n + 18} = \frac{2,64}{44n}, \text{ de unde } n = 3.$$

4. Se înlocuiește valoarea lui n în formula generală:



Răspuns: Formula moleculară este $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, iar de structură: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

II. Calcularea masei substanței inițiale după cantitatea de substanță a produsului de reacție.

Problema 1

Să se calculeze masa fenolatului de potasiu ce se obține la interacțiunea a 2,82 g de fenol cu 5,6 g soluție de KOH cu partea de masă 40%.

Se dă:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2,82 \text{ g}$$

$$m(\text{sol.}) \text{ KOH} = 5,6 \text{ g}$$

$$\omega(\text{sol.}) \text{ KOH} = 40\%$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = ?$$

Rezolvare:

1. Se calculează masa de KOH din soluție:

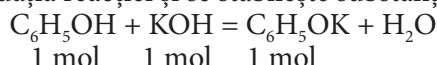
$$\omega = \frac{m(\text{subst.})}{m(\text{sol.})} \cdot 100\%; \quad m(\text{KOH}) = \frac{m(\text{sol.}) \cdot \omega}{100\%} = \frac{5,6 \text{ g} \cdot 40\%}{100\%} = 2,24 \text{ g.}$$

2. Se determină cantitatea de substanță $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ și KOH.

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ g/mol}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ g/mol};$$

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = \frac{2,82 \text{ g}}{94 \text{ g/mol}} = 0,03 \text{ mol}; \quad \nu(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{2,24 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol.}$$

3. Se scrie ecuația reacției și se stabilește substanța luată în exces:



Din ecuația reacției rezultă: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{KOH})$; conform calculelor efectuate în baza datelor problemei, $0,03 \text{ mol} < 0,04 \text{ mol}$. Prin urmare, calculele se vor efectua pe baza fenolului, deoarece KOH este în exces.

4. Se determină cantitatea de substanță și masa fenolatului de potasiu.

Conform ecuației reacției:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = 0,03 \text{ mol}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = 132 \text{ g/mol};$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = \nu \cdot M = 0,03 \text{ mol} \cdot 132 \text{ g/mol} = 3,96 \text{ g.}$$

Răspuns: Masa fenolatului de potasiu este egală cu 3,96 g.

III. *Calcule pe baza proprietăților chimice ale compușilor hidroxilici dintr-un amestec.

Problema 1

La tratarea unui amestec de etanol și fenol cu exces de apă de brom s-a obținut un sediment alb cu masa 33,1 g. Aceeași masă de amestec a interacționat cu sodiu metalic. În urma reacției s-a degajat hidrogen cu volumul 2,24 l (c.n.). Să se calculeze masa amestecului inițial, masa etanolului și masa fenolului.

Se dă:

$$m(\text{precipitat}) = 33,1 \text{ g}$$

$$V(\text{H}_2) = 2,24 \text{ l}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = ?$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = ?$$

$$m(\text{amestec}) = ?$$

Rezolvare:

Din acest amestec cu brom va interacționa doar fenolul.

1. Se scrie ecuația reacției:



$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ g/mol}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = 331 \text{ g/mol.}$$

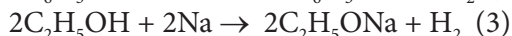
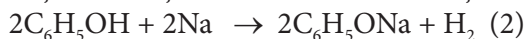
2. Se calculează cantitatea de substanță tribromofenol, fenol și masa fenolului:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = \frac{33,1 \text{ g}}{331 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol.}$$

Conform ecuației reacției (1): $\nu(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ mol};$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ mol} \cdot 94 \text{ g/mol} = 9,4 \text{ g.}$$

3. Cu sodiul interacționează și fenolul, și etanolul, conform ecuațiilor reacțiilor (2,3):



4. Se determină cantitatea de substanță hidrogen, etanol și masa etanolului:

$$v(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,1 \text{ mol}; M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ g/mol}.$$

Din ecuația (2) rezultă că: din 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ se obține 1 mol de H_2 ,

iar din 0,1 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – 0,05 mol H_2 .

În urma reacției (3) se vor degaja 0,05 mol H_2 (0,1 mol – 0,05 mol).

Deci, $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ mol}$; $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = v \cdot M = 0,1 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol} = 4,6 \text{ g}$.

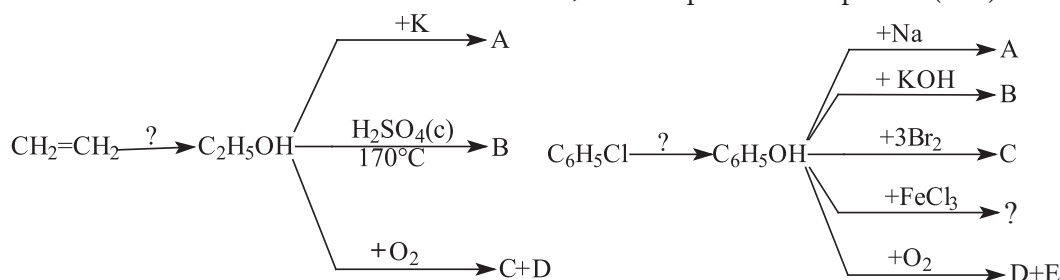
Masa amestecului constituie: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9,4 \text{ g} + 4,6 \text{ g} = 14 \text{ g}$.

Răspuns: 14 g.

AUTOEVALUARE

1. Scrie succesiunea de reacții chimice pentru realizarea următoarelor transformări:
a. metan $\rightarrow$ fenol; b.* etan $\rightarrow$ 2,4,6-tribromofenol.
2. Un alcool monohidroxilic secundar conține 13,34% H. Să se identifice alcoolul.
(R.: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)
3. Ce masă de etanol se va obține la hidratarea a 6,72 l de etenă (c.n.)? (R.: 13,82 g)
4. Se dă un amestec echimolar de alcool metilic și alcool etilic cu masa 39 kg. Să se determine partea de masă a alcoolului în amestec. (R.: 41% CH_3OH ; 59% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
5. Să se calculeze volumul de hidrogen (c.n.) ce se obține la interacțiunea a 1,24 g de etilenglicol cu 1,15 g de sodiu metalic. (R.: 0,448 l)
- 6.* Ce volum de soluție a fenolului în benzen cu partea de masă 9,4% și $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$ este necesar să interacționeze cu sodiu metalic pentru a obține hidrogenul necesar la hidrogenarea catalitică completă a 1,12 l (c.n.) de acetalenă? (R.: 222 ml)
- 7.* La tratarea a 64 g de alcool monohidroxilic saturat cu acid sulfuric la încălzire s-au obținut 46 g de eter. Să se stabilească formula alcoolului și eterului.
(R.: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$)
- 8.* În medicină se utilizează soluția alcoolică de trinitroglicerol cu partea de masă 1% în calitate de preparat care dilată vasele sangvine. Să se calculeze masa de trinitroglicerol necesar pentru obținerea acestei soluții cu masa de 1,5 kg.
(R.: 15 g)

Activitate în echipă Două echipe formate din câte 5 elevi vor scrie ecuațiile reacțiilor indicate în următoarele scheme de transformări, numind produsele respective (A-E):

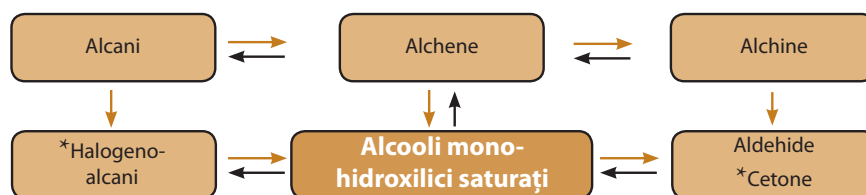


3.1.9.

Legătura genetică a compușilor hidroxilici cu alte clase de compuși organici

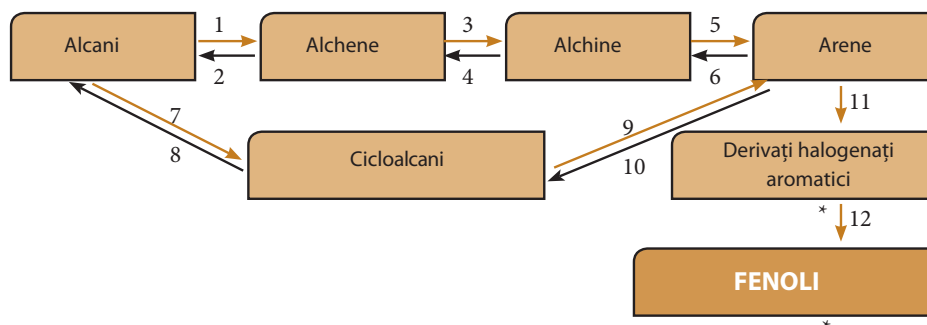
După studierea compartimentului 2 ai dedus că hidrocarburi pot servi ca materie primă pentru obținerea substanțelor organice cu oxigen, cum sunt compușii hidroxilici (alcooli și fenoli). Legătura genetică dintre tipurile de hidrocarburi studiate și compușii hidroxilici este redată în schemele 3.4 și 3.5.

Schema 3.4. Legătura genetică dintre alcani, alchene, alchine și alcooli monohidroxilici saturați



Tema 3.4. Copiază pe caiet schema 3.4 și completează careurile cu formulele generale respective.

Schema 3.5. Legătura genetică dintre alcani, cicloalcani, alchene, alchine, arene și fenoli



Tema 3.5. Copiază pe caiet schemele și completează careurile din schemă cu formulele generale respective, apoi cu exemple de formule concrete. Pe săgețile dintre careuri indică reagentul și condițiile în care are loc transformarea. Scrie ecuațiile reacțiilor.

Rezolvări de exerciții și probleme pe baza schemelor 3.4; 3.5.

1. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

- a) metan → etan → etenă → etanol; b) etină → etanal → etanol → cloroetan → etenă;
c) etan → cloroetan → etanol → etenă.

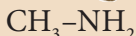
2. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

- a) metan → clorometan → etan → etenă → etină → benzen → clorobenzen → fenol;
b) hexan → ciclohexan → benzen → bromobenzen → fenol → 2,4,6 – tribromofenol.

3.* Ce cantitate de substanță (mol) și ce masă (g) de fiecare produs se obține în urma transformărilor: metan → etină → benzen → clorobenzen → fenol, dacă volumul CH_4 este egal cu 67,2 l (c.n.)?

EXTINDERE

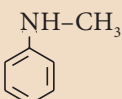
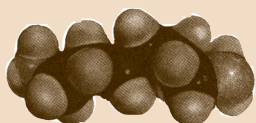
Amine



Amină alifatică



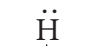
Amină aromatică

Amină arilalifatică
(mixtă)Formula generală
a alchilaminelor
primareModelul de proporție al
moleculei de cadaverină.**Definiție**

Aminele sunt derivați ai amoniacului, în care atomii de hidrogen din amoniac sunt substituiți cu radicali de hidrocarbură.

Clasificare

În funcție de numărul de atomi de hidrogen substituiți (numărul radicalilor organici legați de azot), se disting amine *primare*, *secundare* și *terțiare*:



Amoniac

Amină
primarăAmină
secundarăAmină
terțiară

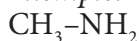
R, R', R'' pot fi identici sau diferiți.

☉ Explică expresiile „primar”, „secundar” și „terțiar”, în cazul alcoolilor, și compară-le cu expresiile similare cu privire la amine.

Nomenclatura aminelor alifatice (alchilaminelor)

Denumirea aminelor primare, R-NH_2 , se formează prin adăugarea sufixului *amină* la numele radicalului de hidrocarbură (R).

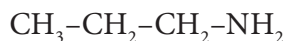
Exemple:



Metilamină

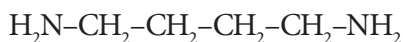


Etilamină



Propilamină

Există amine ce conțin în moleculă două grupe -NH_2 . La baza denumirii sistematice a diaminelor alifatice se ia denumirea alcanului corespunzător urmat de cifrele ce indică poziția grupelor NH_2 cu adăugarea prefixului *di-* la sufixul *-amină*; în paranteze sunt indicate denumirile uzuale:



Butan-1,4 - diamină (putresceină)



Pentan-1,5-diamină (cadaverină)

Acești compuși pot fi priviți ca hidrocarburi în care doi atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu grupa NH_2 . Putresceina și cadaverina se formează din aminoacizii din proteine la descompunerea cadavrelor.

Izomeria alchilaminelor primare

Pentru aminele primare este caracteristică: a) izomeria de catenă a scheletului carbonic legat de grupa NH_2 și b) izomeria de poziție a grupei funcționale – NH_2 .

Tema 3.6. Scrie formulele de structură a aminelor primare izomere cu compoziția $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

Metode de obținere

În natură aminele alifatice se formează în urma proceselor de descompunere (putrefacție) a substanțelor ce conțin azot, în general, a aminoacizilor din proteine. Astfel de procese decurg și în intestinalele omului și animalelor. În plante, de asemenea, au fost descoperite unele amine.

1. Obținerea aminelor prin alchilarea amoniacului.

Cunoști deja că amoniacul interacționează cu halogenurile de hidrogen cu formare de săruri de amoniu:



Tot în acest mod amoniacul reacționează cu halogenuri de alchil (R-Cl) cu formare de clorură de alchilamoniu:

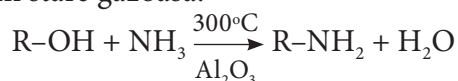


Dacă amoniacul este în exces, atunci el scoate din clorura de alchilamoniu clorura de hidrogen, formând clorură de amoniu și amină primară:



Practic, în urma interacțiunii amoniacului cu halogenurile de alchil se obține un amestec de amine primare, secundare și terțiare, care deseori se separă foarte greu.

2. Obținerea aminelor din alcooli. Reacția unui alcool cu amoniacul are loc la temperaturi înalte, în stare gazoasă:



Proprietățile fizice ale alchilaminelor

Aminele sunt substanțe cu miros neplăcut; cele inferioare au miros de amoniac, iar cele superioare – miros de pește. Aminele există în toate cele trei stări de agregare: gazoasă, lichidă sau solidă, în funcție de masa moleculară (tabelul 3.4).

Tabelul 3.4. Proprietățile fizice ale unor amine alifatice (alchilamine)

Denumirea	Formula	Temperatura, °C		Starea de agregare, 20°C
		de topire	de fierbere	
Metilamină	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	-92,5	-6,5	gaz
Etilamină	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	-80	16,8	gaz
Propilamină	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	-50	60	lichid

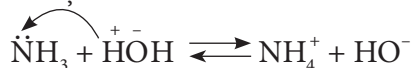
Temperatura de fierbere a aminelor crește odată cu masa moleculară a lor. Moleculele aminelor primare inferioare sunt asociate, formând legături de hidrogen. Aceste legături însă, sunt mai slabe decât în cazul alcoolilor, de aceea punctele lor de fierbere sunt mai joase, comparativ cu cele ale alcoolilor.

Aminele inferioare (gazoase și lichide) sunt solubile în apă, iar cele solide – solubile doar în solvenți organici.

Tema 3.4. Compară temperaturile de fierbere ale aminelor cu cele ale alcoolilor (tabelul 3.2) cu același număr de atomi de carbon. Formulează concluzii.

Proprietățile chimice

A. Bazicitatea aminelor. Deoarece aminele sunt derivați ai amoniacului, ele vor avea proprietățile bazice specifice lui. Bazicitatea unui compus organic se apreciază prin capacitatea acestuia de a lega coordinativ un proton. Amoniacul are proprietatea de a fixa un proton la perechea de electroni neparticipanți în reacția cu apa, formând soluții bazice:

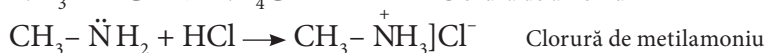


Ca și amoniacul, aminele sunt baze și în reacția cu apa, de asemenea, formează ioni hidroxil, reacțiile fiind reversibile:

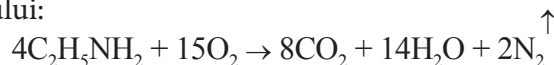


Bazicitatea aminelor se apreciază comparativ cu cea a amoniacului.

S-a constatat, că alchilaminele sunt baze mai tari decât amoniacul. La acțiunea acizilor minerali, aminele, ca și amoniacul, formează săruri solubile în apă:



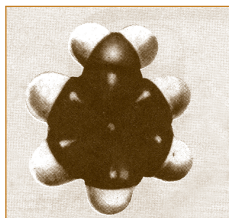
B. Arderea aminelor în aer conduce la formarea oxidului de carbon (IV), apei și azotului:



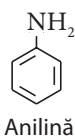
Amine aromatice

Aminele aromatice sunt compuși în care grupa *amino* (NH_2) este legată direct de un atom de carbon din inelul aromatic.

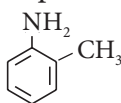
Denumirile nesistematice ale aminelor se alcătuiesc pe baza denumirii primului reprezentant al șirului omolog – anilina.



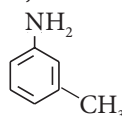
Modelul de proporție al moleculei de anilină.



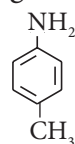
Anilină



2-Metilanelină
(o-Toluidină)



3-Metilanelină
(m-Toluidină)



4-Metilanelină
(p-Toluidină)

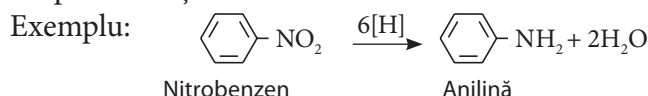


N. Zinin
(1818–1880)
Chimist rus. A efectuat pentru prima dată sinteza anilinei.

Obținerea anilinei

Pentru prima dată anilina a fost sintetizată prin reducerea nitrobenzenului cu sulfura de amoniu (N. Zinin, 1842).

Reducerea nitrobenzenului este metoda ce se aplică pentru obținerea anilinei:

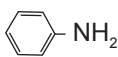
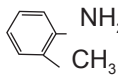
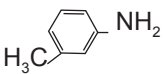
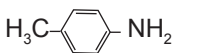


Hydrogenul necesar reducerii se obține în urma reacției acidului clorhidric cu metale (Zn sau Fe).

Proprietăți fizice

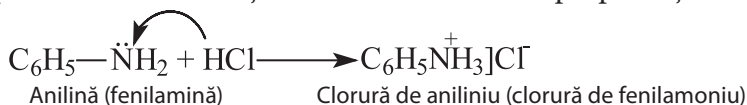
Aminele aromatice sunt lichide incolore sau gălbui cu miros neplăcut și temperaturi înalte de fierbere (tabelul 3.5). Păstrarea îndelungată a aminelor aromatice la aer este însoțită de o ușoară oxidare – ele se colorează în roșu-brun. Aminele aromatice sunt puțin solubile în apă.

Tabelul 3.5. Proprietățile fizice ale unor amine aromatice

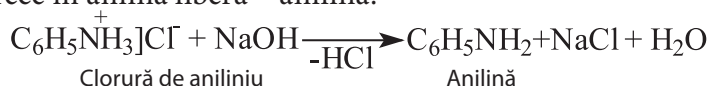
Denumirea	Formula	Temperatura, C		Solubilitatea în apă (g/100 ml), 25°C
		de topire	de fierbere	
Anilină (fenilamină)		-6,2	184,4	3,4
o-Toluidină (2-metilamină)		-24,7	199,7	0,3
m-Toluidină (3-metilamină)		-31,6	203,2	0,25
p-Toluidină (4-metilamină)		+45,0	200,4	0,1

Proprietățile chimice ale anilinei

Interacțiunea anilinei cu acizii minerali conduce la formarea sărurilor cristaline stabile. Acest fapt demonstrează că și aminele aromatice au proprietăți bazice.



Clorura de aniliniu este solubilă în apă. La acțiunea unei baze mai tari clorura de aniliniu trece în amină liberă – anilină:



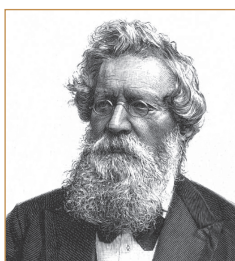
Alchilaminele sunt baze mai tari decât amoniacul, iar cele aromatice – mai slabe decât amoniacul.

Dovadă că proprietățile bazice ale aminelor aromatice sunt mai slab pronunțate, comparativ cu cele ale alchilaminelor și amoniacului, servește faptul că soluția de anilină nu indică mediul bazic, pe când soluțiile apoase ale alchilaminelor și amoniacului schimbă culoarea fenolftaleinei sau a metiloranjului. Despre aceea că amoniacul este o bază mai tare decât anilina o confirmă următoarea reacție:



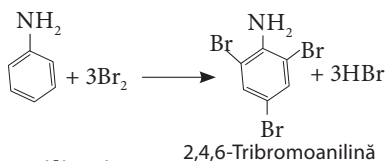
Datorită acestui fapt, amoniacul pune în libertate anilina.

Interacțiunea anilinei cu apa de brom. Ciclul benzenic al anilinei prezintă în general proprietățile chimice ale benzenului. Însă grupa NH_2 influențează asupra reactivității inelului aromatic, datorită cărui fapt reacțiile de substituție decurg mai ușor decât la benzen în pozițiile 2,4,6 (ca în cazul fenolului).



A. Hofmann
(1818–1892)
Chimist german
cunoscut prin cer-
cetările sale în
domeniul sintezei
coloranților azoici.

Apa de brom reacționează cu anilina, formând 2,4,6-tri-bromoanilină (precipitat alb):



Utilizarea anilinei

Anilina este utilizată în industrie la fabricarea materia-
lelor colorate sintetice. Prin oxidare cu bicromat de potasiu
($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în mediu de acid sulfuric, soluția se colorează în
albastru-negru cu formarea unui colorant „negru de anilină”,
folosit pentru vopsirea pielii și țesăturilor de bumbac. Majori-
tatea coloranților organici de sinteză au în molecula lor grupa amino – NH_2 . Unii
coloranți ca albastrul de metilen, violetul de metil sunt utilizați în laborator pen-
tru colorări biologice. În afară de aceasta, anilina se folosește pe larg la fabricarea
unor medicamente (preparate din clasa sulfamidelor) – streptocidul alb, etazolul,
sulfadimezina etc.

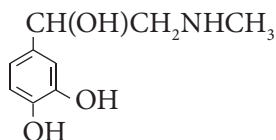


Anilina în calitate de materie primă pentru obținerea coloranților și medicamentelor

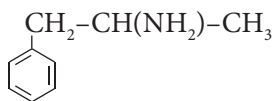
Coloranți azoici alimentari. Băuturile carbogazoase și alimentele conțin colo-
ranți. Deoarece unii dintre aceștia sunt toxici, utilizarea coloranților în industria
alimentară este reglementată de anumite norme. În acest context este deosebit de
important, ca pe ambalajul produselor alimentare să se indice coloranții utilizați
pentru care s-a stabilit un cod internațional. De asemenea, pe etichetă este indicată
o cifră ce reprezintă doza admisibilă (D.Z.A.) raportată la masa corporală umană.

Culoarea colorantului	Cod internațional	Denumirea uzuală a colorantului	Gama coloristică	D.Z.A. (mg/kg)
Roșu	E-122	Azobutină	Carmin	4,0
Galben	E-104, 102	Tartrazină	Lămâie	7,5
Albastru	E-131	Albastru-violet	Azuriu	1,5
Roșu-brun	E-140	Rodoxandrină	Zmeuriu	5,0

Anilina este materia primă și pentru obținerea medicamentelor. Unele dintre
acestea acționează asupra psihicului uman și se numesc substanțe psihotrope (adre-
nalina și amfetamina).



Adrenalină (stimulent)



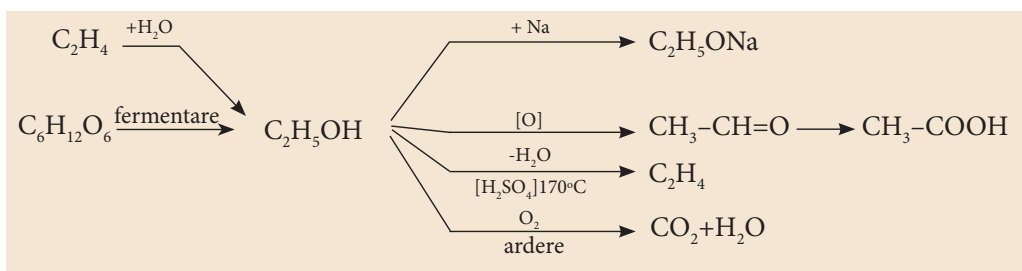
Amfetamină (antidepresiv)

Adrenalina este un stimulent, iar amfetamina este un drog periculos ce creează
dependență. Este cunoscut sub numele de „speed”.

ÎNVAȚĂ REPETÂND: ALCOOLI, FENOLI, AMINE

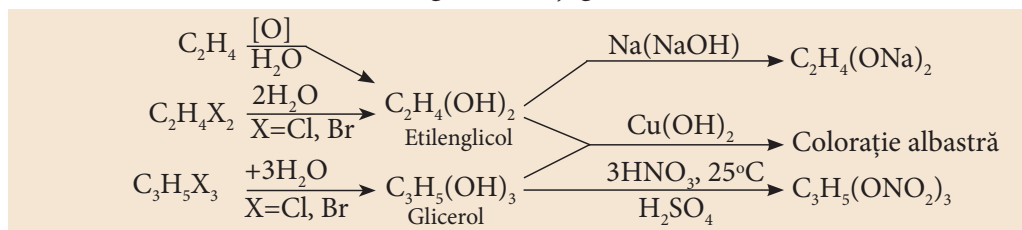
- ♦ **Alcoolii** sunt derivați ai hidrocarburilor saturați, a căror moleculă conține o grupă hidroxil ($-\text{OH}$). După natura atomului de carbon de care se leagă grupa $-\text{OH}$, alcoolii se clasifică în: *primari*, *secundari* și *terțiari*. Alcoolii monohidroxicli saturați alcătuiesc o serie omoloagă cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.
- ♦ **Nomenclatura.** Denumirea sistematică a alcoolilor se formează de la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon cu adăugarea sufixelor: *-ol*, *-diol* sau *-triol*, iar înaintea lor prin cifre se indică poziția grupelor $-\text{OH}$.
- ♦ **Proprietăți fizice.** Alcoolii sunt lichide cu puncte de fierbere relativ înalte. Aceasta se datorează unor asocieri moleculare între moleculele de alcool unite prin legături de hidrogen. Formarea legăturilor de hidrogen dintre moleculele de alcool și apă explică solubilitatea lor în apă.
- ♦ **Metodele de obținere** și proprietățile chimice ale etanolului studiate sunt prezentate în *schema 3.6*.

Schema 3.6. Metode de obținere și proprietățile chimice ale alcoolului etilic



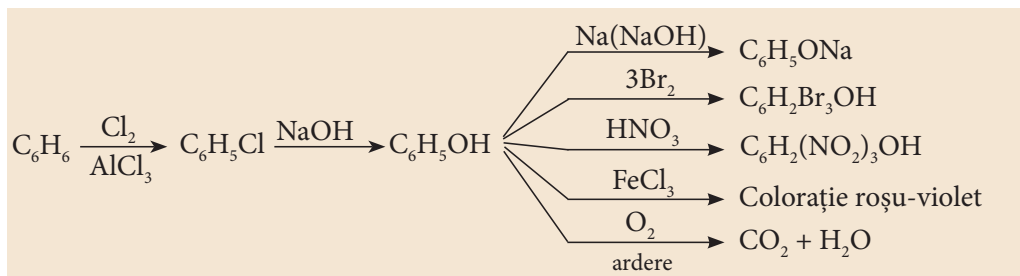
- ♦ **Alcoolii di- și trihidroxilici** conțin în moleculă două sau trei grupe $-\text{OH}$, unite cu diferiți atomi de carbon din catenă. Principalii reprezentanți sunt etan-1,2-diolul sau etilenglicolul și propan-1,2,3-triolul sau glicerolul. Acești compuși în condiții obișnuite sunt lichide vâscoase, dulci la gust, solubile în apă.
- ♦ **Proprietățile chimice** ale alcoolilor polihidroxicli sunt determinate de prezența grupelor $-\text{OH}$, însă ei manifestă proprietăți acide mai pronunțate: legăturile $\text{O}-\text{H}$ sunt mai polarizate și interacționează cu hidroxidul de cupru (II), formând culoare albastru intens.
- ♦ **Metodele de obținere** și proprietățile chimice ale etilenglicolului și glicerolului sunt redată în *schema 3.7*.

Schema 3.7. Metode de obținere și proprietățile chimice ale etilenglicolului și glicerolului



- ♦ **Fenolul** este compusul hidroxilic la care grupa funcțională ($-\text{OH}$) este legată de inelul benzenic, de aceea el manifestă proprietăți caracteristice benzenului și alcoolilor. Fenolul manifestă proprietăți acide mai pronunțate ca alcoolii, deoarece sub influența ciclului benzenic legătura $\text{O}-\text{H}$ din molecula fenolului ușor se scindează.
- ♦ **Metodele de obținere** și proprietățile chimice ale fenolului sunt redată în *sche-ma 3.8*.

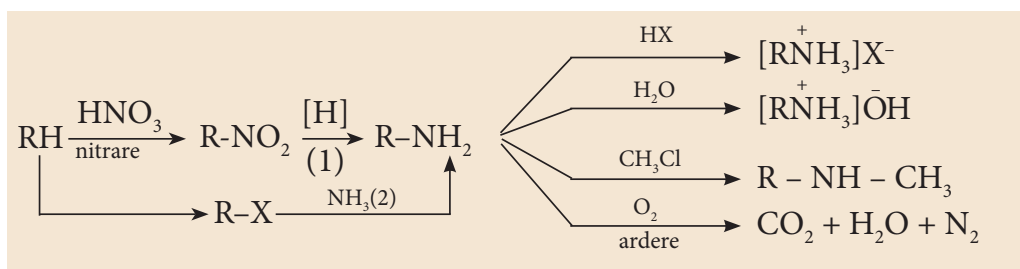
Schema 3.8. Metode de obținere și transformările chimice ale fenolului



Extindere

- ♦ **Aminele** se obțin formal prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula amoniacului cu radicali de hidrocarbură (alchil sau aril). În funcție de numărul de atomi de hidrogen substituiți, se disting amine primare, secundare și terțiare. Anilina este amina la care grupa NH_2 este legată de inelul benzenic (amină aromatică).
- ♦ **Aminele** au structură tetraedrică asemănătoare moleculei de amoniac. Structura electronică a atomului de azot presupune existența unei perechi de electroni liberi, care se regăsesc și în molecula amoniacului și a aminelor.
- ♦ **Prezența perechii de electroni la azot** conferă aminelor proprietăți bazice. Cele mai importante metode de obținere și proprietăți chimice ale aminelor sunt rezumate în schema ce urmează.

Schema 3.9. Metode de obținere și proprietățile chimice ale aminelor



Metoda (1) se aplică pentru obținerea aminelor aromatice, iar metoda (2) – pentru cele alifatic.

- ♦ **Utilizarea alcoolilor, fenolilor și aminelor.** Alcoolii, fenolii și aminele se utilizează ca materie primă la fabricarea coloranților, medicamentelor, produselor cosmetice, substanțelor explozive, maselor plastice. Se folosesc, de asemenea, ca dizolvanți și dezinfectanți.

EVALUARE SUMATIVĂ

Profil umanist

1. Definește noțiunile:

- a) alcooli monohidroxilici saturați;
- b) alcooli polihidroxilici;
- c) fenol.

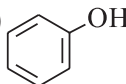
2. Explică:

- a) clasificarea alcoolilor după numărul grupelor $-OH$;
- b) seria omologă a alcoolilor monohidroxilici saturați;
- c) de ce fenolul, nimerind în bazinele acvatice, este periculos.

3. Scrie formulele de structură ale următorilor compuși:

- a) 2-metil-propan-1-ol; b) 2-etil-butan-1-ol; c) 2-metilfenol.

4. Denumeste substanțele:

- a) $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_2-OH \end{array}$; b) $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$; c) $\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$; d) 

5. Scrie:

- a) formulele de structură a 3 omologi și a unui izomer al propan-1-ol-ului;
- b) ecuațiile reacțiilor ce permit transformările:
 $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CO_2$

6. Completează spațiile libere din afirmațiile:

- A. Etanolul este ... metanolului.
- B. Molecula fenolului conține ... atomi de carbon, ... atomi de hidrogen și un atom de oxigen.
- C. Reacția de identificare a polialcoolilor este reacția cu... .
- D. Alcoolii monohidroxilici conțin în moleculă grupa funcțională... .
- E. Formula moleculară a fenolului este

7. Alege răspunsul corect:

- A. Etanolul reacționează cu:
 - a) HCl ; b) Na ; c) $NaOH$; d) H_2 .
- B. Substanța ce face parte din clasa alcoolilor este:
 - a) C_2H_6O ; b) C_3H_8 ; c) C_6H_5OH ; d) $C_4H_{10}O$.

8. Sugestie de proiect:

Alcătuiește un referat în care să argumentezi și să demonstrezi veridicitatea avertismentului „Consumul excesiv de alcool dăunează grav sănătății”.

3.1.10.*

EVALUARE SUMATIVĂ

Profil real

1. Explică:

- a) care este criteriul de clasificare a derivaților hidrocarburilor cu funcțiuni simple;
 b) influența grupei $-OH$ asupra reactivității chimice a inelului benzenic din molecula fenolului.

2. Selectează compușii cu următoarele formule de structură după clasele respective și subliniază grupa funcțională caracteristică fiecărei clase:

- a) $CH_3 - OH$; b) $(CH_3)_2 C = O$; c) $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OH \quad \quad OH \end{array}$
 d) C_6H_5OH ; e) C_2H_5Cl .

3. Scrie formulele de structură ale următorilor compuși:

- a) bromoetan; b) propan-2-ol; c) 3-metil-pentan-3-ol; d) 2,4-dinitrofenol;
 e) propan-1,3-diol.

4. Alege răspunsul corect:

A. La tratarea but-2-enei cu apă se formează:

- a) butan-1-ol; b) butan-2-ol; c) etan-1,2-diol.

B. În câte grame de apă se găsește aceeași cantitate de oxigen ca în 68 g de metanol:

- a) 16 g; b) 32 g; c) 18 g; d) 38,25 g.

C. Partea de masă a carbonului în fenol (C_6H_5OH) constituie:

- a) 60,3%; b) 71,7%; c) 76,6%.

D. Cu HCl va reacționa:

- a) propena; b) propina; c) benzenul; d) etena.
 e) fenolul; f) etanolul; g) etina; h) amoniacul.

5. Determină corespondența compus – proprietate – metode de obținere.

Compusul	Proprietatea	Metode de obținere	Răspuns
1. Etanol	a. Cu apa de brom formează un precipitat alb insolubil în apă.	A. În industrie se obține din propenă.	1, c, B
2. Etilenglicol	b. Cu acidul azotic formează o substanță explozivă.	B. Se obține la hidratarea etenei.	
3. Glicerol	c. Se utilizează în industria alimentară.	C. Se obține din gudroanele cărbunilor de pământ.	
4. Fenol	d. Cu $Cu(OH)_2$ formează o soluție de culoare albastră.	D. Se formează la hidroliza derivaților dihalogenați vicinali.	

6. Rezolvă:

- ♦ Câți litri de etenă se pot obține din 40 g etanol de 92%? (R.: 17,9 l)

7. Sugestie de proiect:

Prezintă un material despre modul de acordare a Premiului Nobel, despre viața și activitatea inginerului și inventatorului suedez Alfred Nobel.

3.2.*

Compușii carbonilici (aldehide și cetone)

Compușii carbonilici saturați derivă formal de la alcani, în care doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon sunt înlocuiți cu un atom de oxigen.

Prin urmare, formula generală a compușilor carbonilici saturați este $C_nH_{2n}O$.

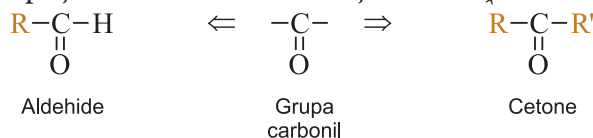
Compușii carbonilici reprezintă o clasă de substanțe organice ce conțin în molecula lor grupa funcțională carbonil $>C=O$.

Definiție. Clasificare

Compușii carbonilici, în care atomul de carbon al grupării carbonil este legat cu un radical organic și cu un atom de hidrogen (cu excepția metanalului), se numesc **aldehide**.

Compușii carbonilici, în care atomul de carbon al grupării carbonil este legat cu doi radicali organici identici sau diferiți, se numesc ***cetone**.

Deci, gruparea carbonil determină existența a două serii de compuși carbonilici: aldehide și *cetone: *



R : H, alchil sau aril; R : R', alchil sau aril.

Aldehidele și cetonele sunt două clase de compuși care manifestă un șir de analogii în comportarea chimică, cauzate de prezența unei grupări funcționale comune.

3.2.1. Aldehide monocarbonilice saturate

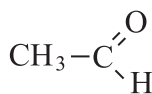
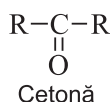
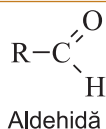
Nomenclatură și izomerie

Aldehidele monocarbonilice saturate conțin în moleculă o grupare funcțională $-CH=O$, legată de un radical ce provine de la o hidrocarbură saturată, cu excepția primului termen al seriei.

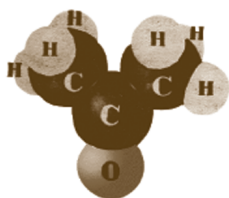
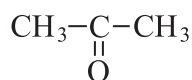
Aldehidele monocarbonilice saturate alcătuiesc o serie omoloagă cu formula generală $C_nH_{2n+1}CHO$.

Prin urmare, primul termen al seriei omoloage a aldehideilor, fiind derivat al metanului, conține un atom de carbon ($H-CH=O$). Aceasta este unica aldehydă la care grupa carbonil este legată cu doi atomi de hidrogen. Celelalte aldehide din această serie de omologi au structură ce corespunde formulei generale $RCHO$. După compoziție ele diferă printr-o grupă CH_2- , numită diferență de omologie, sau printr-un multiplu al ei (tabelul 3.6).

Denumirea sistematică a aldehidelor și *cetonelelor se formează de la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon (ca în catena principală a compusului carbonilic), adăugând sufixul *-al* (pentru aldehide) sau *-onă* (pentru cetone).



Etanal



Propanonă

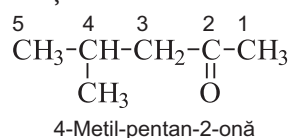
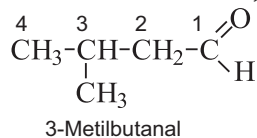
Denumirea nesistematică a aldehydelor provine de la denumirile nesistematice ale acizilor, care se obțin la oxidarea lor (acid formic → formaldehidă, acid acetic → acetaldehidă).

Denumirea radico-funcțională a cetonelor se formează de la denumirea celor doi radicali, adăugând cuvântul cetonă care se separă prin cratimă ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ dimetil-cetonă, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ dietil-cetonă). În cazul unor radicali diferiți, aceștia se enumeră în ordine alfabetică ($\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ etil-metil-cetonă, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ etil-fenil-cetonă). În tabelul 3.6 se dau denumirile mai uzuale ale unor aldehyde și cetone.

Tabelul 3.6. Șirul omolog al compușilor carbonilici saturați și nomenclatura lor

Nomenclatura					
Aldehyde			*Cetone		
Formula	Denumire		Formula	Denumire	
	siste-matică	§ nesiste-matică		siste-matică	§ radico-funcțională
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Metanal	Formaldehidă	–		
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Etanal	Acetaldehidă	–		
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Propanal	Propioal-dehidă	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	Propan-2-onă	Dimetil-cetonă (acetonă)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Butanal	Butiraldehidă	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Butan-2-onă	Etil-metil-cetonă
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Pentanal	Valeraldehidă	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Pentan-2-onă	Metil-propil-cetonă
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Hexanal	Caproal-dehidă	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Hexan-2-onă	Butil-metil-cetonă

§ În catenele mai lungi ale aldehydelor și cetonelor poziția grupei carbonil se notează cu cifra cea mai mică, ea având prioritate față de radicalul alchil:



Izomeria aldehydelor este determinată doar de structura radicalului hidrocarburi, iar *izomeria cetonelor – și de poziția grupei carbonil în catena hidrocarburi.

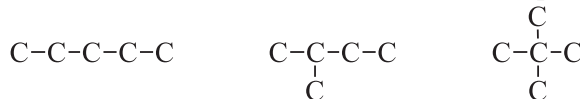
*Aldehydele și cetonele sunt izomeri de funcțiune cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Extindere

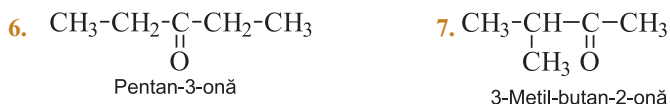
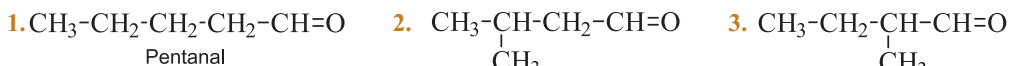
***Algoritmul scrierii și denumirii izomerilor compușilor carbonilici**

Exemplu: Să scriem izomerii compușilor carbonilici cu compoziția $C_5H_{10}O$.

Rezolvare. Scheletul carbonilic din 5 atomi de carbon poate avea trei structuri diferite:



Pentru a trece la compușii carbonilici, adăugăm la unul din atomii de carbon atomul de oxigen unit cu dubla legătură.

**Proprietăți fizice**

Aldehidele, cu excepția formalhidei care este un gaz, la temperatură obișnuită sunt substanțe lichide sau chiar solide cu miros specific. Termenii inferiori sunt solubili în apă, însă, odată cu creșterea masei moleculare, solubilitatea în apă a aldehidelor descrește. Termenii superiori se dizolvă numai în solvenți organici. Punctele lor de fierbere sunt mai joase decât ale alcoolilor și acizilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă (*de ce?*).

*Cetonele sunt substanțe lichide sau solide. Au puncte de fierbere mai înalte decât ale aldehidelor cu același număr de atomi de carbon (*tabelul 3.7*).

Tabelul 3.7. Constante fizice ale unor aldehide și cetone

Denumirea	Formula de structură	Geometria moleculei	Temperatura de fierbere, °C	Densitatea ρ , g/cm ³	Solubilitatea în apă g/100 g
Metanal	$H-\underset{\substack{ \\ H}}{\overset{\substack{O \\ //}}{C}}$	$=O$	- 19,2	0,815	∞
Etanal	$CH_3-\underset{\substack{ \\ H}}{\overset{\substack{O \\ //}}{C}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	+ 20,8	0,781	∞
Propanal	$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ H}}{\overset{\substack{O \\ //}}{C}}$	$CH_3-CH_2-CH=\text{O}$	+ 49,1	0,807	20
Butanal	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ H}}{\overset{\substack{O \\ //}}{C}}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=\text{O}$	+ 75,0	0,817	15
*Propan-2-onă	$CH_3-\underset{\substack{ \\ O}}{C}-CH_3$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	+ 56,0	0,781	∞

3.2.2.

Proprietățile chimice și metodele de obținere ale compușilor carbonilici saturați

Proprietăți chimice

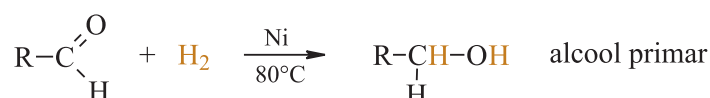
Compușii carbonilici sunt combinații cu reactivitate chimică ridicată. Reactivitatea deosebită a aldehydelor și cetonelor este determinată de prezența dublei legături în grupa funcțională $>C=O$.

Aldehidele și cetonile participă la multe reacții comune, deoarece au aceeași grupă funcțională, dar prezintă și reacții specifice prin care pot fi identificate și separate.

A. Reacții de adiție

În reacțiile de adiție aldehidele sunt mai reactive decât cetonile.

Adiția hidrogenului (numită hidrogenare sau reducere) la dubla legătură carbonilică în prezența catalizatorilor (Ni, Pt) transformă aldehidele în alcooli primari:



*Cetonele la reducere formează alcooli secundari:



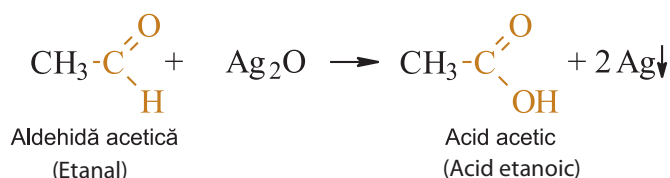
Acetona (propanona) la adiția hidrogenului în prezența Ni la încălzire formează alcool izopropilic (propan-2-ol):

**B. Reacții de oxidare**

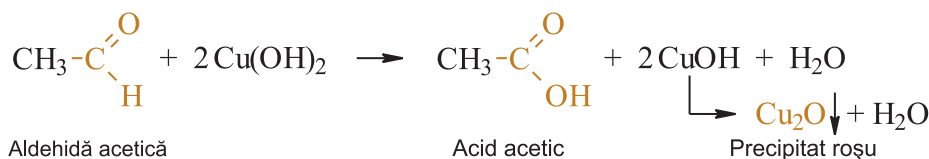
Reacțiile de oxidare a aldehydelor și cetonelor decurg diferit și pot servi la identificarea și separarea lor.

Oxidarea aldehydelor. Spre deosebire de cetonile, aldehidele se oxidează ușor chiar și cu oxidanți slabi, de exemplu, cu soluția amoniacală de oxid de argint proaspăt pregătită (reactiv Tollens):

Reactivul Tollens la încălzire în soluție apoasă cu aldehyde depune argintul metalic sub forma unei oglinzi strălucitoare, iar aldehida este oxidată până la acid (reacția „oglinzii de argint”):



Aldehidele se oxidează ușor și cu hidroxidul de cupru (II) (precipitat de culoare albastru-deschis). În urma oxidării $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se reduce până la CuOH (precipitat de culoare galbenă), care la încălzire se descompune în oxid de cupru (I) (precipitat de culoare roșu-cărămiziu):

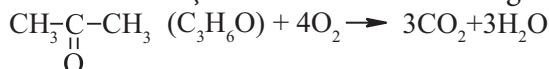


Aceste reacții se folosesc la identificarea grupei aldehide ($-\text{CH}=\text{O}$).

Cetonele în aceste condiții nu se oxidează, cu alte cuvinte ele nu dau reacțiile descrise mai sus.

Aldehidele și cetonele ard cu eliminare de CO_2 și apă.

Acetona este ușor inflamabilă și arde cu o flacără fumegândă:



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

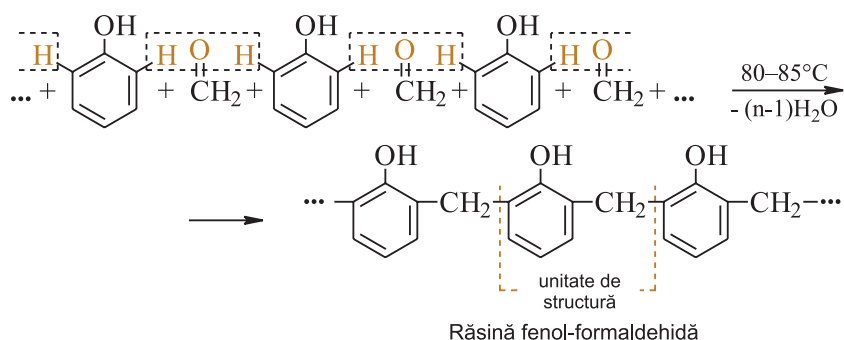
Identificarea aldehidelor

- A) 1. Toarnă** într-o eprubetă curată 5 ml soluție apoasă de azotat de argint 2%, apoi picură soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5%.
- 2. Adaugă** în picături soluție apoasă de amoniac 2% până la dizolvarea precipitatului format de Ag_2O , obținând astfel reactivul Tollens.
- 3. Toarnă** 2 ml soluție de formaldehidă (40%) la reactivul Tollens și încălzește conținutul eprubetei într-o baie de apă la 50–60°C. Ce observi?
- B) 1. Toarnă** într-o eprubetă 1 ml de soluție de CuSO_4 2%, apoi 2 ml de soluție de NaOH 10%.
- 2. Adaugă** câteva picături de aldehidă acetică sau soluție de formaldehidă (40%) la precipitatul de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ format și încălzește atent conținutul eprubetei până aproape de fierbere.
- 3. Observă** pe pereții eprubetei formarea oglinzii roșiatice din cupru metalic.
- 4. Scrie** ecuațiile reacțiilor din punctele A și B, indică oxidantul și reducătorul.

Extindere

C. Reacția fenolului cu formaldehida are aplicații în industrie, deoarece stă la baza obținerii compușilor de condensare, numiți **bachelite** (după numele savantului Baeckeland, 1907) sau **fenoplaste**.

Fenoplastele sunt rășini fenol-formaldehydice obținute prin reacția dintre formaldehidă ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) și compuși ce conțin hidrogeni labili (mobili), de exemplu fenolul (care are astfel de hidrogeni în trei poziții ale inelului benzenic: 2, 4, 6.). Reacția de condensare decurge conform schemei:



În consecință, se obțin macromolecule cu masa moleculară de circa 1500–2000. După prelucrarea specială a polimerului liniar cu exces de formaldehidă se obțin polimeri cu structură tridimensională. Astfel de polimeri sunt termoreactivi, infuzibili (la încălzire se descompun fără a se topi).

Utilizarea maselor plastice pe bază de rășini fenolformaldehidice

Articolele produse pe bază de rășini fenolformaldehidice se caracterizează prin rezistență mecanică, termică și stabilitate mare la acțiunea agenților chimici, prin proprietăți dielectrice bune.

Din masa plastică, la care în calitate de umplutură servește făina de lemn, se prepară un larg asortiment de articole electrotehnice, precum și multe aparate de uz casnic. Dacă în calitate de umplutură se folosește țesătura de bumbac, se obține o masă plastică numită textolit. În industria constructoare de mașini se folosesc pe larg materialele plastice din rășini fenolformaldehidice cu straturi lemnoase, precum și în cea de fabricare a mobilei.

Astfel, masele plastice cunoscute sub denumirile de *bachelit*, *textolit*, *fenilics* au o largă utilizare în diferite domenii: producția de laminate; fabricarea spumelor în industria minieră; produse electrotehnice: prize, contoare electrice, comutatoare, carcase pentru motoarele electrice; accesorii pentru costume, suveniruri; elemente necostisitoare pentru jocuri de masă: dame, domino, șah; materiale refractoare, de galanterie etc.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Examinarea mostrelor de materiale din rășini fenolformaldehidice

Examinează aspectul exterior al mostrei (o bucată dintr-un obiect confecționat din rășină fenolformaldehidică), atrăgând atenția la culoare și la duritate: nuanță de la cafeniu până la negru, duritate avansată.

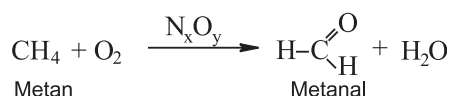
- 1. Cercetează** comportamentul rășinii fenolformaldehidice la încălzire, fixând-o în poziție orizontală, cu ajutorul unui clește, introdu-o în flacăra unei spirtiere, observă stabilitatea mare la încălzire.
- 2. Constată** descompunerea masei plastice la o încălzire mai puternică.
- 3. Atrage** atenția că la încălzire masa plastică se descompune fără a se topi, răspândind un miros specific de fenol.
- 4. Scoate** cleștele cu masa plastică cercetată din flacăra spirtierei și constată inflamabilitatea ei.
- 5. Formulează** concluziile corespunzătoare privind utilizarea maselor plastice.

Metode de obținere a aldehydelor și cetonelor

În temele anterioare ai luat cunoștință de unele reacții ce pot servi ca metode de obținere a aldehydelor și *cetonelor. Compușii carbonilici se obțin prin mai multe metode. Însă cele mai des utilizate sunt metodele oxidative și cele hidrolitice.

A. Metode oxidative (acțiunea oxidanților)

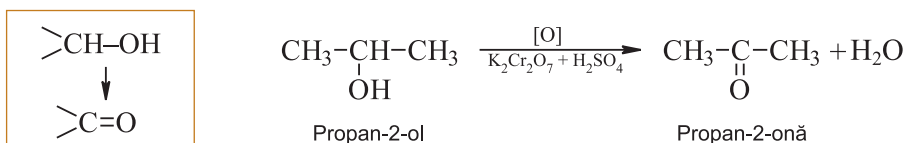
1. *Oxidarea metanului este o importantă metodă de obținere a metanalului (formaldehidei). Reacția are loc în prezența oxizilor de azot:



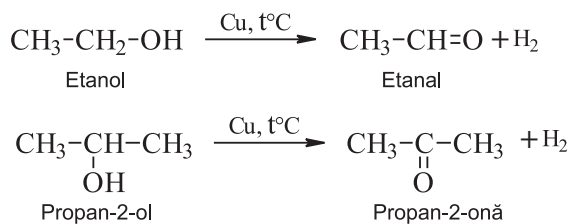
2. Oxidarea alcoolilor primari cu oxidanți moderați, de asemenea, permite de a obține aldehyde (vezi tema *Alcoolii*):



*Oxidarea alcoolilor secundari are loc mai greu. Ei se oxidează cu oxidanți mai activi ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$). În urma reacției se obțin cetone:



3. *Dehidrogenarea alcoolilor în prezența cuprului metalic, de asemenea, permite de a obține compuși carbonilici:



Această metodă de obținere a compușilor carbonilici se aplică pe larg în industrie.

Tema 3.7.* Scrie ecuațiile reacțiilor de oxidare și de dehidrogenare a butan-1-ol-ului. Numește produsele reacțiilor.

B. Metode hidrolitice (acțiunea apei)

4. Hidratarea alchinelor este o metodă folosită pe larg în industrie la obținerea acetaldehidei și a *cetonelor (vezi tema *Alchine*, p. 97).

AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunile:

- a) hidrogenare;
- b) hidratare.

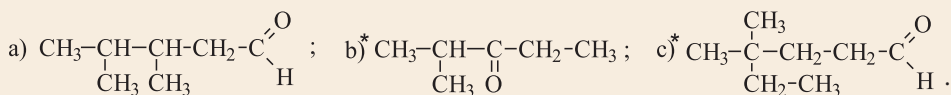
2. Explică:

- a) de ce aldehidele au puncte de fierbere mai joase decât cele ale alcoolilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă;
- b) *de ce compușii carbonilici sunt compuși cu reactivitate chimică înaltă;
- c) *ce au în comun și prin ce se deosebesc legăturile duble $C = C$ și $C = O$;
- d) oxidarea și reducerea aldehydelor și *cetonelor;
- e) cum pot fi identificate substanțele din trei eprubete ce conțin:
 - 1) etanal; 2) etanol; 3) etan-1,2-diol.

3. Alege varianta corectă:

- A. Aldehidele participă la reacții de adiție a hidrogenului cu formarea alcoolilor primari/secundari.
- B. Metanalul este un gaz insolubil/solubil în apă.
- C. Adiția hidrogenului la acetona conduce la obținerea alcoolului etilic/izopropilic.

4. Numește următorii compuși carbonilici:



5. Scrie formulele de structură ale compușilor:

- a) propanal; b) 2-metilpropanal; c*) butan-2-onă.

6. Răspunde cu A (adevărat) și F (fals) la următoarele afirmații:

- a)* Propanalul este izomer de funcțiune cu propanona.
- b) Butanalul și butan-2-ona se oxidează la acțiunea reactivului Tollens.
- c) Cea mai simplă cetonă conține 2 atomi de carbon.
- d) Oxidarea aldehydelor cu oxidul de argint amoniacal (reactivul Tollens) pune în evidență caracterul reducător al lor.
- e) Propanona (acetona) este ușor inflamabilă.
- f)* Acetona adăunează hidrogen la încălzire și în prezența catalizatorului Ni.

A

F

☐☐☐☐☐☐

7. Scrie ecuațiile reacțiilor conform schemei:

- a) metan $\rightarrow$ clorometan $\rightarrow$ metanol $\rightarrow$ metanal;
- b) metan $\rightarrow$ etină $\rightarrow$ etanal $\rightarrow$ etanol $\rightarrow$ cloroetan.

3.2.3.

Aplicarea practică a compușilor carbonilici
și impactul lor asupra calității vieții

Fig. 3.9. Preparate anatomice conservate.



Fig. 3.10. Jucării pentru brad.



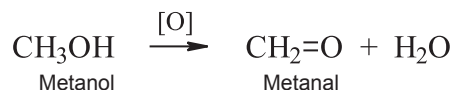
Fig. 3.11. Materiale plastice (linoleum).



Fig. 3.12. Dizolvant.

Utilizarea celor mai importanți compuși carbonilici

Metanalul sau **formaldehida** ($\text{CH}_2=\text{O}$) poate fi obținut prin oxidarea parțială a metanului ori prin oxidarea alcoolului metilic:



Formaldehida este un gaz bine solubil în apă. Soluția apoasă de 40% uzual se numește **formol** sau **formalină**.

Formaldehida este o substanță toxică pentru microorganisme, fiind astfel utilizată ca dezinfectant. Ea denaturează proteinele, transformându-le într-o masă cornoasă, datorită cărui fapt se folosește la conservarea preparatelor anatomice (fig. 3.9).

Formaldehida se întrebuințează pe larg și în sintezele organice, la obținerea unor coloranți și a produselor farmaceutice, la fabricarea „oglinzilor de argint”, jucăriilor (fig. 3.10). Cea mai importantă utilizare a formaldehidei însă, are loc la fabricarea materialelor plastice pe baza rășinilor fenolformaldehidice (fig. 3.11).

Etanalul sau **acetaldehida** (CH_3-CHO) se prepară prin oxidarea blândă a etanolului.

Acetaldehida este un lichid cu miros specific de mere verzi, ce se dizolvă ușor în apă.

În industrie acetaldehida se obține prin hidratarea catalitică a acetilenei (reacția Kucarov, vezi p. 97).

Este folosită la prepararea industrială a acidului acetic prin oxidare. Prin hidrogenarea acetaldehidei se fabrică etanolul.

***Acetona** sau **2-propanona** ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$) este cea mai simplă cetonă alifatică, ce se obține prin piroliza acetatului de calciu. Mai poate fi obținută și din alcool izopropilic prin oxidare cu oxigen din aer. Acetona este un lichid volatil, care se amestecă ușor cu apă. Ea se utilizează ca dizolvant în industria lacurilor, la fabricarea cloroformului și a altor produse chimice (fig. 3.12).



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Investigarea acțiunii aldehidei formice asupra proteinelor

1. **Toarnă** într-un balon conic cca 50 ml de apă distilată.
2. **Separă** atent albușul unui ou de gălbenuș și adaugă-l în balonul conic.
3. **Agită** energic conținutul cu o baghetă de sticlă.
4. **Decantează**, după 5 minute de repaus, soluția limpede într-un pahar chimic.
5. **Toarnă** într-o eprubetă 1–2 ml de această soluție de proteină și adaugă, picătură cu picătură, soluție de formalină până la apariția tulburării, fapt ce denotă denaturarea proteinei.

Parfumuri și esențe

Compuși carbonilici pot conferi miros unor substanțe folosite ca arome alimentare și intervin activ în viața cotidiană.

Aromele naturale au fost folosite din cele mai vechi timpuri atât pentru a da savoare felurilor de mâncare și băuturilor, cât și în scop terapeutic.

Odată cu progresele înregistrate în domeniul chimiei, au apărut posibilități de extracție a esențelor și aromelor din plante, dar și producerea lor pe cale artificială. Încă în antichitate, egiptenii au folosit esențele și parfumurile atât ca produse cosmetice, cât și ca produse antiseptice, în scop medicinal. Pe baza esențelor și aromelor se obțin parfumurile.

Parfumurile sunt amestecuri de produse naturale sau de sinteză, dizolvate în alcool etilic și apă. Unele parfumuri se obțin prin amestecarea uleiurilor volatile, extrase din plante. Din punctul de vedere al compoziției uleiurile eterice sunt substanțe din diferite clase de compuși organici: eteri, esteri, alcooli, aldehyde, cetone etc.

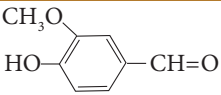
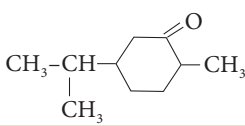
Uleiurile eterice identice celor naturale se obțin pe cale sintetică în laborator.

Substanțele chimice din componența parfumurilor nu trebuie să fie toxice, să nu provoace reacții alergice sau iritații asupra organismului.

Unele aldehyde sunt utilizate în calitate de esențe datorită aromei lor plăcute: vanilina (din vanilie), benzaldehida (din migdale), aldehida cinamică (din scorțișoară).

Unele cetone sunt compuși naturali cu miros caracteristic: camfor (din arborele de camfor), carvona (din chimen).

În tabelul de mai jos sunt prezentate câteva arome caracteristice unor plante și compuși carbonilici de sinteză, care le pot înlocui cu succes:

Compuși carbonilici	Structura	Aroma
Aldehida acetică	$\text{CH}_3\text{--CH=O}$	mere verzi
Aldehida benzoică	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=O}$	migdale
Vanilina		vanilie
Aldehida cinamică	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CH--CH=O}$	scorțișoară
Carvomentona		mentă

Vanilina este un compus organic care conține un nucleu aromatic, o grupă aldehydă (--CHO), o grupă metoxi (--OCH_3) și o grupă hidroxil (--OH). Se extrage din vanilie, orhidee care crește în Mexic și Madagascar. Se obține prin sinteză, se folosește în industria alimentară (praf de vanilie) și în parfumerie.

Aldehida cinamică – compus organic care are în moleculă un ciclu aromatic, o legătură dublă și o grupă aldehydă. Se extrage din scoarța arborelui de scorțișoară, are și acțiune calmantă.

Carvomentona este un compus organic care conține un inel de ciclohexan și grupa carbonil cetonică. Este uleiul din mentă verde și se folosește la obținerea gumei de mestecat și a pastelor de dinți.

3.2.4.

Probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice compuşilor carbonilici

I. Determinarea formulei compusului carbonilic pe baza proprietăților chimice ale acestuia.

Problema 1

La oxidarea unei probe cu masa 1,8 g de substanță organică ce conține oxigen, cu soluția amoniacală de oxid de argint, s-a obținut argint cu masa 5,4 g. Ce substanță a fost supusă oxidării?

Se dă:

$$m(\text{subst.}) = 1,8 \text{ g}$$

$$m(\text{Ag}) = 5,4 \text{ g}$$

Formula substanței – ?

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația generală a reacției:



2. Se determină cantitatea de substanță argint și cantitatea de

substanță aldehydă: $v(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{5,4 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mol}$; din ecuația reacției rezultă:

$$v(\text{aldehidă}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{0,05 \text{ mol}}{2} = 0,025 \text{ mol}.$$

3. Se calculează masa molară a aldehidei din relația:

$$v(\text{aldehidă}) = \frac{m}{M}; \quad M = \frac{m}{v} = \frac{1,8 \text{ g}}{0,025 \text{ mol}} = 72 \text{ g/mol}.$$

4. Se stabilește valoarea lui n , folosind formula generală a aldehidelor saturate:

$$M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}) = 14n + 30; \quad 14n + 30 = 72; \quad n = 3.$$

Răspuns: Formula substanței este $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ sau $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} = \text{O}$ – butanal.

II. Calcularea masei produsului de reacție după masa reactantului.

Problema 2

Ce masă de etanal se va obține la oxidarea a 6,9 g etanol?

Se dă:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 6,9 \text{ g}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}) = ?$$

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația reacției de oxidare a etanolului:



2. Se calculează cantitatea de substanță etanol și etanal:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{6,9 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0,15 \text{ mol}.$$

Din ecuația reacției rezultă: $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = v(\text{CH}_3\text{CH}=\text{O})$;

$$v(\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}) = 0,15 \text{ mol}.$$

3. Se determină masa etanalului:

$$m(\text{CH}_3\text{CHO}) = v \cdot M = 0,15 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol} = 6,6 \text{ g}.$$

Răspuns: Masa etanalului obținut în urma reacției este 6,6 g.

III. Calcule pe baza proprietăților chimice ale compușilor carbonilici dintr-un amestec.

Problema 3

Un amestec format din propanal și propanonă cu masa 14,5 g a fost tratat cu Ag_2O , soluție amoniacală (reactivul Tollens). În urma reacției s-au format 32,4 g de argint metalic. Să se calculeze partea de masă a celor doi izomeri.

Se dă:

$$m(\text{amestec.}) = 14,5 \text{ g}$$

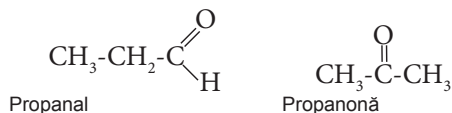
$$m(\text{Ag}) = 32,4 \text{ g}$$

$$\omega(\text{propanal}) = ?$$

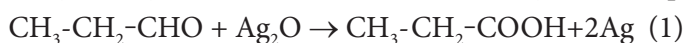
$$\omega(\text{propanonă}) = ?$$

Rezolvare:

1. Se scriu formulele celor doi izomeri de funcțiune:



2. Se scrie ecuația reacției cu reactivul Tollens (va reacționa doar propanalul):



3. Se calculează cantitatea de substanță argint, cantitatea de substanță propanal, masa propanalului și masa propanonei:

$$v(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{32,4 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,03 \text{ mol}; \text{ din (1): } v(\text{propanal}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{0,03 \text{ mol}}{2} = 0,015 \text{ mol};$$

$$m = v \cdot M; \quad m(\text{propanal}) = 0,015 \text{ mol} \cdot 58 \text{ g/mol} = 8,7 \text{ g};$$

$$m(\text{propanonă}) = m(\text{amestec}) - m(\text{propanal}) = 14,5 \text{ g} - 8,7 \text{ g} = 5,8 \text{ g}.$$

4. Se determină partea de masă a componentilor din amestec.

$$\omega(\text{propanal}) = \frac{m(\text{propanal})}{m(\text{amestec})} \cdot 100\% = \frac{8,7 \text{ g}}{14,5 \text{ g}} \cdot 100\% = 60\%;$$

$$\omega(\text{propanonă}) = \frac{m(\text{propanonă})}{m(\text{amestec})} \cdot 100\% = \frac{5,8 \text{ g}}{14,5 \text{ g}} \cdot 100\% = 40\%.$$

Răspuns: Partea de masă a propanalului și propanonei este egală, respectiv, cu 60% și 40%.

AUTOEVALUARE

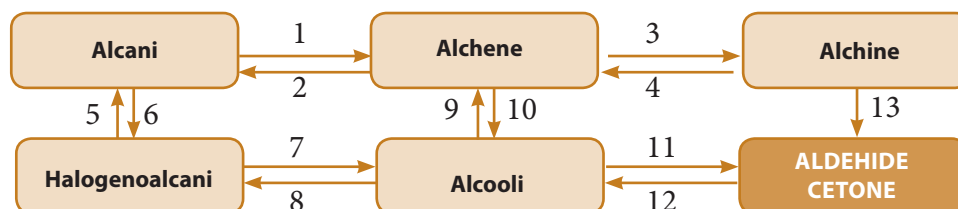
1. Ce masă de alcool propilic trebuie oxidată pentru a obține 87 g de propanal?
(R.: 90 g)
2. Prin oxidarea unui compus carbonilic cu masa 12 g cu Ag_2O (soluție amoniacală) s-au obținut 58,9 g de Ag. Să se stabilească formula compusului carbonilic.
(R.: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)
3. Un amestec echimolar de metanal și etanal interacționează complet cu 69,6 g de oxid de Ag (soluție amoniacală). Să se determine partea de masă a metanalului în amestec.
(R.: 40,54%; $\text{CH}_2=\text{O}$)
4. Să se determine masa moleculară și să se scrie formulele de structură posibile ale compusului oxigenat, dacă se știe că la interacțiunea a 7,4 g de această substanță cu sodiu metalic se elimină 1,12 l de hidrogen (c.n.), iar la oxidarea ei cu CuO se formează un compus, ce dă reacția „oglinzii de argint”.
(R.: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 74 g/mol)
5. Să se calculeze volumul metanalului (c.n.) ce se obține la oxidarea a 16,16 cm³ de metanol ($\rho = 0,792 \text{ g/cm}^3$).
(R.: 8,96 l)

3.2.5.

Legătura genetică dintre alcani, alchine, alcooli și compuși carbonilici

Legătura genetică dintre alcani, alchine, alcooli și compuși carbonilici este prezentată în *schema 3.10*.

Schema 3.10. Legătura genetică dintre alcani, alchine, alcooli și compuși carbonilici



Tema 3.8. Copiază pe caiet și completează careurile din *schema 3.10* cu formulele generale respective, apoi cu exemple de formule concrete. Pe săgețile dintre careuri indică reagentul sau condițiile în care are loc transformarea.

Exerciții și probleme pentru rezolvări pe baza schemei 3.10.

1. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

- metan $\rightarrow$ etină $\rightarrow$ etanal $\rightarrow$ etanol $\rightarrow$ etanal;
- clorometan $\rightarrow$ metanol $\rightarrow$ metanal $\rightarrow$ metanol;
- etan $\rightarrow$ cloroetan $\rightarrow$ etenă $\rightarrow$ etanol $\rightarrow$ etanal;
- propenă $\rightarrow$ propan-2-ol $\rightarrow$ propan-2-onă $\rightarrow$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$;
- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.

2. Scrie formula de structură a substanței cu compoziția $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, dacă se știe că ea adăunează hidrogen în prezența catalizatorilor, iar la încălzire cu hidroxid de cupru (II) proaspăt pregătit formează un precipitat roșu-cărămiziu. Numește substanța. Scrie ecuațiile reacțiilor respective.

3. Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a propanonei din propanal, folosind la etapa inițială reactivi anorganici.

4. Propune modul de identificare a următoarelor substanțe:

- etină;
- etenă;
- etanal;
- etanol.

Scrie ecuațiile reacțiilor respective.

5. Să se calculeze masa produsului, format în urma oxidării a 6 g propan-2-ol cu exces de oxid de cupru (II).

(R.: 5,8 g)

ÎNVAȚĂ REPETÂND: COMPUȘI CARBONILICI

- ◆ **Compuși carbonilici** sunt substanțele organice care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări funcționale divalente, carbonil ($>C=O$).
- ◆ **Clasificare:** aldehide și cetone.
- ◆ **Aldehidele:** compuși carbonilici la care gruparea carbonil este legată de un radical de hidrocarbură (R sau Ar) și de un atom de hidrogen (excepție metanalul).

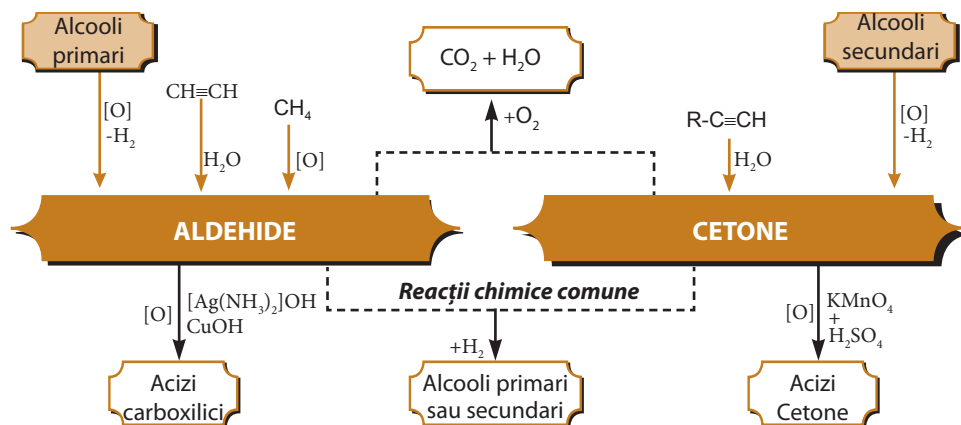
Formula generală este: $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ sau $Ar-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$

- ◆ ***Cetone:** compuși carbonilici la care gruparea carbonil este legată de doi radicali

R sau Ar. Formula lor generală este: $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$ sau $Ar-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Ar$

- ◆ **Nomenclatură.** Denumirea sistematică a aldehidelor se formează de la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon la care se adaugă sufixul *-al*, iar pentru *cetone se adaugă sufixul *-onă*. Denumiri uzuale: aldehydă formică, aldehida acetică etc.
- ◆ **Aldehidele și cetonele** sunt izomeri de funcțiune cu aceeași formulă generală $C_n H_{2n} O$.
- ◆ **Proprietăți fizice.** Doar primul termen (aldehida formică) este un gaz, ceilalți compuși carbonilici sunt lichizi sau solizi (tabelul 3.7).
- ◆ **Proprietăți chimice.** Aldehidele se oxidează foarte ușor. *Cetonele se oxidează în condiții mai rigide și necesită oxidanți puternici ($KMnO_4 + H_2SO_4$).
- ◆ **Metodele de obținere și proprietățile chimice** ale compușilor carbonilici sunt cuprinse în schema 3.11.

Schema 3.11. Metode de obținere și proprietățile chimice ale compușilor carbonilici



- ◆ **Reacțiile de identificare pentru aldehide:**
 - a) reacția „oglinzii de argint” ce se obține la încălzirea cu reactivul Tollens;
 - b) formarea precipitatului roșu (Cu_2O) ce se obține la încălzirea cu $Cu(OH)_2$.
- ◆ **Utilizarea** compușilor carbonilici: formaldehida se folosește la conservarea preparatelor anatomice. Cea mai importantă utilizare a formaldehidei este obținerea rășinilor fenolformaldehydice din care se obțin diverse materiale plastice. Acetaldehida este folosită la prepararea industrială a acidului acetic și a etanolului. Acetona se utilizează pe larg în industria lacurilor și vopselelor.

3.2.6.

EVALUARE SUMATIVĂ

1. Definește noțiunile:

- a) compuși carbonilici;
a) grupă funcțională aldehydă și grupă funcțională cetonă.

2. Explică:

- a) de ce aldehydele și cetonele sunt compuși ce participă la multe reacții comune;
b) algoritmul denumirii compușilor carbonilici, utilizând *tabelul 3.6*;
c) tipurile de izomerie caracteristice aldehydelor și cetonelor;
d) noțiunea „izomeri de funcțiune” prin exemple concrete.

3. Se cere pentru compusul carbonilic cu formula moleculară C_4H_8O :

- a) să scrii și să denumești izomerii posibili;
b) să precizezi clasele de compuși organici din care fac parte substanțele izomere;
c) să scrii ecuația reacției de adiție a hidrogenului la propan-2-onă și să numești produsul obținut.

4*. Alege formulele moleculare care corespund unor compuși carbonilici saturați:

- a) $C_4H_{10}O$; b) $C_7H_{14}O$; c) C_3H_6O ; d) $C_6H_{12}O$.

5. Răspunde cu **A** (adevărat) sau **F** (fals) la următoarele afirmații:

- | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| a) Legătura >C=O în compușii carbonilici este polară. | ☐ | ☐ |
| b) Izomeria cetonelor este determinată și de poziția grupei carbonil. | ☐ | ☐ |
| c) La oxidarea totală (ardere) a metanului se obține metanal. | ☐ | ☐ |
| d) Etanalul se obține la hidratarea propinei. | ☐ | ☐ |
| e) La hidratarea etenei se obține etanal. | ☐ | ☐ |

6. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

- a) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCH=O \rightarrow CO_2$
b) $C \rightarrow CaC_2 \rightarrow H-C\equiv C-H \rightarrow CH_3-CH=O \rightarrow CO_2$
*c) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\text{O}}{\underset{||}{C}}-CH_3 \rightarrow CO_2$

7. Rezolvă:

Câte grame de etanal se va obține la hidratarea etenei cu volumul de 4,48 l (c.n.)?
(R.: 8,8 g)

8. Sugestie de proiect:

Alcătuiește un referat cu tema: „Esențe și parfumuri”.

Subliniază rolul compușilor carbonilici. Pentru documentare poți consulta site-ul:
-www.aromaweb.com; -www.concept_arome.com

3.3.*

Acizii carboxilici și esterii

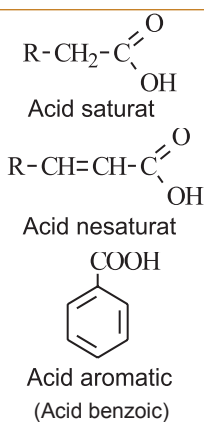


Fig. 3.13. Clasificarea acizilor.

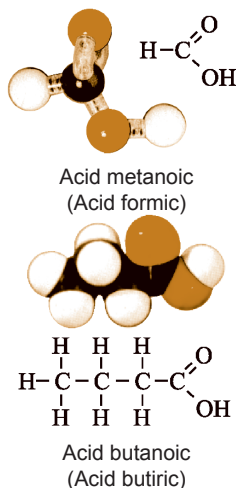
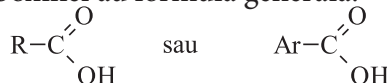


Fig. 3.14. Formule de structură și modele de proporție.

Definiție. Clasificare

Compușii care derivă formal de la hidrocarburi, prin înlocuirea unui sau mai multor atomi de hidrogen cu gruparea funcțională carboxil ($-\text{COOH}$), se numesc **acizi carboxilici**.

Acizii carboxilici au formula generală:



În funcție de natura radicalului de hidrocarbură (R-), acizii se clasifică în: *acizi saturați*, *nesaturați* și *aromatici* (fig. 3.13), după numărul grupelor $-\text{COOH}$ – în acizi mono- și policarboxilici.

3.3.1. Acizi monocarboxilici saturați

Acizi monocarboxilici saturați se numesc substanțele care conțin în moleculă o singură grupare funcțională $-\text{COOH}$, legată de un radical ce provine de la o hidrocarbură saturată, cu excepția primului termen al seriei.

Acizii monocarboxilici saturați alcătuiesc o serie omoloagă cu formula generală: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ sau $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Prin urmare, seria omoloagă a acizilor monocarboxilici saturați va începe cu acidul care are un singur atom de carbon în moleculă, iar ceilalți diferă prin o grupă $-\text{CH}_2-$ sau un multiplu al ei (tabelul 3.8). În tabelul 3.8 sunt incluși acizii monocarboxilici saturați mai uzuali.

Nomenclatură și izomerie

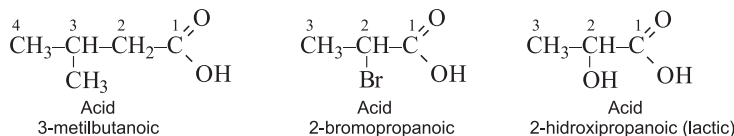
Denumirea sistematică a acizilor monocarboxilici se formează de la cuvântul *acid*, numele hidrocarbunii cu același număr de atomi de carbon ca în catena principală a acidului, cu adăugarea sufixului *-oic* (fig. 3.14).

În practică se folosesc și *denumiri nesistemice* (uzuale) legate de sursa din care a fost izolat acidul (tabelul 3.8).

Acizii monocarboxilici saturați cu catenă normală de la C_4 în sus, ce au un număr par de atomi de carbon în moleculă, se mai numesc *acizi grași*, deoarece ei sunt componente ale grăsimilor.

§ La acizii cu catene ramificate sau cu substituenți (alchil, halogen, hidroxil) în moleculă numerotarea pozițiilor începe de la gruparea carboxil, care are prioritate.

Exemple:

**Știi că ...**

Produsele alimentare conțin diverși acizi organici. Spre exemplu, strugurii conțin acid tartric, lămâile – acid citric, laptele acru – acid lactic, măcrișul – acid oxalic, merele verzi – acid malic.

În seria omoloagă a acizilor monocarboxilici saturați **izomeria** este determinată de structura catenei carbonice. Acizii carboxilici sunt izomeri de funcțiune cu esterii.

Tabelul 3.8. Acizi monocarboxilici saturați mai uzuali

Formula	Nomenclatura		Temperatura, °C		Solubilitatea în apă, g/100 g
	Denumire sistematică	Denumire nesistematică	de topire	de fierbere	
H-COOH	Acid metanoic	Acid formic	8,6	101	∞
CH ₃ -COOH	Acid etanoic	Acid acetic	16,6	118	∞
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acid propanoic	Acid propionic	- 22,0	141	∞
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Acid butanoic	Acid butiric	- 4,0	164	∞
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Acid pentanoic	Acid valeric	- 35,0	186	Insolubil
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Acid hexanoic	Acid capronic	- 2,0	205	Insolubil
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Acid hexadecanoic	Acid palmitic	64,0	390 (desc.)	Insolubil
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Acid octadecanoic	Acid stearic	69,4	360	Insolubil

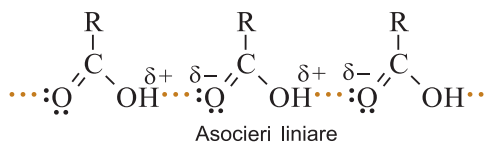
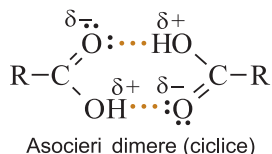
Tema 3.9. Scrie formulele de structură și numește acizii izomeri cu formula C₅H₁₀O₂.

Proprietăți fizice

Acizii monocarboxilici saturați inferiori sunt lichide, iar începând cu acidul cu nouă atomi de carbon în moleculă – substanțe solide.

Tema 3.10. Analizează tabelul 3.8 și concluzionează cum se schimbă constantele fizice ale acizilor monocarboxilici saturați odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă.

Determinările maselor moleculare ale acizilor la temperatura camerei au indicat o valoare numerică dublă ce denotă existența unor asociații de molecule. Numai la temperaturi înalte masa moleculară corespunde formulei R-COOH. Cauza acestor asociații moleculare este prezența în moleculă a grupei -OH, care ca și în cazul apei sau al alcoolilor poate forma *legături de hidrogen*. Asociațiile moleculare pot avea structură ciclică (dimeri) sau liniară:



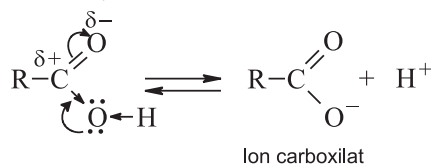
Legăturile de hidrogen sunt mai puternice în cazul acizilor decât în cazul alcoolilor. Prezența asocierilor moleculare explică punctele de fierbere anomal de ridicate ale acizilor și alte proprietăți fizice specifice acizilor carboxilici.

3.3.2.

Proprietățile chimice ale acizilor monocarboxilici saturați

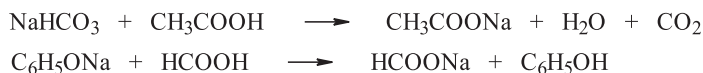
Proprietatea cea mai caracteristică a acizilor organici este aciditatea grupei carboxil. După cum ai observat, gruparea carboxil $-\text{COOH}$ este formată din combinarea grupelor carbonil ($>\text{C}=\text{O}$) și hidroxil ($-\text{OH}$), ce se influențează reciproc.

Structura grupei carboxil. Disocierea. În gruparea carboxil neionizată oxigenul grupei $\text{C}=\text{O}$ atrage densitatea de electroni, creând o insuficiență de electroni pe atomul de carbon (δ^+), care la rândul său conduce la deplasarea de electroni de la atomul de oxigen al grupei hidroxil. Aceasta contribuie la slăbirea legăturii $\text{O}-\text{H}$, favorizând ruperea protonului (disocierea acizilor carboxilici):

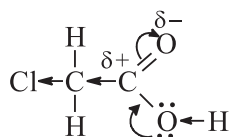


Acizii carboxilici sunt acizi slabi, comparativ cu acizii minerali. Echilibrul reacției de disociere a unui acid carboxilic este deplasat mai mult spre stânga. Tăria acizilor carboxilici scade odată cu creșterea catenei carbonice. Acizii organici schimbă culoarea indicatorilor (metiloranj, turnesol). În seria omoloagă a acizilor saturați acidul formic este cel mai tare. Este mai tare ca acidul carbonic și fenolul.

Tema 3.11. Explică de ce sunt posibile următoarele reacții:

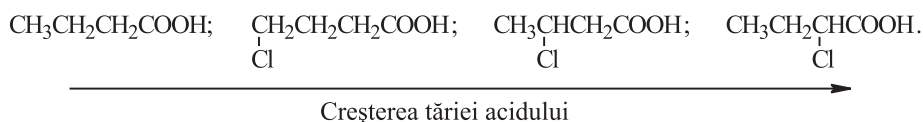


Substituția unui atom de hidrogen din grupa metil cu un atom de halogen are o influență mare asupra tăriei acidului. Halogenul atrage electronii legăturii covalente și mărește aciditatea acidului carboxilic. Astfel, de exemplu, acidul monocloroacetic e de 10 ori mai tare decât cel acetic:



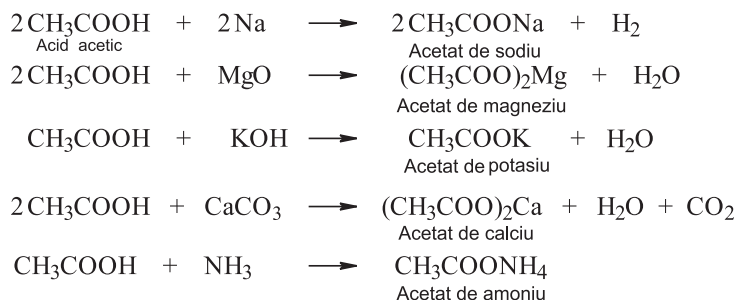
Influența atomului de Cl se transmite prin catenă la distanță de maximum trei atomi de carbon.

Tema 3.12. Explică ordinea creșterii tăriei următorilor acizi, ținând cont de poziția halogenului în catenă:



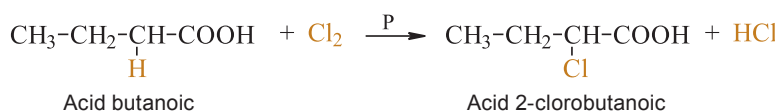
Majoritatea reacțiilor acizilor carboxilici au loc cu participarea grupei $-\text{COOH}$.

1. Formarea sărurilor este o proprietate comună cu cea a acizilor anorganici:



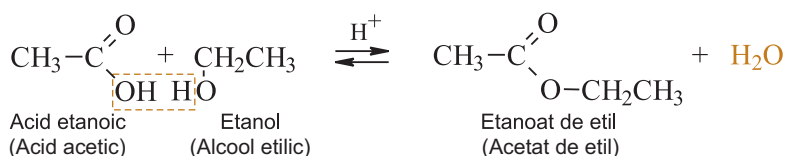
Sărurile acidului acetic (acetații) sunt solubile în apă. Sărurile acizilor carboxilici superiori cu metale grele (Pb, Hg) sunt insolubile în apă.

2. Halogenarea acizilor monocarboxilici are loc la acțiunea halogenilor (clor sau brom), în prezența fosforului, cu formarea acizilor α -halogenocarboxilici:



Această reacție are o deosebită însemnătate, deoarece stă la baza unei metode de obținere a aminoacizilor.

3. Esterificarea este reacția caracteristică acizilor carboxilici (dar și acizilor minerali tari) cu alcoolii, în urma căreia se formează esteri. Reacția acizilor carboxilici cu alcoolii decurge la încălzire, în prezența acidului sulfuric concentrat (catalizator). Este o reacție reversibilă.



Tema 3.13. Scrie ecuația reacției de esterificare dintre acidul acetic și propan-2-ol.

Esterii sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici, deoarece prin hidroliză formează acidul inițial.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Înlăturarea calcarului și a ruginii cu acizi carboxilici

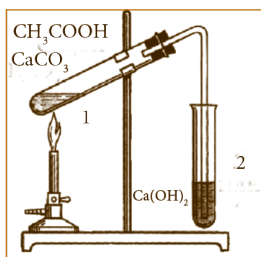


Fig. 3.15. Reacția acidului acetic cu calcar.

- 1. Introdu** într-o eprubetă (1) puțin carbonat de calciu (praf de cretă, piatră de var, bucățele de marmură).
- 2. Toarnă** în eprubeta (1) 5 ml de soluție apoasă de 10% de acid acetic și rapid fixează dopul prin care trece tubul de evacuare a gazelor.
- 3. Introdu** capătul liber al tubului în altă eprubetă (2) cu soluție transparentă de apă de var $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau apă de bariu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (fig. 3.15).
- 4. Constată** că în ambele eprubete au loc reacții chimice: din eprubeta (1) s-a degajat un gaz, care fiind barbotat prin soluția din eprubeta (2) formează un precipitat alb.

5. **Scrive** ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc.
6. **Repetă** experiența descrisă mai sus, înlocuind acidul acetic cu suc acru de pomușoare (coacăză) sau de mere, fiertură de măceși sau moare de varză ori de roșii. Constată analogia reacțiilor ce au loc.
7. **Introdu** într-o eprubetă un cui ruginit și toarnă peste el o soluție de acid citric (sare de lămâie) sau moare după conservarea legumelor.
8. **Observă** aspectul cuiului care era ruginit. Explică fenomenul și aplicarea acestuia în viața cotidiană.

AUTOEVALUARE

1. Definește noțiunile:

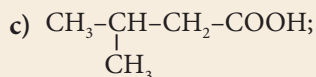
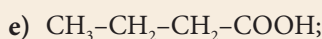
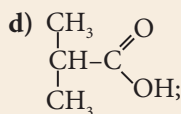
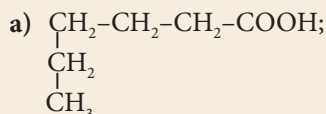
- a) acizi carboxilici;
- b) acizi monocarboxilici;
- c) acizi carboxilici saturați.

2. Explică:

- a) seria omoloagă a acizilor monocarboxilici saturați și formula generală a acestora;
- b) modul de formare a denumirii acizilor monocarboxilici saturați;
- c) denumirile uzuale ale primilor 6 omologi ai acizilor monocarboxilici saturați;
- d) tipurile de izomerie caracteristice acestei clase de compuși.

3. Numește substanțele cu următoarele formule de structură. Selectează aparte:

- a) omologii; b) izomerii.



4. Reprezintă

formulele de structură și numește acizii izomeri cu catena principală formată din 5 atomi de carbon cu compoziția $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$.

5. Scrie

ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:

- a) $\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{COOH};$
- b) $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}.$

6. Indică

2 metode de obținere a acidului etanoic, folosind ca materie primă metanul.

7. Să se calculeze

volumul de CO_2 (c.n.) care se elimină la interacțiunea a 240 ml soluție de 7% ($\rho=1,07$ g/mol) oțet cu 16,8 g de sodă alimentară (NaHCO_3). Care dintre aceste substanțe este în exces? (R.: $V=4,48$ l CO_2 ; *exces de CH_3COOH*)

Problemă creativă

Scrie ecuațiile reacțiilor ce denotă că următoarele substanțe au proprietăți acide:

- a) $\text{CH}_3\text{OH};$ b) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH};$ c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH};$ d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH};$
- e) $\text{HCl};$ f) $\text{H}_2\text{CO}_3;$ g) $\text{HC}\equiv\text{CH};$ h) $\text{HCOOH}.$

Aranjează compușii **a-h** în ordinea creșterii acidității.

3.3.3.

Metode de obținere a acizilor monocarboxilici saturați și utilizarea lor

În natură există un număr mare de acizi monocarboxilici saturați. Ei reprezintă produsele finale ale multor reacții de oxidare, prin urmare, sunt compuși cu stabilitate înaltă.

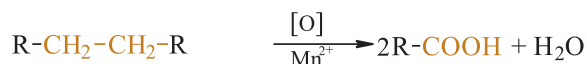
Studiind alte clase de compuși organici, ai luat cunoștință de numeroase reacții de oxidare în urma cărora se obțin acizi.

♦ **Tema 3.14.** Scrie ecuațiile reacțiilor de oxidare energetică a următorilor compuși: a) butan, b) toluen; c) etanol; d) etanal (*din ce clase fac parte?*). Numește produsele obținute.

Dintre metodele de obținere a acizilor carboxilici mai importante sunt metodele oxidative și metodele de hidroliză.

Oxidarea se efectuează cu agenți oxidanți puternici, cum sunt, de exemplu, permanganatul de potasiu în mediu acid, aerul în prezența catalizatorilor, reactivul Tollens ș.a.

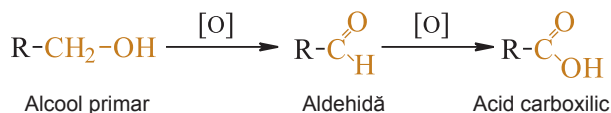
1. Oxidarea alcanilor. O importanță tehnică deosebită are oxidarea alcanilor superiori obținuți din petrol, din care apoi se obțin acizi carboxilici superiori cu structură liniară. Oxidarea decurge prin suflarea aerului în parafină încălzită la 200°C în prezența catalizatorilor de mangan. În acest proces are loc scindarea legăturilor C – C din alcani cu formarea acizilor cu un număr mai mic de atomi de carbon. Schema generală a reacției este:



Tema 3.15. Scrie ecuația reacției de oxidare a alcanului cu patru atomi de carbon. Numește produsul reacției.

2. Oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catena laterală (omologilor benzenului). Oxidarea se poate produce cu permanganat de potasiu la încălzire sau cu aer în prezența catalizatorilor cu formarea acidului benzoic (vezi tema *Arenele*).

3. Oxidarea alcoolilor primari conduce la aldehide, care apoi ușor se oxidează până la acizi carboxilici conform schemei:



În calitate de agent oxidant poate fi utilizat KMnO_4 sau $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (soluții acidulate).

Tema 3.16. Dă denumirea sistematică a compuşilor din schema de mai sus când R este C_2H_5 .

Problemă creativă

Medicii recomandă: după consumarea pomuşoarelor sau fructelor acre, să clătim gura cu soluție slabă de bicarbonat de sodiu (NaHCO_3). De ce? Ce reacții chimice au loc până la clătire și în timpul clătirii?

4. Hidroliza sau saponificarea esterilor poate fi utilizată la obținerea acizilor în cazul când esterul este produs natural (în caz contrar este necesar de a avea acid pentru a-l obține):



Această metodă se aplică la scară industrială în special la obținerea acizilor grași din grăsimile vegetale sau animale, unde se găsesc sub formă de esteri ai glicerolului. În laborator acidul acetic se obține prin reacția:



Acizi monocarboxilici saturați mai importanți. Utilizarea lor

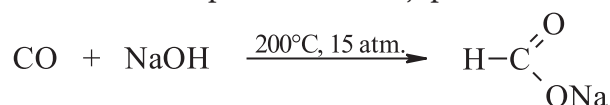


Fig. 3.16. Ace de pin.



Fig. 3.17. Furnici roșii.

Acidul formic sau **acidul metanoic** ($\text{H}-\text{COOH}$) se întâlnește în natură în acele verzi ale pinilor (fig. 3.16), în frunzele urzicilor; a fost obținut din furnicile roșii. Denumirea acidului provine de la cuvântul latin *formica* – furnică (fig. 3.17). O metodă industrială cunoscută de preparare a acidului formic este sinteza lui M.Berthelot (1855): oxidul de carbon (II) se trece peste hidroxidul de sodiu încălzit la temperatură înaltă și presiune:

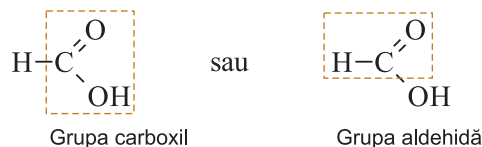


Formiatul de sodiu obținut se tratează cu acid sulfuric, care pune în libertate acidul formic:

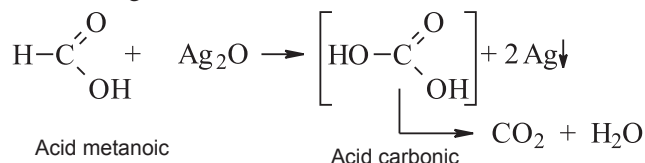


Acidul formic dă toate reacțiile caracteristice acizilor carboxilici. Spre deosebire de ceilalți reprezentanți ai seriei omoloage a acizilor monobazici saturați, el manifestă și proprietăți specifice determinate de unirea grupei carboxil cu un atom de hidrogen.

Acidul formic poate fi considerat ca aldehydă și alcool (hidroxialdehydă):



Ca și aldehydele, acidul formic se oxidează. Astfel, cu Ag_2O (soluție amoniacală) dă reacția „oglinzii de argint”:



Această reacție servește pentru identificarea acidului formic.

Tema 3.17. Indică, cum poate fi distins acidul formic de cel acetic.



Fig. 3.18. Apicultură.



Fig. 3.19. Oțet alimentar.



Fig. 3.20. Produse conservate.

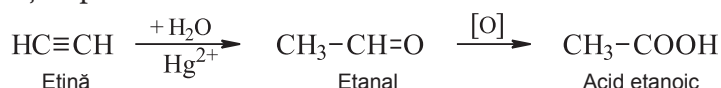


Fig. 3.21. Lumânări de stearină.

Acidul formic se utilizează în industria textilă, în medicină, în apicultură (la tratarea unor boli, *fig. 3.18*), ca dezinfectant, în tăbăcărie etc.

Acidul acetic sau **acidul etanoic** (CH_3COOH) este primul acid organic cunoscut încă din antichitate sub forma unei soluții diluate denumită *oțet*. Acidul acetic de puritate înaltă este solid până la 16°C .

O metodă importantă de sinteză a acidului acetic este oxidarea aldehidei acetice, ce se obține, la rândul ei, prin adiția apei la acetilenă:



Acidul acetic obținut are o concentrație de circa 99% și la rece se cristalizează, formând cristale asemănătoare cu gheața. Acidul obținut în urma topirii acestor cristale se numește *acid acetic glacial*. El este un produs important pentru industrie, fiind folosit la obținerea multor esteri, a unor coloranți, medicamente (aspirină), fibre sintetice (fibre acetat) și a peliculelor fotografice.

Acidul acetic este utilizat în calitate de condiment (*oțet*) pentru conservarea unor alimente, la tratarea latexului de cauciuc, la prepararea unor esențe aromatice (*fig. 3.19*). Unele săruri ale acidului acetic (acetați) sunt folosite în industria coloranților (fixatoare de culori).

Grăsimile solide conțin un procent mare de acizi grași saturați, dintre care mai importanți sunt: *acidul palmitic* $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ sau $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ și *acidul stearic* $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ sau $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Prin hidroliza esterilor (saponificare) se obține glicerol și un amestec de acizi grași corespunzători. Masa solidă formată din acid palmitic și acid stearic, numită *stearină*, se utilizează

la fabricarea lumânărilor (*fig. 3.21*). Acizii grași superiori sunt insolubili în apă.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Analiza marcajelor de pe produsele cosmetice și alimentare

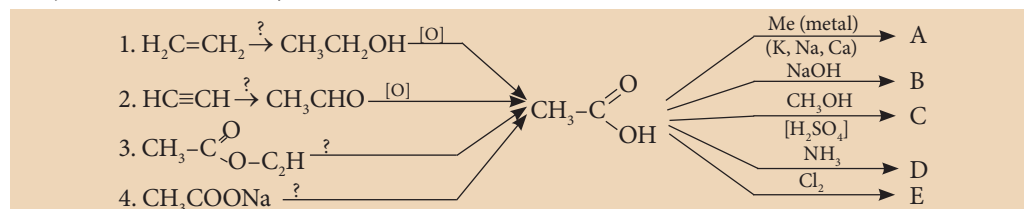
Pe ambalajul cu vopsea pentru păr citim un șir de ingrediente care intră în componența ei: acid stearic, apă, ceară albă, etoxidglicol, glicerol, hidroxid de amoniu și multe altele, printre care și metilparaben, etilparaben, propilparaben etc.

Ce reprezintă seria de substanțe cu denumirea generală *paraben*? Și ce proprietăți manifestă acestea legate de aplicarea lor?

Răspuns: În componența multor produse cosmetice moderne se găsesc substanțele organice cu formula generală: $\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, unde R sunt radicali alchil (metil, etil, propil, butil etc.). Seria aceasta de substanțe se numește parabenii, la care se adaugă denumirea radicalului (metilparaben, etilparaben etc.).

Argumentează această denumire generală a seriei de compusi care sunt derivați ai unui acid aromatic substituit în poziția 4 (para-). Care este denumirea acidului aromatic? Aceste substanțe manifestă proprietăți conservante și antiseptice și acționează asupra pielii analog vitaminelor.

Activitate în echipă Fiecare echipă din 5 elevi scrie ecuațiile reacțiilor indicate în schemă și identifică substanțele (A-E):

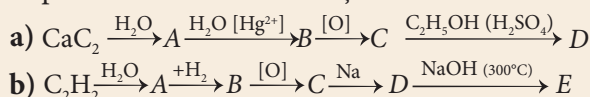


AUTOEVALUARE

1. Explică:

- cum poate fi apreciată tăria unui acid (dă exemple);
- proprietățile comune ale acizilor organici cu cele ale acizilor anorganici;
- formarea esterilor;
- obținerea acidului formic în industrie;
- de ce acidul formic dă reacția „oglinzii de argint”.

2. Alcătuiește ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate transformările și stabilește produsele A-E în fiecare șir:



3. Indică ce proprietăți chimice vor manifesta acizii organici cu următoarele formule de structură:

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$; b) COOH ; c) $\text{ClCH}_2-\text{COOH}$; d) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$.



4. Notează prin A afirmația adevărată și prin F afirmația falsă:

- | | A | F |
|--|--------------------------|--------------------------|
| a) Acizii carboxilici superiori se obțin în urma oxidării parțiale a alcanilor superiori. | ☐ | ☐ |
| b) Acidul formic nu dă reacția „oglinzii de argint”. | ☐ | ☐ |
| c) Acizii monocarboxilici saturați și esterii lor au aceeași formulă generală ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$). | ☐ | ☐ |
| d) La oxidarea omologilor benzenului se obține acid benzoic. | ☐ | ☐ |
| e) În comparație cu acizii minerali, acizii carboxilici sunt acizi slabi. | ☐ | ☐ |

5. Alege răspunsul corect:

A. Acidul formic reacționează cu:

- a) HCl ; b) NaOH ; c) H_2 ; d) Ag_2O (soluție amoniacală); e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

B. Câte substanțe (acizi și esterii) au formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: a) 4; b) 5; c) 6; d) 7.

6. Rezolvă:

O probă de substanță organică cu masa 1,065 g a fost supusă analizei elementale și a dat următoarele rezultate: 1,018 g CO_2 și 0,415 g H_2O . Să se determine formula de structură a acestei substanțe, dacă $M=46$ g/mol. Să se scrie structura altor substanțe cu această masă moleculară.
(R.: CH_2O_2)

EXTINDERE**Reprezentanți cu aplicare practică ai altor tipuri de acizi carboxilici**

Acizi grași. Reprezentanții acizilor carboxilici care se găsesc în grăsimi se numesc acizi grași (tabelul 3.9).

Acizii grași sunt cei mai răspândiți în natură, au și multe întrebuințări în practică.

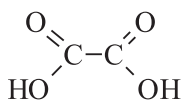
Tabelul 3.9. Acizi mai importanți din componența grăsimilor

Denumirea și formula	Structura	Temp. de top., °C
<i>Acizi saturați</i>		
Acid butiric C_3H_7COOH	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	- 7,9
Acid miristic $C_{13}H_{27}COOH$	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	54
Acid palmitic $C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	63
Acid stearic $C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	70
<i>Acizi nesaturați</i>		
Acid oleic $C_{17}H_{33}COOH$	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	14
Acid linolic $C_{31}H_{53}COOH$	$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	- 5
Acid linolenic $C_{17}H_{29}COOH$	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	- 4

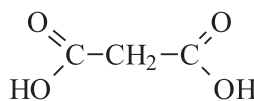
Acizii grași intră în compoziția săpunurilor – produse indispensabile pentru igiena și sănătatea oamenilor. Din acest motiv, cerința de acizi grași pe plan mondial a crescut odată cu creșterea nivelului de civilizație a populației.

Acizi dicarboxilici

Acizii dicarboxilici conțin în molecula lor două grupe funcționale $-COOH$.



Acid etandioic
(Acid oxalic)

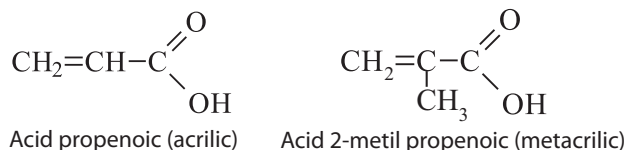


Acid propandioic
(Acid malonic)

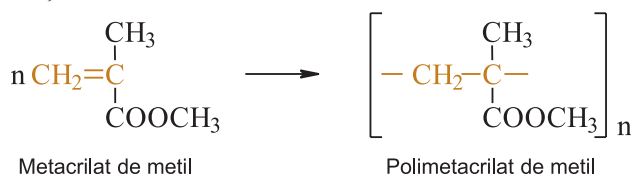
Acidul oxalic, ca și unele din sărurile lui, oxalații, se folosește în industria textilă ca agent decolorant. Deoarece reduce diferiți oxizi metalici, fără să atace metalul, acidul oxalic se utilizează la curățarea obiectelor de cupru, bronz etc. El este folosit în chimia analitică la determinarea și dozarea calciului.

Acizi monocarboxilici nesaturați

Acizii din această clasă conțin una sau mai multe duble legături în radicalul de hidrocarbură, de care este legată o singură grupare funcțională $-\text{COOH}$.



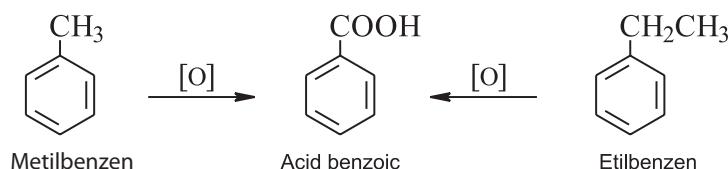
Important este esterul acidului metacrilic, îndeosebi metacrilatul de metil care se polimerizează ca toți monomerii vinilici:



Polimetacrilatul de metil sub denumirea de **sticlă organică** sau **plexiglas** este utilizat la fabricarea plăcilor transparente, obiectelor de uz casnic, ca material optic (poate transmite circa 90% din spectrul luminii vizibile). De asemenea, este solicitat în chirurgie (ca material pentru confecționarea oaselor artificiale, dinților etc.). Metacrilatii alcoolilor superiori sunt folosiți în industria lacurilor și vopselelor.

Acizi aromatici

Cel mai simplu reprezentant al acizilor aromatici este acidul benzoic. El se obține prin oxidarea alchilbenzenilor:

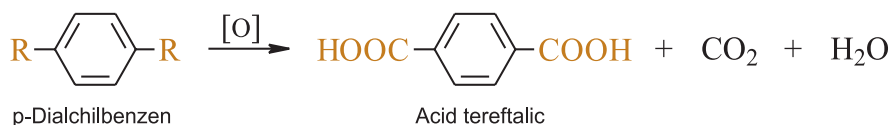


Acidul benzoic servește ca materie primă în sinteza coloranților, preparatelor medicinale, parfumurilor.

Acidul benzoic și sărurile lui este întâlnit în foarte multe fructe și legume. Acidul benzoic (E 210) și benzoatul de sodiu inhibă creșterea mucegaiurilor și a drojdiilor și sunt folosiți în calitate de conservanți în industria alimentară.

Acizi dicarboxilici aromatici

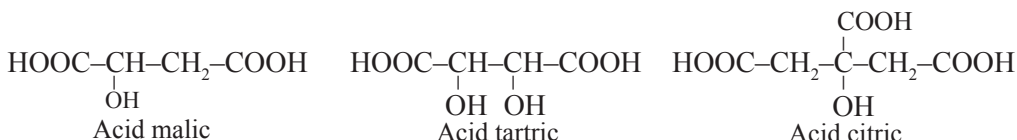
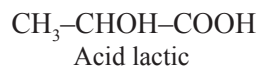
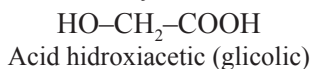
Acizii dicarboxilici aromatici se obțin la oxidarea dialchilbenzenilor:



Acidul tereftalic se produce în cantități mari, deoarece se utilizează la obținerea P.E.T.-urilor, fibrelor textile sintetice cu denumirea *lavsan* sau *terilen*.

Hidroxiacizii: acizi carboxilici care conțin în molecula lor grupa hidroxil. Se disting hidroxiacizi alifatici (acizi-alcooli) și hidroxiacizi aromatici sau acizi fenolici.

Hidroxiacizi alifatici:



Acidul glicolic se găsește în fructe necoapte, mai ales în struguri.

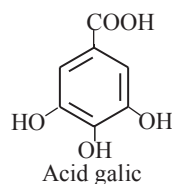
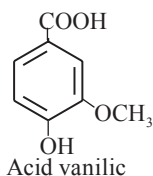
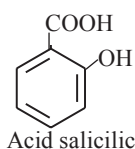
Acidul lactic se formează în mușchii animalelor după un efort muscular, intens, în absența aerului. Se găsește în iaurt și în laptele acru. În murături și în zeama lor se formează din zaharul din legume (varză, castraveți), sub influența unor enzime produse de unele microorganisme foarte răspândite în natură (bacterii lactice), iar procesul se numește *fermentație lactică*. Acidul lactic este utilizat în industria alimentară, textilă, tăbăcărie etc.

Acidul malic se găsește în fructe necoapte.

Acidul tartric a fost izolat ca sare acidă de potasiu (tartru) din drojdia care se depune din vin, după încetarea fermentației. Se găsește, în cantități mici, în vin.

Acidul citric este un acid tricarboxilic (acid monohidroxitricarboxilic), pulbere incoloră, cu gust acru, ușor solubil în apă, cunoscut sub numele de *sare de lămâie*. Se găsește în natură în proporție mare în zeama de lămâie, din care se izolează la scară industrială. Se mai obține prin fermentația citrică a zahărului din sfeclă. Acidul citric se utilizează în industria alimentară, în cosmetică, pentru asigurarea pH-ului produselor cosmetice.

Hidroxiacizi aromatici



Acidul salicilic (acid 2-hidroxibenzoic) se găsește în natură, în florile de mușetel, în uleiul de cuișoare. Acidul salicilic are utilizări multiple. În industria alimentară este utilizat în calitate de conservant, în industria de medicamente este utilizat pentru obținerea aspirinei, în industria de coloranți – pentru sinteza coloranților azoici.

Acidul vanilic se utilizează în industria alimentară.

Acidul galic este reducător puternic, reduce sărurile metalelor nobile. Esterii săi cu glucoza intră în componența taninurilor.

3.3.4.–

3.3.5.

Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice acizilor carboxilici**Exercițiul 1**

Pentru acidul cu formula moleculară $C_5H_{10}O_2$ se cere: a) să scrii formula de structură a acidului cu catenă liniară; b) să scrii formula unui izomer și a unui omolog al lui; c) să numești compușii respectivi după denumirea sistematică.

Rezolvare:

1. **Se scriu** formulele respective și se numesc după nomenclatura sistematică:

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ Acid pentanoic;

b) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-COOH$ Acid 3-metilbutanoic (izomer);

c) CH_3-CH_2-COOH Acid propanoic (omolog).

Exercițiul 2

Trei eprubete numerotate conțin soluții apoase de: acid metanoic, etanol și etilenglicol. Propune modul de identificare a conținutului fiecărei eprubete.

Rezolvare:

1. **Se scriu** formulele de structură ale substanțelor propuse. Se menționează clasele de compuși din care fac parte aceste substanțe:

$HCOOH$ – acid monocarboxilic;

C_2H_5OH – alcool monohidroxilic saturat;

$HO-CH_2-CH_2-OH$ – alcool dihidroxilic saturat.

2. Pentru testarea acidului metanoic se va folosi Ag_2O , deoarece el manifestă și proprietăți specifice alchidelor (cărora le este caracteristică reacția „oglinzii de argint”, p. 187).

3. Etilenglicolul se identifică cu reactivul $Cu(OH)_2$ (se obține în urma reacției dintre $CuSO_4$ și $NaOH$). El va dizolva sedimentul $Cu(OH)_2$ și ca urmare se va intensifica culoarea albastră.

4. Etanolul nu va da nicio reacție analitică (vizuală) cu reactivii de mai sus.

Problema 1

O probă de sodă alimentară ($NaHCO_3$) a fost tratată cu soluție de acid etanoic (acetic) cu masa 200 g și partea de masă 6%. Ce volum de CO_2 (c.n.) se va degaja în urma reacției?

Se dă:

$m(sol.) = 200\text{ g}$

$\omega = 6\%$

$V(CO_2) = ?$

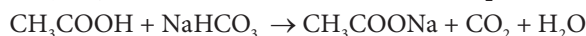
Rezolvare:

1. **Se determină** masa și cantitatea de substanță a acidului din soluție:

$$\omega = \frac{m(\text{subst.})}{m(\text{sol.})} \cdot 100\%; \quad m(CH_3COOH) = \frac{m(\text{sol.}) \cdot (CH_3COOH) \cdot \omega}{100\%} = \frac{200\text{ g} \cdot 6\%}{100\%} = 12\text{ g};$$

$$\nu(CH_3COOH) = \frac{m(CH_3COOH)}{M(CH_3COOH)} = \frac{12\text{ g}}{60\text{ g/mol}} = 0,2\text{ mol.}$$

2. **Se scrie** ecuația reacției și **se determină** volumul lui CO_2 :



Conform ecuației reacției: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ mol}$;

$$v = \frac{V}{V_m}; \quad V(\text{CO}_2) = v \cdot V_m = 0,2 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 4,48 \text{ l}.$$

Răspuns: Volumul CO_2 este egal cu 4,48 l.

Problema 2

La neutralizarea unui amestec de acid metanoic și acid etanoic cu masa 8,3 g s-au consumat 6 g NaOH. Să se calculeze partea de masă a acidului metanoic și a acidului etanoic din amestec.

Se dă:

$$m(\text{amestec}) = 8,3 \text{ g}$$

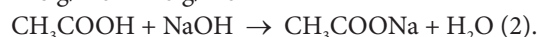
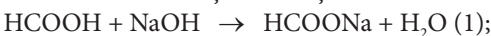
$$m(\text{NaOH}) = 6 \text{ g}$$

$$\omega(\text{HCOOH}) = ?$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

Rezolvare:

1. Se scriu ecuațiile reacțiilor:



2. Se notează: prin x – masa HCOOH; atunci: $\frac{x}{46}$ – cantitatea de substanță HCOOH;

$(8,3 - x)$ – masa CH_3COOH ; $\frac{8,3-x}{60}$ – cantitatea de substanță CH_3COOH .

3. Se stabilește că, conform ecuației (1) și (2):

$$v(\text{HCOOH}) = v(\text{NaOH}) = \frac{x}{46} \text{ mol}; \quad v(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{NaOH}) = \frac{8,3-x}{60};$$

$$v(\text{NaOH}) = \frac{6 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,15 \text{ mol}.$$

4. Se alcătuieste ecuația și se rezolvă:

$$\frac{x}{46} + \frac{8,3-x}{60} = 0,15; \quad x = 2,3 \text{ g (HCOOH)}.$$

5. Se calculează masa CH_3COOH și părțile de masă din amestec ale fiecărui acid:

$$m(\text{HCOOH}) = 2,3 \text{ g}; \quad m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 8,3 - 2,3 = 6 \text{ g};$$

$$\omega(\text{HCOOH}) = \frac{2,3 \text{ g}}{8,3 \text{ g}} \cdot 100\% = 27,7\%; \quad \omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{6 \text{ g}}{8,3 \text{ g}} \cdot 100\% = 72,3\%.$$

Răspuns: Partea de masă a acidului metanoic și cea a acidului etanoic constituie, respectiv, 27,7% și 72,3%.

Problema 3

La calcinarea sării de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat cu NaOH s-au eliminat 11,2 l de substanță organică gazoasă, 1 l de acest gaz are masa 1,965 g. Să se determine masa sării care a fost calcinată și ce gaz s-a eliminat în urma calcinării.

Se dă:

$$V(\text{gaz}) = 11,2 \text{ l}$$

$$\rho = 1,965 \text{ g/l}$$

$$m(\text{sării}) = ?$$

Rezolvare:

1. Se scrie ecuația reacției de calcinare în formă generală:



2. Se calculează masa moleculară a gazului din relația:

$$M = V_m \cdot \rho = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 1,965 \text{ g/l} = 44 \text{ g/mol}.$$

3. Se determină valoarea lui n din formula generală a alcanului:

$$Mr(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2; \quad 14n + 2 = 44; \quad n = 3.$$

Prin urmare, gazul obținut este propanul – C_3H_8 , iar sarea – C_3H_7COONa .

4. Se calculează masa sării (C_3H_7COONa); din ecuația reacției rezultă:

$$v(\text{gaz}) = v(\text{sare}); \quad v(\text{gaz}) = \frac{11,2 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,5 \text{ mol}; \quad v(\text{sare}) = 0,5 \text{ mol};$$

$$m(C_3H_7COONa) = v \cdot M(C_3H_7COONa) = 0,5 \text{ mol} \cdot 110 \text{ g/mol} = 55 \text{ g}.$$

Răspuns: $m(C_3H_7COONa) = 55 \text{ g}$; gazul – C_3H_8 .

AUTOEVALUARE

1. Scrie ecuațiile reacțiilor acidului metanoic cu următorii reagenți:
a) Na; b) NaOH; c) CaO; d) NH_3 ; e) $CH_3OH(H_2SO_4)$.
Numește produsele reacțiilor respective.
2. În trei eprubete numerotate se află soluții apoase de:
a) etanol, acid formic, acid acetic; b) etilenglicol, fenol, acid acetic.
Cum poate fi identificat experimental conținutul fiecărei eprubete?
Scrie ecuațiile reacțiilor respective și indică efectele lor analitice (vizuale).
3. Scrie schemele reacțiilor prin care pot fi realizate transformările:
 $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow ClCH_2COOH$.
4. Un compus organic oxigenat A denotă următoarele proprietăți:
a) reduce soluția amoniacală de Ag_2O la argint metallic;
b) reacționează cu etanol, formând un singur compus organic cu formula $C_3H_6O_2$;
c) degajă hidrogen în reacția cu sodiu metallic. Care este structura compusului organic A?
5. Un acid monocarboxilic saturat cu masa 8,8 g a interacționat cu sodiu metallic și s-a obținut un volum de hidrogen egal cu 1,12 l (c.n.). Să se stabilească formula de structură a acidului.
(R.: C_3H_7COOH)
6. Un amestec de acid etanoic și etanol cu masa 5,3 g a interacționat cu Na_2CO_3 și s-a degajat un gaz cu volumul 0,56 l (c.n.). Să se calculeze partea de masă a componentelor din amestec.
(R.: 56,6%; 43,4%)
7. La interacțiunea a 35,55 ml soluție de acid monocarboxilic saturat cu structură necunoscută cu exces de hidrogenocarbonat de sodiu s-au eliminat 3,36 l gaz (c.n.). Să se determine structura acidului organic.
(R.: $C_3H_6O_2$)
8. Să se determine formula moleculară, apoi să se scrie formula structurală a acidului monocarboxilic saturat, dacă la neutralizarea a 0,37 g de acest acid s-au consumat 10 g soluție de NaOH cu partea de masă 2%.
(R.: C_2H_5COOH)
9. Ce masă de acid propanoic și alcool metilic se va consuma pentru a obține 25,6 g de ester?
(R.: acid – 21,46 g; alcool – 9,28 g)
10. Partea de masă a carbonului în molecula unui acid monocarboxilic saturat constituie 54,54%. Să se determine formula de structură a acidului carboxilic.
(R.: $C_4H_8O_2$)
11. Ce acid monocarboxilic saturat formează o sare de argint cu partea de masă a argintului 29,75%?
(R.: $CH_3(CH_2)_{14}COOH$)

3.3.6.

Studierea proprietăților acidului acetic

Lucrarea practică nr.3

Ustensile: spirtieră, chibrituri, stativ metalic cu cleștar, stativ cu eprubete, dop cu tub de evacuare a gazelor, bucățele de porțelan, tampon de vată, pahar chimic, baghetă de sticlă.

Reactivi: soluție de acid sulfuric (1:1), turnesol, fenolftaleină, pilitură de magneziu, granule de zinc, hidroxid de sodiu, hidrogenocarbonat de sodiu (sodă alimentară), soluție NaOH de 10%, alcool etilic, acid acetic concentrat (glacial), acid sulfuric concentrat.

Modul de lucru

a) Acțiunea asupra indicatorilor

1. **Toarnă** în două eprubete câte 1 ml soluție de: 1 – acid acetic; 2 – H_2SO_4 (1:1).
2. **Adaugă** câteva picături de turnesol în ambele eprubete.
3. **Constată** schimbarea culorii turnesolului și a intensității ei în fiecare caz.

b) Interacțiunea cu unele metale

1. **Toarnă** în două eprubete câte 1 ml soluție de: 1 – acid acetic; 2 – acid sulfuric.
2. **Presară** în ambele eprubete puțină pilitură de Mg sau introdu câte o granulă de Zn.
3. **Compară** vitezele acestor reacții (după viteza de degajare a gazului ce se elimină).

c) Interacțiunea cu oxizii și bazele

1. **Toarnă** în două eprubete câte 1 ml soluție de acid acetic, iar în altele două – câte 1 ml H_2SO_4 (1:1) și adaugă, în prealabil, câteva picături de turnesol în toate patru eprubete.
2. **Presară** în una din eprubetele cu acid acetic puțin praf de oxid de calciu, iar în cea de a doua toarnă 1 ml soluție diluată de hidroxid de sodiu și exact aceleași cantități de aceste substanțe adaugă în cele două eprubete cu H_2SO_4 .
3. **Explică** cauza schimbării culorii în toate eprubetele, indicând ce substanțe se obțin în aceste cazuri.

4. **Constată** în ce caz s-a consumat mai multă bază. De ce?

d) Interacțiunea acidului acetic cu unele săruri

1. **Introdu** într-o eprubetă (1) 1 ml acid acetic și adaugă 1 g praf de $NaHCO_3$.
2. **Închide** rapid eprubeta cu un dop prevăzut cu tub de evacuare a gazului, al cărui capăt introdu-l în eprubeta (2) ce conține apă de var (fig. 3.22).

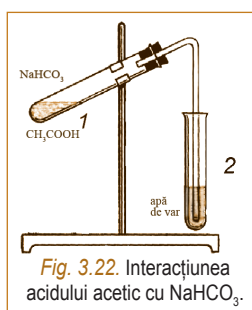


Fig. 3.22. Interacțiunea acidului acetic cu $NaHCO_3$.

3. **Observă** modificările care au loc în ambele eprubete.

4. **Repetă** experiența după același algoritm, dar cu acid sulfuric. Ce observi?

5. **Concluzionează**, în baza observărilor, care acid este mai tare.

e) Interacțiunea cu alcoolii

1. **Toarnă** într-o eprubetă consecutiv 2 ml de acid acetic concentrat, 2 ml alcool etilic și 1 ml acid sulfuric concentrat.
2. **Agită** conținutul eprubetei și încălzește-l ușor la baia de apă fierbinte.

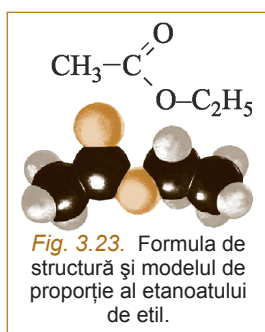
3. **Adaugă** 2–3 ml soluție saturată de NaCl la amestecul obținut.

4. **Constată** mirosul plăcut al esterului format.

5. **Formulează** concluzii pe baza experiențelor efectuate și copiază pe caiet tabelul de mai jos, completând rubricile respective.

Ustensile și reactivi	Modul de lucru. Desenul schematic al instalației	Observări. Motivarea celor observate	Ecuațiile reacțiilor. Concluzii

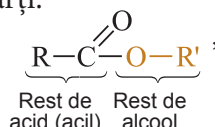
3.3.7. Esterii – derivați funcționali ai acizilor carboxilici



Definiție

Esterii sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici care se formează prin înlocuirea grupei $-OH$ din grupa carboxil cu un rest alcoolic ($-OR$) sau fenolic ($-OAr$).

Prin urmare, formula generală a esterilor organici este alcătuită din două părți:



în care cei doi radicali R , R' pot fi identici sau diferiți, printre care și Ar . Formula lor generală este identică cu cea a acizilor monocarboxilici: $C_nH_{2n}O_2$.

Nomenclatură și izomerie

⊙ Cum se formează denumirile sistematice și nesistematice ale acizilor monocarboxilici saturați?

Nomenclatura IUPAC a esterilor include câteva tipuri de denumiri.

Denumirea sistematică a esterilor se formează de la denumirea sistematică a acidului prin înlocuirea terminației *-oic* cu *-oat*, urmată de prepoziția *de* și denumirea radicalului alcoolului. De exemplu, esterul format din acid etanoic și alcool etilic se numește etanoat de etil (fig. 3.23).

§ **Denumirea nesistematică** a esterilor se formează de la denumirile nesistematice ale acidului și alcoolului din care s-a format molecula în urma reacției de esterificare. De exemplu, esterul format din acid formic și alcool metilic se va numi esterul metilic al acidului formic.

Conform **denumirii semisistematice**, esterii se denumesc prin analogie cu sărurile acizilor carboxilici, indicând și numele radicalilor din alcoolii (tabelul 3.10).

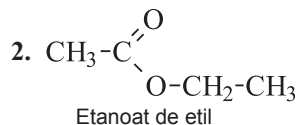
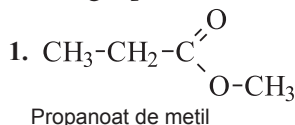
Tabelul 3.10. Nomenclatura IUPAC a esterilor

Formula	Denumirea		
	sistematică	nesistematică	semisistematică
$H-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OCH_3$	Metanoat de metil	Esterul metilic al acidului formic	Formiat de metil
$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OCH_3$	Etanoat de metil	Esterul metilic al acidului acetic	Acetat de metil
$CH_3CH_2-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OCH_3$	Propanoat de metil	Esterul metilic al acidului propionic	Propionat de metil
$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OCH_2CH_3$	Etanoat de etil	Esterul etilic al acidului acetic	Acetat de etil
$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OCH_2CH_2CH_3$	Etanoat de propil	Esterul propilic al acidului acetic	Acetat de propil
	Benzoat de etil	Esterul etilic al acidului benzoic	Benzoat de etil

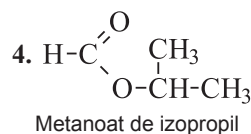
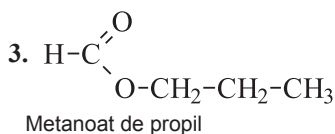
Esterilor le sunt caracteristice următoarele tipuri de izomerie: a) de poziție a grupei esterice $-\text{COO}-$ între cei doi radicali; b) de catenă, determinată de structura radicalului acidului și a radicalului alcoolului; c) de funcțiune cu acizii monocarboxilici.

Exemple de izomeri pentru compoziția $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$:

a) de poziție a grupei esterice $-\text{COO}-$:

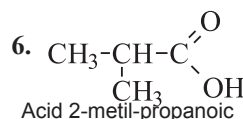
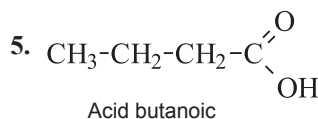


b) de catenă a radicalului alcoolului:



Extindere

c) de funcțiune cu următorii acizi carboxilici:



Tema 3.18. Indică denumirile nesistematice ale esterilor prezentați mai sus (consultând tabelul 3.10).

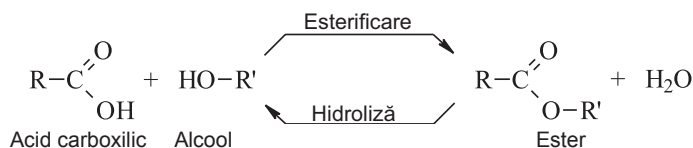
Izomerii de catenă și de poziție a grupei esterice ai esterilor diferă unul de altul doar prin proprietățile fizice, pe când cei de funcțiune se deosebesc esențial și prin proprietățile lor chimice, deoarece sunt substanțe din diferite clase de compuși organici: acizi și esteri.

Tema 3.19. Scrie și numește izomerii substanței cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Obținerea esterilor

Reacția dintre un acid carboxilic și un alcool se numește **reacție de esterificare**.

Reacția de esterificare are loc prin încălzirea acidului carboxilic cu alcool, în prezența acidului sulfuric concentrat în cantități catalitice, și decurge până la stabilirea unui echilibru între reactanți și produsele de reacție:

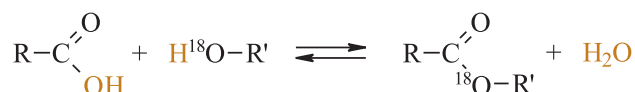


Constanta de echilibru a reacției de mai sus se exprimă prin relația:

$$K_e = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}$$

Pentru deplasarea echilibrului în sensul formării esterului se ia în exces unul dintre reactanți (alcoolul sau acidul) sau se îndepărtează din mediul de reacție unul dintre produse (apa sau esterul) pe măsură ce se formează. În practică echilibrul se deplasează, îndepărtând continuu din mediul reacției, prin distilare, apa (componentul cu punctul de fierbere mai jos).

În ceea ce privește modul de eliminare a apei, folosind un alcool marcat cu izotopul ^{18}O , s-a demonstrat, că acesta se regăsește în ester:



Rezultatul obținut atestă, că eliminarea apei implică scindarea grupei $-\text{OH}$ din acid și a protonului din alcool. În lipsa catalizatorilor (acizilor tari) esterificarea decurge cu viteză mică.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Obținerea acetatului de etil

1. **Introdu** într-o eprubetă 1 ml de acid acetic concentrat.
2. **Adaugă** 0,5 ml de H_2SO_4 concentrat și 2 ml alcool etilic.
3. **Introdu** 2–3 bucățele de porțelan (pentru fierbere lentă).
4. **Încălzește** atent și uniform conținutul eprubetei prin mișcări de rotație la flacăra spirtierei.
5. **Constată** mirosul plăcut al esterului obținut.

Proprietăți fizice

În funcție de masa moleculară, esterii sunt substanțe lichide sau solide. Omologii inferiori ai esterilor sunt lichide volatile cu miros plăcut de flori sau fructe. Ei sunt puțin solubili în apă, mult mai puțin solubili decât alcoolii și acizii din care s-au format. De exemplu, etanolul și acidul acetic se amestecă cu apa în orice proporții, pe când esterul lor – acetatul de etil – se dizolvă doar în proporție de 8 g la 100 ml de apă.

Aceasta se datorește structurii deosebite a esterilor (nu conțin grupe $-\text{OH}$), ce ar favoriza formarea legăturilor de hidrogen și asocierea moleculelor ca la alcoolii și acizii. În solvenți organici esterii se dizolvă bine.

Proprietăți chimice

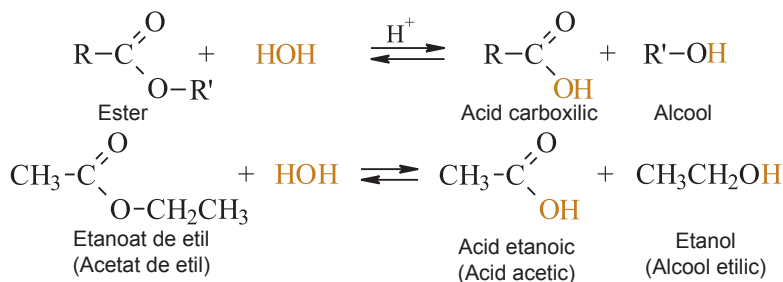
Proprietățile chimice ale esterilor depind de natura acidului și a alcoolului din care s-au format.

Știi că ...

Mulți esteri au miros plăcut și servesc ca esențe de fructe obținute sintetic. Astfel, butanoatul de etil are miros de ananas, metanoatul de amil – de rom, izovaleratul de izoamil – de măr, etanoatul de octil – de portocală, etanoatul de amil – de banană, butanoatul de amil – de caise etc.



Hidroliza, reacția inversă esterificării, este cea mai importantă proprietate chimică a esterilor. Ea poate decurge în mediu acid, neutru sau bazic:



În practică, de obicei, se realizează în mediu bazic, deoarece are loc deplasarea echilibrului spre dreapta, formând sarea acidului și alcoolul respectiv (reacția devine ireversibilă):

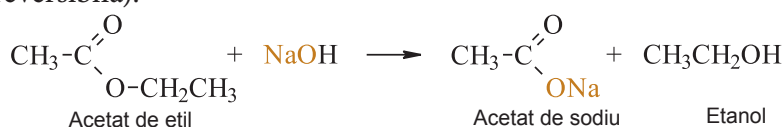


Fig. 3.24. Esențe de esteri.



Fig. 3.25. Produse cosmetice.



Fig. 3.26. Produse de cofetărie și băuturi cu arome de fructe și flori.



Fig. 3.27. Solvenți.

Reprezentanți importanți ai esterilor. Utilizarea lor

Acetatul de etil, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, este un lichid incolor cu p.f. = 77°C , puțin solubil în apă (8,5% la 20°C).

Se obține prin reacția de esterificare dintre acidul acetic și etanol. Se aplică pe larg în calitate de dizolvant al unui șir de polimeri, grăsimi, parafine etc. Se utilizează pentru obținerea esențelor alimentare (fig. 3.24).

Acetatul de izoamil, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, reprezintă un lichid cu miros de prăsadă cu p.f. = 142°C , foarte puțin solubil în apă (2%).

Se obține prin esterificare din acid acetic și alcool izoamilic. Se utilizează în calitate de solvent, în industria cosmetică și parfumerică (fig. 3.25).

Un șir de esteri sunt componente ale esențelor sintetice care se aplică în industria alimentară pentru a conferi produselor de cofetărie și patiserie arome de pere, mere, vișine, rom, portocale, ananași etc. Esențele sintetice se folosesc la obținerea băuturilor răcoritoare cu arome de fructe și flori (fig. 3.26).

Esterii sunt substanțe larg răspândite în natură. Esterii inferiori se află în componentele florilor, fructelor, pomuşoarelor, conferindu-le arome specifice. Mari cantități de esteri se folosesc ca solvenți în diferite domenii (fig. 3.27).

Esterii formați din alcooli superiori și acizii grași se numesc **ceride**. Ele se utilizează în industria hârtiei, vopselei, lacurilor, ca materiale izolante etc. Ceridele au o largă aplicare în obținerea produselor cosmetice.

AUTOEVALUARE

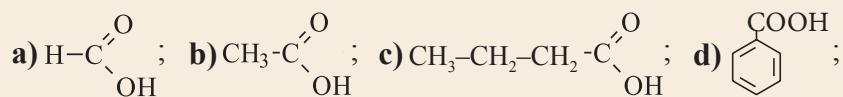
1. **Definește** noțiunea „reacție de esterificare”.

2. **Explică și expune:**

- a) formula generală a esterilor;
- b) nomenclatura și izomeria de structură a esterilor;
- c) izomeria de funcțiune a esterilor cu acizii monocarboxilici.

3. **Numește:**

A) acizii cu următoarele formule de structură:



e) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$.

B) esterii care se formează în urma reacției de esterificare dintre:

- a) acidul formic și alcoolul metilic;
- b) acidul acetic și alcoolul butilic;
- c) acidul benzoic și alcoolul etilic;
- d) acidul butanoic și alcoolul izopropilic.

4. **Notează** prin **A** afirmația adevărată și prin **F** afirmația falsă:

- a) Acetatul de etil este derivatul acidului butanoic.
- b) Esterii se obțin în urma interacțiunii acizilor carboxilici sau a acidului azotic cu alcooli sau polialcooli.
- c) Pentru deplasarea echilibrului reacției de esterificare în sensul măririi randamentului esterului prin distilare se înlătură apa.
- d) La reacția de esterificare acidul carboxilic elimină hidrogenul din gruparea carboxil, iar alcoolul – gruparea hidroxil.

A

F

☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐

5. **Propune** o metodă de identificare a conținutului eprubetelor în care se află:

- a) acid acetic; b) acid formic; c) acetat de etil.

6. **Completează** spațiile libere din următoarele enunțuri:

- a) Esterii se obțin la tratarea ... cu
- b) Esterii sunt substanțe lichide sau solide cu miros ... și servesc ca ... de fructe obținute sintetic.
- c) Principala proprietate chimică a esterilor este ..., reacția inversă a esterificării.
- d) Cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ există ... esteri.

7. **Rezolvă:**

La încălzirea etanolului cu masa 1,2 g și a acidului acetic cu masa 1,8 g s-a obținut un ester. Să se calculeze masa esterului.

(R.: 2,29 g)

3.3.8.

Exerciții și probleme de calcul după ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice esterilor

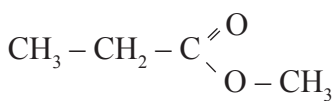
Exercițiul 1

Din substanțele organice redate mai jos selectează formula ce corespunde unui ester. Scrie formulele de structură ale izomerilor ce corespund formulei selectate (esteri și acizi) și dă denumirea lor sistematică: a) CH_2O_2 ; b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; d) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

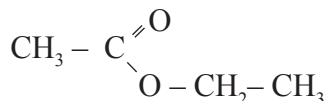
Rezolvare:

1. Formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ corespunde esterilor și acizilor monocarboxilici saturați:

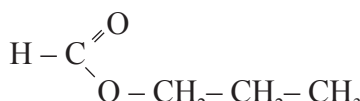
a) Esteri:



Propanoat de metil

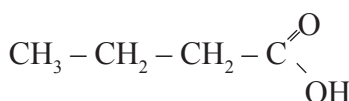


Etanoat de etil

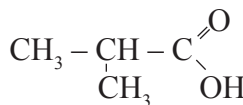


Metanoat de propil

b) Acizi carboxilici:



Acid butanoic



Acid 2-Metilpropanoic

Exercițiul 2

Selectează compușii organici din coloana A în corespundere cu reacțiile lor specifice din coloana B. Scrie ecuațiile reacțiilor și numește produsele de reacție.

Coloana A

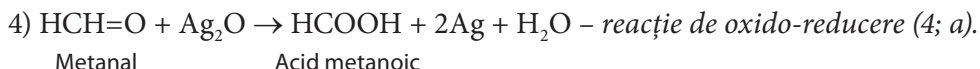
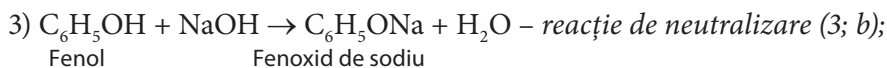
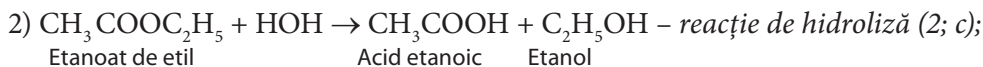
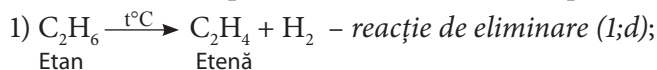
- 1) C_2H_6
- 2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- 4) $\text{HCH}=\text{O}$

Coloana B

- a) reacție de oxido-reducere
- b) reacție de neutralizare
- c) reacție de hidroliză
- d) reacție de eliminare

Rezolvare:

1. Se selectează compușii și se scriu ecuațiile respective conform enunțului:



Problema 1

Să se calculeze masa acetatului de etil obținut în urma reacției de esterificare dintre alcoolul etilic cu masa 92 g și soluția de acid acetic cu masa 200 g și partea de masă 90%.

Se dă:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 92 \text{ g}$$

$$m(\text{sol.}) = 200 \text{ g}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 90\%$$

$$m(\text{ester.}) - ?$$

Rezolvare:

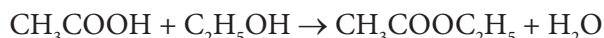
1. Se calculează masa CH_3COOH , cantitatea de substanță CH_3COOH și cantitatea de substanță $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ după algoritmi cunoscuți:

$$\omega = \frac{m(\text{subst.})}{m(\text{sol.})} \cdot 100\%;$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{sol.})(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \omega(\text{CH}_3\text{COOH})}{100\%} = \frac{200 \text{ g} \cdot 90\%}{100\%} = 180 \text{ g};$$

$$v = \frac{m}{M}; \quad v(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{180 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 3 \text{ mol}; \quad v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{92 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 2 \text{ mol}.$$

2. Se scrie ecuația reacției:



Din ecuația reacției: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$.

Din datele problemei: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) > v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$; $3 \text{ mol} > 2 \text{ mol}$.

Acidul acetic este în exces, calculele se efectuează după cantitatea de etanol:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 2 \text{ mol}; \quad M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 88 \text{ g/mol}.$$

3. Se determină masa esterului:

$$m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = v \cdot M = 2 \text{ mol} \cdot 88 \text{ g/mol} = 176 \text{ g}.$$

Răspuns: Masa acetatului de etil este egală cu 176 g.

AUTOEVALUARE

1. Scrie succesiunea de reacții prin care se obține din:

a) $\text{CH}_4 \rightarrow$ formiatul de etil;

b) $\text{CH}_4 \rightarrow$ acetatul de etil.

2. Scrie ecuațiile reacțiilor dintre:

a) acidul acetic și alcoolul izopropilic;

b) acidul formic și alcoolul butilic.

c) acidul acetic și alcoolul *terț*-butilic.

Numește produsele reacțiilor.

3. Amestecul din 22 g de acetat de etil și apă a fost supus încălzirii. Esterul rămas a fost separat cu ajutorul pâlniei de decantare. Pentru neutralizarea soluției apoase s-au consumat 40 g soluție de NaOH cu partea de masă 12,5%. Să se calculeze partea de masă (%) a esterului hidrolizat din amestecul inițial. (R.: 50%)

4. Ce cantitate (kg) de acetat de metil se poate obține dintr-o tonă de acid acetic? Câț alcool metilic se consumă? (R.: 1233 kg ester; 533 kg metanol)

5. Prin arderea a 1,32 g substanță organică cu $M=88 \text{ g/mol}$ ce conține C, H, O se obțin 2,64 g CO_2 și 1,08 g H_2O . Să se determine formula moleculară a substanței. Să se scrie izomerii aciclici saturați monofuncționali. (R.: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; 2 acizi și 3 esteri)

6. Se dă un amestec de acetat de metil și acetat de etil cu masa 10,3 g. Partea de masă a acetatului de metil este de 35,9%, iar a acetatului de etil 64,1%. Ce volum de soluție de hidroxid de sodiu cu partea de masă 40% și densitatea 1,4 g/mol va fi necesar pentru hidroliza completă a amestecului de esteri?

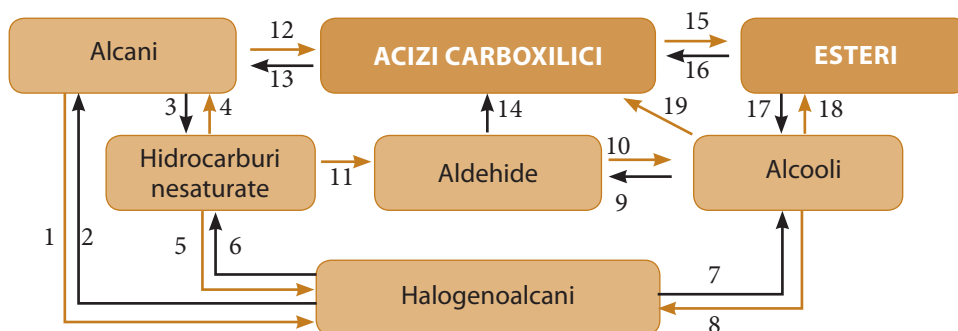
(R.: 8,93 ml sol. NaOH)

3.3.9.

Legătura genetică dintre acizii carboxilici, esteri și alte clase de compuși organici

Legătura genetică dintre hidrocarburi, halogenoalcani, alcooli, aldehide și acizi carboxilici este redată în *schema 3.12*.

Schema 3.12. Legătura genetică dintre hidrocarburi, alcooli, aldehide și acizi carboxilici



Tema 3.20.

- Completează careurile din *schema 3.12* cu formulele generale respective, apoi cu exemple de formule concrete.
- Scrie ecuațiile reacțiilor, sugerate în schemă, pe exemplul alcanului ce conține doi atomi de carbon.

Exerciții și probleme pentru rezolvare în baza schemei 3.12.

1. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate următoarele transformări:
 - a) metan → clorometan → metanol → acid metanoic → metanoat de etil;
 - b) etină → etenă → etanol → etanal → acid etanoic;
 - *c) metan → etină → etanal → etanol → acid acetic → acetat de sodiu → metan;
 - *d) metan → metanal → metanol → acid metanoic → acid carbonic.
 Indică condițiile în care decurg aceste reacții.

2. Ce cantitate de substanță (mol) și ce masă (g) de fiecare produs se obține în urma următoarelor transformări:

- a) bromoetan → etanol → acid etanoic, dacă masa bromoetanului este egală cu 218 g?
- d) clorometan → metanol → acid metanoic, dacă masa clorometanului este 202 g?

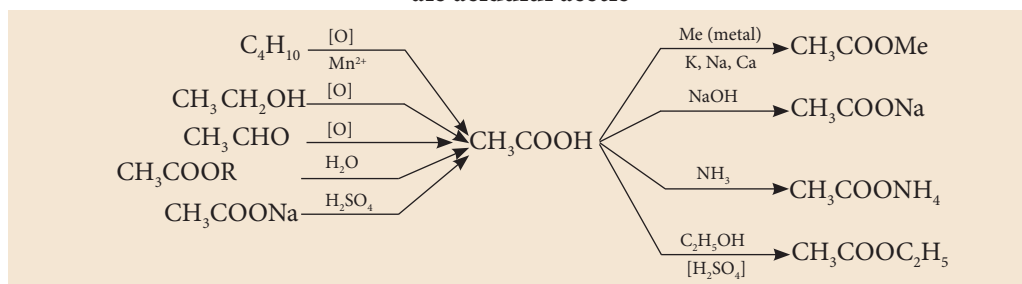
3. Scrie formula de structură a substanței cu compoziția $C_3H_6O_2$, dacă se știe că soluția ei schimbă culoarea turnesolului în roșu, cu clorul formează compusul $C_3H_5ClO_2$, iar la încălzirea sării de sodiu a acestui acid cu NaOH se obține etan. Numește substanța inițială.

4. Scrie formula de structură a substanței cu compoziția C_4H_8O , dacă se știe că ea interacționează cu $Cu(OH)_2$, iar la oxidare formează acidul 2-metilpropanoic. Numește substanța inițială.

ÎNVAȚĂ REPETÂND: ACIZII CARBOXILICI. ESTERII

- ♦ **Acizii carboxilici** sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, $-\text{COOH}$. În șirul omolog al acizilor aminocarboxilici izomeria este determinată de structura catenei carbonice.
- ♦ Acizii carboxilici au caracter acid (pot ceda protonul grupei $-\text{COOH}$). Comparativ cu acizii minerali (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), acizii carboxilici sunt acizi slabi.
- ♦ Acizii carboxilici reacționează cu alcoolii cu formarea de esteri; reacția se numește **esterificare** și poate avea loc în ambele sensuri. Reacția inversă esterificării este **reacția de hidroliză**.
- ♦ **Acidul formic** poate fi considerat ca aldehydă și alcool. Cu soluția amoniacală de Ag_2O , acidul formic dă reacția „oglinzii de argint” (reacția servește pentru identificarea acidului formic).
- ♦ Acidul formic se utilizează în industria textilă, în medicină, în apicultură (ca dezinfectant), în tăbăcărie etc.
- ♦ **Acidul acetic** se utilizează în calitate de condiment (oțet) pentru conservarea unor alimente și la obținerea unor esențe aromatice.

Schema 3.13. Metode de obținere și proprietățile chimice ale acidului acetic



- ♦ **Esterii** sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici cu formula generală: RCOOR' .
- ♦ **Denumirea esterilor** se formează de la denumirile nesistematice ale acidului și a alcoolului din care s-a format molecula în urma reacției de esterificare (formiatul de etil, acetatul de metil etc).
- ♦ **Izomeria esterilor** este determinată de structura radicalului acidului și a radicalului alcoolului.
- ♦ **Proprietăți fizice.** Esterii sunt substanțe lichide sau solide. Ei au puncte de fierbere mai joase decât cele ale acizilor și alcoolilor din care s-au format. Sunt incolori, cu miros plăcut.
- ♦ **Esterii se obțin** prin reacția dintre un acid carboxilic și alcool (reacție de esterificare):

$$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$$
- ♦ **Hidroliza** este reacția inversă esterificării; este cea mai importantă proprietate chimică a esterilor. Ea se efectuează în mediu bazic și conduce la sarea acidului și la alcoolul respectiv:

$$\text{RCOOR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{R}'\text{OH}$$
- ♦ **Utilizarea.** Esterii sunt folosiți ca solvenți, plastifianți în industria cosmetică și în cea alimentară – ca esențe plăcut mirositoare.

3.3.10.

EVALUARE SUMATIVĂ

- 1. Scrie și numește** izomerii acizilor cu formula moleculară $C_5H_{10}O_2$.
- 2. Explică** cum se vor schimba proprietățile acide ale acidului acetic, dacă un atom de hidrogen din radicalul alchil va fi substituit cu clor ($ClCH_2COOH$). Argumentează răspunsul.
- 3. Scrie** ecuațiile reacțiilor prin care pot fi realizate transformările:
 - a) metan $\rightarrow$ metanal $\rightarrow$ acid metanoic $\rightarrow$ metanoat de amoniu;
 - b) $C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa$;
 - c) $C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa \rightarrow CH_4$;
 - d) metan $\rightarrow$ acetilenă $\rightarrow$ acetaldehidă $\rightarrow$ acid acetic $\rightarrow$ acetat de etil.
- 4. Indică:**
 - A. formula care corespunde unui ester:
 - a) C_4H_9OH ; b) $CH_3CH=O$; c) CH_3COCH_3 ; d) CH_3COOCH_3 .
 - B. formula moleculară a esterului cu masa molară 102 g/mol, format dintr-un acid saturat și un alcool saturat.
- 5. Propune** calea de transformare:
 - a) $C_2H_6 \rightarrow CH_3COOH$;
 - b) $CH_4 \rightarrow CH_3COOCH_3$.
- 6. Alcătuieste** ecuațiile reacțiilor succesive ce permit următoarele transformări:
 - a) metan $\rightarrow$ formiat de metil;
 - b) etenă $\rightarrow$ acetat de etil;
 - c) acetilenă $\rightarrow$ acetat de calciu;
 - d) toluen $\rightarrow$ benzoat de metil.
- 7. Stabilește:**
 - a) structura esterului, dacă se știe că prin tratarea lui cu soluție apoasă de NaOH se obține acetat de sodiu și etanol;
 - b) formula moleculară, apoi scrie formula de structură a acidului monocarboxilic saturat, dacă la neutralizarea a 0,37 g de acest acid s-au consumat 10 g soluție de NaOH cu partea de masă 2%.
(R.: C_2H_5COOH)
- 8. Acidul acetic se poate obține din metan prin următoarea succesiune de reacții:**

$$CH_4 \xrightarrow[-3H_2]{t^\circ C} A \xrightarrow[Cat.]{+H_2} B \xrightarrow[Cat.]{+H_2O} C \xrightarrow{+O_2} CH_3COOH$$
 - a) identifică substanțele A–C; b) scrie ecuațiile reacțiilor și precizează condițiile în care au loc.
- 9. Sugestie de proiect:**
„Aroma – marketingul – tehnologia vânzărilor contemporane”.
 Probleme care trebuie să reflecte: a) scopul folosirii aromei-marketingului; b) selectarea aromelor pentru localul potrivit. Accesați site-ul: www.retail.ru/articles/aromamarketing-kak-aromat.



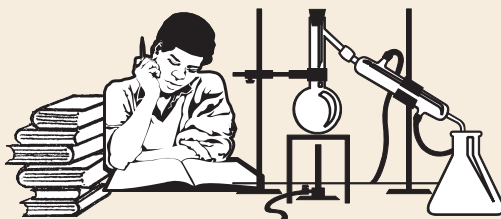
COMPUȘII ORGANICI ÎN VIAȚA ȘI ACTIVITATEA COTIDIANĂ

Compartimentul

4



F. Wöhler



S. Lebedev

Studiind chimia organică, te-ai convins că este o disciplină de sine stătătoare, cu baza sa teoretică și logică. Ai luat cunoștință de o diversitate mare de substanțe organice, clasificate în serii omoloage, caracterizate prin particularități structurale și anumite proprietăți chimice.

Concurând cu însăși natura, chimiștii-organicieni au sintetizat diverse substanțe, care datorită proprietăților lor sunt folosite de către om în scopul sporirii calității vieții lui. Te-ai convins că produsele industriei chimice organice ne fac viața mai ușoară, mai plăcută. Imaginați-vă cum ar putea trăi omul astăzi fără medicamente, produse alimentare procesate, combustibil pentru automobile, produse de igienizare și cosmetice, mase plastice, fibre sintetice etc.

Ai constatat că pe tot parcursul manualului cunoștințele teoretice sunt însoțite de numeroase și variate activități experimentale, care urmăresc demonstrarea autenticității și aplicabilității fenomenelor chimice.

Aprofundarea cunoștințelor la aceste teme îți va dezvolta capacitatea de a analiza, compara și sintetiza cunoștințele anterioare, de a interpreta și explica comportamentul diferit al compușilor organici în reacțiile chimice. Chimia, ca disciplină de studiu, se deosebește de altele prin faptul că noțiunile ei, pe care sperăm că le-ai însușit, trebuie să fie deduse sau confirmate experimental.

În acest capitol sunt generalizate cunoștințele teoretice și practice la chimia organică, sunt descrise unele tipuri de probleme experimentale și sugerate unele moduri de rezolvare a lor.

Competențe specifice:

- Să argumentezi critic informațiile oferite de diferite surse cu privire la proprietățile, utilizarea, influența hidrocarburilor și derivaților lor asupra organismului și mediului.
- Să sistematizezi cunoștințele în formă de scheme și tabele.
- Să deduci și să exemplifici legăturile genetice dintre seriile omoloage de hidrocarburi studiate și clasele de compuși organici.
- *Să rezolvi exerciții și probleme experimentale.
- Să elaborezi și să prezinți proiecte ce vizează beneficiile sau efectele negative ale utilizării hidrocarburilor și derivaților acestora în activitatea cotidiană în baza materiei studiate.

4.1.

Legăturile genetice dintre hidrocarburi și alte clase de compuși organici studiați

Studiind materialul din cele trei compartimente, ai luat cunoștință de diversitatea extrem de mare a compușilor organici care se deosebesc după structură și proprietăți. Însușind noțiunile de omologie și izomerie, ai stabilit cauzele acestei diversități.

Ai constatat că hidrocarburile pot servi ca materie primă pentru obținerea substanțelor organice cu oxigen, cum sunt: compușii hidroxilici (alcooli și fenoli), compușii carbonilici (aldehide și cetone), compușii carboxilici (acizi și esteri).

Cunoști deja că cele mai importante surse de hidrocarburi sunt gazele naturale, petrolul și cărbunii de pământ (p. 38).

Alcanii conțin în molecula lor doar legături simple, de aceea ei prezintă reactivitate scăzută, comparativ cu alte hidrocarburi. Izoalcanii sunt izomeri de catenă a alcanilor. Se găsesc în gaze naturale și în petrol, de unde și se separă prin rafinare (distilare). Principalele reacții caracteristice alcanilor sunt reacția de substituție și reacția de descompunere termică.

Constatăm că practic celelalte tipuri de hidrocarburi (alchene, alchine, alcadiene, cicloalcani, arene) se obțin din alcani și izoalcani.

Alchenele nu se găsesc în materii prime naturale. Acestea se obțin din alcani prin reacții de dehidrogenare și de descompunere termică (p. 50).

Alchenele sunt materii prime pentru obținerea derivaților oxigenați ai hidrocarburilor: alcooli mono-, di- și trihidroxilici, compuși carbonilici, acizi carboxilici.

Cea mai importantă proprietate chimică a alchenelor este proprietatea moleculelor de a se uni între ele prin intermediul dublelor legături, formând polimeri. Despre masele plastice obținute pe bază de polimeri vinilici și influența acestora asupra calității vieții și a mediului ai luat deja cunoștință (vezi *Mase plastice*, p. 82).

Alchinele se deosebesc de structura alcanilor corespunzători (care au același număr de atomi de carbon) prin prezența unei legături covalente triple între doi atomi de carbon. Materia primă industrială din care se obține acetilena (primul reprezentant al șirului omolog al alchinelor) este metanul (gazul natural) (p. 99).

Acetilena este o materie primă valoroasă, servește pentru obținerea derivaților halogenați ai etilenei și etanului. Prin hidratarea acetilenei se obține acetaldehida, care, la rândul ei, prin oxidare formează acid acetic, iar la reducere – alcool etilic.

Arenele sunt hidrocarburile care conțin unul sau mai multe cicluri benzenice. Datorită mirosului aromat al acestor compuși, arenele sunt numite și hidrocarburi aromatice.

Sursa de materie primă de obținere a arenelor sunt alcanii superiori din componența petrolului. Acest proces se numește dehidrociclizare sau aromatizare.

Utilizarea arenelor și influența acestora asupra calității vieții și mediului sunt detaliat descrise la tema *Arene* (p. 110).

De la diversele serii de hidrocarburi (alcani, alchene, alchine, alcadiene, arene) prin substituția unuia sau câtorva atomi de hidrogen din molecula lor cu alți atomi sau grupe de atomi, numite grupe funcționale (de exemplu : – Cl, – OH, – CHO, – COOH, – NO₂ etc.), se obțin derivați ai hidrocarburilor.

Astfel, din punctul de vedere al compoziției lor, compușii organici se împart în hidrocarburi și derivați ai acestora (fig. 4.1).

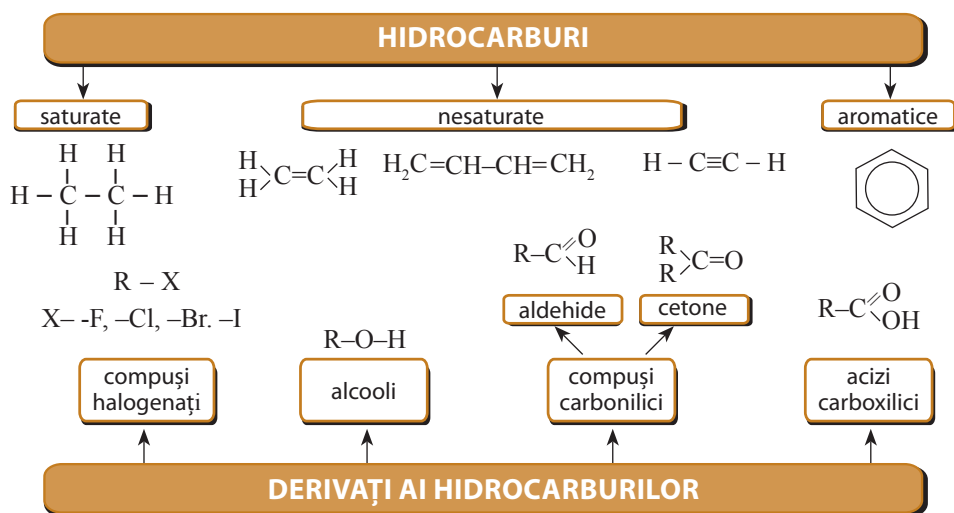


Fig. 4.1. Hidrocarburi și unii derivați ai acestora (R-radical de hidrocarbură).

Amintește-ți principalele clase de compuși organici în ordinea studierii lor și scrie formulele generale ale fiecărei serii omoloage.

Tema 4.1. Analizează ecuațiile reacțiilor chimice de obținere și ale proprietăților chimice ale tuturor seriilor omoloage studiate în acest an de studii, utilizând schemele prezentate la sfârșitul fiecărui compartiment în rubrica „Învăță repetând”.

În cele ce urmează prezentăm reacțiile chimice caracteristice pentru hidrocarburi și derivații acestora:

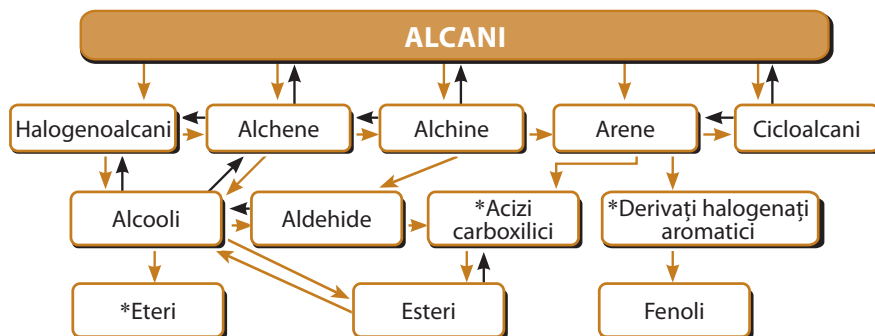
- **alcani** (de substituție, ardere, dehidrogenare, *dehidrociclizare, *descompunere termică, izomerizare, *oxidare parțială);
- **alchene, alcadiene, alchine** (de hidrogenare, adiție a halogenilor, halogenurilor de hidrogen, apei, de polimerizare, *de oxidare, de ardere);
- **arene** (de adiție, de substituție, de ardere);
- **alcooli monohidroxilici** (cu metale alcaline, de deshidratare inter- și intramoleculară, de formare a esterilor, de oxidare);
- **aldehide și cetone** (de reducere, de oxidare, de adiție, de ardere);
- ***acizi carboxilici** (cu metale, cu oxizi ai metalelor, cu amoniacul, cu alcooli, cu halogenii);
- ***esteri** (de hidroliză).

Tema 4.2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice caracteristice claselor de compuși organici studiați.

Examinând produsele reacțiilor chimice indicate mai sus, observi că în urma transformărilor substanțelor dintr-o clasă se obțin substanțe ce fac parte din alte clase. Prin urmare, transformările, la care pot fi supuse clasele de compuși organici studiați, adesea pot fi reciproce și constituie o formă de legătură genetică între ele.

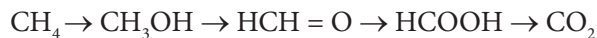
În *schema 4.1* sunt prezentate unele transformări reciproce (cel puțin teoretic, dacă nu și experimental, la scară industrială) între clasele de substanțe studiate.

Schema 4.1. Legătura genetică dintre hidrocarburi și unii derivați ai acestora



Tema 4.3.

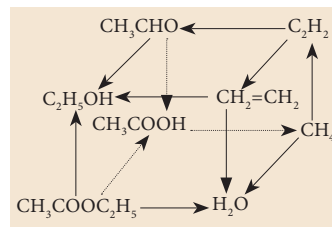
1. Copiază pe caiet *schema 4.1*, completând cu formulele generale fiecare clasă de compuși organici.
2. Exprimă prin ecuații chimice ale reacțiilor concrete, pe exemplul compușilor organici cu doi atomi de carbon, transformările reciproce ale compușilor organici prezentate în *schema 4.1*.
3. Se propune schema transformărilor:



Scrie ecuațiile reacțiilor respective.

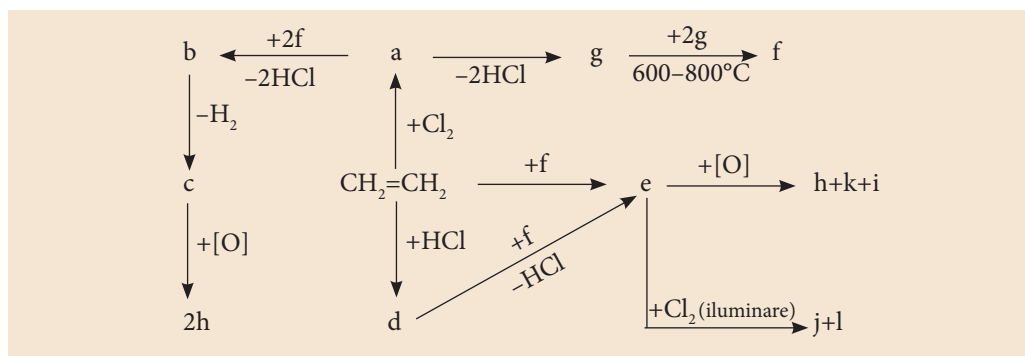
***Activitate creativă** a) Scrie ecuațiile reacțiilor conform transformărilor prezentate în figura alăturată.

Indică tipul reacțiilor respective și condițiile în care au loc acestea.



b) Analizează schema de mai jos.

Scrie ecuațiile reacțiilor din schemă, indicând tipul reacțiilor și denumirea substanțelor: a; b; c; d; e; i; f; j; k; l.



Notă: în schemă se folosește reacția de trimerizare a acetilenei: $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$.

4.2.

Hidrocarburile și derivații lor prin prisma utilizării cotidiene

Chimia organică reprezintă unul dintre domeniile de bază ale științei moderne. Chimiștii văd viața prin prisma reacțiilor chimice, reacții ce au loc în fiecare celulă a corpului uman, reacții ce se petrec în lumea microorganismelor invizibile, reacții ce afectează permanent mediul înconjurător al Terrei. În consecință, aceasta creează condiții și dorințe de a crea noi materiale, de a obține noi substanțe care vor deveni utile în viața cotidiană.

Chimiștii-organicieni tind să reproducă ceea ce creează natura, tot ce ne înconjoară, bazându-se pe ipoteza că oricare compus chimic, oriunde ar fi identificat, într-un fel sau altul, ne poate servi la ceva cu folos.

O examinare atentă a substanțelor chimice utilizate, fără de care astăzi viața ar fi inimaginabilă, ne face să deducem că majoritatea dintre ele reprezintă „mimări” ale compușilor naturali de la compuși cu masa moleculară mică (produse farmaceutice, agrochimice, detergenți) până la polimeri și compozite macromoleculare (cauciucuri, mase plastice, fibre sintetice).

Cunoștințele despre substanțe și transformările lor au fost acumulate de omenire de-a lungul mileniilor, având ca obiectiv major folosirea acestora pentru binele omului, pentru sporirea calității vieții lui.

Astăzi nu ne putem imagina calitatea vieții noastre fără un spectru larg de produse, care se obțin cu ajutorul tehnologiilor chimiei organice moderne. Datorită lor, în fiecare casă sunt nelipsite medicamentele ce ne salvează de maladii periculoase, dezinfectanți, produse alimentare, băuturi răcoritoare, aditivi alimentari, produse cosmetice de îngrijire a pielii și a părului.

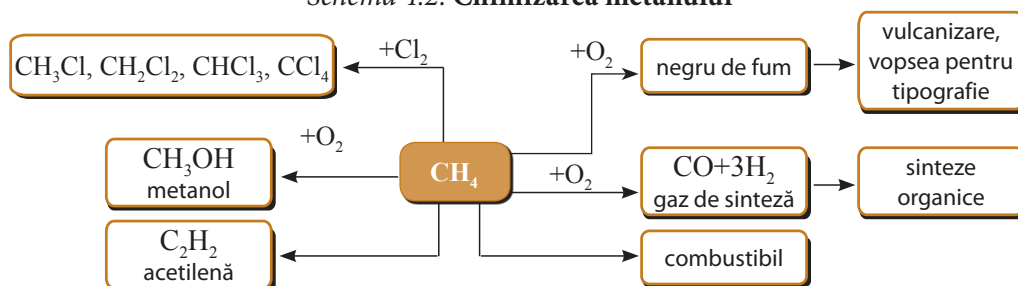
O parte dintre numeroasele substanțe organice (cauciucul natural, unii acizi organici, esteri, grăsimi, proteine, vitamine, coloranți, petrol, gaze naturale etc.) ne sunt oferite de natură de-a gata, o altă parte (coloranți sintetici, mase plastice, hârtia, cauciucul sintetic, fibre sintetice, preparate medicamentoase, detergenți, asfaltul ș. a.) au fost obținute de om prin unele modificări ale proprietăților substanțelor naturale.

Chiar dacă în urma utilizării substanțelor organice în diferite scopuri se formează substanțe poluante pentru mediul înconjurător, tot chimia este cea care oferă soluții pentru înlăturarea lor.

Chimizarea reprezintă totalitatea de procese chimice, în urma cărora o materie primă este transformată în produse cu largi aplicații, deseori cu valoare practică mult mai mare ca a materiei prime. Hidrocarburile prezintă materia primă care se folosește cu precădere în sinteza organică și la fabricarea polimerilor.

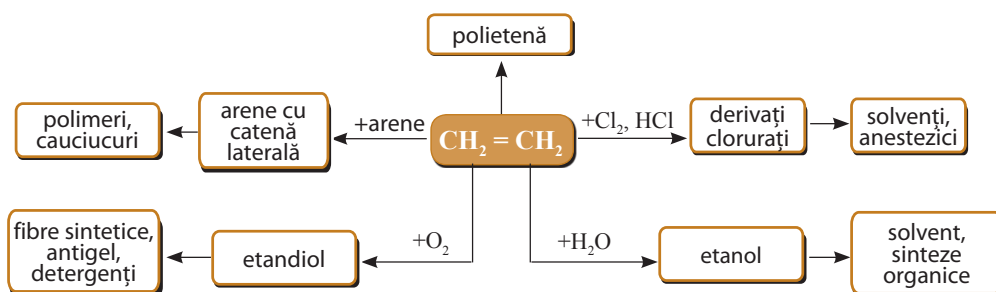
Metanul este una dintre cele mai valoroase materii prime în industria chimică, prin chimizarea căruia se obțin diverși derivați, utilizați ca solvenți organici sau ca materie primă pentru obținerea altor compuși organici superiori etc. În ultimul timp cantitatea de metan consumată mai ales în industria chimică a crescut foarte mult și odată cu aceasta și prețul lui. Un dezavantaj este că metanul arde cu explozie, scurgerile de gaze din conducte și instalații sunt periculoase. Ca materii prime servesc nu numai metanul, dar și etena, etina, benzenul (schemele 4.2–4.5).

Schema 4.2. Chimizarea metanului



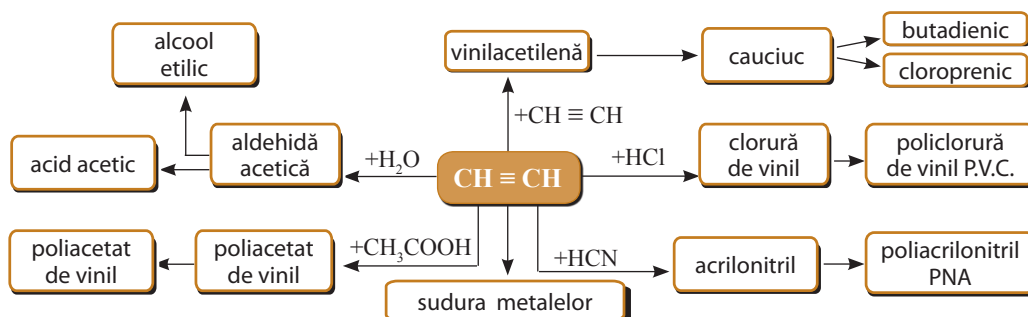
Etilena se utilizează la obținerea diferitor produse organice. Mari cantități de etilenă se folosesc la obținerea unor materiale plastice (polietilenă, polistiren etc.).

Schema 4.3. Utilizarea etilenei



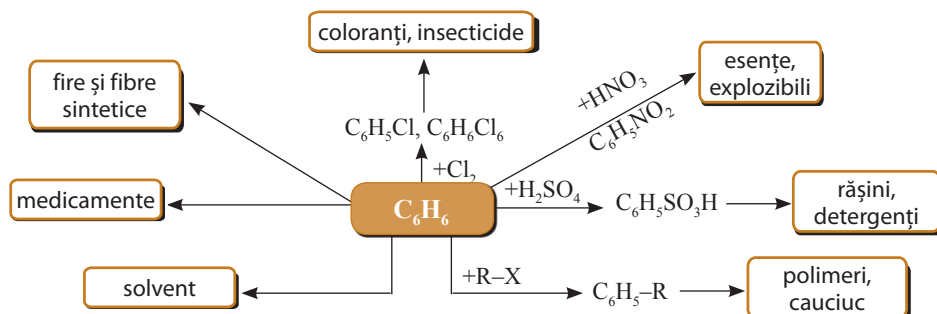
Acetilena are numeroase aplicații practice, atât prin ardere în suflătorul oxiacetilenic, cât și ca materie primă de bază pentru obținerea unor compuși organici cu largi domenii de utilizare.

Schema 4.4. Utilizările acetilenei



Benzenul servește ca materie primă pentru obținerea unui număr mare de produse intermediare necesare industriei chimice (nitrobenzen, stiren, clorobenzen, fenol etc.).

Schema 4.5. Utilizările benzenului



Activitate creativă

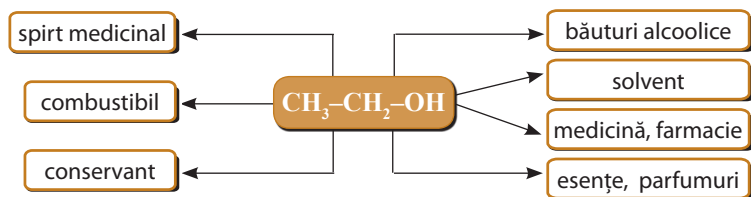
Analizează schemele de mai sus și aplicând cunoștințele deja acumulate despre hidrocarburi, ca surse de materii prime pentru obținerea compușilor cu importanță practică, scrie ecuațiile reacțiilor chimice sugerate, indicând denumirea produșilor și utilizarea lor în viața cotidiană, precum și impactul acestora asupra sănătății și calității vieții.

Aplicațiile practice ale derivaților hidrocarburilor

Studiind seriile de omologi ai principalelor clase de compuși organici, o importanță deosebită s-a acordat domeniilor de utilizare a acestora, ilustrate prin scheme bine argumentate, cu specificarea impactului lor asupra calității vieții și a mediului.

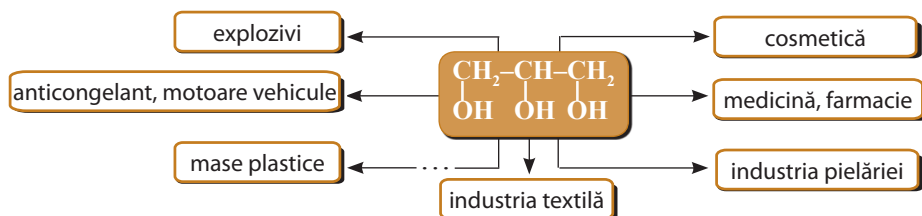
Etanolul se folosește în industria chimică și farmaceutică la obținerea esterilor, la conservarea preparatelor anatomice, la sterilizarea ustensilelor medicale, în parfumerie (schema 4.6).

Schema 4.6. Utilizările etanolului



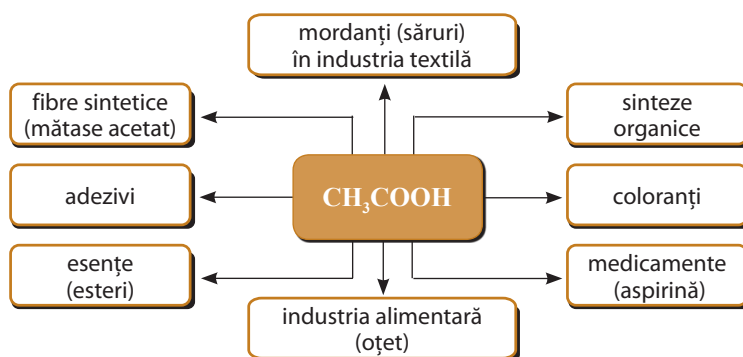
Glicerolul are numeroase utilizări. Cantități mari se folosesc la obținerea dinamitei, a unor materiale plastice, în farmaceutică și cosmetică, la înmuierea țesăturilor și a pieilor (schema 4.7).

Schema 4.7. Utilizările glicerolului



Acidul acetic este utilizat în calitate de condiment (oțet), pentru conservarea unor alimente și la prepararea unor esențe aromatice. Unele săruri ale acidului acetic sunt folosite în industria coloranților (fixatoare de culoare) (*schema 4.8*).

Schema 4.8. Unele domenii de utilizare a acidului acetic



Activitate creativă:

Elaborează și prezintă în fața colegilor proiecte în baza informațiilor din *schemele 4.2–4.8*.

Astfel, putem afirma cu certitudine că hidrocarburile și derivații lor contribuie la soluționarea diverselor probleme cotidiene, precum ar fi: asigurarea omului cu alimente sănătoase, cu esențe alimentare, cu băuturi răcoritoare, cu arome de fructe și flori, esențe care se aplică în industria alimentară pentru a conferi produselor de cofetărie și patiserie arome de pere, mere, vișine, rom, portocale, ananași, condimente pentru conservarea unor alimente etc.

Sinteza compuşilor organici din materii prime

După cum știi, natura produselor cu importanță practică, care se obțin din diverse materii prime, depinde de condițiile în care se desfășoară reacția, uneori necesitând catalizatori selectivi, mai eficienți, care ar facilita obținerea produsului de bază.

Totodată, o sarcină de mare importanță este aplicarea proceselor de producție fără deșeuri ce ar proteja mediul înconjurător.

Cunoașterea structurii substanțelor organice cu proprietăți utile în viața cotidiană a făcut posibilă elaborarea unor metode de obținere a acestora prin sinteză.

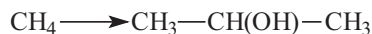
Rolul sintezei organice în acest proces este pe larg cunoscut.

În chimia organică noțiunea „sinteză” cuprinde procesul de obținere a unei substanțe organice cu structura dată din alte substanțe, prin intermediul unei sau a câtorva reacții chimice, care se numesc *etape*. În funcție de structura substanței pe care dorim să o obținem, numărul de etape este diferit.

Exemplul 1. Scrie succesiunea de reacții pentru realizarea sintezei propan-2-ol-ului plecând de la metan.

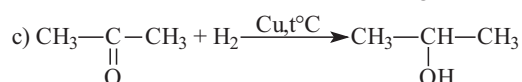
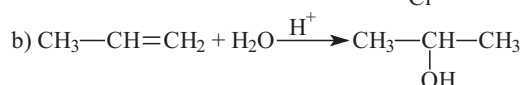
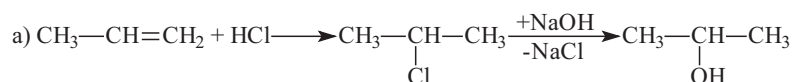
Soluție:

1. Se scriu formulele de structură ale substanțelor inițială și finală:

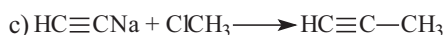


2. Comparând formulele de structură, conchidem: substanța inițială este un alcan cu un atom de carbon; cea finală – un alcool secundar cu trei atomi de carbon în catenă.

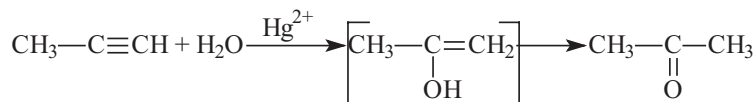
3. Se scriu ecuațiile reacțiilor prin care poate fi obținut propan-2-ol:



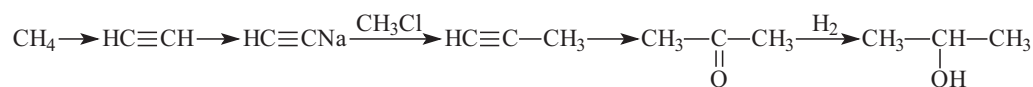
4. Pentru realizarea sintezei este necesar de a mări catena carbonică până la trei:



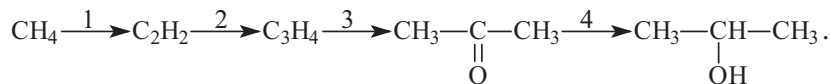
5. Pentru a obține propan-2-ol vom utiliza reacția c, prin urmare, vom avea nevoie de propanonă, care la rândul ei poate fi obținută prin reacția lui Kucerov:



6. Se scrie schema generală a sintezei:



Răspuns: Succesiunea reacțiilor:



Activitate în echipă

Scrieți succesiunea de reacții chimice pentru realizarea următoarelor transformări:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| A. 1-bromobutan → but-2-enă; | D. etan → acetat de etil; |
| B. metan → etanol; | E. metan → fenol; |
| C. etan → acid acetic; | F. propan → propanonă. |

4.3.

Reacții de identificare a unor derivați ai hidrocarburilor cu aplicare practică

Pe parcursul studierii claselor de compuși organici, ai sesizat că printre reacțiile chimice ce reflectau proprietățile chimice ale acestora au fost descrise și reacții specifice care servesc pentru identificarea clasei date (decolorarea apei de brom, reacția „oglinzii de argint”, eliminarea de CO_2).

Sunt cunoscute un șir de reacții specifice cu ajutorul cărora poate fi identificată orice grupă funcțională ($-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ etc.) din moleculele derivaților hidrocarburilor. Legăturile multiple (>C=C< , $-\text{C}\equiv\text{C}-$), de asemenea, sunt clasificate ca grupe funcționale. Una și aceeași grupă poate fi identificată prin mai multe reacții. Totodată, cu o singură reacție pot fi identificate mai multe grupe funcționale, de aceea la identificarea unei grupe funcționale nu trebuie să ne limităm doar la o singură reacție.

În *tabelul 4.1* sunt redate principalele grupe funcționale ale derivaților hidrocarburilor și clasele de compuși organici pe care le reprezintă.

Tabelul 4.1. Grupe funcționale și clasele de compuși organici

Grupa funcțională	Denumirea grupei	Denumirea clasei de compuși	Formula generală
>C=C<	Dublă legătură	Alchene	C_nH_{2n}
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Triplă legătură	Alchine	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
$-\text{X}$ (F, Cl, Br, I)	Halogen	*Derivați halogenați	R^1-X
$-\text{OH}$	Hidroxil	Alcooli, fenoli	$\text{R}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$
$-\text{*OR}$	*Alcoxil	*Eteri	* $\text{R}-\text{OR}$
$-\text{NO}_2$	Nitro	Nitrocompuși	$\text{R}-\text{NO}_2$
>C=O	Carbonil	Aldehyde și *Cetone	$\text{R}-\text{CH=O}$ $\text{*R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{R}$
$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$	*Carboxil	*Acizi carboxilici	* $\text{R}-\text{COOH}$
$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-$	*Esterică	*Esteri	* $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$

R^1 – rest de hidrocarbură

💡 Molecula unor compuși organici poate conține câteva grupe funcționale identice (compuși polifuncționali) sau diferite (compuși cu funcțiuni mixte).

În cele ce urmează, prezentăm principalele reacții calitative ce permit identificarea unor derivați ai hidrocarburilor studiați în decursul anului, care îți vor servi drept călăuză în rezolvarea problemelor experimentale cu care te vei întâlni în viața cotidiană (*tabelul 4.2*).

Tabelul 4.2. Reacții calitative pentru identificarea compușilor organici

Substanța supusă identificării	Reagentul	Efectele analitice observate
Compuși organici ce conțin legături multiple între atomii de carbon	Apa de brom Reactivul Bayer-Wagner (soluție de permanganat de potasiu)	Decolorarea soluției brune în urma consumării bromului Sedimentarea fulgilor bruni de oxid de mangan (IV)
Alchine cu legături triple marginale	Soluție amoniacală de hidroxid de cupru (I) proaspăt pregătită	Precipitat de culoare roșie
Compuși organici cu proprietăți reducătoare	Reactivul Fehling (soluție ce conține hidroxid de cupru (II) proaspăt sedimentat în soluție de tartrat de sodiu-potasiu) Reactivul Tollens (soluție amoniacală de hidroxid de argint proaspăt pregătită)	La încălzire se sedimentează oxid de cupru (I), precipitat roșu-cărămiziu. La încălzire soluția se înnegrește în urma sedimentării argintului metalic dispers (formarea „oglinzii de argint” pe pereții eprubetei)
Compuși organici ce conțin halogen	Săruri de Cu	Culoarea flăcării: verde intens
Polialcooli	Soluție ce conține hidroxid de cupru (II) proaspăt sedimentat	Culoarea soluției: albastru intens
Fenoli	Soluție de clorură de fier (III)	Culoarea soluției: roșu-violet
	Soluție de NaOH, apă de brom	Precipitat de culoare albă
Acizi carboxilici	Soluție de NaHCO ₃	Eliminarea gazului (CO ₂)

În cele ce urmează prezentăm tipuri de probleme experimentale, care contribuie la consolidarea cunoștințelor teoretice despre proprietățile substanțelor organice și metodele de obținere a celor mai valoroase dintre acestea, frecvent utilizate în viața cotidiană.

Aplicații practice

1. Problemă experimentală privind efectuarea reacțiilor caracteristice clasei date de compuși organici

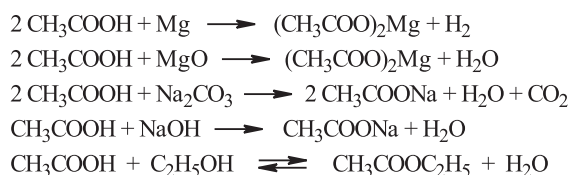
Exemplul 1: Efectuați reacțiile caracteristice acidului acetic.

R e z o l v a r e :

1. **Se scrie** formula de structură a acidului acetic, CH₃COOH, și se numește clasa din care face parte – acizi monocarboxilici saturați.

2. **Reacțiile** caracteristice acizilor carboxilici: interacțiunea cu metalele și oxizii lor, cu hidroxizi, săruri, alcooli.

3. **Se scriu** ecuațiile reacțiilor numite:



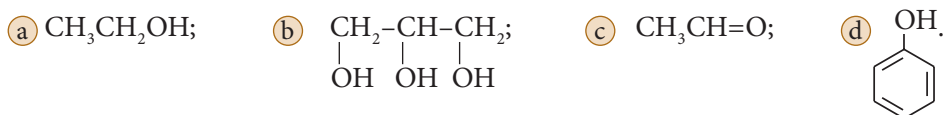
4. **Se efectuează** experimental reacțiile de mai sus ce confirmă proprietățile chimice ale acizilor monocarboxilici saturați.

II. Problemă experimentală privind identificarea derivaților hidrocarburilor

Exemplul 1. Determinați conținutul a 4 eprubete numerotate cu substanțe diferite: etanol, glicerol, etanal, fenol.

Soluție:

1. **Se scriu** formulele de structură ale substanțelor:



2. **Se menționează** reacțiile caracteristice pentru fiecare clasă de compuși din care face parte fiecare din cele 4 substanțe (analizează *tabelul 4.2*).

3. Pentru alcoolii monohidroxilici este caracteristică reacția cu sodiu metalic cu eliminare de hidrogen, însă această reacție este caracteristică și pentru glicerol și fenol.

4. Reacția calitativă pentru glicerol este interacțiunea cu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cu formarea unei colorații albastru intens. (Niciuna dintre celelalte 3 substanțe nu va reacționa cu acest reagent.)

5. Acetaldehida cu soluția amoniacală de Ag_2O dă reacția „oglinzii de argint”.

6. Fenolul cu apa de brom formează un precipitat alb (2,4,6-tribromofenol), iar cu FeCl_3 fenolul va da o colorație caracteristică roșu-violet.

7. **Identificarea** substanțelor se efectuează în următoarea ordine:

a) Se obține hidroxidul de cupru (II) la interacțiunea soluției de 5% de CuSO_4 cu o soluție de 5% de NaOH , apoi se împarte în 4 eprubete.

b) În fiecare din cele 4 eprubete cu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se adaugă câte 2–3 picături din conținutul celor 4 eprubete cu substanțele propuse pentru identificare. Conținutul eprubetelor se agită energic.

c) Se constată că în una din eprubete precipitatul inițial se dizolvă cu formarea unei colorații albastru-intens, ceea ce indică prezența glicerolului (substanța **b**).

d) În 3 eprubete se picură câte 2–3 picături de soluție de 2% de FeCl_3 , apoi în fiecare se adaugă câte 2–3 picături din soluțiile din cele 3 eprubete cu substanțele rămase neidentificate (etanal, etanol, fenol).

e) Se constată că în una din cele 3 eprubete apare culoarea roșu-violet caracteristică fenolului (substanța **d**).

f) În cele 2 eprubete cu substanțele rămase neidentificate se adaugă soluție amoniacală de Ag_2O și se încălzește slab, fără agitare. Formarea „oglinzii de argint” denotă prezența etanalului (substanța **c**).

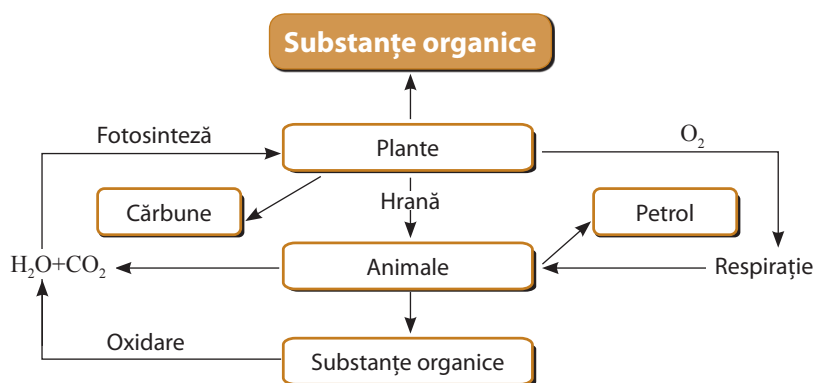
h) În eprubeta rămasă se află etanolul (substanța **a**).

4.4.

Generalizarea cunoștințelor
teoretice cu aplicații practice

Cunoașteți de la biologie că celula vie este într-un proces neîntrerupt: în celulă pătrund și din celulă se elimină diverse substanțe. Din cursurile de biologie și chimie anorganică ai aflat despre circuitul carbonului în natură, pe parcursul căruia se formează și se consumă substanțe organice (*schema 4.9*).

Schema 4.9. Obținerea și transformările materiei organice în natură



Compușii organici ajung în organism prin hrană, ei suferă o mulțime de transformări biochimice sub acțiunea diferitor enzime și, în consecință, de rând cu produșii de descompunere, se elimină și energia de care are nevoie organismul uman.

Între procesele chimice și cele biochimice din organism există o corelație și o interdependență reciprocă. Având în vedere că biochimia cercetează transformările chimice care au loc în materia vie, se impune necesitatea însușirii noțiunilor fundamentale de chimie organică pentru a putea înțelege și interpreta corect procesele biochimice ce au loc în celulă. Modul de prezentare a noțiunilor de chimie organică se bazează pe transformările reciproce ale substanțelor organice, pe relația dintre structură și proprietățile acestora.

De aceea este foarte important să studiezi profund compușii organici după algoritmul: compoziție, structură, proprietăți, utilizare, de la cei mai simpli până la cei mai complecși, care stau la baza vieții pe Pământ.

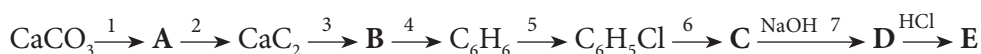
În acest context, este important să elaborezi anumite scheme, algoritmi de caracterizare a unei substanțe sau clase de substanțe organice.

Drept dovadă că în urma studierii compușilor organici ai însușit corelația: compoziție – structură – proprietăți – utilizare, este competența fiecăruia de a elabora algoritmi de caracterizare a unei substanțe organice, de rezolvare a problemelor de calcul, de elaborare a unor proiecte de cercetare (*vezi Anexe*).

EXERCIȚII ȘI PROBLEME PENTRU GENERALIZAREA CUNOȘTINȚELOR LA CHIMIA ORGANICĂ

- Propune structurile posibile pentru hidrocarburile care conțin:
 - 4 atomi de C primari, 2 atomi de C terțiari, unul secundar și unul cuaternar;
 - numai atomi de C secundari;
 - 5 atomi de C secundari, unul terțiar și unul primar.
- Se propun substanțele:
 - 2,3-dimetilbutan; b) buta-1,3-dienă; c) 3-metilpent-1-ină;
 - ciclohexan; e) penta-1,3-dienă; f) 1,4-hexadienă 2-metilbuta-1,3-dienă.
 Scrie formulele de structură ale substanțelor menționate și selectează pentru buta-1,3-dienă omologii (I) și izomerii (II) ei.
- Indică pentru pent-1-ină doi izomeri și trei omologi. Ce deosebire există între omologi și izomeri?
- Scrie pentru hept-1-enă câte un izomer:
 - de catenă; b) de poziție a legăturii duble; c) de funcțiune.
- Indică care dintre compușii (a-i) de mai jos pot adăuga clor:
 - propena; b) propina; c) ciclohexanul; d) cloroetena; e) cloroetanul;
 - buta-1,3-dienă; g) propan-1-olul; h) acidul acetic; i) acetatul de vinil.
 Scrie ecuațiile reacțiilor respective și numește produsele rezultate.
- În ce relații se găsesc but-1-ena și izobutena?
- Ce produse rezultă la adăugarea apei la alchenele din exercițiul precedent?
- La oxidarea toluenului cu KMnO_4 în mediu acid se obține acid benzoic. Ce se va obține la oxidarea 1,2-dimetilului și 1,4-dimetilbenzenului?
- Scrie formulele de structură a 5 izomeri ce conțin un ciclu benzenic pentru compusul cu formula moleculară $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.
- Scrie schema reacțiilor de obținere a propanonei, pornind de la propan, folosind reactivi anorganici.
- Stabilește compusul carbonilic saturat, alifatic ce conține 27,58% oxigen. Scrie formula de structură a acestuia.
- Un compus organic oxigenat A denotă următoarele proprietăți:
 - reduce soluția amoniacală de Ag_2O până la argint metalic cu degajarea unui gaz;
 - reacționează cu etanolul, formând un singur compus organic cu formula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$;
 - degajă hidrogen în reacție cu sodiul metalic. Să se stabilească structura compusului organic A.
- O hidrocarbură saturată gazoasă A, cu densitatea (c.n.) 0,715 g/l, este supusă următoarelor transformări:

$$2\text{A} \xrightarrow{\quad} \text{B} \xrightarrow{\text{C}, 600^\circ\text{C}} \text{C} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} \text{D} \xrightarrow{\text{KMnO}_4 + \text{H}^+} \text{E} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{F} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 Știind că E este un monomer important în obținerea maselor plastice, să se identifice substanțele A-F.
- Scrie ecuațiile reacțiilor ce permit următoarele transformări:



I. Algoritmul de caracterizare a unei substanțe organice

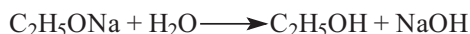
Exemplul 1. Să se elaboreze algoritmul de caracterizare a substanței organice *etanol*.

Soluție:

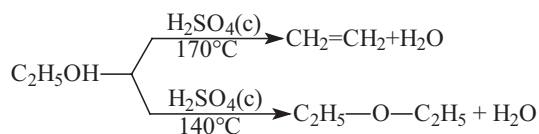
- Formula:** $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$, $M_r = 46$.
- Compoziția:** a) calitativă: C, H, O; b) cantitativă: 52,17% C, 13,05% H, 34,78% O.
- Clasificare:** compuși monohidroxicilici alifatici (alcooli); formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.
- Omologi:** CH_3OH (metanol); $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$ (propan-1-ol).
- Nomenclatura:** denumirea sistematică: de la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon cu adăugarea sufixului *ol* – etanol.
- Structura:** doar legături simple σ , hibridizarea sp^3 a atomilor de carbon, deplasări electronice: $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---}\ddot{\text{O}}\text{H}$.
- Izomerie:** de funcțiune cu eterul dimetilic ($\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$).
- Proprietăți fizice:** este un lichid cu t.f. = 78°C , cu miros specific și gust arzător. Se amestecă cu apa în orice proporție. Se supune combustiei cu eliminare de CO_2 și H_2O . Nu conduce curentul electric.

9. Proprietăți chimice:

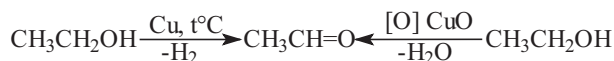
a) interacționează cu metalele alcaline cu formare de săruri (etilați) ușor hidrolizabile și cu eliminare de hidrogen:



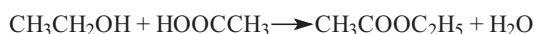
b) se deshidratează în prezența acidului sulfuric concentrat în 2 moduri: intramolecular – cu formare de etenă, și intermolecular – cu formare de eter dietilic:



c) se dehidrogenează și se oxidează cu formare de etanal:



d) cu acizii minerali și organici formează esteri:



e) arde cu o flacără albastruie: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

- 10. Utilizare:** se folosește în industria chimică și farmaceutică, la conservarea preparatelor anatomice, în parfumerie și în industria alimentară.

II. Algoritmul rezolvării problemelor la deducerea formulei moleculare a substanțelor organice

Pentru deducerea formulei moleculare este necesar să cunoști:	
Masa molară a substanței	Raportul numărului de atomi în moleculă
Se determină masa molară M:	Se indică:
1. Masa molară (M) este dată în enunțul problemei	1. Clasa de compuși organici
2. Prin ρ (densitatea gazului la c. n.): $M = \rho \cdot V_m$	2. Partile de masă (w) ale elementelor constituyente
3. Prin D (densitatea relativă a gazului): $M_1 = D \cdot M_2$	3. Masa, cantitatea de substanță, volumul gazului (în c.n.)
4. Prin raportul dintre m și V (c.n.): $\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}$	4. Masa de substanță supusă arderii, cantitatea de substanță (v) a produselor formate la ardere

Pe parcursul studierii claselor de compuși organici ai rezolvat un șir de probleme de calcul la determinarea formulei moleculare a substanțelor organice, după diferiți parametri din enunțul problemelor. Calculele cantitative este mai bine să se efectueze cu aplicarea noțiunii de **mol**, simplificând astfel esențial calculele.

Te-ai convins de aceasta analizând modul de rezolvare a exemplelor de probleme la fiecare clasă de compuși organici.

Problema 1: Se știe că unele aldehide sunt componenți ai vopselelor Spray, ce suprimă bulele de aer în stratul de vopsea aplicat. **Notă:** dacă conținutul aldehidei în vopsea depășește 0,05%, pe ambalaj trebuie să fie indicat un avertisment special.

a) Determină formula moleculară a aldehidei, din componența vopselelor Spray, dacă se știe că 3 g de aldehydă interacționează cu soluția amoniacală de oxid de argint (I), formând 21,6 g de argint.

b) Argumentează prin calcule dacă este necesar să se indice un avertisment special pe balonașul ce conține 0,02 mol de această aldehydă la 500 g de vopsea.

Etapele de lucru	Rezolvarea problemei
a) Determinarea formulei moleculare a aldehidei 1) Se scrie succint enunțul problemei (ce este dat și ce se cere de a determina):	Se dă: a) $m(C_nH_{2n}O) = 3 \text{ g}$ $m(Ag) = 21,6 \text{ g}$ b) $v(C_nH_{2n}O) = 0,02 \text{ mol}$ $m(\text{vopselei}) = 500 \text{ g}$ ----- Se cere: a) Formula moleculară a aldehidei? b) Necesitatea indicării avertismentului pe ambalaj.

2) Se scrie ecuația reacției și se subliniază formulele substanțelor care vor intra în calcul:	$\underline{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 + \underline{2\text{Ag}}$
3) Se indică datele problemei sub și deasupra formulelor subliniate: în moli în grame	$\begin{array}{ccc} 3 / (14n + 16) \text{ mol} & & 0,2 \text{ mol} \\ 3 \text{ g} & & 21,6 \text{ g} \\ \underline{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 + \underline{2\text{Ag}} \\ 1 \text{ mol} & & 2 \text{ mol Ag} \\ (14n + 16) \text{ g} & & 216 \text{ gAg} \end{array}$ Unde: $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}) = (14n + 16) \text{ g/mol}$
4) Se alcătuiește proporția: în moli în grame	$3 \text{ g} / 14n + 16 \text{ g/mol} / 1 \text{ mol} = 0,2 \text{ mol} / 2 \text{ mol}$ $2(3 / 14n + 16) = 0,2$ $3 / (14n + 16) = 0,1$, de unde $n = 1$ Deci, formula aldehidei: CH_2O. $3 / 14n + 16 = 21,6 / 216$, de unde $n = 1$ Formula moleculară a aldehidei: CH_2O.
b) Determinarea necesității indicării avertismentului pe ambalaj 1. Se calculează masa admisibilă de aldehydă reieșind din condițiile problemei: 2. Se calculează masa reală de aldehydă:	Din enunțul problemei: $\omega(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}) = 0,05\%$; $m(\text{vopselei}) = 500 \text{ g}$ Din relația: $\omega\% \text{ admis} = m(\text{CH}_2\text{O g admis}) \cdot 100\% / m(\text{vopselei}) \text{ g}$ $m(\text{CH}_2\text{O admisă}) = 500 \text{ g} \cdot 0,05\% / 100\% = 0,25 \text{ g}$ $m(\text{CH}_2\text{O reală}) = v \cdot M = 0,02 \text{ mol} \cdot 30 \text{ g/mol} = 0,6 \text{ g}$, unde $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30 \text{ g/mol}$ Rezultă $0,6 \text{ g} > 0,25 \text{ g}$, În %: $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 0,6 \text{ g} / 500 \text{ g} \cdot 100\% = 0,12\%$ Deoarece $0,12\% > 0,05\%$, conchidem că este necesară indicarea avertismentului pe ambalaj.
Răspuns: a) Formula moleculară a aldehidei este: CH_2O metanal (aldehidă formică). b) Deoarece $0,12\% > 0,05\%$, reiese că este necesar să fie indicat un avertisment pe ambalaj.	

Activitate creativă**Rezolvă problema.**

Acidul propanoic (E-280) nu doar conferă o aromă specifică cipsurilor și pesmeților „cu cașcaval”, dar și mărește considerabil durata lor de păstrare.

Hidrogenul, eliminat la interacțiunea acidului propanoic cu exces de sodiu metalic, reacționează complet cu etina cu volumul 2,24 l (c.n.). Se cere:

a) să calculezi masa acidului propanoic consumat în reacție;

b) să determini dacă se încalcă drepturile consumatorilor în cazul utilizării acestei cantități de acid pentru producerea a 10 kg de cipsuri (norma maximă admisibilă este de 1 g de acid propanoic la 1 kg de produs).

Aplică următorul algoritm:

1. Scrie succint enunțul problemei.
2. Determină cantitatea de substanță v (etină), aplicând relația V/V_m .
3. Scrie ecuația reacției de hidrogenare a etinei.
4. Subliniază formulele substanțelor care vor fi utilizate în calcule.
5. Determină cantitatea de substanță hidrogen $v(H_2)$.
6. Scrie ecuația reacției dintre acidul propanoic și sodiul metalic (eliminare de hidrogen).
7. Calculează cantitatea de substanță acid propanoic din ecuația reacției.
8. Determină dacă se încalcă drepturile consumatorilor.

III. Algoritmul de elaborare și de evaluare a unui proiect de cercetare

Învățarea prin proiectare vă plasează într-o situație de cercetare autentică, vă asigură dezvoltarea competențelor relaționale, a competențelor de comunicare, vă cultivă responsabilitatea și posibilitatea unei abordări interdisciplinare și transdisciplinare a problemei, vă oferă o experiență durabilă, dezvoltându-vă perseverența, creativitatea, gândirea critică și abilități de cooperare.

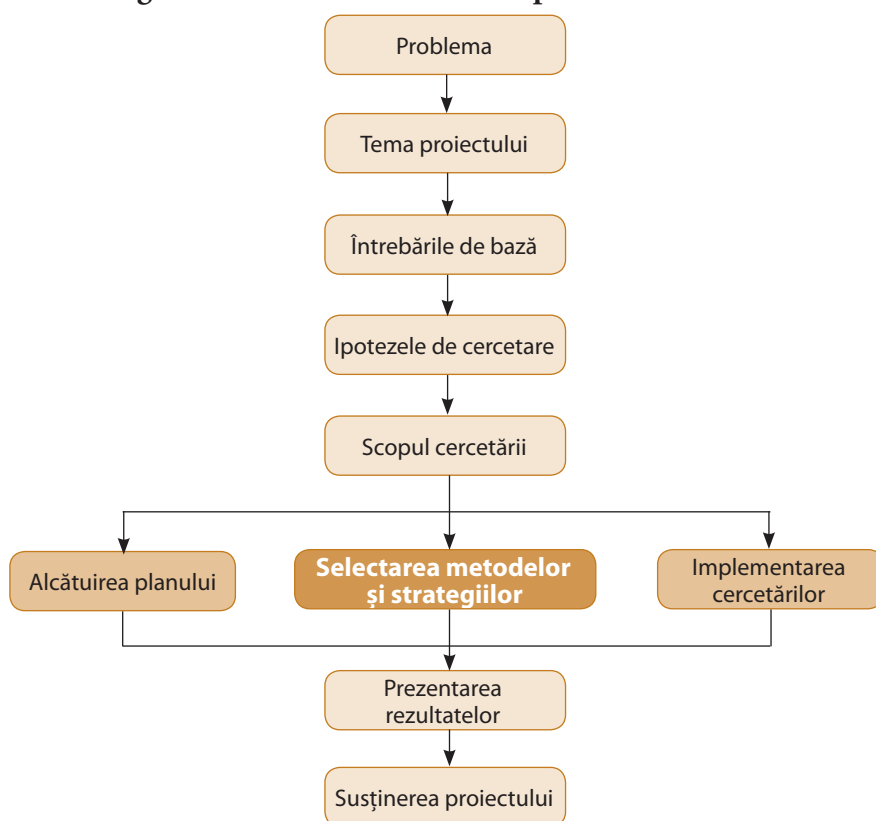
Metoda proiectului fiind o metodă participativă, vă impune să fiți în contact direct cu sursa de informare, în căutarea adevărului cercetării preconizate; vă conduce la redescoperirea adevărului, să puteți răspunde la întrebarea „*ce pot face eu cu ceea ce am învățat la școală?*”. Astfel, în procesul de implementare a proiectului aveți posibilitatea să vă demonstrați cunoștințele, abilitățile și priceperile.

Renumitul *J.J. Rousseau* scria: „Apropie-l pe copil de probleme și lasă-l să le rezolve singur. Să-și întemeieze ceea ce știe nu pe ceea ce i-ai spus tu, ci pe ceea ce a înțeles el: să nu învețe știința, ci s-o descopere”.

Care sunt etapele de elaborare și criteriile de apreciere a unui proiect de cercetare?

În continuare propunem algoritmul de elaborare și criteriile de apreciere a unui proiect de cercetare.

Algoritmul de elaborare a unui proiect de cercetare



Criteriile de bază în evaluarea proiectului

Nr.	Criterii de evaluare a proiectului
1.	Actualitatea temei.
2.	Fundamentarea temei abordate, realizarea sarcinilor preconizate.
3.	Importanța practică a proiectului.
4.	Independența participării fiecărui membru din grupă.
5.	Concordanța rezultatelor conform planului.
6.	Argumentarea concluziilor.
7.	Originalitatea și diversitatea conceptelor de elaborare și realizare a proiectului.
8.	Corectitudinea și lipsa de greșeli gramaticale în prezentare.
9.	Posedarea materialului teoretic elucidat în proiect.
10.	Expunerea corectă a rezultatelor obținute.
11.	Răspuns corect la întrebări.
12.	Iscușința de a argumenta conceptele proprii.

Tabelul 4.3. Teme pentru proiectele de creație

Nr. de ord.	Tema referatului	Problemele care trebuie tratate	Surse bibliografice
1.	Petrolul și cărbunile – surse de materii prime organice.	– compoziția aerului; – surse naturale și artificiale de poluare; – consecințele poluării aerului; – măsuri de prevenire și combatere a poluării aerului.	Manuale de chimie: Nenițescu C. D., „Chimie organică” – vol. I și II, E.D.P., București, 1980; Site-uri: http://www.cco.ro/ http://ro.wikipedia.org/wiki/Petrol
2.	Combustibil ecologic. Ocrotirea mediului de poluanți eliminați în urma folosirii gazului natural și petrolului.	– poluanți anorganici; – poluanți de natură organică; – poluare fizică; – poluare radioactivă; – măsuri de combatere a poluării mediului ambiant.	http://www.gov.md >2010/06>br
3.	Avantajele și dezavantajele utilizării polimerilor și maselor plastice în viața cotidiană.	– noțiunea de monomer și polimer; – obținerea maselor plastice; – domeniile de utilizare; – problema reciclării polimerilor; – marcajul ambalajelor din mase plastice.	http://www.referatele.com/referate/chimie/online7/ Masele plastice
4.	Freonii – gaze nocive pentru atmosferă.	– metode de obținere; – utilizarea freonilor; – tetrafluoroetena în calitate de monomer; – „efectul de seră” și perturbările climatice, etc.	http://facultate.regielive.ro/referate/chimie-organica/freonii-distrugerea-stratului-de-ozon-245837.html
5.	Esențe și parfumuri pe bază de esteri ai acizilor carboxilici.	– reacțiile de esterificare; – proprietățile fizice și chimice ale esterilor.	http://www.referat.ro/referate/Esențe_si_parfumuri_2436.html
6.	Fumatul și cancerul.	– compoziția chimică a tutunului; – măsuri de combatere și profilaxia fumatului; – date statistice cu privire la procentul de fumători în rândul populației adulte.	Melnic B., Tâbărnă C., Duca Gh., „Chimia, Stresul și Tumoarea”, Editura „Universul”, Chișinău, 1997
7.	Alcoolul și cancerul.	– date statistice cu privire la cantitățile de alcool consumate de populația R. Moldova.	Ionescu A., Barabaș N., Lungu V., „Ecologia și protecția mediului”, Călimănești, 2002
8.	Guma de mestecat – produs cu caracter nesaturat.	– succint istoric; – compoziția gumei de mestecat; – aditivi alimentari din compoziția gumei de mestecat.	sanatate>guma;">http:// www.ro>sanatate>guma; avantaje">http://romaniatv.net>avantaje
9.	Aroma-marketingul – tehnologia vânzărilor contemporane.	– aroma-marketingul – o nouă direcție de artă a vânzărilor; – scopul folosirii aroma-marketingului; – selectarea aromelor.	uslugi>aromadesign">http://www.aromamedia.ru>uslugi>aromadesign
10.	Substanțele organice în natură și în organismul uman.	– elemente biogene; – rolul substanțelor organice în organismele vii; – surse de materie organică pe Terra.	Статьи2016">http://www.chemistry-expo.ru>Статьи2016

Sistemul periodic al elementelor chimice

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1	1 H Hidrogen 1,0079							2 He Helium 4,0026					
2	3 Li Litiu 6,941	4 Be Beriliu 9,01218	5 B Bor 10,81	6 C Carbon 12,011	7 N Azot 14,0067	8 O Oxygen 15,9994	9 F Fluor 18,9984	10 Ne Neon 20,179					
3	11 Na Sodiu 22,98977	12 Mg Magneziu 24,305	13 Al Aluminiu 26,98154	14 Si Siliciu 28,0855	15 P Fosfor 30,97376	16 S Sulf 32,06	17 Cl Clor 35,453	18 Ar Argon 39,948					
4	19 K Potasiu 39,0983	20 Ca Calciu 40,08	21 Sc Scandiu 44,9559	22 Ti Titan 47,88	23 V Vanadiu 50,9415	24 Cr Crom 51,996	25 Mn Mangan 54,938	26 Fe Fier 55,847	27 Co Cobalt 58,9332	28 Ni Nichel 58,69			
	29 Cu Cupru 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Galiu 69,72	32 Ge Germaniu 72,59	33 As Arsen 74,9216	34 Se Seleniu 78,96	35 Br Brom 79,904	36 Kr Kripton 83,80					
5	37 Rb Rubidiu 85,4678	38 Sr Stronțiu 87,62	39 Y Ytriu 88,9059	40 Zr Zirconiu 91,22	41 Nb Niobiu 92,9064	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technetiu [98]	44 Ru Ruteniu 101,07	45 Rh Rodiu 102,9055	46 Pd Paladiu 106,42			
	47 Ag Argint 107,868	48 Cd Cadmiu 112,41	49 In Indiu 114,82	50 Sn Staniu 118,69	51 Sb Stibiu 121,75	52 Te Telur 127,60	53 I Iod 126,9045	54 Xe Xenon 131,29					
6	55 Cs Cesiu 132,9054	56 Ba Bariu 137,33	57* La Lantan 138,9055	72 Hf Hafniu 178,49	73 Ta Tantal 180,9479	74 W Wolfram 183,85	75 Re Reniu 186,207	76 Os Osmiu 190,2	77 Ir Iridiu 192,22	78 Pt Platină 195,08			
	79 Au Aur 196,9665	80 Hg Mercur 200,59	81 Tl Taliu 204,383	82 Pb Plumb 207,2	83 Bi Bismut 208,9804	84 Po Poloniu [209]	85 At Astatiniu [210]	86 Rn Radon [222]					
7	87 Fr Franciu [223]	88 Ra Radiu 226,0254	89** Ac Actiniu 237,0278	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [263]	107 Bh Bohrium [267]	108 Hs Hassium [267,13]	109 Mt Meitnerium [268,14]	110 Ds Darmstadtium [281]			
*Lantanide													
58	Ce Ceriu 140,12	Pr Praseodim 140,9077	Nd Neodim 144,24	Pm Prometiu [145]	Eu Europiu 151,96	Gd Gadolinu 157,25	Tb Terbiu 158,9254	Dy Disprosiu 162,50	Ho Holmiu 164,9304	Er Erbiu 167,26	Tm Tuliu 168,9342	Yb Yterbiu 173,04	Lu Lutețiu 174,967
**Actinide													
90	Th Toriu 232,0381	Pa Protactiniu 231,0359	U Uranu 238,0389	Np Neptuniu 237,0482	Am Americiu [243]	Cm Curiu [247]	Bk Berkeliu [247]	Cf Californiu [251]	Es Einsteiniu [252]	Fm Fermiu [257]	Md Mendeleeviu [258]	No Nobeliu [259,10]	Lr Lawrențiu [260]

Coperta: *Veaceslav Popescu*
Redactor: *Lidia Serghienko-Ciobanu*
Redactor artistic: *Tatiana Melnic*
Prelucrarea imaginilor, prepress: *Elena Popovschi*

Editura Lumina, bd. Ștefan cel Mare, nr. 180, Chișinău, MD-2004,
Tel. 29-58-68; e-mail: luminamd@mail.ru
Tiparul executat la Tipografia Centrală,
str. Florilor 1, Chișinău, MD-2068
Comanda nr. 1893