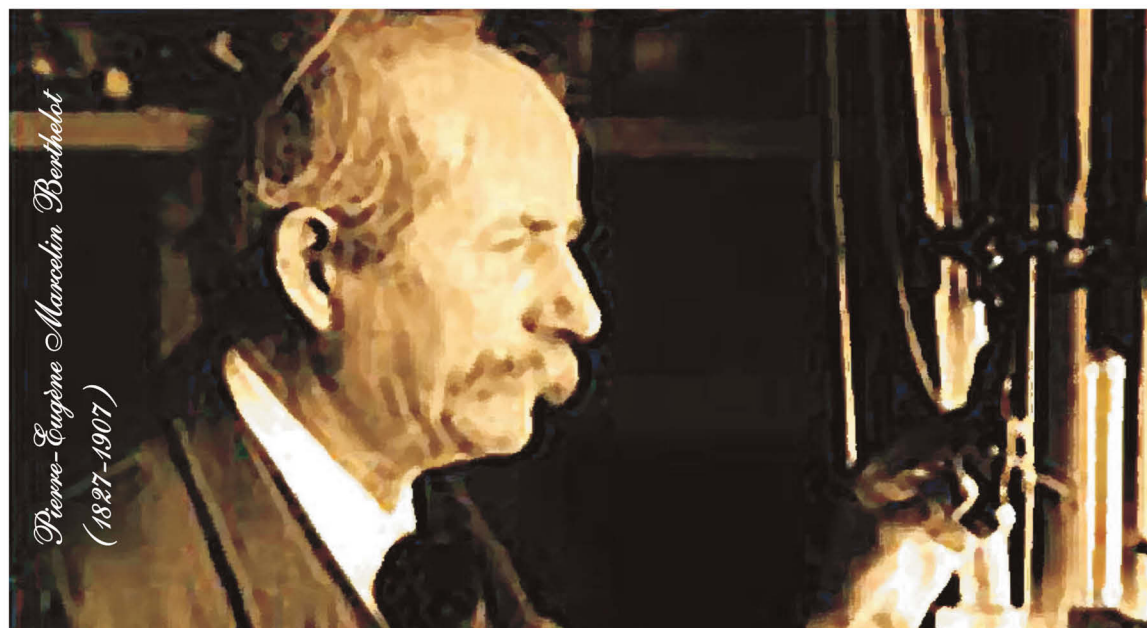


SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

Ministerul Educației
și Cercetării

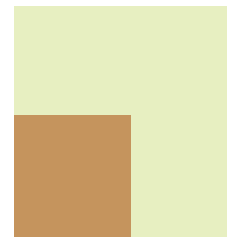
Manual pentru clasa a 11-a



CHIMIE

C2

Editura
ALL



SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE

Manual pentru clasa a 11-a

C2

filiera tehnologică, calificările cu
2 ore/săptămână

Editura
ALL



Această carte în format digital (e-book) intră sub incidența drepturilor de autor și a fost creată exclusiv pentru a fi citită utilizând dispozitivul personal pe care a fost descărcată. Oricare alte metode de utilizare, dintre care fac parte împrumutul sau schimbul, reproducerea integrală sau parțială a textului, punerea acestuia la dispoziția publicului, inclusiv prin intermediul Internetului sau a rețelelor de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme – altele decât cele pe care a fost descărcată – care permit recuperarea informațiilor, revânzarea sau comercializarea sub orice formă a acestui text, precum și alte fapte similare, săvârșite fără acordul scris al persoanei care deține drepturile de autor, sunt o încălcare a legislației referitoare la proprietatea intelectuală și vor fi pedepsite penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

CHIMIE C2
Manual pentru clasa a XI-a
Sanda Fătu, Veronica David, Cornelia Grecescu
Copyright © 2013 ALL EDUCATIONAL

ISBN 978-606-587-229-5

Manualul a fost aprobat prin Ordinul ministrului Educației, Cercetării și Tineretului nr. 4446 din 19.06.2006 în urma evaluării calitative și este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al Ministrului Educației și Cercetării nr. 3252 din 13.02.2006.

Referenți: prof. gr. I Georgeta Stănescu
prof. gr. I Lia Cojocaru

Coperta colecției: Alexandru Novac

Redactor: ing. Mariana Cărbunar

Tehnoredactare: Florian Bulmez

Editura ALL

Bd. Constructorilor nr. 20A, et. 3,
sector 6, cod 060512, București
Tel.: 021 402 26 00
Fax: 021 402 26 10

Distribuție:

021 402 26 30; 021 402 26 33

Comenzi:

comenzi@all.ro

www.all.ro

„În mare parte viața poate fi înțeleasă dacă se exprimă prin limbajul chimiei. Chimia este o limbă internațională, o limbă pentru toate timpurile, o limbă care explică de unde venim, ce suntem și încotro ne îndreptăm. Limbajul chimiei are o mare frumusețe estetică și face legătura între științele fizice și științele biologice.”

Arthur Kornberg
premiul Nobel pentru medicină, 1959

Cuvânt înainte

Impactul chimiei organice asupra vieții omului modern este enorm, deoarece este adevărat că fără chimie nimic nu funcționează și fără chimie organică cu atât mai puțin.

V-ați putea imagina viața cotidiană fără medicamente, coloranți, detergenți, polimeri, parfumuri sau arome?

Pentru a accentua caracterul unitar al cunoștințelor de chimie organică, manualul începe cu o recapitulare însoțită de probleme de calcul rezolvate și propuse pentru rezolvare, prin care s-a urmărit reactualizarea cunoștințelor însușite în anul anterior și corelarea interdisciplinară a chimiei cu alte științe exacte.

Modul de prezentare a noțiunilor de chimie organică este omogen și se bazează pe relația dintre structura și proprietățile substanțelor.

Pe tot parcursul manualului, cunoștințele teoretice sunt însoțite de activități experimentale ale căror rezolvări sunt puse în evidență prin ilustrații colorate, care urmăresc demonstrarea autenticității fenomenelor chimice.

Exercițiile și problemele, numeroase și variate, însoțesc fiecare temă; la sfârșitul fiecărui capitol se regăsesc exerciții, probleme și teste, care au indicații de rezolvare și punctaj.

Pentru privilegiații care-și vor însuși noțiunile de chimie organică, întreaga lor viziune despre lume va suferi o schimbare radicală.

Gândul și înțelegerea chimică înlocuiesc forța, sălbăcia și violența, și deschid drum important spre cultură.

Autoarele

Cuprins

1. Caracteristici ale compușilor organici	
1.1. Clasificarea compușilor organici	5
1.2. Caracterizarea claselor de compuși organici studiați	8
2. Tipuri de reacții în chimia organică	
2.1. Reacția de substituție	18
2.2. Reacția de adiție	22
2.3. Reacția de eliminare	29
2.4. Reacția de transpoziție	31
<i>Exerciții și probleme</i>	34
3. Conversie. Randament	
Noțiuni de tehnologie chimică	38
<i>Exerciții și probleme</i>	40
4. Echilibrul chimic	
4.1. Sisteme în echilibru	42
4.2. Aspecte cantitative ale sistemelor în echilibru	43
4.3. Constanta de echilibru în soluții acido-bazice	44
4.4. Ionizarea apei	45
4.5. Factorii care influențează echilibrul chimic	45
<i>Exerciții și probleme</i>	49
5. Compuși organici cu grupe funcționale	
5.1. Compuși halogenați	51
<i>Exerciții și probleme</i>	59
5.2. Compuși hidroxilici	61
<i>Exerciții și probleme</i>	68
5.3. Amine	70
<i>Exerciții și probleme</i>	78
5.4. Compuși carbonilici	80
<i>Exerciții și probleme</i>	89
5.5. Compuși carboxilici	91
<i>Exerciții și probleme</i>	94
6. Izomerie optică	101
<i>Exerciții și probleme</i>	106
7. Compuși cu importanță biologică	
7.1. Compoziția chimică a materiei vii	108
7.2. Zaharide	109
<i>Exerciții și probleme</i>	123
7.3. Aminoacizi	124
7.4. Proteine	129
7.5. Enzime-biocatalizatori	133
7.6. Hormoni	135
7.7. Acizi nucleici	136
<i>Exerciții și probleme</i>	141

1 Caracteristici ale compușilor organici

1.1. Clasificarea compușilor organici

Unul dintre obiectivele majore ale chimiei organice este acela de a stabili o relație între structura moleculelor substanțelor organice și proprietățile lor fizice și chimice.

Substanțele organice se pot clasifica în funcție de natura legăturilor chimice și a grupelor funcționale (atomi sau grupe de atomi care determină o reactivitate chimică specifică).

Atomii de carbon pot fi legați prin legături simple (σ), duble (σ - π) sau triple (σ - π - π). Legăturile simple determină caracterul saturat al compușilor organici, cele duble sau triple, caracterul nesaturat al acestora.

Există clase de compuși care pe lângă atomi de carbon și hidrogen conțin și atomi ai altor elemente organogene (O, N, S, P, X – heteroatomi).

Atomul sau grupele de atomi dintr-o moleculă organică care se manifestă ca un centru al reactivității chimice se numesc *grupe funcționale*. Ele pot fi secvențe structurale ce includ legături π sau grupe care conțin alte elemente organogene.

Un compus organic cu funcțiuni este format dintr-un rest de hidrocarbură și o grupă funcțională.

Restul care se obține prin îndepărtarea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi se numește *radical hidrocarbonat* (notat R—, Ar—).

Un compus organic se poate reprezenta, în mod general, prin formula: R—Y, în care: R reprezintă restul de hidrocarbură (radical hidrocarbonat); Y – grupa funcțională; când Y este un atom de hidrogen, compusul este o hidrocarbură: R—H.

În funcție de numărul atomilor de hidrogen care se pot substitui în molecula unei hidrocarburi, grupele funcționale se clasifică în:

– *monovalente*, care se leagă printr-o legătură simplă (σ) de radicalul hidrocarbonat (înlocuiesc un atom de hidrogen); de exemplu, —Cl, —OH;

– *divalente*, care se leagă printr-o legătură dublă de restul hidrocarbonat (înlocuiesc doi atomi de hidrogen); de exemplu, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$;

– *trivalente*, care înlocuiesc trei atomi de hidrogen; de exemplu, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$.



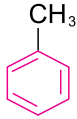
Compușii care conțin aceeași grupă funcțională au proprietăți fizico-chimice asemănătoare.


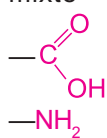
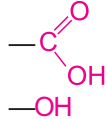
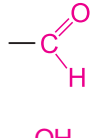
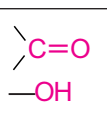
Substanțele organice care conțin în moleculă două sau mai multe grupe funcționale diferite sunt substanțe cu *funcțiuni mixte* și se regăsesc, în general, în compoziția materiei vii, de

exemplu: $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$, $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$, $\text{H}_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}-(\text{CHOH})_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$.

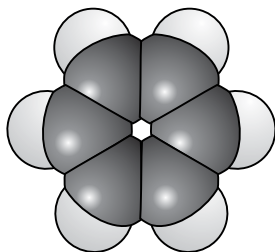
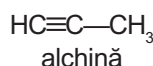
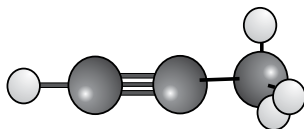
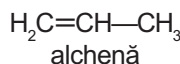
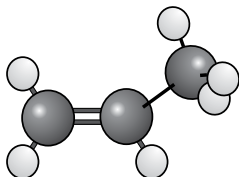
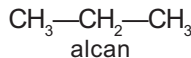
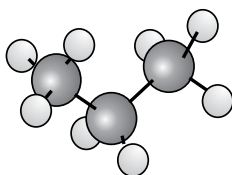
Noțiunea de grupă funcțională a permis sistematizarea a milioane de compuși organici și a simplificat studiul acestora.

În tabelul următor se regăsesc principalele grupe funcționale și clasele de substanțe pe care le formează:

Grupa funcțională	Formula și denumirea clasei de compuși cu grupă funcțională	Exemple	Denumirea și utilizarea compusului dat ca exemplu
$-X$ (F, Cl, Br, I)	Halogen $R-X$	Derivați halogenați CH_3-Cl $CH_2=CH-Cl$	clorură de metil; agent frigorific, solvent clorură de vinil; obținerea polimerilor (policlorură de vinil)
$-OH$	Oxidril (hidroxil) $R-OH$	Compuși hidroxilici C_2H_5-OH C_6H_5-OH	alcool etilic; industria alimentară, medica- mente, parfumuri fenol; industria colo- ranților, medicamen- telor, rășinilor sintetice
$-SH$	Sulfhidril $R-SH$	Tioli CH_3-SH	metantioil; odorizarea gazului metan din conduțe
$-NH_2$	Amino $R-NH_2$	Amine $C_6H_5-NH_2$	anilină; sinteze colo- ranți, medicamente, rășini sintetice
$-NO_2$	Nitro $R-NO_2$	Nitroderivați $C_6H_5-NO_2$	nitrobenzen; obține- rea anilinei și a substanțelor odorante
$-SO_3H$	Sulfonică $R-SO_3H$	Acizi sulfonici $C_6H_5-SO_3H$	acid benzensulfonic; obținerea fenolului
$\diagup C=C \diagdown$ Legătură dublă	$(H)R-C=C-R(H)$ $(H)R-C=C-R(H)$ Alchene	$H_2C=CH_2$ $H_3C-CH=CH_2$	etenă; polietenă propenă; polipropenă, mase plastice
$\diagup C=O$ Carbonil	$R-C(=O)H$ Aldehyde $R-C(=O)R$ Cetone	$CH_3-C(=O)H$ $CH_3-C(=O)CH_3$	acetaldehidă; obține- rea acidului acetic, a unor rășini sintetice etc. acetona; solvent, intermediar în sinteze organice, plexiglas
$-C\equiv C-$ Legătură triplă	$(H)R-C\equiv C-R(H)$ Alchine	$HC\equiv CH$	acetilenă; sudură, obținerea de monomeri vinilici
 Nucleu benzenic	$(H)R-C_6H_4-R(H)$ Arene	 ; 	benzen, toluen; sol- venți, obținerea coloranților, medica- mentelor, maselor plastice, detergen- ților etc.

Grupa funcțională	Formula și denumirea clasei de compuși cu grupă funcțională	Exemple	Denumirea și utilizarea compusului dat ca exemplu
 Carboxil	$R-C(=O)OH$ Acizi carboxilici	$CH_3-C(=O)OH$	acid acetic; în industria coloranților și maselor plastice, în alimentație (oțet)
Derivați funcționali ai acizilor carboxilici	$R-C(=O)X$ Halogenuri acide $R-C(=O)OR'$ Esteri $R-C(=O)O-C(=O)R$ Anhidride acide $R-C\equiv N$ Nitrili $R-C(=O)NH_2$ Amide	$CH_3-C(=O)Cl$ $CH_3-C(=O)OC_2H_5$ $CH_3-C(=O)O-C(=O)CH_3$ $CH_2=CH-C\equiv N$ $H_2N-C(=O)NH_2$	clorură de acetil; sinteze organice, agent de acilare acetat de etil; solvent anhidridă acetică; fabricarea medicamentelor, a coloranților acrilonitril; cauciucuri uree; îngrășământ, rășini
Grupe funcționale mixte 	$R-CH(NH_2)-COOH$ Aminoacizi	$CH_2(NH_2)-COOH$ $CH_3-CH(NH_2)-COOH$	glicocol (glicină) α -alanină; sinteze proteine
	$R-CH(OH)-COOH$ Hidroxiacizi	$CH_3-CH(OH)-COOH$	acid lactic; adeziv, polimeri biodegradabili, detergenți
	CHO $(CHOH)_n$ CH_2OH Hidroxialdehide (zaharide)	CHO $(CHOH)_4$ CH_2OH	glucoză; industria alimentară, medicină
	CH_2OH $C=O$ $(CHOH)_n$ CH_2OH Hidroxicetone (zaharide)	CH_2OH $C=O$ $(CHOH)_3$ CH_2OH	fructoză; industria alimentară

1.2. Caracterizarea claselor de compuși organici studiați



hidrocarbură aromatică

■ Formule și modele ale unor hidrocarburi.

● Chimia organică se ocupă cu studiul hidrocarburilor și al derivaților funcționali ai acestora.

● Moleculile compușilor organici sunt formate prin legături covalente simple, duble sau triple. Chimia organică este predominant chimia legăturilor covalente.

● Compoziția substanțelor organice se determină prin analiză elementală. Pe baza compoziției substanțelor organice se stabilesc formulele acestora, care pot fi: brute și moleculare.

● Geometria moleculelor se stabilește pe baza unor tehnici moderne de măsurare a distanțelor interatomice și a unghiurilor dintre legături.

● Tipul legăturilor chimice din moleculele organice determină caracterul saturat sau nesaturat al acestora.

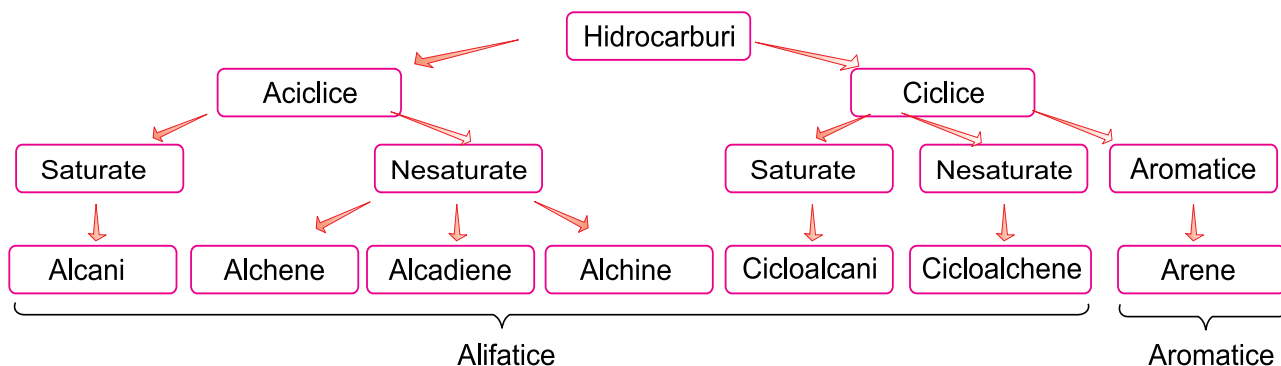
Tipul legăturii covalente	simplă	dublă	triplă
Lungimea legăturii	1,54 Å	1,33 Å	1,20 Å
Caracteristici	permite rotația liberă în jurul legăturii	nu permite rotația liberă	nu permite rotația liberă

● Între proprietățile substanțelor organice și structura lor există o relație univocă.

● Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite, se numesc izomeri.

● Ordinea de legare a atomilor în moleculă determină apariția izomeriei de constituție (structură): de catenă, de poziție, de funcțiune.

● Compușii organici alcătuiți din atomi de carbon și hidrogen se numesc hidrocarburi; ele se clasifică astfel:



Formulă brută. Formulă moleculară

Probleme rezolvate

1. La analiza a 34,25 g substanță organică s-au determinat 44 g CO₂, 20,25 g H₂O și 47 g AgBr. Stabilește:
a) formulele brută și moleculară ale substanței analizate, știind că masa moleculară a acesteia este 137;
b) formulele structurale posibile.

Rezolvare:

a) Din rezultatele analizei se poate stabili formula empirică a substanței analizate: C_xH_yBr_zO_w.
– Determinarea numărului de atomi gram din fiecare element:

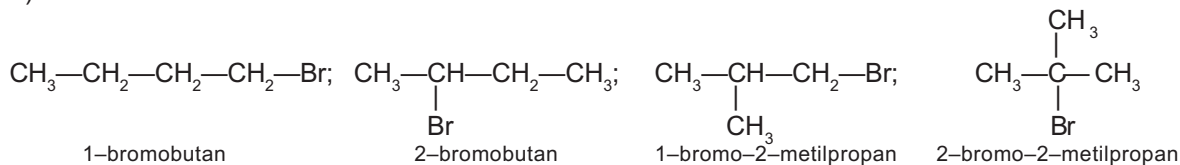
44 g CO₂ → 1 mol CO₂ → 1 atom g C; 20,25 g H₂O → 1,125 moli H₂O → 2,25 atomi g H;

47 g AgBr → 0,25 moli AgBr → 0,25 atomi g Br.

– Determinarea conținutului în oxigen al substanței se face prin diferență: 34,25 g, deci substanța nu conține oxigen; C : H : Br = 1 : 2,25 : 0,25 = 4 : 9 : 1. Formula brută: (C₄H₉Br)_n.

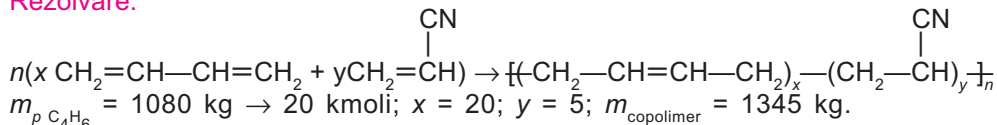
– Determinarea valorii lui n = 137 : (4 · 12 + 9 + 80) = 1. Formula moleculară: C₄H₉Br.

b) Formule structurale:



2. Ce masă de cauciuc se obține din reacția de copolimerizare a 1,8 t butadienă cu acrilonitril (CH₂=CH—CN), dacă raportul monomerilor în copolimer este 4 : 1, iar butadiena se copolimerizează în proporție de 60%?

Rezolvare:



3. Compusul A cu densitatea față de aer 4,81 conține 17,266% C. Determină formula moleculară a substanței A, dacă prin analiza elementală a 2,78 g A s-a obținut 3,76 g AgBr, iar raportul atomic C : H = 2 : 3.

Rezolvare:

$$M_A = 4,81 \cdot 28,9 = 139;$$

$$m_C = 139 \cdot \frac{17,266}{100} = 24 \text{ g} \rightarrow 2 \text{ atg C}; \text{ C : H} = 2 : 3;$$

$$m_{\text{AgBr}} = \frac{3,76 \cdot 139}{2,78} = 188 \text{ g AgBr} \rightarrow 1 \text{ atg Br};$$

$$m_O = 32 \text{ g} \rightarrow 2 \text{ atg O. Formula moleculară C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Br.}$$



■ Determină formula moleculară a substanței organice care conține în compoziția sa 40,6 % C, 8,47% H, 23,73% N și are masa moleculară egală cu 59. Stabilește formulele structurale posibile, știind că substanța conține o legătură dublă C=O.

R. C₂H₅NO.

■ Stabilește formulele procentuale și brute ale substanțelor cu următoarele formule moleculare: C₂H₆O, C₂H₄O, C₂H₄O₂. Modelează formulele structurale posibile și indică tipul legăturilor chimice.

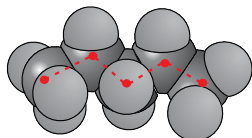
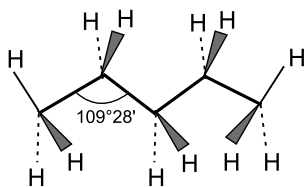
■ Prin combustia completă a 0,1 moli aspartam, îndulcitor sintetic, se obțin 16,2 g apă. La determinarea compoziției în procente de masă a aspartamului s-au stabilit următoarele valori: 57,14% C, 9,52% N, 6,12% H. Stabilește:

a) formulele brută și moleculară ale substanței;

b) cantitatea de soluție de Ca(OH)₂ 20 % necesară pentru a reține CO₂ rezultat din arderea a 2 moli de aspartam.

R. b) 10,36 kg soluție Ca(OH)₂ 20%.

Alceni



■ Formula și modelul *n*-pentanului.

- Alceni sunt hidrocarburi saturate. Ei se clasifică în:
 - aciclici (*n*-alceni și izoalceni), cu formula generală C_nH_{2n+2} ;
 - ciclici (cicloalceni), cu formula generală C_nH_{2n} .
- Alceni prezintă izomerie de catenă.
- Legăturile σ din alceni sunt legături puternice, practic nepolare, care permit rotația liberă a atomilor în jurul acestora; se rup greu și generează, prin scindare, particule cu caracter de radical.
- Proprietățile chimice ale alcenilor implică ruperea legăturilor C—C, reacții de izomerizare, cracare și ardere, și a legăturilor C—H, reacții de substituție, dehidrogenare, oxidare.

Problemă rezolvată

Compoziția în procente de volum a unei probe dintr-un gaz de sondă este următoarea: 40 % etan, 35 % propan și 25 % butan. Determină:

- masa moleculară medie și densitatea medie a amestecului în raport cu aerul ($\bar{M}_{\text{aer}} = 28,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- compoziția în procente de masă a amestecului.

Rezolvare:

a) Determinarea masei moleculare medii a amestecului:

$$\bar{M} = \frac{40}{100} \cdot 30 + \frac{35}{100} \cdot 44 + \frac{25}{100} \cdot 58 = 41,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

– Determinarea densității amestecului, în raport cu aerul, din relația (procentele de volum sunt egale

cu procentele molare): $\bar{d} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}_{\text{aer}}} = 41,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}/28,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,45.$

b) În 100 L amestec se găsesc 40 L etan, 35 L propan și 25 L butan.

– Determinarea numărului de moli ai fiecărui component din amestec ($n = V/V_m$):

$$n_{C_2H_6} = 1,78 \text{ moli}; n_{C_3H_8} = 1,56 \text{ moli}; n_{C_4H_{10}} = 1,11 \text{ moli}.$$

– Determinarea masei totale a amestecului: $m_t = 184,4 \text{ g}.$

– Determinarea conținutului procentual masic, din relația: $c\% = \frac{m}{m_t} \cdot 100;$

$$c\%_{C_2H_6} = 28,64; c\%_{C_3H_8} = 36,82; c\%_{C_4H_{10}} = 34,53.$$

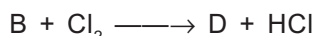
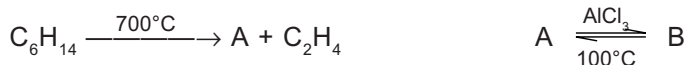


■ Scrie formulele structurale ale următorilor compuși: 1–metilbutan; 2–metil–3–etilpropan; 2–izopropilbutan; 2,4–dimetilbutan.

Explică de ce denumirile nu sunt corecte și denumește-le conform IUPAC.

■ Stabilește numărul de compuși diclorurați ai propanului, denumirea lor și scrie formulele structurale ale acestora.

■ Identifică, din schema de mai jos, substanțele notate cu litere:



■ Calculează volumul de acetilenă care se obține teoretic din 840 m³ gaz metan natural, care conține 80% metan (procente de volum), dacă randamentul este 75 %.

$$R. 252 \text{ m}^3 C_2H_2.$$

■ Se prepară 417 kg negru de fum din metan cu un randament de 45%. Calculează:

a) volumul de metan de puritate 87% necesar;

b) volumul de aer (20% oxigen) utilizat în reacție.

$$R. a) 1\,988,25 \text{ m}^3 CH_4; b) 3\,892 \text{ m}^3 \text{ aer}.$$

Alchene

● Alchenele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în moleculă o singură dublă legătură; formula lor generală este C_nH_{2n} .

● Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π .

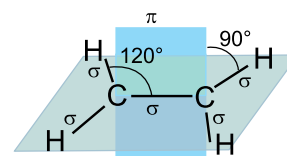
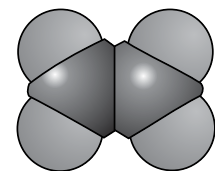
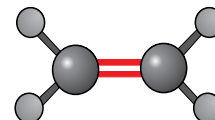
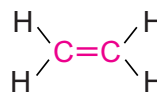
● Fiecare atom de carbon implicat în dubla legătură se leagă de alți trei atomi prin trei legături σ , care se găsesc în același plan și care formează între ele un unghi de 120° și o legătură π . Planul legăturii π este orientat perpendicular pe planul legăturilor σ .

● Alchenele prezintă izomerie de poziție, de catenă, geometrică și de funcțiune.

● Principalele proprietăți chimice ale alchenelor sunt legate de prezența legăturii π (mai bogată în energie decât legătura σ). Prin scindarea legăturii π și adăugarea unor compuși de tipul A—A (H_2 , X_2) sau A—B (HX, H—OH) se obțin produși de reacție saturați.

● Alchenele pot participa la reacții de polimerizare.

● Alchenele se oxidează în prezența diferiților agenți oxidanți.



■ Formule și modele ale moleculei de etenă.

Problemă rezolvată

O masă de 0,63 g alchenă A se bromurează cu 24 g soluție 5 % Br_2 în CCl_4 . Prin adăugarea apei la alchenă se formează un singur alcool B, iar prin oxidare energetică, acidul D. Determină:

a) formula moleculară a alchenei A;

b) izomerii geometrici posibili ai alchenei A.

Rezolvare:

a) Ecuația reacției de bromurare a alchenei: $C_nH_{2n} + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$

– Determinarea cantității de brom consumată: $n_{Br_2} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

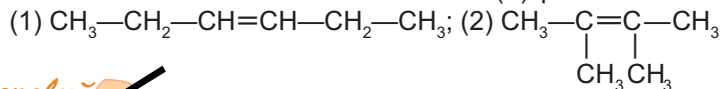
Conform ecuației reacției, un mol Br_2 reacționează cu un mol de alchenă.

– Masa alchenei: $M_A = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

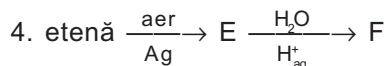
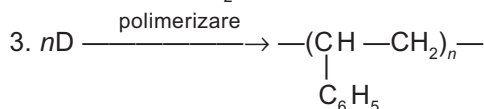
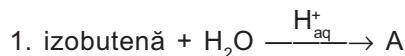
– Stabilirea formulei moleculare a alchenei A (C_nH_{2n}): $M_A = nM_C + 2nM_H = 14n$;

$14n = 84$, $n = 6$, deci alchena A corespunde formulei moleculare C_6H_{12} .

b) Deoarece prin reacția de adăugare se formează un singur alcool, alchena A poate avea două structuri simetrice. Dintre acestea numai structura (1) prezintă izomeri geometrici.



■ Identifică substanțele notate cu litere și scrie ecuațiile reacțiilor:



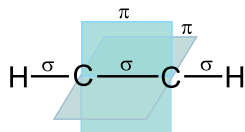
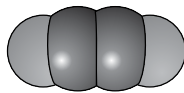
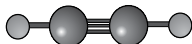
■ Un volum de 672 mL alchenă A, măsurată în condiții normale, reacționează cu Br_2 și formează 6,06 g produs de reacție. Determină:

a) formula moleculară a alchenei A;

b) volumul soluției de $KMnO_4$ 0,2 M care reacționează în mediu acid cu volumul dat de alchenă;

c) volumul de aer (c.n.) necesar arderii a 4 moli alchenă A.

R. a) A = C_3H_6 ; b) 0,1 L sol. $KMnO_4$; c) 2 016 L aer.



■ Formule și modele ale moleculei de acetilenă.

Alchine

● Alchinele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în moleculă o singură legătură triplă; formula lor generală este $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

● Legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π ; alchinele au o structură liniară.

● Prezența celor două legături π în structura alchinelor (caracter nesaturat mai pronunțat ca al alchenelor) face ca acestea să aibă reacțiile caracteristice alchenelor: adiție, polimerizare, oxidare.

● La alchinele nesimetrice, reactivii polari (HCl, HOH, HCN, CH_3COOH etc.) se adăunează conform regulii lui Markovnikov.

● Legătura carbon-hidrogen ($\equiv\text{C}-\text{H}$), marginală în alchine, este polarizată; hidrogenul poate fi cedat ca proton, ceea ce determină participarea alchinelor la reacții de substituție (caracter acid).

Problemă rezolvată

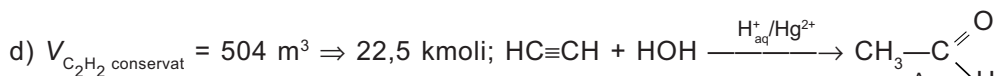
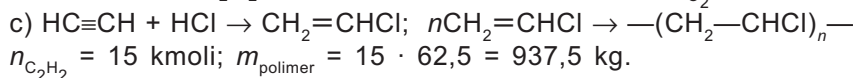
Prin procedeul arcului electric se obțin $1\,120\text{ m}^3$ de acetilenă, care se folosesc astfel: 25% la sudură autogenă, 336 m^3 la fabricarea policlorurii de vinil, iar restul se conservă. Calculează:

- volumul de metan de puritate 98% necesar fabricării acetilenei, considerând că nu au loc reacții secundare;
- volumul de oxigen consumat în sudură;
- masa de polymer obținută;
- masa de substanță care s-ar obține cu un randament de 60 %, dacă acetilena conservată ar reacționa cu apa, în mediu acid, în prezența ionilor Hg^{2+} .

Rezolvare:



$$V_{\text{CH}_4} = 2\,240\text{ m}^3; V_{\text{CH}_4\,98\%} = 2\,285,71\text{ m}^3.$$



$$m_{\text{CH}_3\text{CHO (teoretic)}} = 22,5 \cdot 44 = 990\text{ kg}; \eta = m_p/m_t \cdot 100; m_p = 594\text{ kg CH}_3\text{CHO}.$$

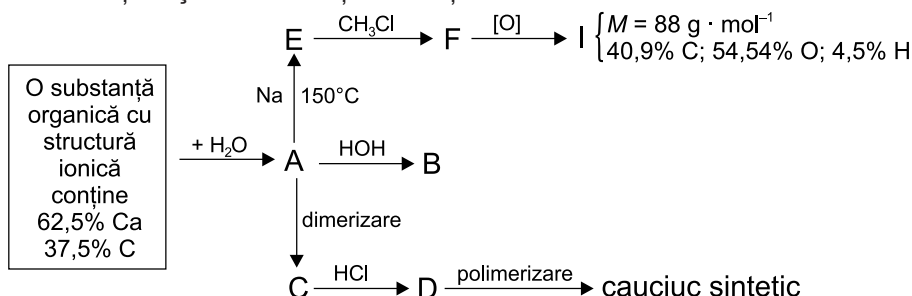


■ Scrie ecuația reacției de obținere a 2-pentinei, pornind de la metan ca unică materie primă organică.

■ Un volum de $51,52\text{ L}$ amestec de etan, propină și 2-butină se trece printr-un vas care conține o soluție amoniacală de cupru, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. În urma reacției se obține un precipitat cu masa de $51,5\text{ g}$. Amestecul gazos rămas reacționează în mediu acid cu un mol de apă. Stabilește conținutul procentual volumic al amestecului de gaze.

R. 34,78 % C_2H_6 ; 21,74% C_3H_4 ; 43,47 % C_4H_6 .

■ Identifică substanțele și scrie ecuațiile reacțiilor chimice din următoarea schemă:



Arene

● Arenele sunt hidrocarburi care conțin în moleculă unul sau mai multe nuclee benzenice.

● Reprezentantul tipic al hidrocarburilor aromatice este benzenul.

● Benzenul (C₆H₆) conține un sistem ciclic cu 6 electroni π delocalizați, care formează orbitali moleculari extinși asupra întregii molecule, ceea ce îi conferă o mare stabilitate.

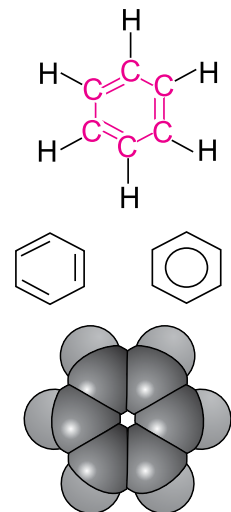
● Benzenul dă, preferențial, reacții de substituție și are un singur izomer monosubstituit. În condiții energice (activate) poate da reacții de adiție și reacții de oxidare.

● Introducerea primului substituent în molecula benzenului poate avea loc în oricare dintre cele șase poziții echivalente.

● Introducerea celui de al doilea substituent în molecula benzenului este determinată de interacțiunile dintre primul substituent și nucleul benzenic.

Substituenții de ordinul I: —X, —NH₂, —OH, —OR, alchil (—R) orientează substituția preferențial în pozițiile *orto* și *para*.

Substituenții de ordinul II: —CHO, —SO₃H, —NO₂, —COOH orientează substituția în poziția *meta*.



■ Formule și modele ale moleculei de benzen.

Problemă rezolvată

Prin arderea completă a 13,8 g hidrocarbură aromatică mononucleară A se formează 46,2 g CO₂. Determină:

a) compoziția în procente de masă a hidrocarburi;

b) formulele moleculară și structurală, știind că masa moleculară a lui A este 92;

c) masa de soluție de HNO₃ 63%, conținută în amestecul sulfonitric, care în reacție cu proba de hidrocarbură A formează un derivat nitrat B cu masa molară 182 g · mol⁻¹.

Rezolvare:

a) Determinarea maselor de carbon și hidrogen din probă: 91,3 % C și 8,7 % H.

b) Formula moleculară: C₇H₈ care corespunde toluenului.

c) Determinarea formulei moleculare a derivatului nitrat B:

$$M_B = 182, B \text{ are formula } C_7H_{8-x}(NO_2)_x; M_{C_7H_{8-x}(NO_2)_x} = 182 \Rightarrow 45x = 90, x = 2;$$

$$C_6H_5-CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + 2H_2O; m_{HNO_3} = 18,9 \text{ g}; m_{\text{soluție } HNO_3 \text{ } 63\%} = 30 \text{ g.}$$

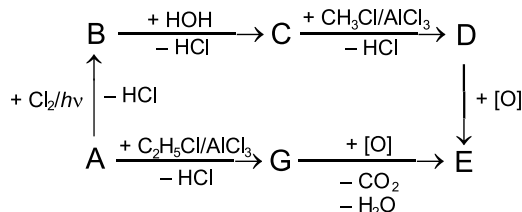


■ O hidrocarbură aromatică A cu formula moleculară C₉H₁₀ decolorează soluția de Br₂ în CCl₄. Hidrogenarea catalitică a lui A conduce la compusul B (C₉H₁₂). Hidrogenarea energetică a compusului A conduce la compusul C (C₉H₁₈). Oxidarea substanței A, în fază de vapori, la 250°C și în prezență de V₂O₅, conduce la compusul D (C₈H₄O₃).

a) Identifică structurile compușilor notați cu litere.

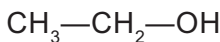
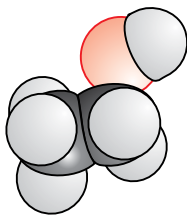
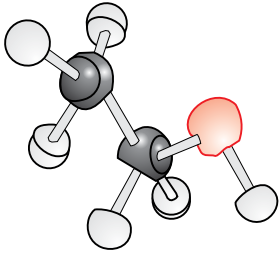
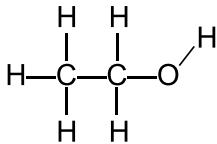
b) Stabilește produșii rezultați prin oxidarea izomerilor disubstituiți ai substanței A cu soluție de KMnO₄, în mediu acid.

■ Identifică substanțele notate cu litere din schema următoare și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare:

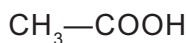
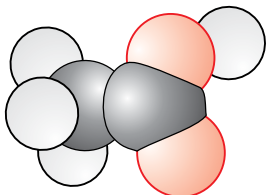
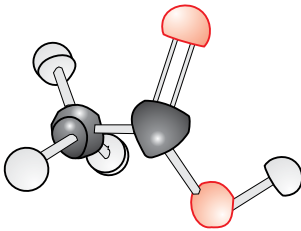
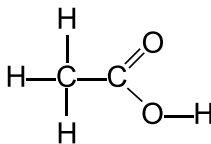


Substanța A este o arenă cu compoziția procentuală: 91,3 % C și 8,7 % H.

Compuși organici cu grupe funcționale



■ Formule și modele ale moleculei de alcool etilic.



■ Formule și modele ale moleculei de acid acetic.

- Alcoolii sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil, —OH, legate de atomi de carbon saturați.
- Grupa —OH a alcoolilor are două caracteristici importante:

– polarizarea celor două legături $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ determinată de

electronegativitatea atomului de oxigen;

– prezența la atomul de oxigen a două dublete de electroni liberi.

- Polarizarea legăturii —O—H din molecula alcoolilor determină un slab caracter acid al acestora, care se manifestă în reacția cu metalele alcaline.



- Acizii carboxilici sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$.

- Acizii carboxilici apar frecvent în procesele biochimice și reprezintă produșii finali ai reacțiilor de oxidare care se desfășoară în organism.

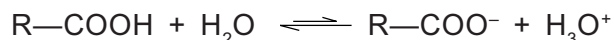
- Grupele funcționale hidroxil (—OH) și carboxil (—COOH) sunt polare, ceea ce determină posibilitatea formării de asociații intermoleculare prin legături de hidrogen atât cu molecule de același tip, cât și cu alte molecule polare.

- Asocierea moleculelor prin legături de hidrogen determină puncte de topire și de fierbere anormal de ridicate, comparativ cu cele ale substanțelor cu mase moleculare apropiate.

- Alcoolii și acizii carboxilici există numai în stare de agregare lichidă și solidă, datorită legăturilor de hidrogen.

- Alcoolii cu mase moleculare mici (până la 4 atomi de carbon) se prepară în cantități mari și sunt solubili în apă în orice proporție. Ei au multiple utilizări în industrie atât ca materii prime pentru obținerea altor substanțe, cât și în viața de toate zilele.

- Compușii carboxilici au caracter acid (pot ceda protonul grupei —COOH). Comparativ cu acizii minerali (HCl, H₂SO₄, HNO₃), acizii carboxilici sunt acizi slabi. În soluție apoasă se stabilește echilibrul:



- Dintre proprietățile generale ale alcoolilor o importanță deosebită o prezintă reacțiile de esterificare (cu acizi organici și anorganici) și reacțiile de oxidare.

- Un ester anorganic cu largi utilizări practice este trinitratul de glicerină, numit impropriu nitroglicerină.

Reacțiile de oxidare ale alcoolilor se folosesc:

- pentru obținerea unor produși cu un conținut mai mare în oxigen;
- pentru obținerea unor cantități de căldură.

- Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt:
 - comune tuturor acizilor:
 - reacția cu indicatorii;
 - reacția cu oxizii metalici;
 - reacția cu sărurile acizilor mai slabi (H_2CO_3 , HCN etc.);
 - reacția cu metalele active;
 - reacția cu bazele (neutralizare);
 - specifice grupei funcționale carboxil:
 - reacția cu alcoolii \rightarrow esteri.

Probleme rezolvate

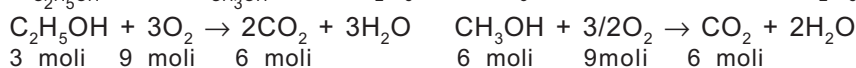
1. O masă de 330 g amestec etanol și metanol care se găsesc în raport molar 1 : 2 este supusă arderii. Determină:

a) Volumul de CO_2 (c.n.) care se degajă la arderea amestecului, dacă randamentul fiecărei reacții este 75%.

b) Volumul de aer (20% O_2) consumat la ardere, dacă se lucrează cu un exces de 20%.

Rezolvare:

$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46$; $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 2 \rightarrow 3$ moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și 6 moli CH_3OH ;



a) $n_{t\text{CO}_2} = 12$ moli, $\eta = \frac{n_p}{n_t} \cdot 100$; $n_p = 9$ moli $\text{CO}_2 \rightarrow V = 201,6$ L;

b) $n_{t\text{O}_2} = 18$ moli; $n_{\text{O}_2 \text{ exces}} = 3,6$ moli; $n_{\text{consumat}} = 21,6$ moli; $V_{\text{aer}} = 21,6 \cdot 5 \cdot 22,4 = 2,43$ m³.

2. Un volum de 15 mL soluție apoasă a unui acid monocarboxilic saturat se neutralizează cu 40 mL soluție KOH 0,75M.

a) Care este concentrația molară a soluției acide?

b) Determină formulele moleculară și structurală ale acidului, știind că la analiza cantității de acid luată în lucru s-au obținut 2,64 g CO_2 și 1,08 g H_2O .

Rezolvare:

a) $\text{RCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O}$; $M = n_{\text{KOH}}/V_L$; $n_{\text{KOH}} = 0,03$ moli;

$M_{\text{sol RCOOH}} = 0,03/0,015 = 2$ mol/L.

b) 2,64 g $\text{CO}_2 \rightarrow 0,06$ moli $\text{CO}_2 \rightarrow 0,06$ at \cdot g C.

1,08 g $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,06$ moli $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,12$ at \cdot g H.

0,03 moli $\text{RCOOH} \rightarrow 0,06$ at \cdot g C \rightarrow acidul conține 2 atomi de carbon $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

3. Sarea unui acid monocarboxilic saturat A care conține 14,92% calciu reacționează cu 400 cm³ soluție HCOOH 0,5M și eliberează acidul B. Determină:

a) formulele moleculare ale compuşilor A și B;

b) masa de compus B rezultat.

Acidul formic și acidul B pot reacționa cu magneziu metallic cu degajare de hidrogen; apreciază pe baza acestei reacții tăria celor doi acizi.

Rezolvare:

a) Formula sării de calciu A $\rightarrow (\text{R}-\text{COO})_2\text{Ca}$; $M_{(\text{R}-\text{COO})_2\text{Ca}^{2+}} = 268$; $M_{2(\text{RCOO})^-} = 228$;

$M_B = 114 + 2 = 116$.

Formula generală a compusului B este: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 \rightarrow n = 6$.

Formula acidului B: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, acid hexanoic (acid capronic).

b) $M = \frac{n}{V(L)}$; $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2$ moli; $n_B = 0,2$ moli $\rightarrow 23,2$ g.



- Masa glicerinei care se esterifică total cu 600 cm³ soluție HNO₃ 0,5M este:
a) 9,2 g; b) 0,92 g; c) 2,76 g; d) 27,6 g.
- Cât acid acetic intră în reacție și ce volum de hidrogen se degajă prin acțiunea acidului acetic asupra 0,1 moli Fe metalic?

a) 24 g; 22,4 L; b) 12 g; 2,24 L; c) 12 g; 22,4 L; d) 36 g; 2,24 L.

- Volumul soluției de NaOH 0,4M necesar pentru a neutraliza 60 cm³ soluție de acid acetic 0,2M este:
a) 30 cm³; b) 20 cm³; c) 60 cm³; d) 15 cm³.

- Un vin care conține 90 mL etanol la litru se transformă în oțet. Care este concentrația molară a oțetului format, știind că densitatea alcoolului este 0,795 g/cm³?

R. 1,55 mol · L⁻¹.

- În gazul de sinteză, raportul molar CO : H₂ este 1 : 3. Ce volum de metanol se obține din 358,4 m³ gaz de sinteză (c.n.), dacă densitatea metanolului este 0,7915 g/cm³? Ce volum de gaz rămâne nereacționat?

R. 160 L CH₃OH; 89,6 L H₂.

- Etanolul se folosește la prepararea băuturilor alcoolice. Ce concentrație molară are o soluție de etanol, dacă din 2 L soluție de alcool etilic s-au preparat 5 L băutură alcoolică de concentrație 12,5% în volume (ρ_{C₂H₅OH} = 0,7893 g/cm³)?

R. 5,36 mol · L⁻¹.

- Densitatea în raport cu aerul a vaporilor unui alcool monohidroxilic saturat este 2,56. Identifică alcoolul, scrie formula brută, stabilește structura acestuia, dacă are *p.f.* cel mai scăzut, și denumește izomerii corespunzători formulei moleculare.

R. M = 74 g/mol, C₄H₁₀O.

Test 1

- I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. Hidrocarbura saturată care conține 16,66 % H are (trei/cinci atomi C).
2. Alchena care formează prin oxidare energetică 2 moli acid acetic este (propena/2-butena).
3. Prin adiția apei la acetilenă se formează (alcool etilic/acetaldhidă).
4. Volumul de etenă necesar obținerii a 2 kmoli stiren, cu randament de 80%, este (35,84 m³/56 m³).
4×0,5 p = 2 p

- II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Poziția dublei legături într-o alchenă se stabilește prin oxidare energetică.
2. Cauciucul natural este polimerul poliizoprenic forma *trans*.
3. Alcoolul etilic reacționează cu acetatul de sodiu cu formare de acid acetic și etoxid de sodiu.
4. Un mol de toluen reacționează fotochimic cu 2 moli de clor cu formarea unui mol de diclorofenilmetan.
4×0,5 p = 2 p

- III. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:

1. 1-butenă → 2-butenă; 3. metan → nitrotoluen;
2. 2-butenă → 1-butenă; 4. etenă → acid acetic.

4×0,5 p = 2 p

- IV. Rezolvă.

1. Alchina A cu densitatea față de aer 0,9 participă la următoarele transformări:



Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și stabilește denumirea substanțelor obținute.

0,5 p

2. Determină volumul soluției apoase de KMnO_4 0,5M necesar pentru a reacționa cu 3 moli substanță A. 2 p
3. Calculează volumul de aer consumat la arderea a 5 moli substanță A. 0,5 p
- 9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. În reacția de izomerizare se desfac legăturile (C—C/C—H).
2. Reacționează 1 mol de sodiu cu 1 mol de (1,3—butadienă/propină).
3. La obținerea a 3,68 kg alcool etilic, prin fermentație, volumul de CO_2 degajat este (1792 L/896 L).
4. Volumul soluției de var 0,2M care reacționează cu 3 moli CH_3COOH este (0,75 L/7,5 L). 4×0,5 p = 2 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Hidrocarburile aromatice conțin un nucleu format din 6 atomi de carbon și 3 duble legături.
2. Glicerina este un triol cu acțiune emolientă asupra pielii.
3. Reacțiile de adiție la butadiene se petrec numai în pozițiile 1, 4.
4. Acidul acetic și etanolul au caracter acid și colorează soluția de turnesol în roșu. 4×0,5 p = 2 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. propenă → propină; | 3. acetilenă → etanol; |
| 2. metan → 1,1-dibromoetan; | 4. etenă → acetat de etil |
- 4×0,5 p = 2 p

IV. Rezolvă.

1. Hidrocarbura aromatică A cu raportul de masă C : H = 9,6 : 5 și masa moleculară 106 formează prin oxidare un acid monocarboxilic.
Determină formula moleculară și izomerii hidrocarburii. 1 p
 2. Selectează dintre următoarele substanțe: Cl_2 , HBr, CH_3Cl , HOH și H_2SO_4 pe acelea care reacționează cu substanța A, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică denumirile substanțelor rezultate. 1,5 p
 3. Calculează masa soluției de HNO_3 de concentrație 60% necesară pentru nitrarea a 530 g substanță A în prezență de H_2SO_4 concentrat. 0,5 p
- 9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Activități de tip proiect

Alege una dintre următoarele teme propuse și întocmește un *referat*:

- Petrolul și cărbunii – surse de materii prime organice.
- Linii de chimizare ale metanului.
- Efectele alcoolului și drogurilor asupra organismului uman.
- Valoarea nutritivă și terapeutică a vitaminelor.

Prezintă referatul în fața clasei, organizează o dezbatere pe baza temei alese și motivează alegerea făcută.

Bibliografie: Manualele de chimie – clasa a X-a.

Nenițescu C.D. *Chimie organică* – vol. I și II. E.D.P., București, 1980.

Pentru documentare poți accesa site-urile:

http://portal.edu.ro/var/uploads/pachete_lectii.html

www.vitamine_info.nl

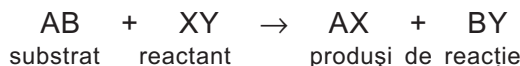
2 Tipuri de reacții în chimia organică

„Indicând, pe de o parte, grupările atomice care rămân neschimbate în cursul anumitor reacții și, pe de altă parte, cele care joacă un rol în transformări care se repetă des, astfel de formule structurale oferă un tablou al naturii chimice a substanței...”

Kekulé von Stradonitz (1829–1896)

Compușii organici prezintă o varietate remarcabilă de structuri și proprietăți. Aceștia sunt formați din molecule în care atomii sunt legați prin legături covalente stabile.

Reacțiile substanțelor organice sunt procese complexe în cursul cărora se desfac legăturile covalente din moleculele reactanților și se refac covalențe în moleculele produșilor de reacție. În forma generală, o reacție chimică poate fi reprezentată astfel:

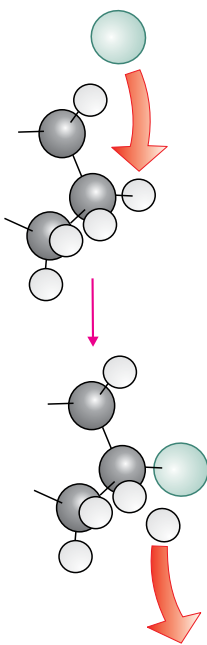


Substratul este substanța asupra căreia acționează *reactantul*.

Aceste reacții se desfășoară în solvenți organici în care compușii covalenți sunt solubili. Ele sunt în general reacții lente, reversibile și sensibile la condițiile de reacție: concentrație, temperatură, natura solventului etc.

Compușii organici și transformările lor constituie fundamentul biologiei moderne și de aceea stau la baza vieții.

Reacțiile compușilor organici se clasifică în: substituție, aditie, eliminare și transpoziție (rearanjare).



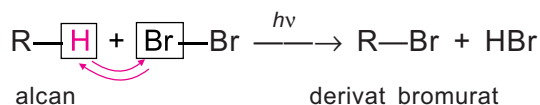
■ Modelarea reacției de substituție.

2.1. Reacția de substituție

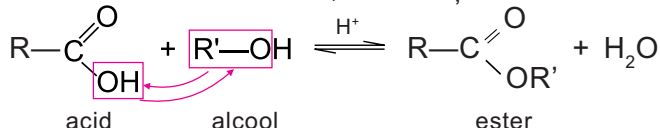
În reacțiile de substituție un atom sau o grupă de atomi dintr-o moleculă este înlocuită cu un alt atom sau o altă grupă de atomi.

De exemplu:

● Înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu un atom de brom:



● Înlocuirea grupei oxidril din molecula unui acid cu o grupă —O—R' din molecula unui alcool, în reacția de esterificare:



Reacțiile de substituție se pot clasifica în funcție de procesele chimice fundamentale pe baza cărora se desfășoară acestea.

În tabelul următor sunt enumerate câteva tipuri de reacții de substituție, incluse în programa de liceu, pe care le veți studia în cadrul claselor de compuși.

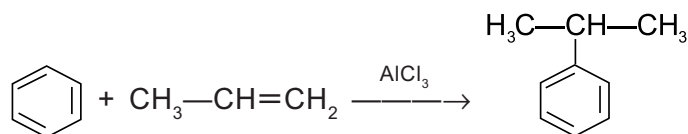
Grupă substituită	Substrat	Reactant	Produși	Tip de reacție
Atom de hidrogen	R—H	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	R—X	halogenare
	CH ₂ =CH—CH ₃	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	CH ₂ =CH—CH ₂ X	halogenare alilică
	Ar—H	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	Ar—X	halogenare la nucleu
	Ar—CH ₃	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	Ar—CH ₂ —X	halogenare la catena laterală
	Ar—H	HONO ₂	Ar—NO ₂	nitrare arene
	Ar—H	HOSO ₃ H	Ar—SO ₃ H	sulfonare arene
	Ar—H	R—X	Ar—R	alchilare arene
	Ar—H	R—CH=CH ₂	Ar—CH—R CH ₃	alchilare arene
	Ar—H	R—COCl	Ar—CO—R	acilare arene
	Grupă de atomi	R—Cl	Ar—NH ₂	Ar—NH—R
R—COCl (R—CO) ₂ O		Ar—NH ₂	Ar—NH—CO—R	acilare amine
R—COO—R'		H—OH (H ⁺ , HO ⁻)	R—COOH R'—OH	hidroliză acidă sau bazică
R—CH ₂ —X		H—OH	R—CH ₂ —OH	} hidroliza derivaților halogenați esterificare
R—CHX ₂		H—OH	R—CHO	
R—CX ₃		H—OH	R—COOH	
R—COOH		R'—OH	R—COOR'	

După cum se observă din tabel, reacțiile de substituție sunt caracteristice atât sistemelor alifactice, cât și celor aromatice.

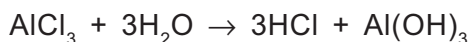
În cele ce urmează se vor exemplifica câteva tipuri de reacții de substituție cu importanță practică.

Substituirea unui atom de hidrogen dintr-o hidrocarbură

Alchilarea benzenului cu propenă



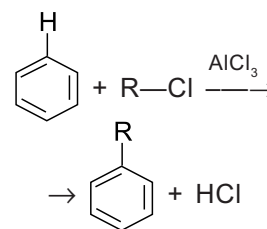
În reacția de alchilare Friedel-Crafts a benzenului cu propenă, agentul de alchilare este clorura de izopropil care se formează în mediul de reacție sub influența catalizatorului:

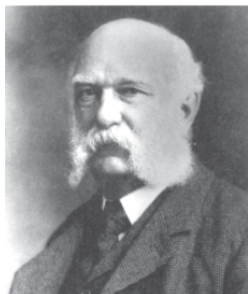


Aminteste-ți!

Alchilarea benzenului

În reacția de alchilare Friedel-Crafts un atom de hidrogen din molecula benzenului se înlocuiește cu o grupă alchil. Ca agenți de alchilare se folosesc derivați halogenați și alchene.

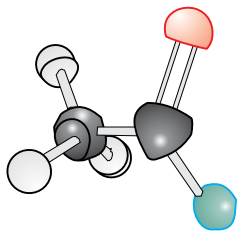
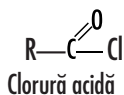




■ Chimistul american J. M. Crafts alături de profesorul Charles Friedel au descoperit metoda de obținere a alchil- și arilbenzenului.

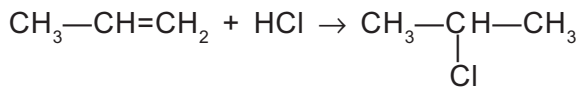
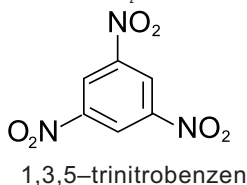
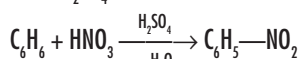
Aminteste-ți!

■ Clorurile acide sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici:

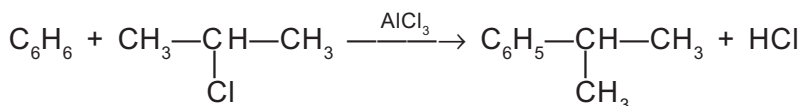


■ Modelul clorurii de acetil.

■ Nucleul benzenic se nitrează la o temperatură moderată. Agentul de nitrare este HNO₃ conc. în prezență de H₂SO₄ (amestec sulfonitric):



clorură de izopropil

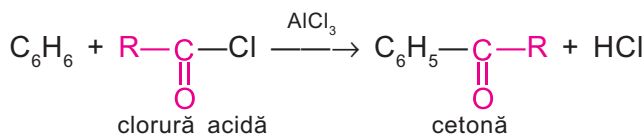


izopropilbenzen (cumen)

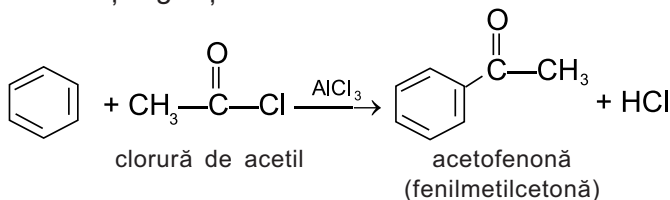
Cumenul este folosit în industrie la fabricarea fenolului și acetonei, precum și la obținerea α-metilstirenului (monomer utilizat la fabricarea cauciucului sintetic).

Reacțiile de alchilare se pot utiliza la obținerea omologilor superiori ai benzenului și la alchilarea amoniacului.

Vrei să știi mai mult? *Reacția de acilare.* Introducerea unei grupe R-C(=O)- (acil) într-o moleculă organică, prin substituția unui atom de hidrogen, se numește *acilare*.



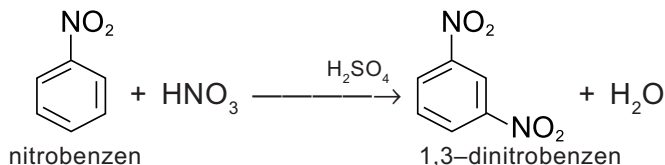
Cei mai folosiți agenți de acilare sunt clorurile acide.



Prin reacția de acilare a arenelor se obțin cetone.

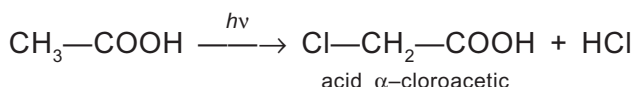
Substituirea unui atom de hidrogen dintr-o substanță cu funcțiune

Nitrarea nitrobenzenului. Introducerea unei a doua grupe nitro în molecula nitrobenzenului are loc în condiții energice, deoarece grupa nitro este un substituent de ordinul II care îngreunează substituția la nucleul aromatic (dezactivează nucleul):



Dinitroderivații aromatici se folosesc pentru obținerea diaminelor aromatice.

Un alt exemplu de substituție a unui atom de hidrogen dintr-o substanță cu funcțiune este clorurarea fotochimică a acizilor carboxilici care au loc în poziția vecină (α) grupei —COOH



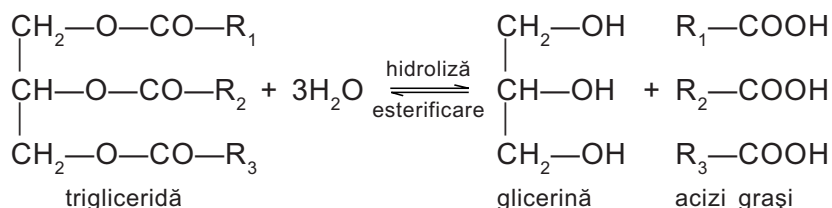
Substituirea unei grupe de atomi

Hidroliza enzimatică a grăsimilor. Reacția de hidroliză este procesul chimic prin care o grupă funcțională este înlocuită cu grupa hidroxil, în exces mare de apă, în mediu acid, bazic sau enzimatic.

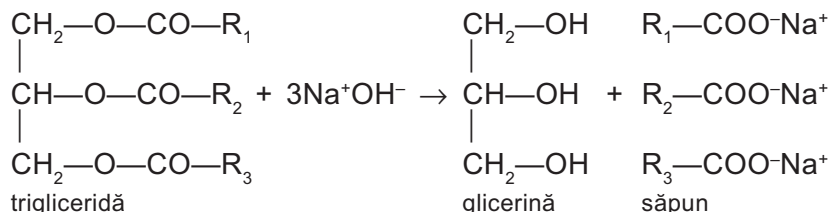
Grăsimile din țesutul adipos al animalelor, omului și din unele țesuturi de depozitare ale plantelor sunt formate din gliceride (esteri ai glicerinei cu acizii grași), proteine, vitamine, acizi grași liberi etc.

Grăsimile sunt un aliment esențial. Ele reprezintă pentru animale și om o sursă bogată în calorii. Dintre alimente, lipidele au cea mai ridicată valoare energetică (38,87 kJ/g față de numai 17,14 kJ/g cât au glucidele și proteinele). Organismul animal poate face depozite de grăsimi, cu rol de rezervă.

În urma digestiei, organismul animal hidrolizează grăsimile cu ajutorul enzimelor din salivă, suc gastric, ficat, până la acizii grași. Acizii grași din grăsimi străbat peretele intestinului și se recombina cu glicerina, resintetizând grăsimi.



Hidroliza în mediu bazic (saponificare). Saponificarea este reacția de hidroliză a grăsimilor sub acțiunea hidroxidului de sodiu sau de potasiu (hidroliză bazică).



Prođușii de reacție sunt glicerina și un amestec de săruri ale acizilor grași, cunoscut sub numele de săpun.

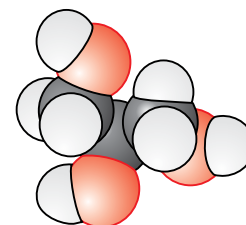
La început, reacția este lentă, datorită insolubilității grăsimii în soluția de hidroxid de sodiu. După formarea primelor cantități de săpun, procesul se accelerează, deoarece acesta ajută la dispersarea grăsimii.



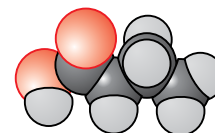
■ Scrie ecuația reacției de hidroliză în mediu bazic (KOH) a următorilor esteri: dioleobutirină și palmitooleostearină.

Un mare număr de compuși organici pot fi hidrolizați în scopuri preparative: derivați halogenați, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, produși ai reacțiilor de condensare sau policondensare.

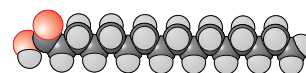
Un rol deosebit îl au reacțiile de hidroliză ale biopolimerilor (proteine, amidon, glicogen) care se desfășoară în celulele vii.



■ Modelul glicerinei.



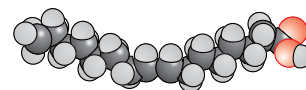
Modelul acidului butiric.



Modelul acidului palmitic.



Modelul acidului stearic.



Modelul acidului oleic.

■ Modele de acizii grași.



■ Scrie formulele acizilor grași modelați mai sus și enumeră proprietățile lor.

Sânge artificial

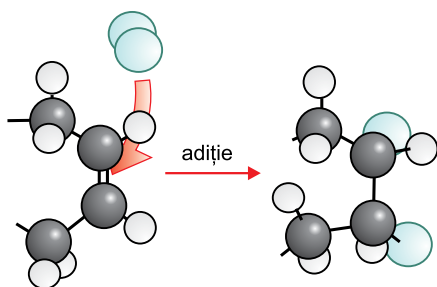
O descoperire interesantă făcută între anii 1960–1970 a permis salvarea unor vieți umane.

Cu toate că pare neverosimil, s-a constatat că animalele cărora li s-a înlocuit o parte din sânge cu o emulsie de hidrocarburi, eteri sau amine, în care atomii de hidrogen au fost înlocuiți cu atomi de fluor, pot trăi. Compușii de tip perfluoruri pot dizolva până la 60% O₂ în volume, în timp ce sângele dizolvă doar aproximativ 20% volume de O₂, iar plasma sangvină în jur de 3%.

Șobolanii scufundați în compuși de tip perfluoruri, saturați în oxigen, respiră încă un timp îndelungat. Acești compuși lichizi nu sunt miscibili cu apa, dar prin adăugarea unor substanțe care pot modifica tensiunea superficială se transformă în picături fine care rămân în suspensie în soluție cu formarea unei emulsii. Un exemplu de sânge artificial este cel care conține: 11–13 mL perfluorotributilamină (CH₃—CF₂—CF₂—CF₂)₃N; 2,3–2,7 g polimer emulsionat „Pluronic F–68”; 2,5–3,2 g „Hidroxietil-amidon”; 54 mg NaCl; 32 mg KCl; 7 mg MgCl₂; 10 mg CaCl₂; 9,6 mg Na₂HPO₄ cu suficient Na₂CO₃ pentru ca pH-ul să ajungă la valoarea 7,44 și apă până la 100 mL. În ultimul timp se folosește cu succes C₁₀F₁₈, perfluorodecalina, pentru obținerea sângelui artificial.

2.2. Reacția de adiție

Reacțiile de adiție, specifice sistemelor nesaturate, sunt reacții care au loc cu scindarea unei legături π și fixarea fragmentelor de reactant la atomii care au fost implicați în legătura π.



■ Modelarea reacției de adiție.

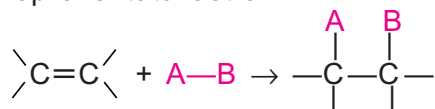
În reacțiile de adiție se conservă scheletul moleculei.

Reacțiile de adiție pot avea loc la sisteme nesaturate

omogene, care conțin legături >C=C< sau $\text{—C}\equiv\text{C—}$, și

respectiv, eterogene, care conțin legături >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$ etc.

Schema generală după care decurge o reacție de adiție poate fi reprezentată astfel:

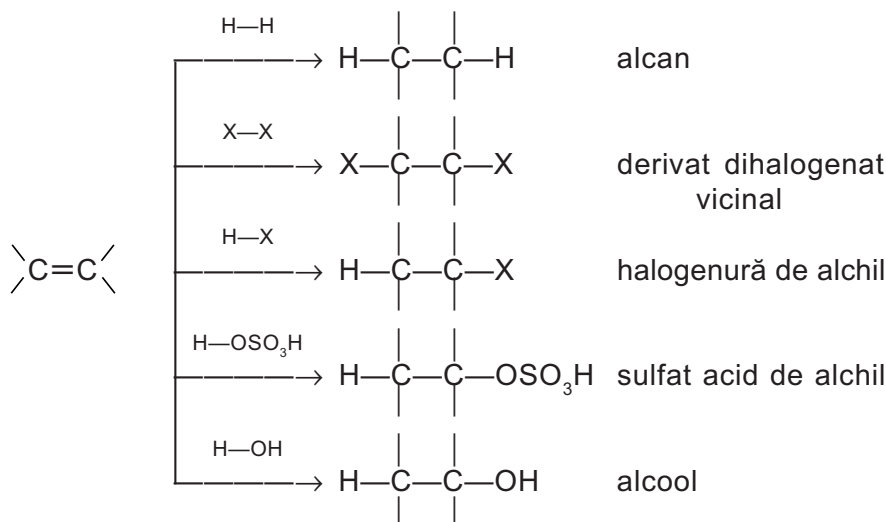


unde AB poate fi: H₂, X₂ (Cl₂, Br₂), HX, H—OH, H—OSO₃H etc.

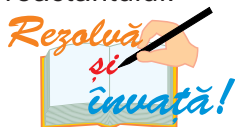
Produsul unei reacții de adiție depinde atât de natura hidrocarburii (substrat), cât și de natura reactantului.

Adiția la hidrocarburi nesaturate simetrice conduce la formarea unui singur produs, indiferent de natura reactantului.

În schema următoare se regăsesc cele mai importante reacții de adiție întâlnite la o alchenă, prin care rezultă compuși saturați.

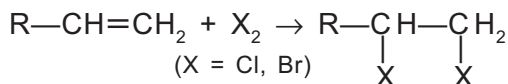


La alchenele simetrice adiția este neorientată, indiferent de natura reactantului.



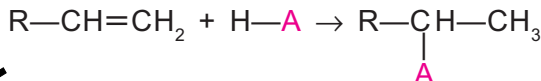
- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție, folosind ca substrat 2-butena și ca reactanți H_2 , Br_2 , HCl , HOH și H_2SO_4 .

Reacția de adiție la alchenele nesimetrice este neorientată, dacă reactantul este simetric (nepolar). De exemplu:



- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție la propenă a H_2 și Br_2 .

Dacă reactantul este polar (HX , HOH , HCN , CH_3COOH etc.), adiția la sistemele nesaturate asimetrice este orientată și decurge conform regulii lui Markovnikov.



- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție a HBr , H_2O , H_2SO_4 la propenă.

Reacțiile de adiție la tripla legătură decurg în două etape:

- în prima etapă se rupe o legătură π și se formează o alchenă sau derivat al alchenei;
- în a doua etapă se scindează legătura π din molecula alchenei sau derivatului și se formează compusul saturat cu același număr de atomi de carbon.

Ca și la alchene, reacțiile de adiție la alchine depind atât de natura substratului, cât și de natura reactantului.

Adiția reactanților polari (HX , HOH , HCN , CH_3COOH) la alchine simetrice este neorientată în prima etapă (la ruperea unei legături π), iar în a doua etapă (la ruperea celei de a doua legături π) decurge conform regulii lui Markovnikov.

Aminteste-ți!

- Legăturile multiple de tip $\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$ și $-\text{C}\equiv\text{C}-$ sunt grupe funcționale deoarece reprezintă centre ale reactivității realizate prin polarizarea legăturilor π .

Vrei să știi mai mult?

- Reacția de hidrogenare are loc în cataliză eterogenă.
- În reacția de hidrogenare unul dintre catalizatorii folosiți este Ni Raney. Acesta este un aliaj de Ni și Al tratat, la cald, cu o soluție de NaOH , care reacționează numai cu aluminiul pe care îl transformă în aluminat. Nichelul rămâne în acest caz foarte fin divizat.

Aminteste-ți!

- La adiția unui compus de tip $\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ la sistemele nesaturate asimetrice fragmentul A se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen al dublei sau triplei legături – regula lui Markovnikov.



- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție, folosind ca substrat acetilena și ca reactanți H_2 și Br_2 .

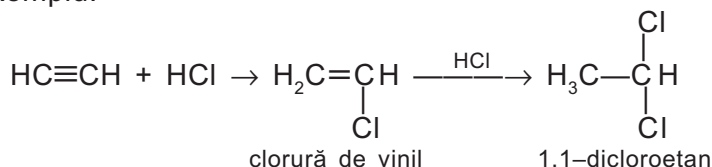


■ Vladimir Vasilievici Markovnikov (1837–1904) a studiat reacțiile de adiție ale reactanților de tipul H—X (H—Cl, H—OH, H—OCl) la alchenele nesimetrice; a stabilit regula care îi poartă numele.

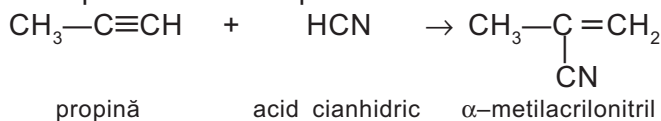
Reține!

■ Reacțiile de adiție care se desfășoară conform regulii lui Markovnikov sunt regioselective (un produs se obține majoritar).

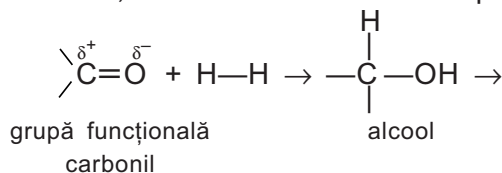
De exemplu:



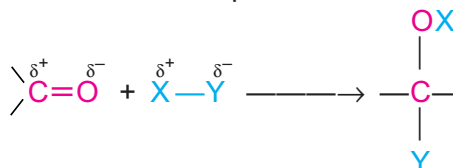
Adiția la alchinele nesimetrice este întotdeauna orientată, dacă reactantul este polar. De exemplu:



Reacția de adiție la sistemele nesaturate eterogene de tipul >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$ este neorientată, dacă reactantul este nepolar:



și orientată dacă reactantul este polar:

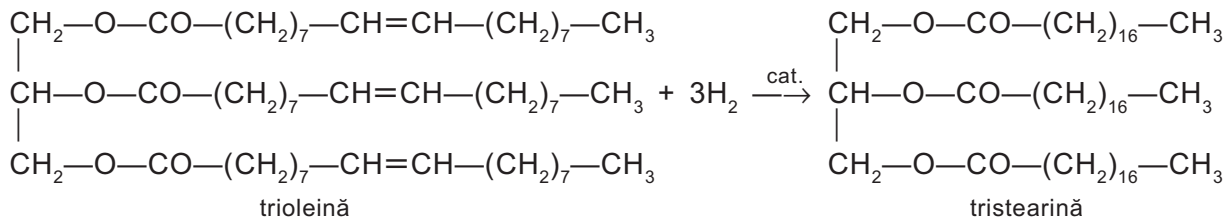


În categoria reacțiilor de adiție pot fi încadrate *reacțiile de condensare ale compușilor carbonilici* între ei – aldolică, cetolică (pag. 84) – și cu alți compuși: fenoli (pag. 85), amine, reducerea nitroderivaților etc.

Reacția de *reducere a nitroderivaților* are o importanță deosebită în obținerea aminelor aromatice (pag. 72).

Reacțiile de adiție se utilizează pentru obținerea unor produși cu un grad de nesaturare mai scăzut sau pentru obținerea unor compuși saturați.

O reacție de adiție cu o importanță practică deosebită este hidrogenarea grăsimilor nesaturate.



Prin hidrogenarea uleiurilor se obțin grăsimi solide, ca urmare a transformării radicalilor acizilor nesaturați în radicali acizi saturați. Hidrogenarea se realizează la 150–200°C și 2–15 atm, în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd).

Margarina se obține prin hidrogenarea parțială a uleiurilor vegetale și emulsionarea grăsimii rezultate din lapte; produsul se aromatizează.

În tabelul următor sunt prezentate principalele tipuri de reacții de adiție la sisteme nesaturate, clasificate în funcție de natura substratului și a reactantului.

Substrat		Reactant		Produs de reacție	Tipul adiției			
simetric	nesimetric	nepolar	polar					
R—HC=CH—R alchenă	—	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₂ —R alcan	adiție neorientată			
	—	X ₂	—	R—CHX—CHX—R derivat dihalogenat vicinal	adiție neorientată			
	—	—	HX	R—CH ₂ —CHX—R derivat monohalogenat	adiție neorientată			
	—	—	H—OH	R—CH ₂ —CHOH—R alcool	adiție neorientată			
	R—CH=CH ₂	—	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₃ alcan	adiție neorientată		
			X ₂	—	R—CHX—CH ₂ X derivat dihalogenat vicinal	adiție neorientată		
				HX	RCHX—CH ₃ derivat monohalogenat	adiție orientată		
				H—OH HO—SO ₃ H	RCHOH—CH ₃ R—CH—CH ₃ OSO ₃ H	adiție orientată		
			R—C≡C—R	—	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₂ —R	adiție neorientată
					X ₂	—	R—CX ₂ —CX ₂ —R	adiție neorientată
	HX	R—CH=CX—R R—CH ₂ —CX ₂ —R			adiție neorientată adiție orientată			
	HOH	R—CH ₂ —CO—R			adiție neorientată			
R—C≡CH	—	H ₂		—	R—CH ₂ —CH ₃	adiție neorientată		
		X ₂		—	R—CX ₂ —CHX ₂	adiție neorientată		
		HX (HOH, HCN, CH ₃ COOH)		R—CX ₂ —CH ₃	adiție orientată			
R—C(=O) H	—	H ₂		—	R—CH ₂ OH	adiție neorientată		
					HX	R—CHX—OH (R) ₂ CX—OH	adiție orientată	
R R' \ C=O	—	H ₂		—	R R' \ CH—OH	adiție neorientată		
				HX	R—CHX—OH (R) ₂ CX—OH	adiție orientată		
R—C≡N	—	H ₂	—	R—CH ₂ —NH ₂	adiție neorientată			
	—		HOH	R—C(=O) NH ₂	adiție orientată			
R—NO ₂	—	H ₂	—	R—NH ₂	adiție neorientată			

Importanța polimerilor

Polimerii își găsesc largi utilizări în industria maselor plastice și fibrelor sintetice. Masele plastice sunt produse tehnologice de sinteză în compoziția cărora intră un compus macromolecular sintetic și alte substanțe de umplură care le îmbunătățesc calitățile (plasticitate, rezistență mecanică, termică, antioxidanți etc.).

Masele plastice se folosesc ca înlocuitori ai unor produse naturale: lemn, piele sau la fabricarea unor articole tehnice, ambalaje, materiale de protecție, materiale de construcție etc. Ca înlocuitori ai produselor naturale, masele plastice au avantajul că se pot obține la scară industrială în cantitățile necesare și la un preț de cost redus. Marele dezavantaj al acestora este că nu sunt biodegradabile.

Polițtena (polietilena), substanță albă, transparentă, flexibilă, rezistentă la agenți chimici, cu rezistență mecanică și electrică mare, se utilizează sub formă de folii sau saci. De asemenea, se utilizează la obținerea vaselor de laborator, a jucăriilor și în practica farmaceutică.

Polipropilena, pe lângă utilizările asemănătoare cu ale polietilenei, poate fi filată (se trage în fire). Se mai folosește pentru obținerea de seringi, cutii pentru ambalaje, flacoane.

Policlorura de vinil (PVC) are duritate mare, proprietate ce o face utilizabilă pentru producerea de țevi, tuburi și tâmplărie termopan. Se utilizează și în marochinărie pentru obținerea imitațiilor de piele și a izolatoarelor electrice.

Poliacrilonitrilul prezintă stabilitate termică ridicată și rezistență mare la lumină. Se utilizează sub formă de fibre care înlocuiesc mai ales lâna. Lâna sintetică românească (melana) este un copolimer al acrilonitrilului cu acetatul de vinil.

Poliacetatul de vinil este un polimer incolor, transparent care se îmbibă cu apă și este atacat de acizi și baze. Deoarece are o temperatură de înmuiere scăzută, polimerul nu se folosește ca masă plastică, ci în industria de lacuri și vopsele, la zugrăveli (vinarom).

Polimetacrilatul de metil, fiind un polimer cu o temperatură de topire ridicată, transparent, rezistent, se folosește sub denumirea de sticlă plexi (sticla organică).

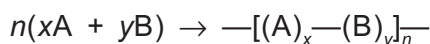
Reține!

- Reacția de copolimerizare este reacția la care participă două sau mai multe tipuri de monomeri în aceeași proporție sau în proporții diferite.



Copolimerizarea butadienei cu monomeri vinilici

Dacă în procesul de polimerizare participă monomeri diferiți, procesul se numește *copolimerizare*. Reacția de copolimerizare poate fi reprezentată astfel:

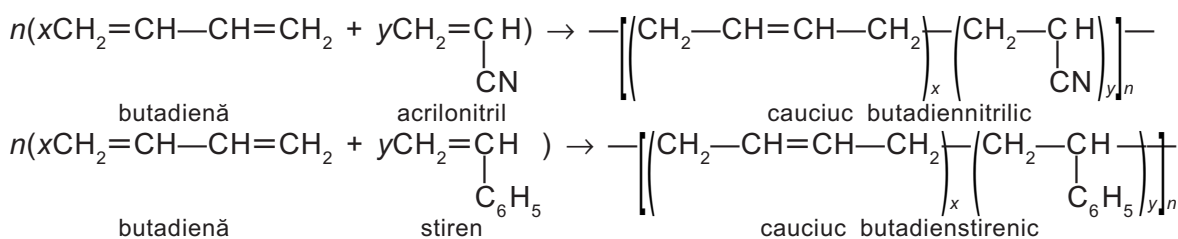


unde A și B sunt monomeri, iar x și y reprezintă numărul de unități din fiecare monomer.

Reacția de copolimerizare are largi aplicații în industria cauciucului.

De exemplu, butadiena se copolimerizează cu monomerii vinilici:

acrilonitril ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), stiren ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) etc., reacții în urma cărora se formează copolimeri vinilici, cunoscuți sub numele de cauciucuri sintetice.



Alternarea resturilor de monomeri în polimer este întâmplătoare.

Lectură

Aspecte legate de sinteza polimerilor

Proprietățile polimerilor care stau la baza utilizării acestora sunt: rezistență, inerție față de agenții chimici, transparență, elasticitate etc.

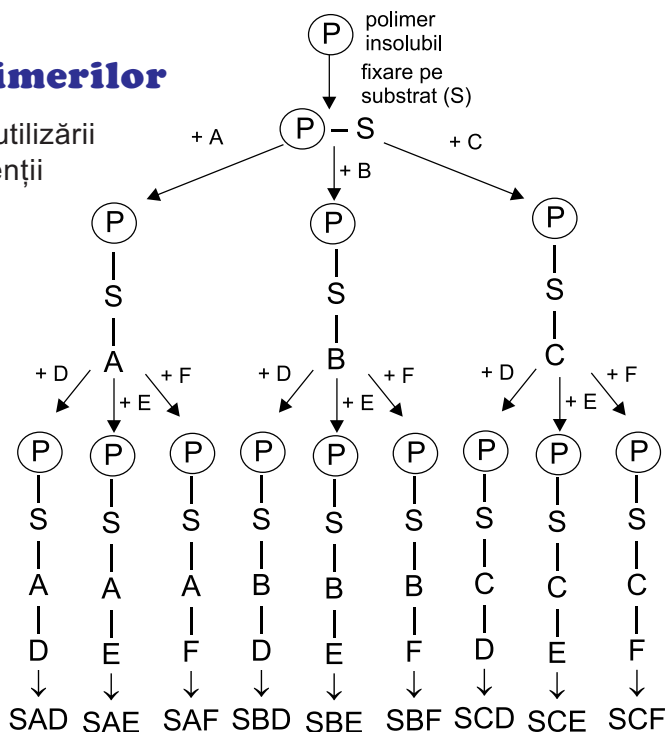
Deoarece numeroși polimeri nu sunt biodegradabili, industria polimerilor se confruntă cu probleme grave de poluare.

Dintre întrebunțările de vârf ale polimerilor amintim:

- *Polimeri ca agenți de spălare a mării negre.* Poliizobutena este principalul constituenț al unui produs numit elastol, foarte eficient în combaterea poluării marine cu petrol. În contact cu petrolul, lanțurile de polimer se amestecă cu acesta și formează o adevărată împletitură vâscoasă ce poate fi extrasă de pe suprafața apei. Metoda este importantă și pentru că petrolul poate fi astfel recuperat.

- *Sinteze de „biblioteci chimice” pe suport de polimeri.* Metoda își găsește o întrebunțare majoră în industria farmaceutică pentru obținerea de noi medicamente. Începând cu anul 1990, în scopul diminuării efortului și volumului imens de muncă, s-a recurs la metoda „paralelismului simultan” al preparării unor compuși înrudiți cu ajutorul „bibliotecii chimice”. Substratul este fixat covalent de un polimer insolubil (P) și tratat ulterior cu reactivii necesari.

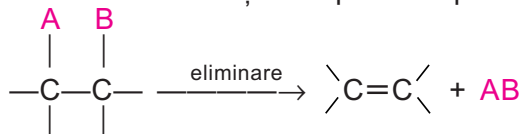
Schema de mai sus arată succesiunea secvențelor și explică cum în două etape de reacție, pornind de la trei variante, se ajunge la un număr important de compuși „sinteză combinatorie”.



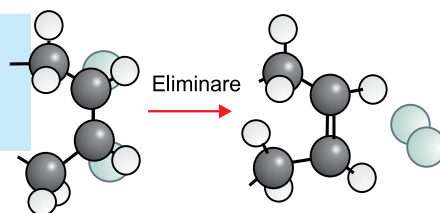
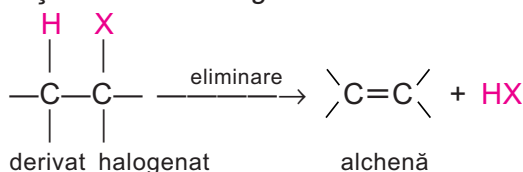
2.3. Reacția de eliminare

Reacția chimică care decurge cu formarea unei legături multiple, prin eliminarea intramoleculară din pozițiile vecine a două fragmente (A și B) se numește reacție de eliminare.

O astfel de reacție se poate reprezenta prin schema:



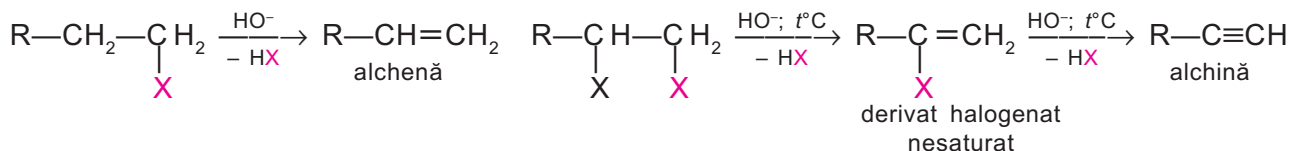
Dacă A este un atom de hidrogen și B un atom de halogen, reacția de eliminare se numește *dehidrohalogenare*.



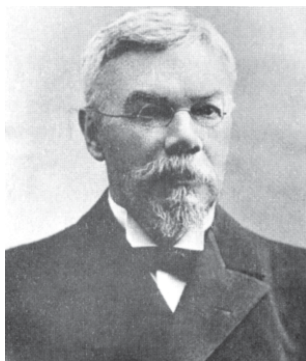
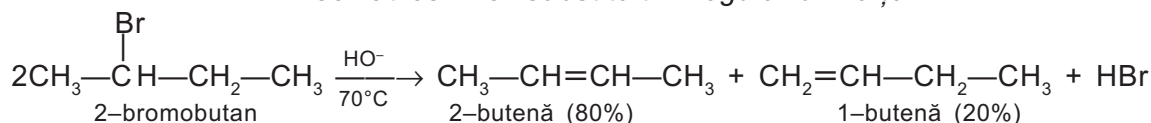
■ Modelarea reacției de eliminare.

Dehidrohalogenarea 2-bromobutanului

Derivații halogenați dau ușor reacții de eliminare în mediu bazic, la încălzire, în urma cărora rezultă compuși cu legături multiple (alchene, derivați halogenați nesaturați sau alchine).

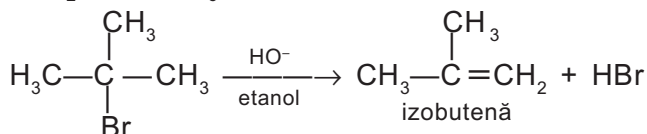


Eliminarea este *regioselectivă*: hidracidul eliminat este format din atomul de halogen și un atom de hidrogen de la atomul de carbon învecinat cel mai substituit – *regula lui Zaițev*.

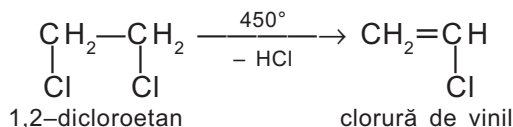


■ A. Zaițev (1841–1920), profesor la universitatea din Kiev. A stabilit regula care îi poartă numele legată de modul în care decurge reacția de eliminare (se formează alchena cea mai substituită).

Cu cât derivatul halogenat este mai substituit la atomul de carbon ce poartă atomul de halogen cu atât reacția de eliminare se produce mai ușor:

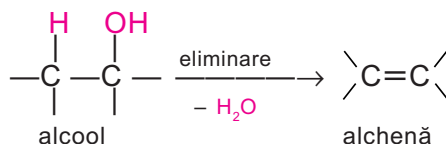


Prin eliminarea unui mol de hidracid dintr-un derivat dihalogenat vicinal se obțin derivați halogenați nesaturați. Metoda este utilizată pentru obținerea clorurii de vinil, monomer folosit în industria maselor plastice.



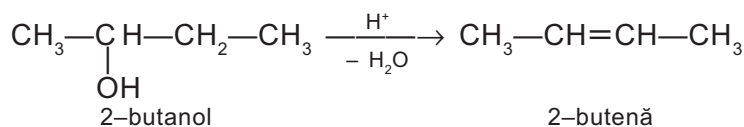
Deshidratarea 2-butanolului

Eliminarea apei din alcooli se numește *deshidratare* și are loc în prezența H_2SO_4 concentrat.



Reacția este folosită ca metodă de obținere a alchenelor.

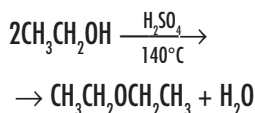
Eliminarea apei din alcooli respectă regula lui Zaițev; se efectuează prin încălzire cu un acid tare (H_2SO_4 , H_3PO_4). De exemplu:



La reacția de eliminare pot participa alcooli primari, secundari sau terțiari. Alcoolii terțiari se deshidratează cel mai ușor, după care urmează cei secundari; alcoolii primari sunt cei mai stabili.

Reține!

- Reacțiile de eliminare pot fi considerate ca reacții inverse ale unor reacții de adiție.
- Reacția de deshidratare este o reacție de eliminare intramoleculară. În funcție de temperatură, poate decurge și ca o reacție de eliminare intermoleculară (eterificare).



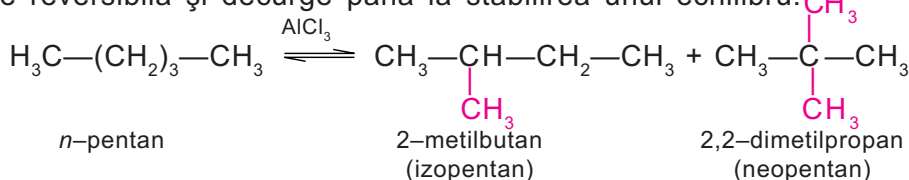
2.4. Reacția de transpoziție

Reacțiile de transpoziție sunt reacții care se desfășoară prin schimbarea poziției unor atomi sau a unei grupe de atomi într-o moleculă.

Reacțiile de izomerizare ale alcanilor sau alchenelor, când sunt încălzite în prezență de catalizatori, sunt reacții de transpoziție. Transpozițiile pot avea loc în sisteme saturate, nesaturate sau aromatice.

Izomerizarea *n*-pentanului

Clorura și bromura de aluminiu, la temperatura de 50–100°C provoacă o reacție de izomerizare a hidrocarburilor saturate. Reacția este reversibilă și decurge până la stabilirea unui echilibru.

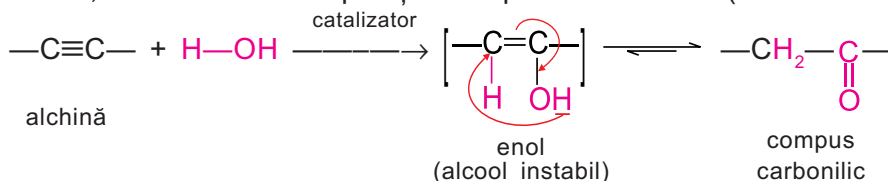


La echilibru amestecul de reacție conține: *n*-pentan, izopentan și neopentan.

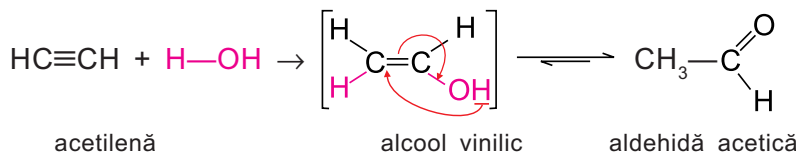


- Scrie produșii de izomerizare ai *n*-hexanului.

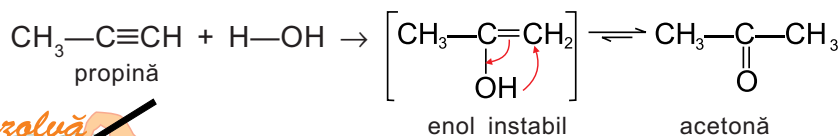
Adiția apei la alchine conduce la formarea unui enol în prima etapă. Acesta este instabil și se transformă spontan într-un compus carbonilic, deci este o transpoziție de tip enol-aldehidă (sau cetonă):



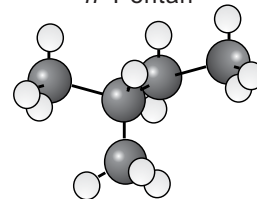
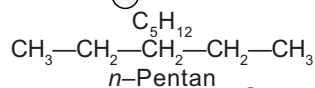
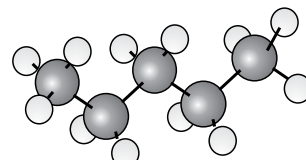
La trecerea acetilenei printr-o soluție diluată de acid sulfuric, care conține ioni Hg^{2+} , aceasta adăunează o moleculă de apă (reacția *Kucero*v); într-o primă etapă se obține alcoolul vinilic, care este instabil și se transformă în acetaldehidă (compus carbonilic), prin migrarea unui atom de hidrogen de la grupa —OH. Acest fenomen de transpoziție este cunoscut sub numele de *tautomerie*.



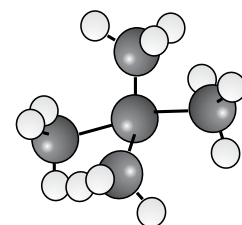
Adiția apei la omologii superiori ai acetilenei are loc conform regulii lui Markovnikov și conduce la formarea de cetone.



- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție ale apei la izomerii de poziție ai butinei.

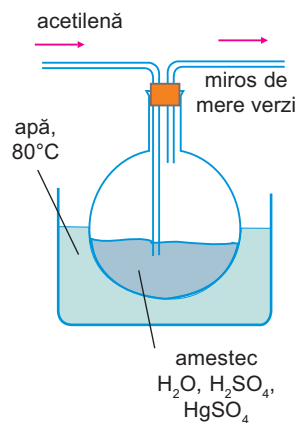


Izopentan



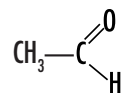
Neopentan

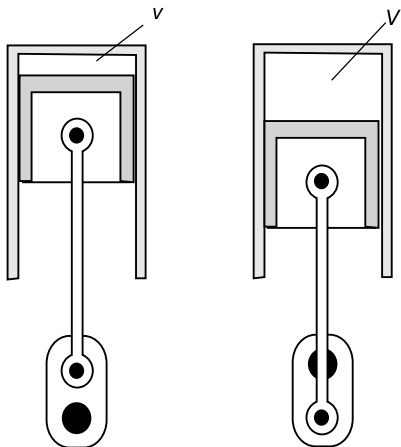
- Modele ale izomerilor pentanului.



- Prin reacția de adiție a apei la acetilenă se obține acetaldehidă. Acetaldehida este un produs important al industriei chimice; se folosește la obținerea coloranților, a medicamentelor, a produselor sintetice.

- Toți termenii seriei alchenelor formează în reacție cu apa cetone, în afară de acetilenă, care formează aldehida acetică,





Lectură

Alcanii - carburanți

Carburanții sunt produse petroliere lichide utilizate pentru ardere în sisteme închise, denumite motoare cu ardere internă, cu scopul de a obține *energie mecanică* sub cele mai diferite forme.

Prin reacția de transpoziție se obțin carburanți lichizi de calitate superioară.

Motoarele cu explozie folosesc drept combustibil benzinele (amestecuri de hidrocarburi) ale căror vapori se amestecă cu aerul în carburator. Amestecul se introduce în cilindru, unde este comprimat de 6-12 ori. Raportul dintre volumul amestecului înainte de comprimare, V , și după comprimare, v , se numește *raport de compresie*. Cu cât acest raport este mai mare (compresare puternică) cu atât temperatura obținută după explozie este mai mare; puterea motorului va fi mai mare și va lucra mai economic.

La raporturi mai mari de compresie, amestecul se poate autoaprinde în toată masa, înainte ca pistonul să ajungă la capătul cursei; are loc o detonație. În acest caz, pistonul este împins de unda de șoc înainte de vreme și va acționa în sens invers asupra arborelui motor (motorul „bate”).

Raporturi mari de compresie se pot realiza în cazul în care benzinele folosite se autoaprind greu. Proprietatea de a suporta compresii mari, fără autoaprindere, o au hidrocarburile ramificate; izooctanul este un exemplu tipic. Hidrocarburile normale detonează ușor; un exemplu în acest sens îl constituie n -heptanul.

Pentru a preciza puterea de detonație a unei benzine s-a introdus un indice numeric numit *cifra octanică* (C.O.).

Cifra octanică exprimă procente volumetrice de izooctan (2,2,4-trimetilpentan) dintr-un amestec de izooctan și normal heptan, care are aceeași comportare cu benzina studiată.

Determinarea practică a cifrei octanice a unui carburant oarecare (benzină) se face în motoare standard, prin compararea arderii lui cu a unui amestec de izooctan (C.O. = 100) și normal heptan (C.O. = 0).

O cifră octanică ridicată indică existența unei proporții mai mari de izoalcani în carburant și o ardere mai omogenă a amestecului de vapori și aer.

Pentru o bună funcționare, motoarele trebuie să fie alimentate cu benzină de C.O. corespunzătoare raportului lor de compresie.

Carburanții obișnuiți au C.O. cuprinsă între 70 și 100; supercarburanții ajung la cifre octanice mai mari.

C.O. se poate mări prin:

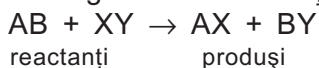
- îmbogățirea benzinei în hidrocarburi ramificate;

- adaos de „antidetonați”: tetraetilplumb (C_2H_5)₄Pb (se adaugă în cantități foarte mici, fiind foarte toxic).

$R = \frac{V}{v}$	C.O.	Denumirea benzinei
6,5	75	Normal
7 - 7,5	90	Regular
8 - 8,5	98	Premium

Repetă și învață

- Reacțiile chimice ale substanțelor organice se desfășoară conform schemei generale:



În reacțiile chimice se desfac legăturile din moleculele reactanților și se refac alte legături în moleculele produșilor de reacție.

- Reacțiile la care participă compușii organici sunt în general reversibile, lente și dependente de condițiile de reacție (concentrație, temperatură, solvenți etc.)
- Majoritatea acestor reacții se desfășoară în mai multe etape și în general sunt catalizate.
- În chimia organică reacțiile se clasifică în: substituție, adiție, eliminare și transpoziție.
- Reacția de substituție este reacția în care un atom sau o grupă de atomi dintr-o moleculă se înlocuiesc cu alt atom sau altă grupă de atomi dintr-o altă moleculă.
- Reacțiile de substituție sunt caracteristice atât sistemelor alifactice, cât și celor aromatice.
- În funcție de natura reactanților, reacțiile de substituție pot fi de: halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare.
- Substanțele cu funcțiuni participă la reacții de substituție prin care sunt înlocuite:
 - grupa funcțională (de exemplu, hidroliza derivaților halogenați);
 - o parte a grupei funcționale (de exemplu, reacția de esterificare);
 - unul sau mai mulți atomi de hidrogen din vecinătatea grupei funcționale (de exemplu, substituția alilică).
- Reacția de adiție este reacția în care fragmentele unei molecule (reactant) se fixează la doi atomi învecinați care au aparținut, de obicei, unei legături multiple. Pot avea loc la sisteme nesaturate omogene (>C=C< , $\text{—C}\equiv\text{C—}$) sau eterogene (>C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$).
- Legăturile chimice pot fi scindate parțial sau total în reacții de adiție (adiția la tripla legătură $\text{—C}\equiv\text{C—}$).
- Reacția de adiție depinde atât de polaritatea reactantului, cât și de simetria substanței la care se produce adiția.
- La sistemele nesaturate asimetrice, adiția unui reactant polar este orientată și se desfășoară conform regulii lui Markovnikov; este regioselectivă.
- Reacția de polimerizare este o adiție repetată (poliadiție) în urma căreia se obțin compuși cu masă moleculară mare numiți polimeri de adiție.
- Reacția de copolimerizare este reacția la care participă monomeri diferiți și în care raportul de copolimerizare poate avea diferite valori.
- Reacția de eliminare este reacția de îndepărtare a două fragmente de la atomi de carbon învecinați dintr-o moleculă, cu formarea unei legături multiple (poate fi considerată inversa reacției de adiție).
- Eliminarea, ca și adiția, este regioselectivă și se desfășoară conform regulii lui Zaitsev.
- Fragmentele eliminate dintr-o moleculă pot fi de același fel (eliminarea de halogeni) sau diferite (dehidrohalogenare, deshidratare).
- Reacția de transpoziție este reacția în urma căreia unii atomi sau grupe de atomi își schimbă poziția în cadrul aceleiași molecule.
- Transpoziția poate fi considerată ca o rearanjare a catenei de atomi de carbon dintr-o moleculă (reacție de izomerizare).

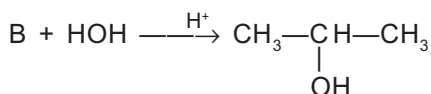
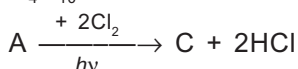
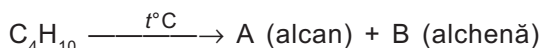
I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Reacțiile prin care se scindează legăturile C—H din molecula unui alcan se numesc
2. Reacția de dehidrogenare este o reacție de
3. Prin eliminare de HBr din 2 metil-2-bromobutan rezultă majoritar
4. Adiția apei la izobutenă are loc în prezență de cu formare de
5. Cauciucul polibutadienic se poate obține plecând de la acetilenă care într-o primă etapă suferă o reacție de urmată de o reacție de și
6. Hexacloroetanul se poate obține prin reacția etanului cu moli de clor la puternică prin reacție de

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Reacția de alchilare a benzenului este o reacție de adiție regioselectivă.
2. Cumenul se obține prin alchilarea benzenului cu propenă sau clorură de izopropil.
3. Nitrarea acidului benzoic se desfășoară prin înlocuirea atomului de hidrogen al grupei carboxil, în reacție de substituție.
4. Reacția de saponificare este reacția de substituție în urma căreia se obțin săpunuri și glicerină.
5. Prin adiția H_2SO_4 la propenă se obține acid izopropilsulfonic.
6. Hidrogenarea parțială a uleiurilor vegetale este o reacție de adiție care se folosește la obținerea margarinei.

III. Alege răspunsul corect.

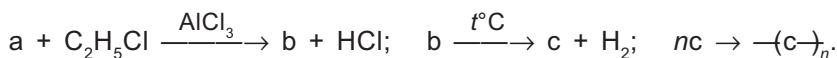


Substanța B din schemă este: a) etenă; b) propenă; c) izobutenă; d) butenă.

2. Hidrocarbura saturată cu masa $M = 86$, care prin monobromurare fotochimică formează patru izomeri, este:
 - a) *n*-hexan; b) 2,2-dimetilbutan; c) 2-metilpentan; d) 3-metilpentan.
3. Cauciucul butadienstirenic se obține printr-o reacție de:
 - a) adiție; b) polimerizare; c) copolimerizare; d) eliminare.
4. Volumul de etenă care se obține din 40 g etanol de concentrație 92%, la un randament de 70% este:
 - a) 22,4 L; b) 12,5 L; c) 11,2 L; d) 25 L.
5. Prin reacția de polimerizare a etenei se obțin 5 t polimer cu masa 44 800. Știind că randamentul reacției de polimerizare este 60%, masa etenei utilizată și gradul de polimerizare sunt:
 - a) 8,33 t; $n = 1000$; b) 5,5 t; $n = 1600$; c) 8,33 t; $n = 1600$; d) 7 t; $n = 1200$.
6. Reacția toluenului cu etena în prezența $AlCl_3$ este o reacție de:
 - a) eliminare; b) adiție; c) substituție la nucleu; d) substituție la catena laterală.

IV. Rezolvă.

1. Se dă schema de reacții:

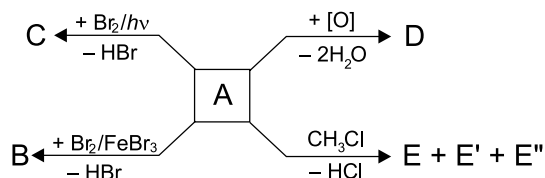


- a) Identifică substanțele a, b și c din schemă, știind că substanța b este o hidrocarbură care conține 90,56% carbon și are $M = 106$.
- b) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică tipul acestora.
- c) Calculează masa de cloroetan necesară pentru a obține 1,2 t compus b, dacă se lucrează cu un randament de 75%.

R. c) $m_{C_2H_5Cl} = 973,58 \text{ kg}$.

2. Analiza elementală a unui polimer conduce la următorul rezultat: 56,8% clor, 38,4% carbon și restul

- hidrogen. Identifică unitatea structurală din lanțul polimeric. Indică două metode de obținere a polimerului, folosind ca materii prime etena și acetilena. Stabilește tipurile de reacții utilizate.
3. Alchena A are densitatea față de azot 1,5. Stabilește formulele moleculară și structurală ale acesteia și scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:
- reacțiile de bromurare în prezența unui reactant polar și nepolar;
 - reacțiile prin care alchena A se transformă în alchena cu același număr de atomi de carbon.
4. Un săpun de calitate bună se obține prin acțiunea soluției de NaOH asupra uleiului de măsline (trioleină).
- Scrie ecuația reacției de saponificare.
 - Calculează masa de săpun obținută, dacă se folosesc 500 kg trioleină și se lucrează cu un randament de 70%.
 - Calculează masa de soluție de NaOH 40% care se utilizează în reacția de saponificare, dacă se lucrează cu un exces de 40% soluție.
- R.** b) 361 kg săpun; c) 424,2 kg sol. NaOH 40%.
5. În 30 mL soluție KMnO_4 2M acidulată cu H_2SO_4 se introduc 3,5 g alchenă A cu masa moleculară, $M = 70$.
Stabilește structura alchenei A.
Selectează dintre următorii reactanți: H_2 , NH_3 , HCl , H_2O , CH_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ pe aceia care reacționează cu alchena A. Scrie și indică tipul reacțiilor care pot avea loc.
6. Substanțele pe care le vei identifica în schema de mai jos au multiple utilizări. Determină aceste substanțe, știind că A este o hidrocarbură aromatică cu un conținut de 8,9% H și are densitatea vaporilor față de aer 3,183, iar C și B se prezintă sub forma a doi izomeri.



Indică utilizările substanțelor A, B, C, D.

Test 1

- I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):
- Reacția de alchilare a benzenului cu propena este o reacție de adiție.
 - Gliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași obținute printr-o reacție de substituție.
 - Reacția propinei cu HCN este o reacție de lungire a catenei, în care se obține un compus cu structură liniară.
 - Copolimerul butadienstirenec care conține 8,65% H are raportul molar de combinare a monomerilor 0,753.

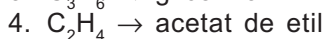
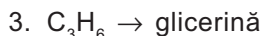
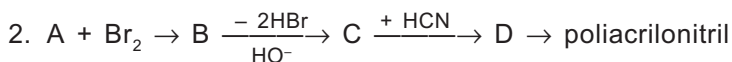
4 × 0,25 p = 1 p

II. Alege răspunsul corect.

- Reacțiile prin care grăsimile se hidrolizează în organism sub influența enzimelor și reacțiile de sinteză ale grăsimilor din acizii grași și glicerină sunt reacții de:
 - transpoziție; b) substituție; c) alchilare; d) acilare.
- Masa de iod care se fixează la 100 g substanță grasă caracterizează gradul de nesaturare a unei grăsimi și se numește indice de iod. Dacă 20 g grăsime reacționează cu 36 g iod de puritate 80%, indicele de iod și tipul reacției prin care se determină acestea sunt:
 - 360, eliminare; b) 144, adiție; c) 288, halogenare; d) 144, transpoziție.
- Prin încălzirea hexanului în prezența AlCl_3 se obține un amestec format din (trei/cinci) izomeri prin reacția de:
 - transpoziție; b) descompunere termică; c) alchilare; d) dehidrogenare.
- Polimerii vinilici se obțin în general din:
 - clorură de vinil; b) 1,1-dicloroetan; c) monomeri vinilici; d) acetilenă și sunt (saturați/nesaturați).

4 × 0,5 p = 2 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor care corespund următoarelor transformări și indică tipul reacțiilor. (Poți folosi orice reactiv anorganic.)



4 × 1 p = 4 p

IV. Rezolvă.

Un autoturism consumă 12 L pe oră benzină cu C.O. 80 și merge opt ore pe zi. Determină:

a) relația structurală între componentele benzinei;

b) masa medie a componentelor benzinei în stare gazoasă;

c) volumul de gaze (c.n.) care se degajă în atmosferă, într-o zi de lucru, dacă densitatea benzinei este 0,82 g/cm³.

2 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Clorurarea catalitică a acidului benzoic se desfășoară la nucleu în pozițiile *orto* și *para*.

2. Saponificarea este reacția de hidroliză în care substratul este o grăsime, iar reactantul KOH.

3. Iodura de *terț*-butil se obține în reacția dintre izobutenă și HI, în urma unei reacții orientate.

4. Prin încălzirea a 2 moli alcool etilic în prezență de H₂SO₄ conc. se obține 1 mol dietileter, printr-o reacție de eliminare intermoleculară.

4 × 0,25 p = 1 p

II. Alege răspunsul corect.

1. Ordinea reacțiilor prin care se obține acetaldehidă din acetilenă și apă este:

a) adiție, eliminare; b) alchilare, dehidrogenare; c) hidroliză, oxidare; d) adiție, transpoziție.

2. Hidrocarbura aromatică mononucleară din care 46,8 g reacționează cu 108 g amestec sulfonitric cu un conținut de 65% H₂SO₄ și formează un derivat monosubstituit este:

a) toluenul; b) benzenul; c) xilenul; d) naftalina.

3. Adiția HCl la propină este orientată:

a) în prima etapă; b) la atomul de carbon saturat; c) în ambele etape;

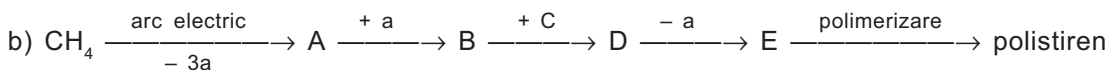
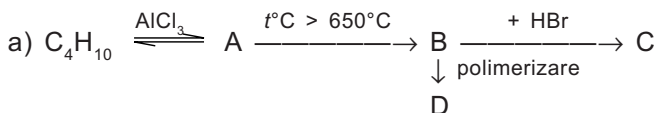
d) în prima etapă orientată și în a doua neorientată.

4. Din amestecul format din alcool *terț*-butilic, alcool *sec*-butilic și alcool *n*-butilic cel mai ușor se dehidrogenează:

a) alcoolul *sec*-butilic; b) alcoolul *terț*-butilic; c) alcoolul *n*-butilic; d) niciunul.

4 × 0,5 p = 2 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor care corespund următoarelor transformări și indică tipul reacțiilor. (Poți folosi orice reactiv anorganic.)



2 × 1 p = 2 p

IV. Rezolvă.

Hidrocarbura saturată A care prin monoclorurare formează un singur izomer monosubstituit are raportul de masă C : H = 5 : 1.

- Determină formula moleculară a hidrocarburii.
- Scris ecuația reacției de izomerizare a hidrocarburii A și stabilește denumirile izomerilor posibili.
- Care dintre izomeri pot participa la reacții de eliminare și care sunt produșii de reacție?
- Calculează volumul de clor (c.n.) necesar obținerii compusului diclorurat în condiții fotochimice, dacă se folosesc 28 g compus A.

4 p
9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 3

I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

- Prin clorurarea catalitică a toluenului în raport molar 1 : 3 are loc substituirea a trei atomi de hidrogen la catena laterală.
- Nitrarea acidului benzoic se realizează în poziția *meta*, deoarece grupa —COOH este un substituent de ordinul II.
- Adiția HBr la 2-butenă se produce conform regulii lui Markovnikov cu conservarea scheletului moleculei.
- Radicalii monovalenți ai izoalcanilor cu $M = 72$ sunt în număr de 8.

4 × 0,25 p = 1 p

II. Alege răspunsul corect.

- Una dintre metodele de obținere ale etenei se bazează pe eliminarea apei din etanol și se numește reacție de:
 - deshidratare; b) dehidrogenare; c) oxidare; d) hidroliză.
- Reacțiile de adiție la nucleul aromatic decurg în condiții:
 - blânde; b) orientate; c) energice; d) în mediu acid.
- Ordinea reacțiilor prin care se obține acid *o*-nitrobenzoic din benzen este:
 - alchilare-nitrare-oxidare; b) nitrare-alchilare-oxidare; c) oxidare-alchilare-nitrare; d) alchilare-oxidare-nitrare.
- Prin polimerizarea stirenului se obțin 2080 kg polistiren. Volumul de C_6H_6 cu $\rho = 0,88$ kg/L și la $\eta = 80\%$ necesar obținerii monomerului este:
 - 2500 L; b) 2415,8 L; c) 2215,9 L; d) 1215,9 L.

4 × 0,5 p = 2 p

III. Hidrocarbura ramificată A cu $M = 68$ și care conține 88,235% C reacționează cu următoarele substanțe: H_2 , HCl, HOH, reactiv Tollens și HCN. Identifică hidrocarbura A, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică tipul acestora.

2 puncte

IV. Rezolvă.

La copolimerizarea a 140 moli amestec stiren cu butadienă aflați în raport molar 2 : 5 la sfârșitul reacției rămân necopolimerizați 10 moli stiren. Dacă raportul de copolimerizare în copolimer este 1 : 3, stabilește:

- masa de copolimer obținută;
- volumul de butadienă măsurat în c.n. rămas nereacționat;
- masa de CH_4 de puritate 80%, folosit ca unică sursă de substanță organică, necesară teoretic obținerii cantității de stiren reacționat.

4 p
9 p + 1 p din oficiu = 10 p

3 Conversie. Randament

Noțiuni de tehnologie chimică

Din cele mai vechi timpuri oamenii au încercat să transforme materiile prime existente în natură în produși utili care să le ușureze și să le înfrumusețeze viața.

În cadrul general al dezvoltării industriei un rol important a revenit industriei chimice organice care a descoperit și fabricat fire și fibre artificiale, coloranți și medicamente, detergenți, mase plastice, solvenți, parfumuri etc.

În majoritatea proceselor chimice, materiile prime nu se transformă integral în produși de reacție sau pe lângă produsul principal se formează și alți produși rezultați din reacții secundare.

Rentabilitatea unei transformări se apreciază cantitativ prin raportarea la materia primă folosită, utilizând următoarele mărimi: *conversie* și *randament*.

Conversia reprezintă raportul dintre cantitatea de materie primă transformată și materia primă introdusă în procesul de fabricație.

Deoarece într-o transformare pot avea loc mai multe reacții paralele sau consecutive, frecvent, se folosesc noțiunile de conversie utilă și conversie totală.

Conversia utilă, C_u , reprezintă raportul dintre cantitatea de materie primă transformată în produs util, n_u , și cantitatea de materie primă introdusă, n , exprimate în moli:

$$C_u = \frac{n_u}{n} \cdot 100.$$

Conversia totală, C_t , reprezintă raportul dintre cantitatea de materie primă total transformată în diferite produse, n_t , și cantitatea de materie primă introdusă în procesul de fabricație, n , exprimate în moli:

$$C_t = \frac{n_t}{n} \cdot 100.$$

Randamentul, η , în produs util al unui proces chimic reprezintă raportul dintre conversia utilă, C_u , și conversia totală, C_t :

$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100.$$

Conversia și randamentul sunt mărimi adimensionale; ele pot fi calculate în funcție de masele sau volumele de substanțe care corespund numărului de moli.

Pentru sistemele în echilibru, conversia depinde de constanta la echilibru a fiecărui sistem.

În următoarele exemple se calculează conversia și randamentul unor procese:

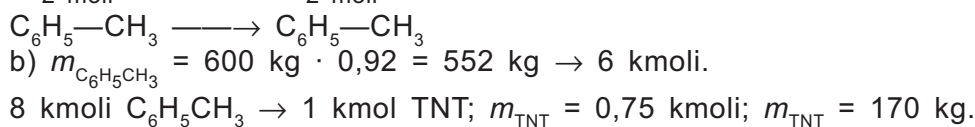
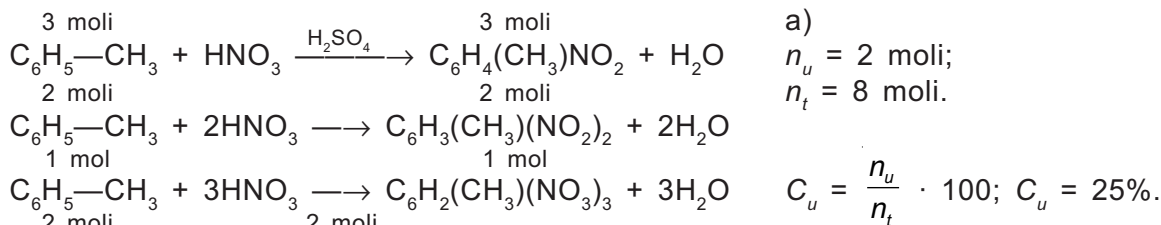
1. Determinarea conversiei și randamentului când produșii de reacție se exprimă în rapoarte molare

La nitrarea toluenului în masa de reacție se găsesc: mononitrotoluen, dinitrotoluen, trinitrotoluen și toluen nereacționat, în următoarele rapoarte: 3:2:1:2. Să se determine:

a) conversia utilă în dinitrotoluen;

- b) masa de trinitrotoluen care se obține din 0,6 t toluen de puritate 92%;
 c) randamentul transformării.

Rezolvare:



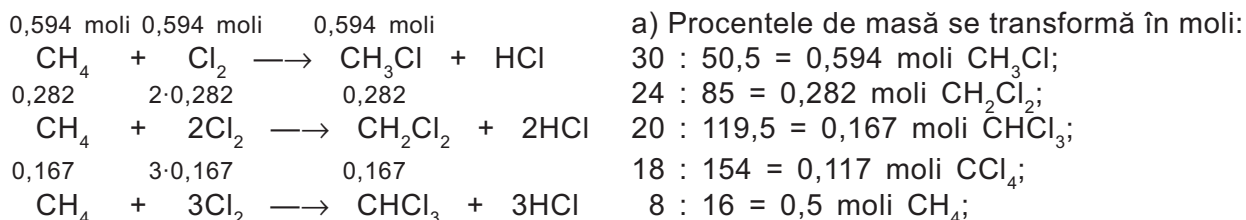
$$\text{c) } C_t = 75\%, \eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100, \eta = 33\%.$$

2. Determinarea conversiei și randamentului când produșii de reacție se exprimă în procente de masă

În procesul de clorurare fotochimică a metanului după îndepărtarea HCl se obține un amestec care conține în procente de masă: 30% CH₃Cl, 24% CH₂Cl₂, 20% CHCl₃, 18% CCl₄ și 8% CH₄ nereacționat. Să se calculeze:

- a) conversia utilă (în produsul majoritar), conversia totală și randamentul transformării;
 b) raportul molar al reactanților în faza inițială, dacă se lucrează cu un exces de clor de 25% față de cantitatea necesară.

Rezolvare:



$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} 0,5 \quad 0,5 \\ \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4 \end{array} \\ C_u = \frac{0,594}{1,66} \cdot 100; C_u = 35,78\%; \\ C_t = \frac{1,16}{1,66} \cdot 100; C_t = 69,88\%; \eta = 51,2\%. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{b) } n_{\text{CH}_4} = 1,66 \text{ moli; } n_{\text{Cl}_2 \text{ inițial}} = 2,127 \text{ moli} + 0,25 \cdot 2,127; n_{\text{Cl}_2 \text{ inițial}} = 2,659 \text{ moli;} \\ n_{\text{Cl}_2} : n_{\text{CH}_4} = 1,6. \end{array}$$

3. Determinarea randamentului unei reacții când nu se formează produși secundari

Când nu se formează produși secundari, randamentul se calculează din raportul dintre cantitatea de substanță obținută practic și cantitatea de substanță calculată teoretic. Cantitățile de substanță pot fi exprimate în unități de masă, moli sau volume.

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100.$$

Una dintre metodele de obținere a metanolului este sinteza lui dintr-un amestec gazos de

3. La obținerea acetilenei prin descompunerea termică a metanului, dintr-un m^3 de metan măsurat în c.n. se formează 190 L acetilenă, 125 L etenă și rămân netransformați 150 L metan. Determină:

- cantitatea de negru de fum obținută;
- conversia utilă, conversia totală și randamentul de obținere a acetilenei;
- de câte ori se mărește presiunea în reactor.

R. a) $m = 117,85$ g; b) $C_u = 38\%$, $C_t = 85\%$, $\eta = 44,7\%$; c) 1,725.

4. Un amestec de metan și etan are densitatea 1,089 g/L. Amestecul cu masa de 1220 kg este trecut printr-un reactor la temperatura de 660°C. Calculează:

- compoziția procentuală în volume a amestecului;
- volumul de gaze (c. n.) care părăsesc reactorul la o conversie utilă de 60%.

Indicație: a) $\overline{M}_{\text{amestec}} = 1,089 \cdot 22,4 = 24,4$.

b) Pe baza conținutului procentual al componentelor amestecului se calculează numărul de moli:

30 kmoli C_2H_6 și 20 kmoli CH_4 .

La 660°C se dehidrogenează numai etanul.

R. a) 40% CH_4 , 60% C_2H_6 ; b) 1523,2 m^3 .

5. În reacția de esterificare a acidului acetic cu alcool etilic constanta la echilibru este 4. Determină conversia acidului și alcoolului, dacă în reacție se folosește un amestec inițial care conține 1,2 moli CH_3COOH , 1 mol C_2H_5OH și 1 mol H_2O .

Indicație: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Inițial: 1, 2 moli 1 mol - 1 mol

Reacționat: x x - -

Echilibru: 1,2 - x 1 - x x 1 + x

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}; x = 0,6.$$

R. $C_u CH_3COOH = 50\%$; $C_u C_2H_5OH = 60\%$.

6. La descompunerea termică a butanului în scopul obținerii butenei amestecul care părăsește reactorul are următoarea compoziție exprimată în rapoarte molare:

$C_2H_4 : C_3H_6 : C_4H_8 : C_4H_{10} = 2 : 3 : 4 : 2$. Determină:

- conversia utilă la dehidrogenare și conversia totală a butanului;
- volumul de gaze care părăsesc reactorul, dacă se introduc 2200 m^3 C_4H_{10} (c.n.);
- randamentul transformării.

R. a) $C_u = 36,36\%$, $C_t = 81,81$; b) 4000 m^3 ; c) $\eta = 44,44\%$.

7. În procesul de oxidare a *para*-xilenului cu aer la 120°C, în prezența unui catalizator specific, se obține acidul *para*-metilbenzoic (acid toluic) cu un randament de 32% față de materia primă introdusă.

Stabilește puritatea acidului toluic preparat la o conversie totală a *para*-xilenului de 45%, dacă în procesul de oxidare rezultă și acid benzoic.

Indicație: a - numărul de moli de xilen introduși;

n_{xilen} transformați în acid toluic = 0,32a; $n_t = 0,45a$ moli;

0,45a - 0,32a = 0,13a moli formează acid benzoic.

R. 73,3%.

8. Într-o etapă de prelucrare a cauciucului se utilizează negru de fum care se obține prin oxidarea metanului în volum insuficient de aer alături de CO_2 și CO . Dacă din 52,7 m^3 CH_4 de puritate 85% se obțin 14,4 kg negru de fum și 13,44 m^3 (c.n.) de CO și CO_2 aflați în raport molar de 1 : 3, determină conversia utilă, conversia totală și randamentul procesului de oxidare.

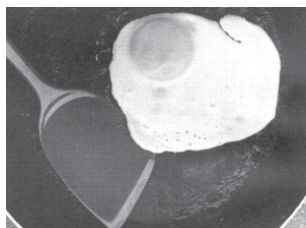
R. $C_u = 60\%$, $C_t = 90\%$, $\eta = 66,66\%$.

9. Prin arderea metanului cu vapori de apă la 900°C se obține un amestec care conține 8% CO_2 (în volume), 4% CH_4 nereacționat, CO și H_2 . Calculează:

- compoziția amestecului în H_2 și CO , dacă apa se consumă integral;
- conversia utilă, conversia totală și randamentul reacției de conversie a metanului.

R. b) $C_u = 53,84\%$; $C_t = 84,61\%$; $\eta = 63,63\%$.

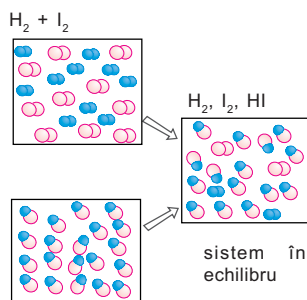
4 Echilibrul chimic



■ Prin prăjire oul suferă o transformare ireversibilă.

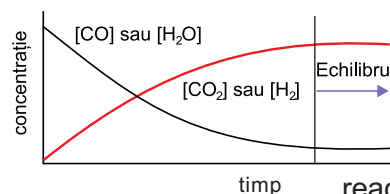
Reține!

- **Reacții ireversibile:** reacții care se desfășoară cantitativ în sistem deschis într-un singur sens.
- **Reacții reversibile:** reacții care se desfășoară în sistem deschis până la stabilirea unei stări de echilibru între reactanți și produși de reacție.



2HI

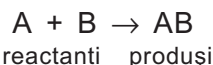
■ Modelarea unui sistem chimic în echilibru.



■ Variația concentrațiilor în timp când reacționează un amestec echimolecular de H₂O (g) și CO (g).

4.1. Sisteme în echilibru

O reacție chimică este fenomenul de transformare a reactanților în produși de reacție:

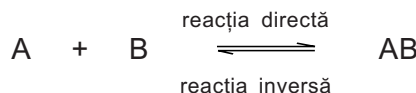


Reacțiile în care reactanții se transformă integral în produși de reacție sunt *ireversibile* (se desfășoară într-un singur sens).



O serie de reacții chimice sunt *reversibile*: reacții în care produși de reacție se pot transforma parțial în reactanți.

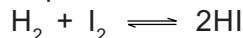
Reversibilitatea unui proces este marcată prin prezența a două săgeți cu sens opus:



Dacă într-un balon închis se introduc un mol de H₂ și un mol de I₂ și se încălzește amestecul la o temperatură de 300–500°C, se formează HI. La temperatura de 356°C, analiza chimică arată că au reacționat 80% din cantitățile inițiale de H₂ și I₂ și au rămas nereacționate 20% din acestea.

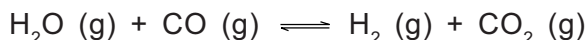


Dacă în balon se introduc 2 moli HI, în aceleași condiții, numai 20% din acidul iodhidric se descompune. La temperaturi de 300–500°C în sistem se găsesc simultan reactanți și produși de reacție. Acest model de comportare se ilustrează prin cele două săgeți cu sens opus:



Reacțiile care se produc simultan în ambele sensuri astfel încât sunt prezenți cantitativ atât reactanți, cât și produși de reacție duc la o stare finală numită stare de *echilibru chimic*.

Să examinăm sistemul în echilibru:



Într-un recipient închis se găsește un anumit număr de molecule de H₂O (g) și CO (g) în raport molar 1 : 1.

La încălzirea reactanților reacția se declanșează. Concentrația reactanților începe să scadă și imediat apar produșii de reacție. Concentrația produșilor de reacție, inițial egală cu zero, începe să crească.

La un moment dat concentrația reactanților și a produșilor de reacție rămâne constantă

S-a atins starea de echilibru.

4.2. Aspecte cantitative ale sistemelor în echilibru

Legea acțiunii maselor

Știința s-a bazat întotdeauna pe rezultate experimentale.

Dezvoltarea conceptului de echilibru este un exemplu tipic din acest punct de vedere. Pe baza observațiilor experimentale făcute asupra unui număr mare de reacții de echilibru s-a stabilit legea care guvernează sistemele în echilibru, *legea echilibrului chimic*. În anul 1864 chimiștii norvegieni Cato Guldberg și Peter Waage stabilesc legea echilibrului chimic (cunoscută și sub numele de *legea acțiunii maselor*). Pentru o reacție generală de tipul:



unde: A, B, C, D sunt specii chimice (A, B reactanți și C, D produși), iar a, b, c, d – coeficienți stoichiometrici, constanta de echilibru este exprimată prin relația:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}; \text{ concentrația, în mol/L se simbolizează prin paranteze drepte.}$$

La echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților ridicate la puteri egale cu coeficienții stoichiometrici este constant.

Această lege arată influența concentrației asupra sistemelor în echilibru. Când concentrațiile se exprimă în mol/L, constanta se notează cu K_c .

Valoarea constantei de echilibru este o măsură a gradului de transformare a reactanților în produși (a randamentului reacției).

O valoare mare a constantei de echilibru arată că transformarea reactanților în produși este mare (numărătorul fracției este mai mare decât numitorul).

O valoare mică a K_c arată dimpotrivă că reactanții nu s-au transformat decât puțin în produși.

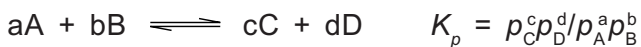
Să examinăm sistemul în echilibru: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ la $500^\circ C$ pentru care s-au stabilit valorile concentrațiilor indicate în tabel:

	Concentrații inițiale			Concentrații la echilibru			
	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$	$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
I	1,000	1,000	0	0,921	0,763	0,157	0,0602
II	0	0	1,000	0,399	1,197	0,203	0,0602
III	2,00	1,00	3,00	2,59	2,77	1,82	0,0602

La echilibru, pentru una și aceeași valoare a temperaturii, constanta de echilibru, K_c , are aceeași valoare, independent de concentrațiile inițiale.



■ Compoziția sistemului la echilibru se poate exprima nu numai în funcție de concentrație, ci și în funcție de presiune sau de fracțiile molare. Dacă reacția are loc între substanțe în stare gazoasă, frecvent se calculează constanta de echilibru în funcție de presiunile parțiale. Pentru sistemul

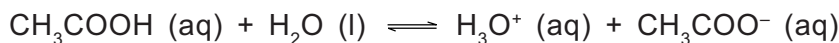


unde: p_C, p_D sunt presiunile parțiale ale produșilor de reacție; p_A, p_B – presiunile parțiale ale reactanților.

Stabilește o relație între K_p și K_c , știind că $p = cRT$ și $(c + d) - (a + b) = \Delta n$.

4.3. Constanta de echilibru în soluții acido-bazice

În soluția apoasă a unui acid slab se stabilește o stare de echilibru între forma ionizată și cea neionizată.



La echilibru, sistemul conține fiecare specie într-o anumită concentrație.

Pentru acest sistem în echilibru, constanta de echilibru se stabilește conform legii acțiunii maselor:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Concentrația apei $[\text{H}_2\text{O}]$ este constantă și se introduce în constanta de echilibru, astfel se obține *constantă de aciditate*, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Acid	Formulă	K_a (25°C)
azotos	HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
fluorhidric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$
acetic	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
cianhidric	HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$

Pentru un acid de tipul: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ constanta de aciditate este:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Un acid este cu atât mai tare cu cât constanta sa de aciditate K_a este mai mare. Un acid este cu atât mai slab cu cât K_a este mai mică.

Exercițiu rezolvat

O soluție 0,1 M de CH_3COOH la 25°C conține $1,33 \cdot 10^{-3}$ moli $[\text{H}^+]$; acidul acetic are gradul de ionizare 1,33%. Determină valoarea constantei de aciditate K_a .

Inițial soluția conține 0,1 moli CH_3COOH într-un L de soluție.

La echilibru, în soluție rămân: $0,1 - 0,00133 = 0,0987$ mol/L acid nedisociat se formează 1,33 moli CH_3COO^- .

$$K_a = \frac{(1,33 \cdot 10^{-3})(1,33 \cdot 10^{-3})}{0,0987} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

Acizii care au $K_a \leq 10^{-5}$ sunt acizi slabi. Acidul acetic este un acid slab.

În cazul unei baze slabe, pentru echilibrul $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ constanta de bazicitate este:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

Pentru sistemul în echilibru: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

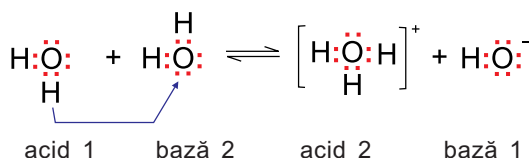
Pentru o soluție 0,1 M, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Amoniacul este o bază slabă.

Reține!

- Legea echilibrului chimic se aplică acizilor și bazelor slabe care în soluție formează un sistem în echilibru.

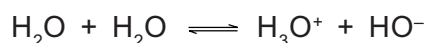
4.4. Ionizarea apei

Apa este un compus molecular amfoter. În apa pură, din 500 milioane de molecule ionizează o singură moleculă.



Apa se comportă ca un acid în mediu bazic, cedând un proton, și în mediu acid ca o bază, acceptând un proton.

Reacția de ionizare a apei este un sistem în echilibru și se numește *reacție de autoprotoliză*.



Constanta de echilibru pentru reacția de autoprotoliză este:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

În apă și în soluții apoase diluate, concentrația apei este o constantă și poate fi integrată în valoarea constantei de echilibru, K_c . Expresia rezultată se numește *constantă de autoprotoliză* sau *produsul ionic al apei*, K_w .

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$$

Experimental s-a determinat că în apa pură, la 25°C, molaritățile ionilor H_3O^+ și HO^- sunt egale: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$ mol/L și în consecință:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- sunt foarte mici, ceea ce explică de ce apa pură nu conduce curentul electric.



- Conductibilitatea soluțiilor apoase.
- Apa pură nu conduce curentul electric. Becul nu luminează. La dizolvarea în apă a unui compus ionic, aceasta conduce curentul electric și becul luminează.

4.5. Factorii care influențează echilibrul chimic

Un sistem în echilibru este stabil; nu se modifică atâta timp cât condițiile de reacție rămân neschimbate.

La variația unui parametru (temperatură, presiune, concentrație) are loc o variație a compoziției sistemului, deci o deplasare a echilibrului.

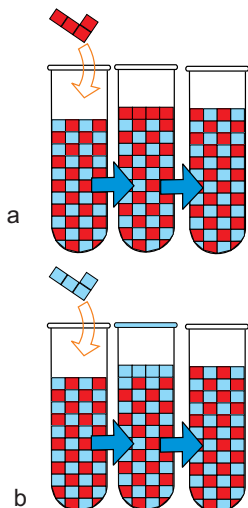
Cunoașterea modului în care se deplasează echilibrul chimic la variația unui parametru are o importanță practică deosebită, întrucât astfel reacțiile chimice pot fi controlate, adică pot fi alese condițiile optime de reacție în vederea obținerii de randamente maxime în producții care interesează.

Pe baza unui număr mare de date experimentale, în anul 1888, chimistul francez Henry Louis Le Châtelier a emis un *principiu general* valabil pentru stările de echilibru supuse unor variații ale condițiilor de reacție (principiu care îi poartă numele).

Acest principiu ne ajută să precizăm dacă modificarea făcută va influența concentrațiile reactanților sau ale produșilor de reacție.

Dacă un sistem în echilibru este supus unei constrângeri (schimbări), echilibrul se deplasează astfel încât să se opună acestei schimbări, diminuând-o (principiul diminuării constrângerii).

Efectul concentrației asupra echilibrului chimic

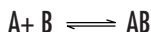


- Modelarea deplasării echilibrului la variația concentrației.

a. Prin adăugare de reactiv (albastru), echilibrul se deplasează spre formarea produșilor de reacție.
b. Prin adăugare de produși de reacție (roșu), echilibrul se deplasează spre formarea de reactanți.

Reține!

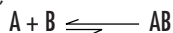
- Pentru sistemul în echilibru:



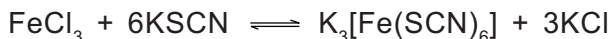
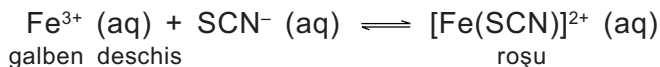
conform principiului lui Le Châtelier la creșterea concentrației de A sau B are loc deplasarea echilibrului spre formarea lor:



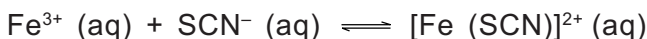
- La scăderea concentrației de A sau B echilibrul se deplasează în sensul descompunerii produșilor de reacție:



1. Toarnă într-un pahar circa 20 mL soluție dintr-o sare de Fe^{3+} , adaugă 2–3 picături de soluție KSCN.



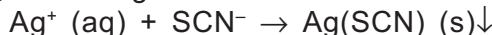
Împarte conținutul paharului în 4 eprubete; prima este proba martor. În eprubeta 2 adaugă soluție de KSCN, în eprubeta 3, soluție care conține ioni Fe^{3+} , în eprubeta 4, soluție care conține ioni Ag^{+} . Observă modificarea intensității culorilor comparativ cu proba martor.
Interpretarea rezultatelor În eprubeta 2, creșterea concentrației ionului SCN^{-} determină deplasarea echilibrului în sensul în care ionii în exces se consumă:



Culoarea se modifică față de proba martor (mai închisă).

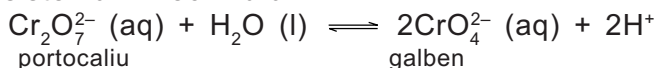
În eprubeta 3, creșterea concentrației în ioni Fe^{3+} determină deplasarea echilibrului în sensul în care acești ioni se consumă. Și în acest caz culoarea este mai închisă.

În eprubeta 4, ionii de Ag^{+} formează cu ionul tiocianat un precipitat alb:



Concentrația ionilor SCN^{-} din sistem va scădea, ionii SCN^{-} rămân blocați sub formă de precipitat. În aceste condiții, culoarea devine mai deschisă, deoarece echilibrul se deplasează spre stânga.

2. Fie sistemul în echilibru:



Pregătește soluție de dicromat de sodiu 0,1 M, soluție de cromat de sodiu 0,1M și soluție diluată de HCl.

Toarnă într-o eprubetă 10 cm³ soluție de dicromat de sodiu, adaugă soluție de HCl până la schimbarea culorii și apreciază sensul de deplasare a echilibrului.



- Scrie expresiile constantelor de echilibru pentru sistemele studiate experimental. Indică sensul de deplasare a sistemului în funcție de variația concentrației reactanților sau a produșilor de reacție.

Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic

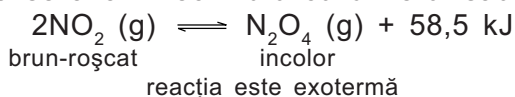


Prepară dioxid de azot (hipoazotidă) prin reacția cuprului cu acid azotic. (Atenție! Lucrează sub nișă, hipoazotida este un gaz iritant.) UMLE două baloane prevăzute cu dopuri etanșe cu gazul preparat. Culoarea hipoazotidei în cele două baloane este identică, brun-roșcată.

Scufundă cele două baloane în două vase, unul cu gheață, celălalt, cu apă fierbinte. În balonul încălzit, culoarea se intensifică, în balonul răcit, intensitatea culorii scade până aproape de incolor.

Schimbă poziția baloanelor; intensitatea culorii se va modifica la fel ca în cazul precedent.

Hipoazotida se află în echilibru cu dimerul său:

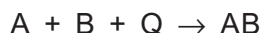


Interpretarea rezultatelor La încălzire, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii. Va fi favorizată reacția cu consum de căldură (endotermă), reacția de formare a hipoazotidei; culoarea în balon se intensifică.

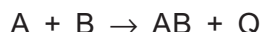
La răcirea amestecului, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii. Va fi favorizată reacția exotermă, reacția de formare a dimerului N_2O_4 (culoarea gazului în balon este foarte deschisă, aproape incoloră).

Căldura degajată sau absorbită într-o reacție poate fi considerată ca un membru al reacției:

– căldura este reactant pentru reacțiile endoterme:



– căldura este produs de reacție pentru reacțiile exoterme:



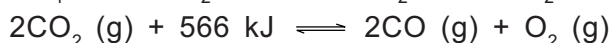
Să aplicăm principiul lui Le Châtelier:

– creșterea temperaturii determină deplasarea sistemului în echilibru în sensul în care sistemul absoarbe (consumă) căldură; este favorizată reacția endotermă;

– scăderea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care se produce (degajă) căldură; este favorizată reacția exotermă.

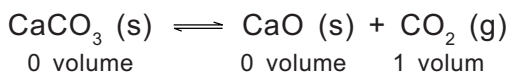


■ Cum va influența creșterea temperaturii următoarele sisteme în echilibru:



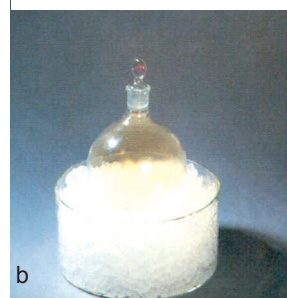
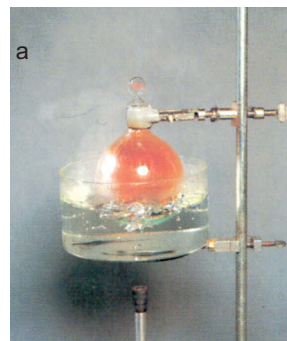
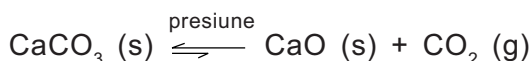
Efectul presiunii asupra echilibrului chimic

Presiunea, ca factor de constrângere, acționează asupra sistemelor în echilibru în care există componente în stare gazoasă.



În sistem închis, la temperatura de 825°C , la creșterea presiunii singura componentă gazoasă în sistem, CO_2 , își micșorează volumul (implicit concentrația CO_2 crește).

Sistemul răspunde acestei constrângeri, deplasându-se în direcția în care presiunea se micșorează:



■ Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic.

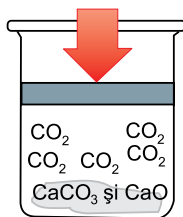
a. Echilibrul este deplasat în sensul formării NO_2 .

b. Echilibrul este deplasat în sensul formării N_2O_4 .

Reține!

■ La creșterea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției endoterme.

■ La scăderea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției exoterme.

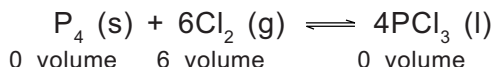


■ Efectul presiunii asupra echilibrului chimic. Pistonul apasă, presiunea crește, volumul scade. Sistemul se deplasează în direcția în care se consumă moleculele de CO_2 și presiunea se micșorează.

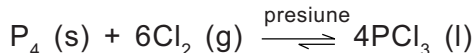
Reține!

- Poziția echilibrului în sistemul eterogen nu este influențată de componentele în stare solidă și lichidă, volumul lor este neglijabil față de volumul gazului.
- Echilibrele în fază gazoasă fără variația numărului de moli nu sunt influențate de variația presiunii.

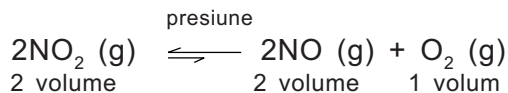
Pentru sistemul în echilibru:



singurul gaz din sistem este clorul. Dacă presiunea crește, volumul de Cl_2 scade și echilibrul se deplasează spre dreapta, în sensul în care Cl_2 se consumă, respectiv, presiunea se micșorează:



Pentru sistemul în echilibru:



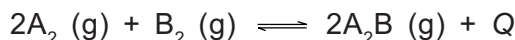
creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului spre formarea NO_2 , deoarece reacția are loc cu creșterea numărului de moli.

Sistemul: $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO} (\text{g})$ evoluează fără variația numărului de moli.

În acest caz, variația presiunii nu va influența echilibrul existent.



- Fie reacția ipotetică:



Indică prin săgeți deplasarea echilibrului în următoarele cazuri:

- crește concentrația lui A_2 ;
- scade concentrația lui B_2 ;
- scade concentrația lui A_2B ;
- crește temperatura;
- scade temperatura;
- crește presiunea.

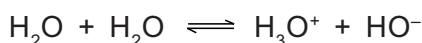
Repetă și învață

■ Un sistem chimic este în echilibru atunci când conține simultan atât reactanți, cât și produși de reacție și concentrațiile lor nu variază în timp, la temperatură și presiune constante.

■ Constanta de echilibru este raportul produsului concentrațiilor produșilor de reacție și al produsului concentrațiilor reactanților ridicate la puteri egale cu coeficienții lor stoichiometrici.

■ Principiul Le Châtelier prevede modul în care se va deplasa echilibrul, ca răspuns la acțiunea unor factori externi de perturbare: temperatură, presiune, concentrație. Sistemul în echilibru se deplasează astfel încât să diminueze acțiunea forței perturbatoare – *principiul diminuării constrângerii*.

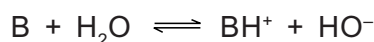
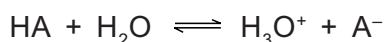
- Apa are o capacitate redusă de ionizare:



Reacția de autoprotoliză se caracterizează prin constanta

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2, \text{ numită produsul ionic al apei la } 25^\circ\text{C}.$$

■ Valoarea constantei de aciditate, K_a , indică tăria unui acid; constanta de bazicitate, K_b , indică tăria unei baze.

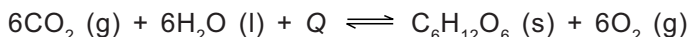


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]};$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}.$$

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Pentru reacția:



scăderea temperaturii deplasează echilibrul, în timp ce scăderea presiunii deplasează echilibrul

- Pentru sistemul în echilibru $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ conținutul în PCl_3 poate fi mărit la presiunii.
- Produsul ionic al apei are valoarea la 25°C .
- O soluție cu concentrația $[\text{H}^+]$ are caracter; pH -ul
- Dacă pH -ul unei soluții este 6, concentrația ionilor $[\text{H}^+]$ este și concentrația ionilor $[\text{HO}^-]$ este

II. Alege răspunsul corect.

1. La adăugarea unei cantități de acid în apă:

- concentrația ionilor hidroxid crește;
- concentrația ionilor hidroxid scade;
- concentrația ionilor hidroniu scade și concentrația ionilor hidroxid crește;
- concentrația ionilor hidroniu devine egală cu concentrația ionilor hidroxid.

 2. Soluția în care $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$ prezintă caracter:

- neutru; b) acid; c) bazic; d) puternic acid.

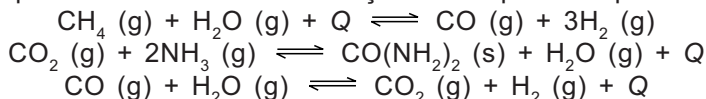
 3. Se consideră reacția: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

 Introducând într-un vas de reacție 1 mol CH_3COOH și 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ la 100°C și analizând compoziția amestecului la echilibru se constată că este format din: 0,33 moli CH_3COOH , 0,33 moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,66 moli $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 0,66 moli H_2O . Dacă în vasul de reacție se introduc 1 mol $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ și 1 mol H_2O , compoziția după atingerea echilibrului va fi:

- 1 mol CH_3COOH , 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- 0,5 moli CH_3COOH , 0,5 moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,5 moli $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; 0,5 moli H_2O ;
- 0,33 moli CH_3COOH , 0,33 moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,66 moli $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; 0,66 moli H_2O ;
- 0,66 moli CH_3COOH , 0,66 moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,66 moli $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

III. Rezolvă.

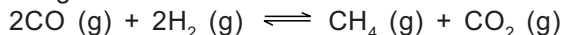
1. Indică sensul de deplasare a echilibrului la creșterea temperaturii pentru următoarele reacții:


 2. Pentru reacția: $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $K_c = 2,4 \cdot 10^{-3}$ (la 300°C).

 Cunoscând concentrațiile la echilibru $[\text{H}_2\text{O}] = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, calculează concentrația oxigenului în aceste condiții.

$$\text{R. } [\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

3. O reacție importantă pentru gazeificarea cărbunelui este:


 Calculează constanta K_c , știind că la echilibru concentrațiile sunt: $[\text{CO}] = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_4] = 5,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2] = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_2] = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

$$\text{R. } K_c = 8,66 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2}.$$

 4. Din reacția CH_3COOH cu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se formează acetatul de etil, conform reacției:

 În cazul în care concentrațiile inițiale sunt 0,32 mol/L CH_3COOH , 6,3 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, calculează concentrația de ester la echilibru.

$$\text{R. } [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,32 \text{ mol/L.}$$

 5. Pentru sistemul în echilibru $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ s-au stabilit următoarele concentrații la echilibru:

 $[\text{A}] = 0,8 \text{ mol/L}$; $[\text{B}] = 1,6 \text{ mol/L}$; $[\text{C}] = 2,56 \text{ mol/L}$.

Determină concentrațiile inițiale ale substanțelor A și B și constanta de echilibru.

$$\text{R. } K_c = 1,25 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}.$$

Lectură

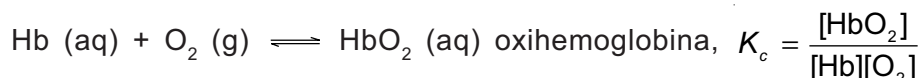
Viața la altitudine

Medicii știu că multe persoane suportă greu călătoria cu avionul. Alpiștii sunt și ei confrunțați în timpul ascensiunilor cu numeroase dificultăți: dureri de cap, amețeli, oboseală.

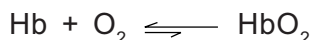
În cazurile grave, la altitudine de peste 3 km unele persoane devin somnolente sau chiar intră în comă.

Parțial, aceste neajunsuri sunt eliminate, dacă cel care face ascensiuni își acordă o perioadă de aclimatizare cu înălțimea și cu atmosfera mai săracă în oxigen.

Reacția dintre oxigen și hemoglobina (Hb), care transportă oxigenul în sânge este o reacție complexă, dar aceasta poate fi scrisă simplificat:



La o altitudine de circa 3 km, presiunea oxigenului este 0,14 atm, iar la nivelul mării este 0,2 atm. Conform principiului Le Châtelier, scăderea concentrației oxigenului deplasează echilibrul de la dreapta la stânga:



Aceasta duce la scăderea concentrației oxihemoglobinei și provoacă *hipoxia*.

Organismul reacționează și se apără, producând mai multă hemoglobină. În acest fel, echilibrul se deplasează din nou de la stânga spre dreapta, formându-se oxihemoglobina, numai că procesul de producere a hemoglobinei este lent, durează 2–3 săptămâni și este complet realizat după ani de zile. De aici nevoia omului de a se acomoda treptat în timp cu altitudinea. S-a stabilit că nivelul hemoglobinei la oamenii care trăiesc la altitudine este cu 50% mai mare decât al celor ce trăiesc la nivelul mării.

Activitate de tip proiect

- Alcătuieste un Referat cu tema: *Aciditatea și bazicitatea soluțiilor*.
Ce trebuie să urmărești?
 - Teorii referitoare la conceptele de acid și bază.
 - Tăria acizilor și bazelor.
 - pH-ul și pOH-ul – mărimi care indică caracterul acido-bazic al soluțiilor.
 - Soluțiile tampon (sisteme tampon tipice și rolul acestora).
 - Echilibrul acido-bazic în organisme vii.
- Activități experimentale propuse:
 - Măsoară pH-ul unor soluții cu ajutorul hârtiei indicatoare de pH. Folosește diferite soluții apoase: apă carbogazoasă, oțet, zeamă de lămâie, cafea, ceai, sodă de rufe, șampon etc.
 - Determină aciditatea și alcalinitatea apei dintr-un lac sau râu din apropiere. Prelevează probe din diferite locuri și:
 - determină alcalinitatea probei prin titrare cu o soluție de HCl 0,1M;
 - determină aciditatea probei prin titrare cu o soluție de NaOH 0,1M.
- Surse de documentare: Manuale de chimie și biologie, Chimie generală.
Accesează site-ul: www.chem.ubc.ca/courseware/ph/launch.html.

5 Compuși organici cu grupe funcționale

5.1. Compuși halogenați

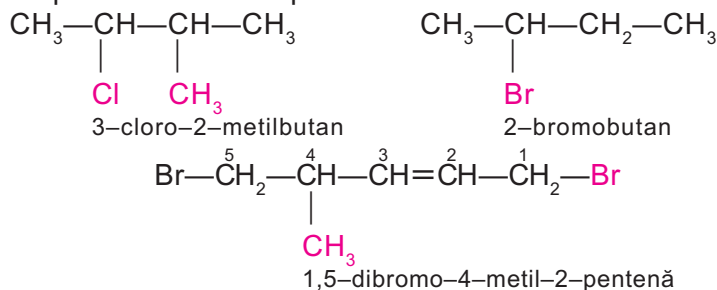
Generalități

Compușii halogenați sunt substanțele organice care conțin în moleculă cel puțin o legătură carbon-halogen, —C—X .

Compușii halogenați derivă teoretic de la hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen, cu atomi de halogeni (clor, brom, iod, mult mai rar, fluor). De aceea, ei sunt denumiți, frecvent, *derivați halogenați*. R—X

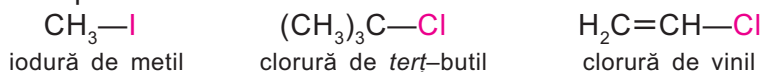
Numărul și diversitatea derivaților halogenați este foarte mare, deoarece atomii de hidrogen din molecula unei hidrocarburi pot fi înlocuiți pe rând cu atomi de halogeni.

Conform recomandărilor IUPAC, nomenclatura derivaților halogenați se realizează luând ca bază numele hidrocarbunii de la care provin. Denumirea include: poziția, numele și felul substituenților grefați pe catena de bază. Poziția halogenului se menționează prin cel mai mic indice posibil. De exemplu:

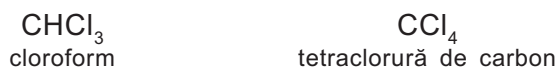


Frecvent se folosesc și denumirile de fluorură, clorură, bromură, iodură, urmate de numele radicalului.

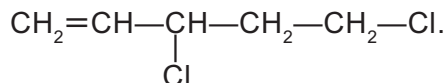
De exemplu:



Unii derivați halogenați sunt cunoscuți și prin denumirile lor uzuale:



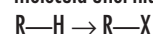
■ Indică denumirea corectă a compusului:



■ Scrie formula compusului 3-iodo-2,3-dimetilpentan.

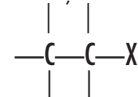
Reține!

■ X — reprezintă o grupă funcțională monovalentă; ea înlocuiește un singur atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi:

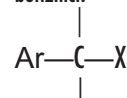


■ Derivați halogenați uzuali și denumirile lor:

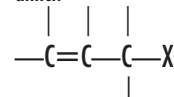
— saturați:



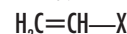
— benzilici:



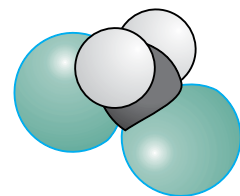
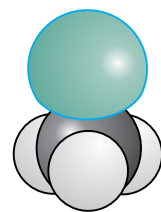
— alilici:



— vinilici:



— aromatici:

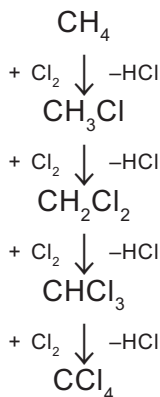


■ Modelele moleculelor de clorometan și diclorometan.



Reacția de halogenare

Aminteste-ți!



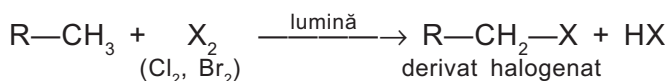
Reacția de halogenare reprezintă procesul chimic de introducere a unui sau mai multor atomi de halogen în molecula unui compus organic, formându-se legături carbon-halogen.

Reacția de halogenare se poate realiza prin reacții de substituție și de adiție.

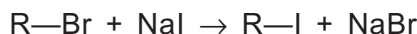
Halogenarea prin reacții de substituție

Compușii halogenați se obțin din hidrocarburi prin halogenare directă sau din compuși cu grupe funcționale prin înlocuirea acestora cu atomi de halogen.

Reacția de halogenare prin substituție este declanșată fotochimic, termic sau catalitic și se realizează cu clor sau brom. Iodul nu substituie atomi de hidrogen prin acest tip de reacție, iar fluorul reacționează foarte violent, până la substituția totală a atomilor de hidrogen.

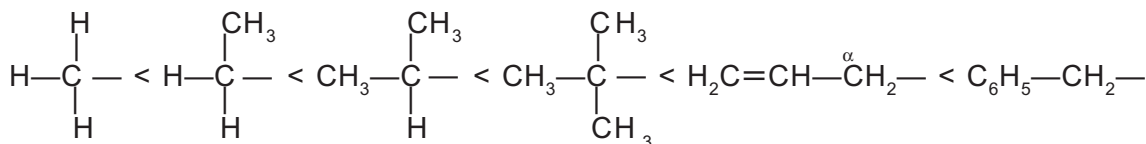


Compușii fluorurați și iodurați se obțin ușor prin substituția atomilor de clor sau brom din derivații halogenați corespunzători, prin încălzire cu un exces de iodură sau fluorură de sodiu, în mediu de acetonă.

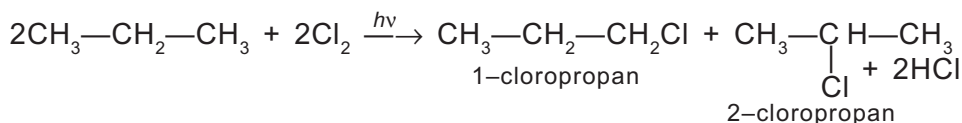


Clorurarea alcanilor superiori a demonstrat că reactivitatea legăturii C—H în catenă este diferită și selectivă. Aceasta crește în ordinea:

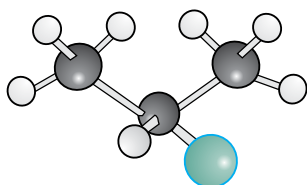
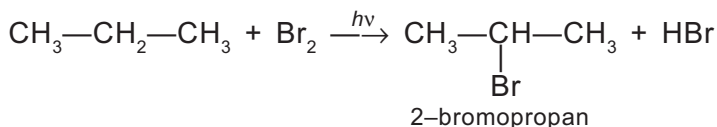
nular < primar < secundar < terțiar < alil < benzil.



La clorurarea propanului se obține un amestec de 1-cloropropan și 2-cloropropan în proporții aproximativ egale, deoarece clorul cu reactivitate mai mare reacționează cu toți atomii de hidrogen.



Prin bromurarea propanului se obține în proporție mare numai 2-bromopropan, deoarece bromul mai puțin reactiv substituie atomi de hidrogen mai reactivi.



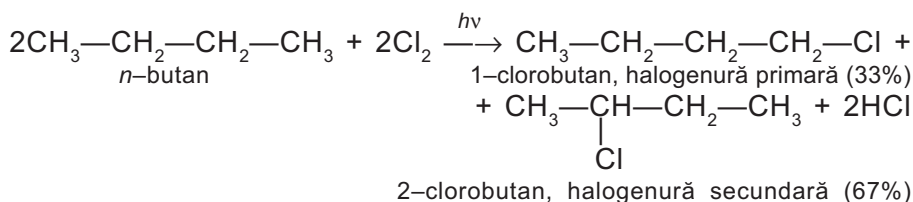
■ Modelul 2-bromopropanului.



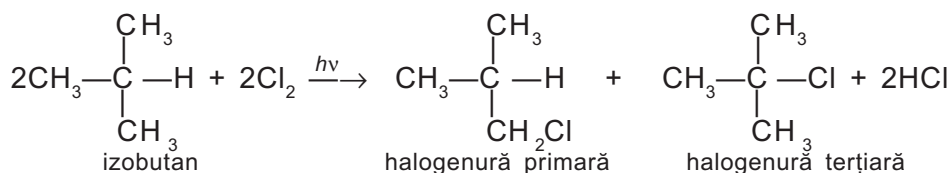
■ La monobromurarea propanului se obțin 1845 g amestec care conține 90% 2-bromopropan și 10% 1-bromopropan. Calculează volumul de brom necesar, dacă se lucrează cu un exces de 5%.

Monohalogenarea butanului

La clorurarea fotochimică a butanului normal și a izobutanului, se obțin următorii compuși monoclorurați:



Statistic s-a determinat că fiecare atom de hidrogen secundar al butanului (în reacția de clorurare) este de circa 4 ori mai reacționabil decât atomul de hidrogen primar. Se spune că atomul de clor manifestă o selectivitate de 4 : 1 în reacție.

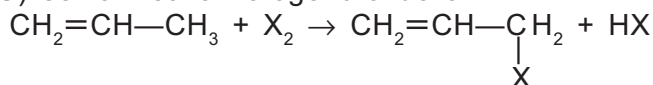


În cazul clorurării fotochimice a izobutanului s-au obținut 1% halogenură primară (clorură de izobutil) și 99% terțiară (clorură de *terț*-butil).

Halogenarea alchenelor prin substituție alilică

La temperatură ridicată este posibilă reacția de substituție la atomul de carbon saturat din poziția vecină dublei legături (α , alilică). Reacția de substituție este mai rapidă și devine reacție principală.

La tratarea propenei cu clor sau cu brom la temperaturi ridicate (500–600°C) se formează halogenură de alil:



Reacția se folosește în industrie pentru sinteza clorurii de alil.

Halogenarea prin reacții de adiție

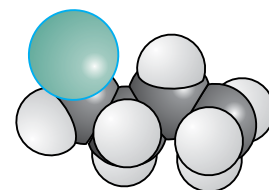
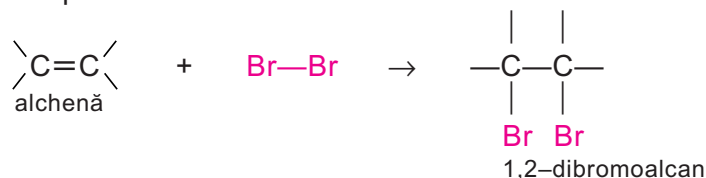
Derivații halogenați se pot obține prin reacții de adiție a halogenilor sau hidracizilor la dubla sau la tripla legătură. Adiția halogenilor (Cl_2 , Br_2) la alchene și alchine conduce la formarea compușilor dihalogenați cu atomii de halogen legați la atomi de carbon vecini (vicinali).



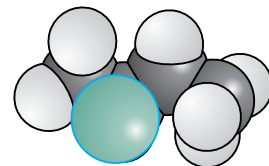
- Scrie ecuația reacției de halogenare a 3,4-dimetil-3-hexenei.
- Propune câte o metodă de obținere a compușilor: iodură de sec-butil, bromură de benzil.

- **Adiția halogenilor la dubla legătură.** Dintre halogeni, numai clorul și bromul se adionează direct la etenă, chiar la temperatura camerei, cu formarea unui derivat dihalogenat vicinal (doi atomi de carbon vecini). Fluorul este un oxidant puternic și produce distrugerea moleculei, în timp ce iodul are o reactivitate chimică scăzută.

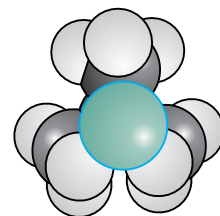
Aminteste-ți!



1-clorobutan



2-clorobutan

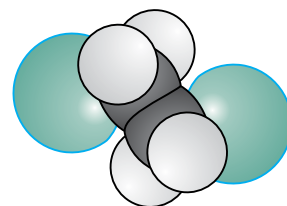
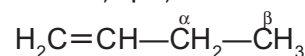


clorură de *terț*-butil

- Modele ale derivaților monoclorurați ai butanului și izobutanului.

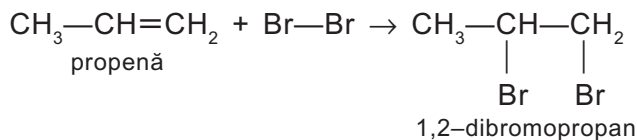
Reține!

- Poziția vecină unei duble legături se numește poziție alilică (α).

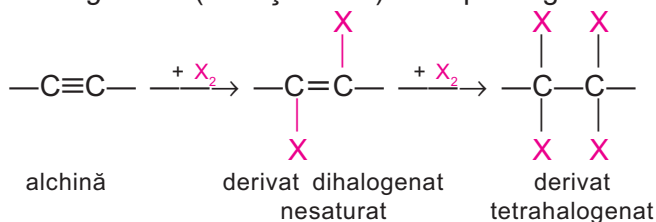


- Modelul derivatului dihalogenat vicinal al etenei, 1,2-dicloroetan.

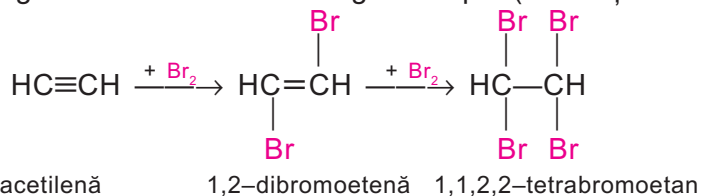
Exemplu:



■ **Adiția halogenilor (clor și brom) la tripla legătură:**

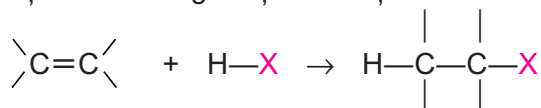


Adiția halogenilor la acetilenă decurge în trepte (în soluție de CCl_4):



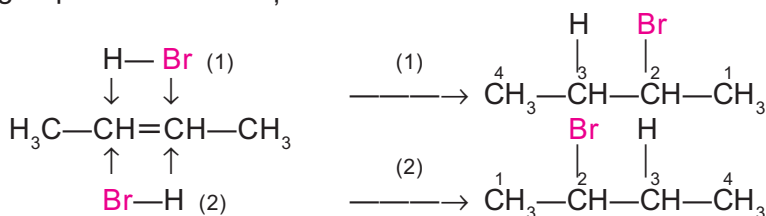
■ **Adiția hidracizilor la alchene și alchine** depinde de structura hidrocarburii la care se face reacția de halogenare.

Acidul clorhidric și bromhidric se adăunează direct la dubla legătură, generând derivați monohalogați saturați.



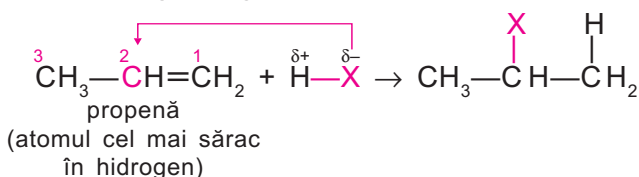
unde X este clor, brom sau iod. În această reacție, reactivitatea hidracizilor crește în ordinea $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

La alchenele simetrice (egal substituite la atomii de carbon ai dublei legături), adiția hidracizilor este neorientată și conduce la un singur produs de reacție:

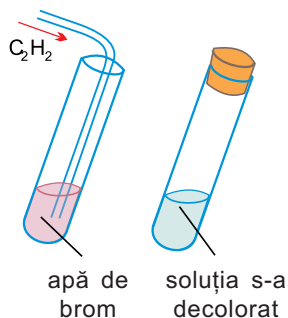


În ambele cazuri din 2-butenă rezultă același produs: 2-bromobutan.

Adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice se desfășoară conform regulii lui Markovnikov, conducând la compuși halogați care conțin atomul de halogen legat la atomul de carbon cel mai substituit.



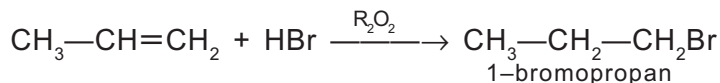
De exemplu, prin adiția HBr la propenă se obține 2-bromopropan, $\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3$.



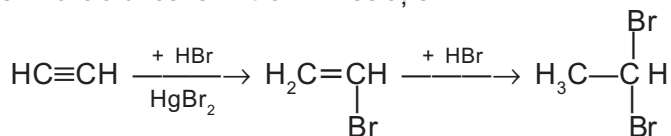
■ **Adiția halogenilor la acetilenă.**

Regioselectivitatea reacțiilor de adiție a reactanților de tipul H—X (H—Cl , H—OH , HOCl) la alchenele nesimetrice este exprimată de regula lui Markovnikov.

În condiții specifice (lumină și peroxizi), adiția HBr decurge contrar regulii lui Markovnikov.



■ *Adiția hidracizilor* la acetilenă poate fi dirijată în scopul obținerii compușilor halogenați nesaturați sau saturați, în funcție de numărul de moli de hidracid care intră în reacție.



În etapa a doua adiția acidului bromhidric este orientată (conform regulii lui Markovnikov).

Proprietăți chimice

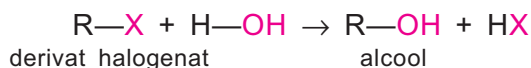
Comportarea chimică a derivaților halogenați este determinată de polarizarea care se produce în structura electronică a moleculei unei hidrocarburi saturate, prin introducerea unui atom de halogen.

Atomul de halogen are o electronegativitate considerabilă comparativ cu atomul de carbon de care se leagă; legătura carbon-halogen este polară (atomul de halogen atrage mai puternic perechea de electroni pusă în comun).

Derivații halogenați participă la două tipuri principale de reacții: de substituție și de eliminare.

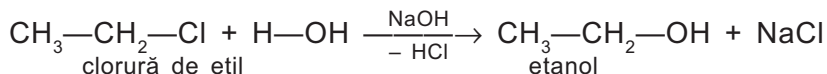
Reacția de substituție

Hidroliza este reacția dintre un compus halogenat și apă. Procesul se poate reprezenta astfel:



Hidroliza derivaților monohalogenati are loc în mediu bazic și conduce la alcooli.

Exemplu:



Prin hidroliza derivaților dihalogenați geminali rezultă compuși carbonilici, iar hidroliza derivaților trihalogenați conduce la compuși carboxilici.

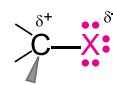
Reacția de eliminare

Compușii halogenați participă la reacții de eliminare de hidracid cu formare de compuși nesaturați. Reacția este regiospecifică și a fost studiată în capitolul 2.

A. Zaitsev a enunțat regula, arătând că în reacția de eliminare se formează alchena cea mai substituită.

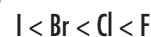
În realitate se formează alchena cea mai stabilă, care în general este cea mai substituită (dar nu întotdeauna).

Reține!



■ Legătura carbon-halogen este polară.

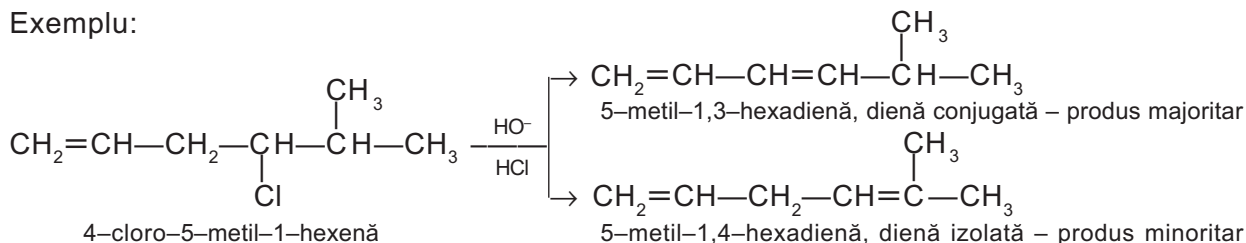
■ Electronegativitatea crește în grupa halogenilor:



■ Reactivitatea (ușurința de a reacționa) compușilor halogenați crește în ordinea:



Exemplu:

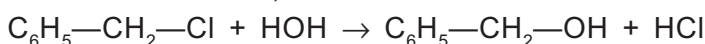


Importanța derivaților halogenați

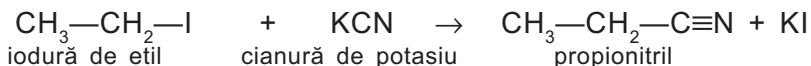
Marea reactivitate chimică a derivaților halogenați determină utilizarea lor într-o serie de sinteze industriale: medicamente, cauciucuri, mase plastice, solvenți. Cei mai utilizați, datorită proprietăților lor și a costului scăzut, sunt compușii clorurați.

Derivații halogenați sunt folosiți în scopuri preparative prin reacții de substituție a grupei funcționale halogen cu alte grupe funcționale ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ etc.).

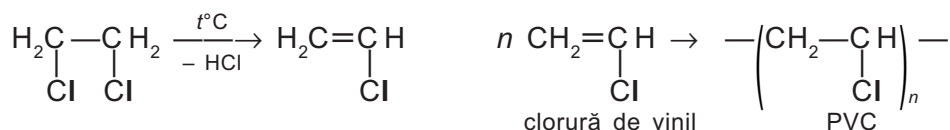
De exemplu, alcoolul benzilic se obține prin hidroliza la rece a clorurii de benzil:



Substituirea grupei funcționale halogen cu o grupă cian este o reacție prin care se obține lungirea catenei cu un atom de carbon:



Derivații halogenați se utilizează pentru obținerea compușilor nesaturați prin reacții de eliminare. Un procedeu economic de obținere a clorurii de vinil este dehidroclorurarea termică (la 470–480°C) a 1,2-dicloroetanului (reacție de eliminare), urmată de polimerizarea acesteia:



Clorura de vinil se folosește în cantități mari pentru obținerea policlorurii de vinil (PVC), polimer cu largi utilizări practice.

Derivații clorurați lichizi sunt buni solvenți: tetraclorura de carbon (CCl_4) se utilizează în industria cauciucului, a grăsimilor, a rășinilor și în curățătoarele chimice; deoarece este o substanță necombustibilă, se folosește la umplerea stingătoarelor de incendiu.

Derivații policlorurați se folosesc ca insecticide: hexaclorobutadiena ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) se utilizează pentru combaterea paraziților viței de vie; un izomer al hexaclorociclohexanului (HCH), insecticid puternic, este cunoscut sub numele de „lindan“.

Cloroformul (CHCl_3) este solvent pentru grăsimi, rășini și sulf. A fost primul compus organic utilizat ca narcotic (1848). Sub influența luminii și a umezelii se oxidează cu formarea fosgenului (COCl_2), gaz foarte toxic. Clorura de etil ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$), cunoscută sub numele de kelen, se folosește ca anestezic.

Până nu demult toate țările utilizau pe scară extinsă insecticidul D.D.T. (*p,p'*-dicloro-difeniltricloroetan, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$). La ora actuală, folosirea lui la fel ca și a altor insecticide organoclorice este limitată; datorită mării lor stabilități nu sunt biodegradabile. Insecticidele cu clor utilizate imprudent pot fi dăunătoare pentru insecte utile, animale și oameni.

Dintre **derivații bromurați**, bromometanul, CH_3Br , se utilizează ca insecticid fumigen, pentru a împiedica dezvoltarea unor insecte în sol și pentru a proteja culturile de tomate și cartofi.

Folosirea CH_3Br trebuie făcută cu precauție, deoarece este toxic pentru om (limita tolerată de CH_3Br în aer este de 0,002%).

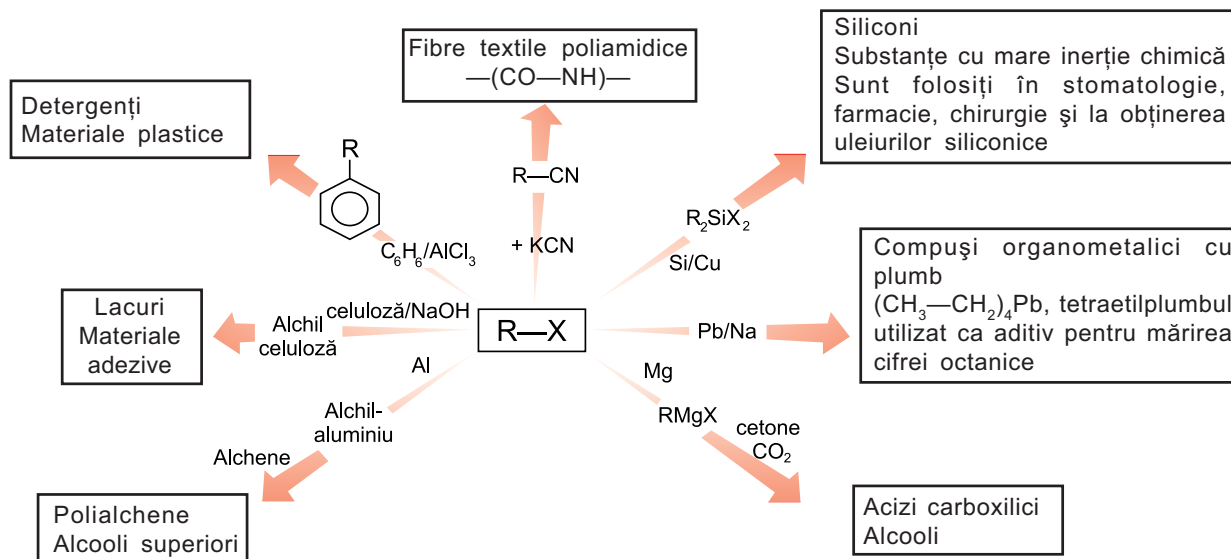
Derivații fluorurați se deosebesc de ceilalți derivați halogenați atât prin metodele lor de obținere, cât și prin proprietățile lor.

Tetrafluoroetena este un gaz incolor, utilizat pentru obținerea unor polimeri prin reacții de polimerizare. Structura macromoleculii este filiformă, de tipul $-(CF_2-CF_2)_n-$, cu rezistență și stabilitate termică ridicată și cunoscută sub numele de *teflon*. Se folosește la obținerea vaselor de laborator, la acoperirea vaselor metalice menajere, a garniturilor robineților industriali.

Teflonul se descompune la temperaturi ridicate (peste 450°C) și la acțiunea unor agenți chimici, chiar până la fluor elementar.

Compușii halogenați sunt utilizați în domenii variate ale vieții, în industrie, în agricultură și în medicină.

Câteva utilizări ale derivaților halogenați sunt redată de schema următoare:

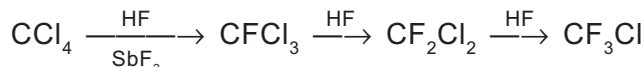


În utilizarea derivaților halogenați trebuie luate o serie de măsuri de precauție, deoarece în marea lor majoritate sunt agenți poluanți.

Freonul - un gaz nociv atmosferei

Sub denumirea de freoni sunt cuprinși produșii fluoroclorurați ai alcanilor inferiori, în special ai metanului și etanului.

Se obțin prin acțiunea acidului fluorhidric asupra derivaților clorurați respectivi:



Sunt substanțe gazoase, foarte stabile, netoxice și corosive.

Folosite la prepararea aerosolilor ca spray și ca agenți frigorifici de valoare ridicată s-a constatat pe baza studiilor din ultimii 30 de ani că freonii au o influență negativă asupra stratului de ozon (deteriorare).

În straturile superioare ale atmosferei, ozonul se găsește în cantități foarte mici, dar are un rol fundamental pentru viața pe Pământ. Dacă tot ozonul din atmosferă ar fi comprimat la presiunea de la suprafața Pământului, stratul ar fi de numai 3 mm grosime. Ozonul se formează în stratosferă prin descompunerea moleculelor de oxigen sub acțiunea radiațiilor ultraviolete emise de Soare. Atomii de oxigen liberi reacționează cu oxigenul molecular și se formează molecule de ozon (O₃).

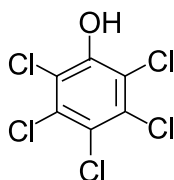
Radiațiile ultraviolete, provenite de la Soare, sunt periculoase pentru celulele organismelor vii. Stratul de ozon absoarbe aceste radiații, protejându-le, funcționând ca un filtru natural.

Dioxina provoacă malformații ale fătului (embrion) și este cancerigenă pentru om. În concentrații mici provoacă grave erupții cutanate (cloroacnee).

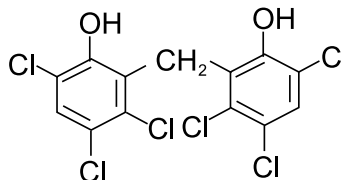
În anul 1976, o uzină chimică din Italia a eliberat accidental un nor de 2,4,5-triclorofenol contaminat cu dioxină. Consecințele au fost grave atât pentru animale, cât și pentru om.

Ca și la alți fenoli clorurați, se cunoaște acțiunea toxică a 2,3,4,5,6-pentaclorofenolului, un fungicid. Hexaclorofenol – folosit ca germicid (împotriva germenilor) – era încorporat în săpun și produse cosmetice.

În prezent fabricarea și folosirea acestor compuși este limitată sau chiar interzisă.



2,3,4,5,6-pentaclorofenol



hexaclorofenol

Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Denumirea substanței $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$ este sau
2. La hidroliza 1,2-dicloropropanului se obține
3. Prin hidroliza unui derivat halogenat la un atom de carbon secundar rezultă
4. Obținerea etilbenzenului prin reacția Friedel-Crafts se face din și în prezența catalizatorului.....
5. Compusul cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ are izomeri de
6. Derivații halogenați pot participa la reacții de polimerizare.

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Formula clorurii de benziliden este $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$.
2. Nitroclorobenzenul servește la obținerea unor coloranți și medicamente. Prin nitrarea clorobenzenului în prima fază se obține: *orto*- și *para*-clorobenzen.
3. Tratănd 2-cloro-2-metilpropanul cu KOH la 50°C rezultă un amestec în părți egale de 2-metil-2-pentenă și 2-metil-1-pentenă.
4. Fluorometanul se obține prin tratarea metanului cu F_2 la lumină puternică.
5. La nitrarea clorobenzenului se obține *meta*-nitroclorobenzen.
6. O metodă de obținere a acetilenei este dehidrohalogenarea 1,2-dicloroetanului.

III. Alege răspusul corect.

1. La tratarea unui compus halogenat cu NaOH în soluție apoasă se obține un alcool secundar cu patru atomi de carbon în moleculă. Derivatul halogenat este:
 - a) 2-cloropropan; b) 2-metil-2-cloropropan; c) 2-clorobutan; d) clorură de *terț*-butil.
2. Derivatul halogenat care conține 44,09% clor obținut prin clorurarea fotochimică a toluenului este:
 - a) clorura de benzil; b) *o*-clorotoluenul; c) feniltriclorometanul; d) fenildiclorometanul.
3. O masă de 2,1 g alchenă reacționează complet cu 50 cm^3 soluție HCl 1M. Formula moleculară a alchenei este:
 - a) C_3H_6 ; b) C_5H_{10} ; c) C_4H_{10} ; d) C_6H_{12} .
4. Se obține prin reacție de adiție derivatul halogenat:
 - a) clorură de *n*-propil; b) clorură de izopropil; c) clorură de benzil; d) clorură de neopentil.
5. Dintre următorii derivați halogenați se poate dehidrohalogena:
 - a) clorura de fenil; b) clorura de *terț*-butil; c) 3-cloro-2-fenil-2,3,4,4-tetrametilpentanul; d) *o*-diclorobenzenul.
6. Clorura de alil se obține prin reacția:
 - a) clorului cu acidul acetic; b) clorului cu propanul la 500°C ; c) HCl cu butina; d) clorului cu propena la 500°C .

IV. Rezolvă.

- Un compus monoclorurat A are următoarea compoziție procentuală: 47% C; 46,4% Cl și restul hidrogen.
 - Stabilește formula moleculară a substanței A.
 - Stabilește izomerii substanței A și tipul acestora.
 - Obține doi dintre izomerii identificați printr-o reacție de substituție și o reacție de adiție.

R. C₃H₅Cl.
- Scrive ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:
1-bromobutan → 2-bromobutan; C₆H₆ → C₆H₅—CHO.
- Un volum de 12,3 L alchenă A cu masa moleculară 42 măsurată la 27°C și 3 atm reacționează cu HCl cu formarea compusului B. Produsul obținut se hidrolizează în mediu bazic, obținându-se compusul C. Stabilește:
 - formulele moleculare ale substanțelor A, B, C;
 - masa de compus C obținută cu un randament de 75%.

R. b) 67,5 g.
- Prin clorurarea fotochimică a toluenului rezultă un amestec de clorură de benzil, clorură de benziliden și toluen în raport molar 5 : 2 : 1,5. Determină:
 - conținutul procentual în clor al amestecului;
 - masa de toluen luată în lucru, dacă prin separarea HCl în apă se obțin 1,2 L soluție 2M la un randament de 80%.

R. a) 29,24% clor; b) 260,36 g toluen.
- Alchina A cu densitatea față de aer 0,9 se clorurează în scopul obținerii monomerului necesar fabricării masei plastice PVC și a compusului C₂Cl₆. Dacă pentru clorurare se folosește numai clorul, stabilește:
 - ecuațiile reacțiilor și condițiile necesare obținerii PVC;
 - raportul molar A : Cl₂ necesar obținerii unui mol C₂Cl₆ în condițiile indicate.

R. b) A : Cl₂ = 1 : 4.
- Pentru obținerea acidului *m*-clorobenzoic se folosesc ca materii prime organice benzenul și metanul.
 - Scrive ecuațiile reacțiilor chimice, având la dispoziție reactivii anorganici necesari.
 - Calculează masa de clor folosită pentru obținerea a 2 moli acid *m*-clorobenzoic.

R. b) 710 g Cl₂.
- Copolimerul format din butadienă, stiren, clorură de vinil și acrilonitril conține 22,94% clor și 2,26% azot. Dacă 24,76 g copolimer reacționează cu 320 g soluție 4% Br₂ în CCl₄, se cere:
 - ecuația reacției de copolimerizare;
 - raportul de copolimerizare al monomerilor;
 - volumul de etenă măsurat în c.n. necesar preparării clorurii de vinil care se copolimerizează pentru a obține cantitatea de copolimer luată în lucru.

R. b) C₄H₆ : CH₂=CH : CH₂=CH : CH₂=CH = 2 : 2 : 4 : 1; c) V_{C₂H₄} = 3,584 L.

$$\begin{array}{ccccc} \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{Cl} & & \text{CN} \\ | & & | & & | \\ \text{CH}_2 & = & \text{CH} & & \text{CH}_2 & = & \text{CH} & & \text{CH}_2 & = & \text{CH} \end{array}$$
- Un volum de 30,75 L C₂H₄ măsurat la 4 atm și 27°C se tratează cu 4 L sol. HCl 2M și se obțin 250 g compus A. Determină:
 - randamentul de obținere al compusului A și raportul molar C₂H₄ : HCl inițial;
 - volumul de benzen cu ρ = 0,8 g/cm³ care poate reacționa cu masa de compus A obținută la un randament de 64%.

R. a) η = 80%; C₂H₄ : HCl = 5 : 8; b) 609,375 g C₆H₆.

Activitate de tip proiect

Alcătuiește un referat cu tema: *Poluarea aerului*.

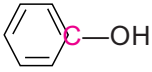
- Problemele care trebuie atinse:
- compoziția aerului;
 - surse naturale și artificiale de poluare a aerului;
 - consecințele poluării aerului;
 - măsuri de prevenire și combatere a poluării aerului.

5.2. Compuși hidroxicili

Compușii hidroxicili sunt substanțele organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxicil, —OH .

Teoretic, compușii hidroxicili pot fi considerați ca derivați ai hidrocarburilor, rezultați prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu *grupe hidroxicil*.

Compușii hidroxicili se pot clasifica în funcție de natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă grupa funcțională în *alcooli* și *fenoli*.

Compuși hidroxicili	Natura radicalului hidrocarbonat	Atomul de carbon de care se leagă grupa —OH	Exemple	Denumire
alcooli	alchil, cicloalchil	atom de carbon saturat	$\text{CH}_3\text{—OH}$	metanol
fenoli	aril	atomul de carbon aparține unui ciclu aromatic		fenol

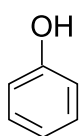
Fenoli, Ar—OH

Fenolii sunt compuși organici în care grupa funcțională —OH este legată de un atom de carbon care aparține unui ciclu aromatic.

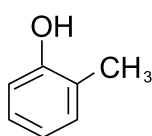
Clasificare. Nomenclatură

În funcție de *numărul grupelor hidroxicil* din moleculele fenolilor, aceștia se pot clasifica în:

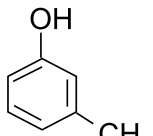
– fenoli monohidroxicili:



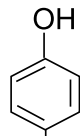
fenol



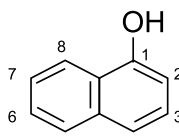
o-crezol
o-metilfenol



m-crezol
m-metilfenol

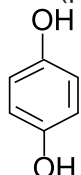


p-crezol
p-metilfenol

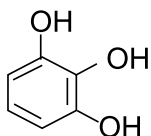


α -naftol

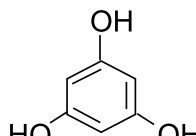
– fenoli di(polihidroxicili):



1,4-dihidroxicibenzen
hidrochinonă



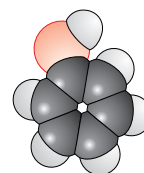
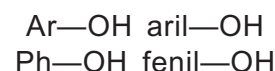
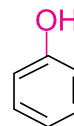
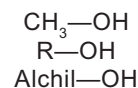
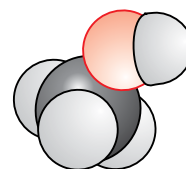
1,2,3-trihidroxicibenzen
pirogalol



1,3,5-trihidroxicibenzen
floroglucină

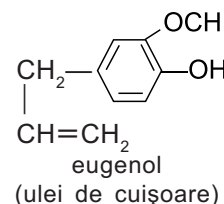
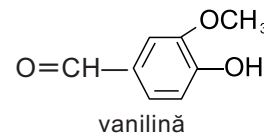
În struguri, în ceaiul verde, în piper se găsesc substanțe cu proprietăți anticancerigene din clasa fenolilor.

Reseratrolul se extrage din struguri și este utilizat la prepararea a unui medicament anticancerigen.

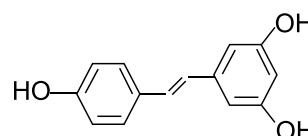


Vrei să știi
mai mult?

- În natură, numeroase plante conțin fenoli care, de obicei, au miros puternic, caracteristic.



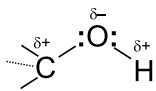
- Distilarea huilei ($500^\circ\text{—}1100^\circ\text{C}$) furnizează printre altele gudronul ce conține hidrocarburi aromatice, fenoli, crezoli etc.



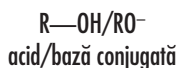
- Reseratrol.

Proprietăți chimice ale compușilor hidroxilici

Aminteste-ți!



- Alcoolii, au caracter *amfoter*. Alcoolii au pH-ul apei și nu schimbă culoarea indicatorilor.
- Radicalul monovalent $R-O^-$, provenit de la un alcool, $R-OH$, se numește alcoxil.



Baza conjugată a unui acid slab este o bază tare.

Reține!

- Proprietățile chimice ale fenolului sunt determinate de:
 - structura grupei funcționale $-OH$;
 - de prezența nucleului aromatic.

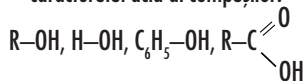
*Vrei să știi
mai mult?*

$$pK_a = -\lg K_a$$

pK_a	H_2O	CH_3OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
	15,7	15,5	17,1	18
		alcool primar	alcool secundar	alcool terțiar
		—————→		
		scade aciditatea		

Reține!

- Fenolii au caracter slab acid.
- Soluțiile apoase ale fenolilor acționează asupra indicatorilor, în timp ce soluțiile apoase ale alcoolilor au caracter practic neutru.
- Capacitatea de a ceda protonul variază în același sens cu creșterea caracterului acid al compușilor:

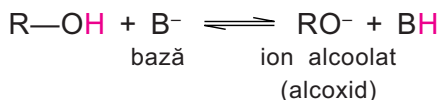


crește tăria acidului

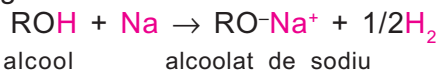


- Tăria unui acid se exprimă prin K_a sau $pK_a = -\lg K_a$.

În mediu bazic, atomul de hidrogen al grupei funcționale poate fi cedat ca proton (consecință a polarizării legăturii $O-H$). Compușii hidroxilici au un slab caracter acid.

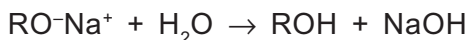


Alcoolii, la fel ca și apa, reacționează cu sodiu sau potasiu, cu degajare de hidrogen:



În această reacție se scindează legătura $O-H$, fenomen care pune în evidență caracterul slab acid al alcoolilor.

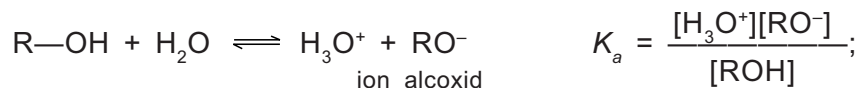
Alcozizii sunt substanțe ionice, care în reacție cu apa reface alcoolul (cu excepția CH_3O-Na^+):



Această reacție pune în evidență caracterul mai slab acid al alcoolilor decât al apei. Ionul HO^- este o bază mai slabă decât ionul RO^- (cu excepția CH_3O^-).

Caracterul acid

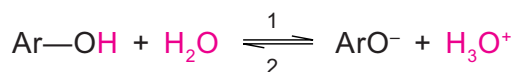
Aciditatea alcoolilor (ca la orice alt acid) se manifestă în echilibrul ce se stabilește în reacția cu apa:



Cu cât valoarea K_a este mai mare cu atât acidul este mai tare; cu cât valoarea pK_a este mai mare, acidul este mai slab.

Comparativ cu alcoolii, aciditatea fenolilor crește considerabil, ca o consecință a influenței nucleului benzenic de care este legată grupa funcțională (C_6H_5-OH , $pK_a = 10$).

La dizolvarea fenolului în apă are loc un proces de ionizare cu stabilirea sistemului în echilibru:



Echilibrul sistemului este deplasat ușor în sensul reacției 1, soluția având un caracter slab acid ($pH < 7$).

Caracterul acid al fenolilor face posibilă reacția acestora atât cu metalele alcaline, cât și cu hidroxizii alcalini, ceea ce demonstrează caracterul acid mai pronunțat al fenolilor decât al alcoolilor.

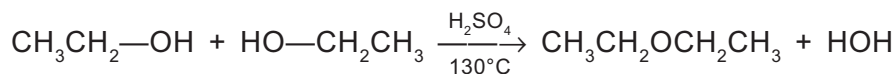
Caracterul acid al fenolului este de 10000 ori mai puternic decât

Reține!

- Substanțele care se obțin prin reacția de eliminare a unei molecule de apă între două molecule de alcooli se numesc „eteri” și au formula generală R—O—R.

zează ca detergenți neionici a căror acțiune de spălare este independentă de pH.

Prin înlocuirea atomului de hidrogen al grupei —OH cu un radical alchil, compușii hidroxilici participă la reacții de alchilare. Formarea eterilor este un astfel de exemplu:



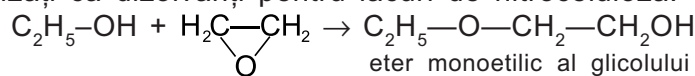
O reacție importantă prin numeroasele utilizări ale compușilor formați, este reacția în care se folosește ca agent de alchilare oxidul de etenă, $\text{H}_2\text{C—CH}_2$, care este foarte reactiv. Reacția cu etilenoxid



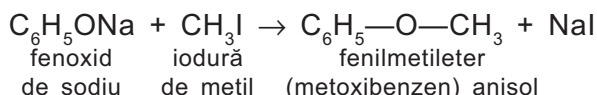
se mai numește și reacție de *etoxilare*.

Alchilarea alcoolilor

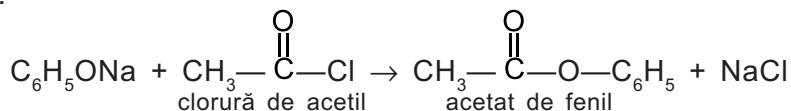
Prin tratarea alcoolilor cu etilenoxid se obțin monoeteri ai glicolului utilizați ca dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză.



Reacția de *eterificare* (alchilare) și *esterificare* (acilare) în cazul fenolilor decurge (indirect), prin intermediul fenoxizilor.

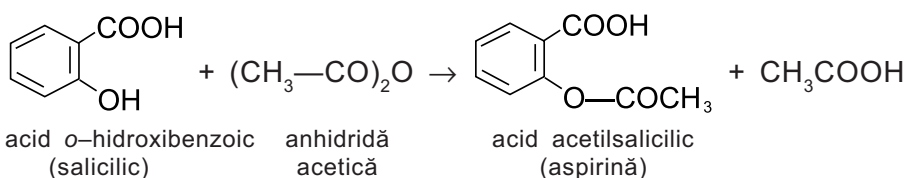


Esterificarea fenolilor se realizează cu cloruri acide sau anhidride acide.



Esterificarea acidului salicilic – metodă de obținere a aspirinei

Grupa —OH din molecula acidului salicilic se esterifică cu anhidridă acetică.



Grupa funcțională carboxil din molecula aspirinei se poate esterifica cu alcool metilic. Esterul obținut se numește esență de Wintergreen.



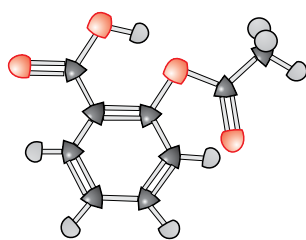
- Scrie ecuația reacției de esterificare a aspirinei cu alcool metilic și stabilește denumirea IUPAC a compusului obținut.



Obținerea aspirinei

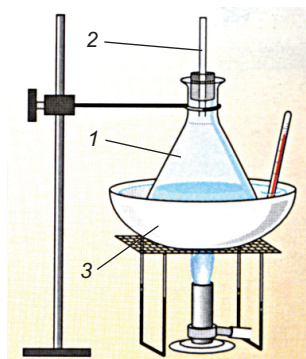
Într-un pahar Erlenmeyer 1 de 250 mL bine uscat introdu 5 g acid salicilic, 7 mL anhidridă acetică și câteva picături de acid sulfuric concentrat.

Agită amestecul; adaptează la paharul Erlenmeyer un dop cu refrigerent de aer 2, introdu paharul într-o baie de apă 3 și încălzește



- Modelul moleculei de aspirină.

- Aspirina este medicamentul cel mai vândut în lume, aproximativ 20 000 000 kg/an.



- Instalație utilizată pentru obținerea aspirinei.

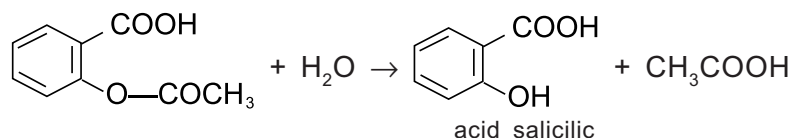
până la fierbere. Lasă amestecul să reacționeze 20 de minute, agitând din timp în timp. După întreruperea fierberii, scoate refrigerentul și adaugă cu multă grijă 10 mL apă rece, apoi răcește cu gheață, agitând continuu.

Când vasul este rece, introdu puțin câte puțin 70 mL apă rece; vei observa cristalizarea aspirinei.

Așteaptă câteva minute până când precipitarea este completă și apoi filtrează. Pentru a obține aspirina pură, precipitatul se recristalizează.

Hidroliza acidului acetilsalicilic

Aspirina este o substanță solidă, albă, fără miros și stabilă în mediu uscat. Aspirina, fiind un ester, hidrolizează ușor cu formare de acid salicilic și acid acetic.



Identificarea acidului salicilic rezultat în urma reacției de hidroliză se poate realiza prin reacția grupei —OH fenolice existentă în moleculă.



Dizolvă o pastilă de aspirină în 20 mL apă distilată. Din soluția astfel preparată introdu 5 mL într-o eprubetă și adaugă 1–2 picături soluție FeCl₃ proaspăt preparată. Vei observa apariția unei colorații violet.

La soluția probei adaugă 4-5 picături NaNO₂ 10%, 4-5 picături CH₃COOH 50% și o picătură CuSO₄ 10%. Încălzește 45 de minute pe baia de apă. La răcire, soluția se colorează în roșu. Se identifică 0,003-0,01 mg acid salicilic.

Consumată în cantități mari, fără recomandarea medicului, aspirina poate avea efecte secundare (ulcer gastric, sângerări etc.).

Dacă o pastilă de aspirină miroase ușor a acid acetic, este degradată și nu mai poate fi utilizată ca medicament.

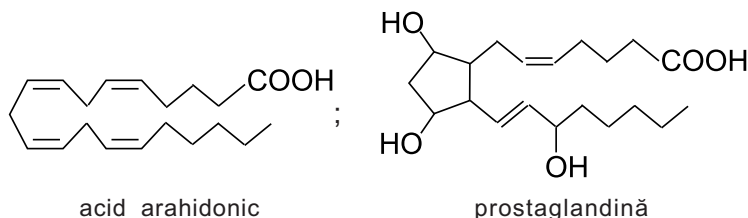
Prin hidroliza aspirinei în organismul uman se eliberează grupa acetyl, care poate acila apoi anumite molecule organice responsabile de dezvoltarea infecțiilor și a durerilor.

Atomul de oxigen al grupei —OH are două dublete de electroni liberi. Influența reciprocă dintre nucleul benzenic și grupa funcțională determină atât creșterea acidității grupei —OH (comparativ cu alcoolii), cât și creșterea reactivității ciclului benzenic (comparativ cu benzenul nesubstituit).

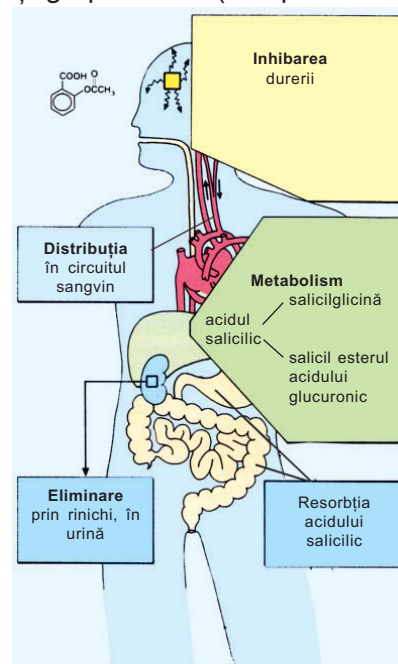
Studiu de caz

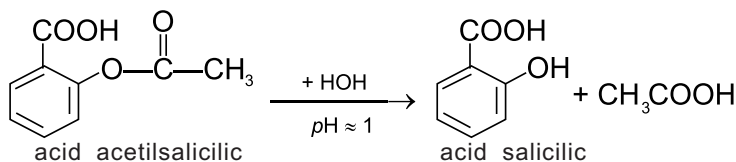
Acțiunea aspirinei în organism

Acțiunea antiinflamatorie a aspirinei ca și cea de analgezic se explică prin capacitatea ei de a bloca transformarea acidului arahidonic în prostaglandină (responsabilă de diferite dureri – provoacă inflamații articulare, este implicată în procesul nașterii și în avort).



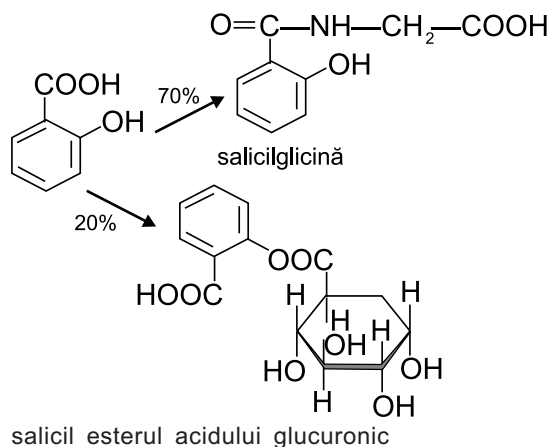
Când avem o durere luăm o pastilă de aspirină (500 mg acid acetilsalicilic). Aceasta ajunge în stomac și intestin unde are loc un fenomen de resorbție. Acidul acetilsalicilic hidrolizează în aproximativ 15 minute.





Acidul salicilic format este distribuit în organism prin circuitul sangvin și intervine în metabolism, producând o *inhibare a durerii*.

În ficat se metabolizează.



În două ore compușii rezultați din aspirină sunt eliminați prin urină.

Aspirina trebuie administrată cu atenție, deoarece prin reacția de hidroliză pH-ul scade, crește aciditatea și în timp, prin folosire repetată, pot apărea ulceratii.

Reacții determinate de prezența nucleului aromatic

În cazul fenolilor, ciclul benzenic prezintă ansamblul proprietăților chimice ale arenelor.

Prezența grupei funcționale hidroxil, —OH, substituent de ordinul I favorizează reacțiile de substituție în etapa următoare și orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*.



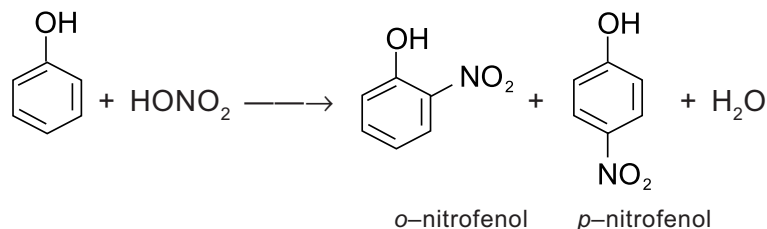
- Scrie ecuația reacției de bromurare a fenolului în trepte succesive până la obținerea derivatului trihalogenat, care se obține cu $\eta = 100\%$.
- Scrie ecuațiile reacțiilor de alchilare ale fenolului cu clorura de metil (Friedel-Crafts).

■ Producții de sulfonare ai fenolului se folosesc în industria coloranților. Scrie ecuația reacției de sulfonare a fenolului.

■ Producții de clorurare ai fenolului sunt substanțe toxice folosite ca ierbicide și insecticide. Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a trichlorofenolului.

Reacția de nitrare

Nitrarea fenolului cu acid azotic diluat are loc la 20°C și se obține un amestec de *orto*- și *para*-nitrofenol.

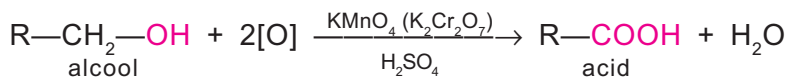


Prin nitrare cu acid azotic concentrat se obține destul de ușor 2,4,6-trinitrofenolul, cunoscut și sub numele de acid picric, substanță cu caracter exploziv. Așa cum s-a arătat, prin nitrare aciditatea fenolilor crește.

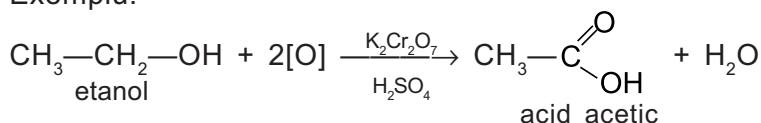
Reacția de oxidare

Compușii hidroxilici sunt sensibili la acțiunea agenților oxidanți. Natura produșilor de oxidare depinde de structura compușilor hidroxilici și de condițiile de reacție.

În prezența agenților oxidanți energici (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu de H_2SO_4), alcoolii primari se oxidează la acizi carboxilici, cu același număr de atomi de carbon.



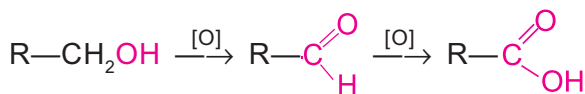
Exemplu:



Această reacție stă la baza alcooltestului – testarea alcoolemiei conducătorilor auto.

Bucățele mici de silice (SiO_2) sunt impregnate cu un amestec de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 concentrat. Culoarea lor este portocalie. Dacă peste această probă trec vapori de alcool etilic, culoarea se schimbă și devine verde (culoarea ionilor Cr^{3+}).

În realitate reacția decurge în două etape. Într-o primă etapă se formează aldehida, produs ușor oxidabil, care în etapa a doua se transformă în acid:



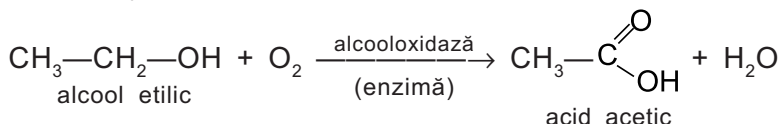
Experimentează

cu apă

Oxidarea etanolului

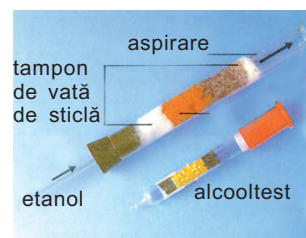
Introdu într-o eprubetă 3 cm³ soluție KMnO_4 diluată, 0,5 cm³ alcool etilic, 2 cm³ H_2SO_4 diluat și încălzește 1–2 minute până la fierbere. Vei observa decolorarea soluției violet de permanganat (KMnO_4), cu formare de ion Mn^{2+} , incolor.

Oxidarea biochimică. Alcoolii inferiori se pot oxida cu ajutorul oxigenului din aer în prezența unor enzime generate de bacterii. Astfel, alcoolul etilic prezent în unele băuturi alcoolice se oxidează la acid acetic; procesul este cunoscut sub numele de fermentație acetică (oțetirea vinului).



Fenolii și naftolii sunt sensibili la agenți oxidanți. În contact cu aerul, fenolul, produs incolor, devine roșiatic datorită oxidării. În acest proces se formează amestecuri de produși de oxidare greu separabili.

Reacțiile de oxido-reducere ale naftolilor au un rol important în procesele biochimice din organismele vii (vitamina K).

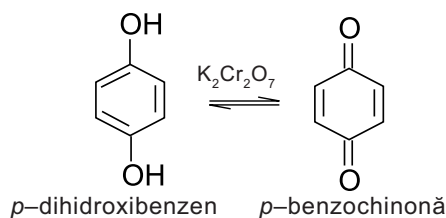


■ Principiul funcționării alcooltestului.



■ Prin fermentarea sucurilor dulci din fructe se obține vinul. Oxidarea biochimică a vinului provoacă procesul de „oțetire”.

Fenolii pot fi oxidați la derivați carbonilici sub acțiunea diferiților agenți oxidanți. În urma reacției rezultă dicetone ciclice, numite și benzochinone.



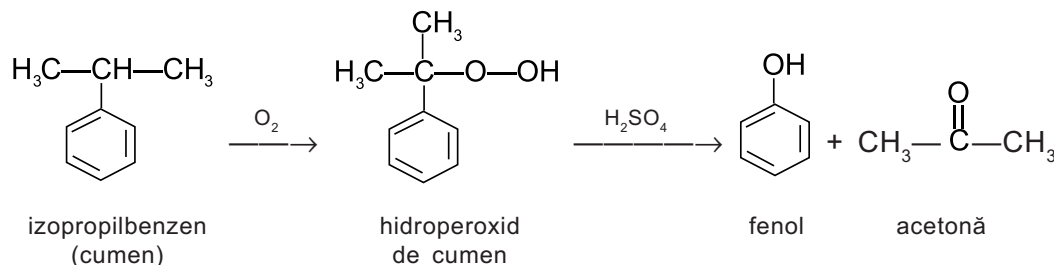
Este un proces redox reversibil pe care îl întâlnim deseori și în natură.

Se cunosc numeroase exemple în care derivați ai fenolului protejează membranele celulare împotriva agresiunii oxidative a numeroși radicali liberi prezenți în procesele biologice.

Vitamina E este și ea unul dintre mijloacele importante pe care natura îl furnizează sistemelor biologice pentru a se proteja în fața unor procese oxidative degradative.

Importanța fenolului

Industrial, fenolul se obține prin oxidarea cumenului (vezi p. 20) la hidroxid de cumen cu aer la 120°C și 4 at.



Conversia hidroxidului de cumen în fenol și acetonă este o reacție de transpoziție.

Fenolul se folosește în cantități mari la obținerea unor coloranți, medicamente (acid acetilsalicilic), fenoplaste (produși de policondensare cu aldehida formică). Este un compus toxic și în contact cu pielea produce arsuri.



Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

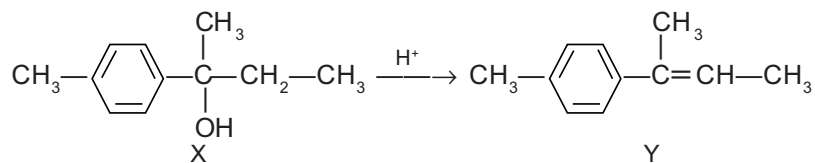
1. Denumirea compusului cu formula moleculară $C_6H_5OCH_3$ este
2. Aciditatea fenolului este mai mică decât a acidului și a H_2S , dar considerabil mai mare decât
3. Reacția de esterificare a fenolului are loc prin intermediul
4. Fenoxidul de sodiu se formează prin reacția atât cu, cât și cu, deoarece caracterul al fenolilor este mai decât al alcoolilor.
5. Acidul acetilsalicilic se comercializează sub numele de
6. Alcooltestul se bazează pe oxidarea alcoolului..... cu soluție de în mediu datorită formării de culoare

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. 2-metil-2-propanolul este un alcool secundar.
2. Fenolul pur este o substanță solidă, cristalizată, albă.
3. Din reacția fenoxidului de sodiu cu un derivat monohalogenat rezultă un ester.
4. În reacția fenolului cu acetatul de sodiu se obține o soluție cu miros de oțet.
5. Prin reacția de bromurare a fenolului rezultă un amestec de *orto*- și *para*-bromofenol.
6. Prin oxidarea crezolilor se obțin acizii metilbenzoici.

III. Alege răspunsul corect.

1. Pentru reacția următoare:



Sunt corecte următoarele afirmații:

- a) este o reacție de substituție; b) X este un alcool secundar; c) Y este o alchină care prezintă izomeri geometrici; d) este o reacție de eliminare.
2. Volumul de H_2 care se degajă prin acțiunea a 2,3 g Na metallic asupra metanolului și fenolului este:
a) 2,24 L și 4,48 L; b) 2,24 L și 2,24 L; c) 22,4 L și 11,2 L; d) 1,12 L și 1,12 L.
 3. Masa de tribromofenol care se obține prin acțiunea a 0,12 moli Br_2 asupra fenolului este:
a) 13,14 g; b) 15,7 g; c) 26,48 g; d) 12,8 g.
 4. Reacțiile de substituție la nucleul benzenic din fenoli au loc:
a) mai ușor ca la benzen; b) în pozițiile *meta*; c) mai greu ca la benzen; d) în prezența luminii.
 5. Compusul hidroxilic care conține 29,09% oxigen și 65,45% C și care prin nitrare formează un singur compus este:
a) fenol; b) *o*-dihidroxibenzen; c) *p*-hidroxifenol; d) *m*-crezol.
 6. Un amestec fenol-alcool *terț*-butilic este tratat cu următorii reactivi. Precizați care va reacționa numai cu fenolul:
a) Na metallic; b) soluție NaOH; c) clorură de acetyl; d) H_2SO_4 .

IV. Rezolvă.

1. O metodă industrială de obținere a fenolului se bazează pe următoarea schemă de reacție:



- a) Scrie ecuațiile reacțiilor.
 - b) Calculează masa de fenol care se obține din 800 L C_6H_6 ($\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$) cu un randament de 80%.
R. 678,68 kg.
2. La analiza elementală a unui compus s-au obținut următoarele rezultate: 52,1% C; 13,1% H.
a) Stabilește formula brută a compusului.
b) Scrie toți izomerii posibili.
c) Alege izomerul al cărui *p.f.* = 78°C.
 3. Se acilează 3,76 g fenol monohidroxilic cu 3,14 g clorură de acetyl și rezultă 4,08 g ester. Stabilește:
a) structura fenolului;
b) randamentul reacției de acilare.
R. 67,1%.
 4. În reacția a 75,6 g fenol polihidroxilic cu $M = 126$ cu sodiul se obțin 12,096 L gaz (c.n.) la un $\eta = 60\%$.
a) Stabilește izomerii compusului polihidroxilic.
b) Scrie ecuațiile reacțiilor de bromurare a izomerilor identificați.
c) Determină masa de brom care se consumă la bromurarea amestecului echimolecular al izomerilor identificați cu masa dată.
R. 192 g.
 5. La nitrarea a 18,8 g fenol s-au folosit 25,2 g soluție HNO_3 50%. Considerând că fenolul s-a nitrat integral, determină:
a) masa de nitrofenol rezultată;
b) masa de acid azotic 62% necesară refacerii acidului rezidual, pentru a fi reutilizat în condițiile date.
R. a) 27,8 g; b) 26,12 g sol. 62%.
 6. Calculează masa de clorură de acetyl necesară obținerii a 540 g aspirină, dacă în timpul reacției au loc pierderi de 20%. Câte comprimate se pot prepara pentru comercializare, dacă un comprimat conține 500 mg substanță activă și randamentul este 80%.
R. 294,375 g CH_3COCl și 864 comprimate.

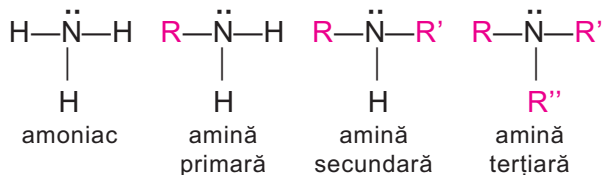
5.3. Amine

Definiție. Nomenclatură. Structură

Aminele sunt substanțe organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale amino, $-\text{NH}_2$.

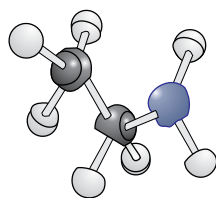
Aminele pot fi considerate ca derivați ai amoniacului, în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu radicali hidrocarbonați.

Substituția progresivă a celor trei atomi de hidrogen ai amoniacului generează cele trei clase de amine:

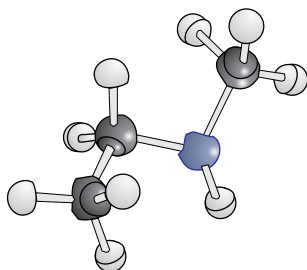


Radicalii hidrocarbonați R, R', R'' pot fi identici sau diferiți.

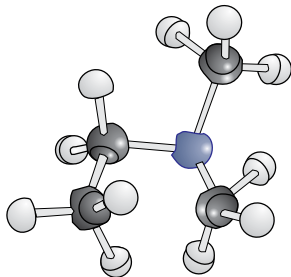
Aminele secundare, respectiv, terțiare pot fi considerate ca produși de substituție ai aminelor primare la atomul de azot (amina N, respectiv, N, N substituție).



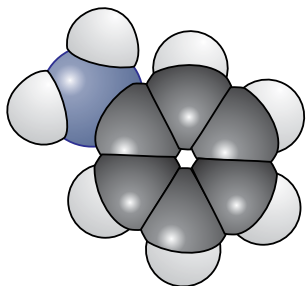
Etilamină



N-metil-etilamină



N,N-dimetil-etilamină



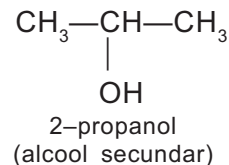
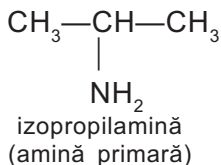
Fenilamină (anilină)

Clasa aminei	Primară	Secundară	Terțiară
Formulă	$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{N}-\text{R}'$ R''
Exemple și denumire	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ etilamină	$\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ H N-metil-etilamină	$\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$ CH_2-CH_3 N,N-dimetil-etilamină

Termenii *primar*, *secundar*, *terțiar* au în cazul aminelor o altă semnificație decât la alcooli:

– la amine, acestea se referă la gradul de substituție al atomului de azot;

– la alcooli, termenii vizează natura atomului de carbon de care este legată grupa funcțională.



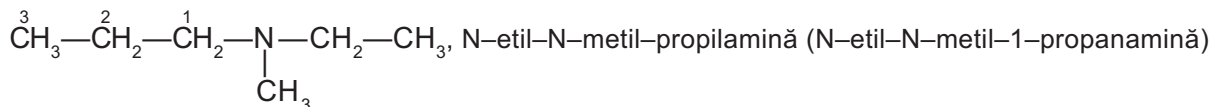
Nomenclatură

Denumirea aminelor se realizează astfel:

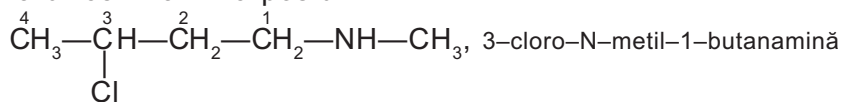
– se precizează radicalul legat de grupa funcțională urmat de sufixul *-amină*; de exemplu, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, propilamină;

– se consideră grupa funcțională un substituent grefat pe o catenă hidrocarbonată.

Sistemul IUPAC de nomenclatură impune ca substituții la atomul de N al funcțiunii să fie listați în ordine alfabetică:



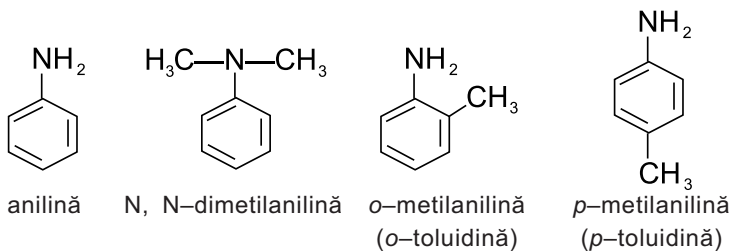
Numerotarea lanțului hidrocarbonat se face astfel încât grupa (grupele) funcțională să aibă numărul cel mai mic posibil.



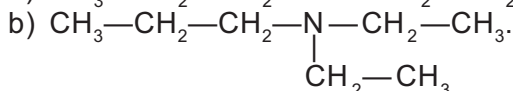
Se precizează radicalii care înlocuiesc formal atomii de hidrogen din molecula de amoniac la care se adaugă sufixul *-amină*.

Exemplu: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ N-metiletilamină sau denumirea comună etilmetilamină.

Aminele aromatice mononucleare sunt denumite, frecvent, ca derivați ai anilinei.



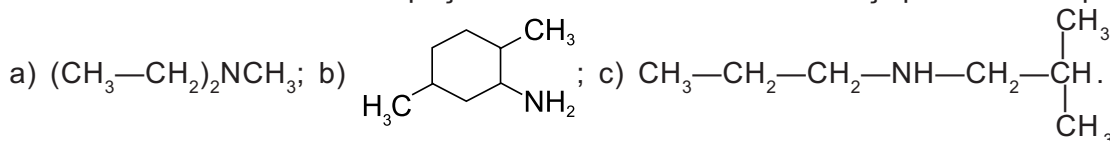
■ Denumește conform IUPAC următoarele amine:



■ Scrie structurile următorilor compuși:

a) N-etil-N-metil-izopropilamină; b) metildipropilamină; c) N,N-dimetil-alilamină.

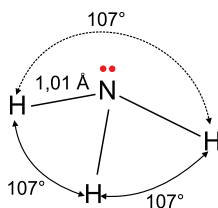
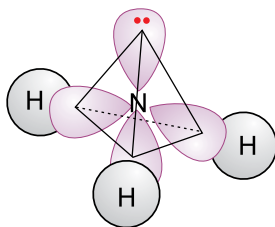
■ Pentru fiecare dintre compușii următori indică denumirea și precizează tipul aminei:



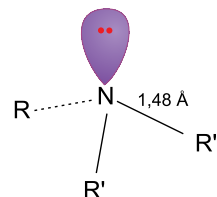
Aminele sunt substanțe des întâlnite în compuși naturali de origine animală și vegetală și au un rol important în mecanismele fundamentale ale vieții.

Structură

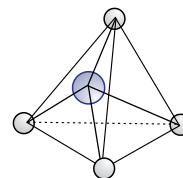
Molecula amoniacului este, din punctul de vedere al geometriei sale, o piramidă deformată, cu bază triunghi și unghiuri între valențe de 107° (valoare apropiată de $109^\circ 28'$ caracteristică dispoziției tetraedrice a valențelor atomului de carbon).



În amine, ca și în amoniac, atomul de azot formează 3 legături σ și are o pereche de electroni neparticipanți care ocupă un alt orbital. Existența dubletului de electroni liberi justifică bazicitatea aminelor.



■ Structura unei amine terțiare.



■ Structura tetraedrică a ionului amoniu, NH_4^+ .

Sinteza aminelor

În practica curentă, în laboratoare și industrie se utilizează două categorii importante de sinteze ale aminelor:

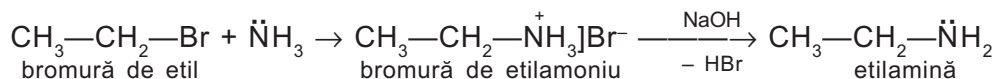
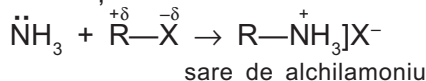


- Având la dispoziție amoniac și bromură de metil, scrie reacția de alchilare în etape succesive și prepară bromura de tetrametilamoniu.

Sinteza aminelor prin reacții de alchilare

Radicalii alchil se pot introduce direct în molecula amoniacului prin acțiunea halogenurilor de alchil, urmată de tratarea cu hidroxizi alcalini sau amoniac în exces.

Schema generală a reacției este:

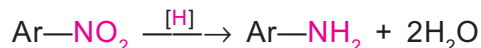


- Scrie ecuația reacției de reducere a nitrilului ce rezultă din reacția 1,4-dibromobutanului cu NaCN, în prezență de LiAlH₄. Calculează masa de produs de reacție care s-a obținut din 10,8 kg derivat dibromurat la un randament de 80%.

Aminele primare reacționează în faza următoare cu halogenura de alchil, formând săruri de alchil-amoniu care în exces de amoniac trec în amine secundare; reacția poate continua cu obținere de amine terțiare și săruri cuaternare de amoniu.

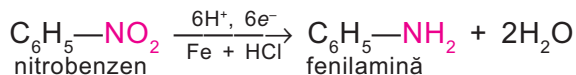
Sinteza aminelor prin reacții de reducere

Nitroderivații pot fi reduși cu formare de amine:

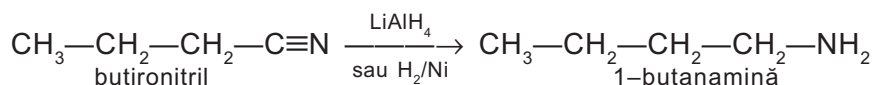


Hidrogenul necesar reducerii nitroderivaților se obține frecvent din reacția acizilor cu metalele. Ca sisteme reducătoare se folosesc (Zn + HCl) sau (Fe + HCl). Metoda se aplică în general pentru obținerea aminelor aromatice.

Exemplu:



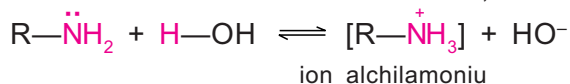
Sub acțiunea unor agenți reducători puternici, nitrilii se reduc la amine.



Proprietăți chimice

Bazicitatea

Aminele au proprietatea de a fixa un proton la perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot, formând soluții cu caracter bazic.



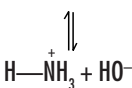
Caracterul bazic al aminelor se evidențiază cu ajutorul indicatorilor sau prin acțiunea acizilor asupra aminelor.



Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție HCl și două-trei picături de soluție de metiloranj. Vei observa apariția unei colorații roșii. Adaugă în amestecul format câteva picături de anilină și vei constata modificarea *culorii* în galben, datorită caracterului bazic al soluției rezultate.

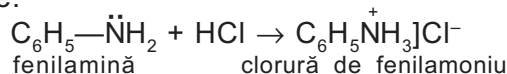
Aminteste-ți!

- Amoniacul este o bază

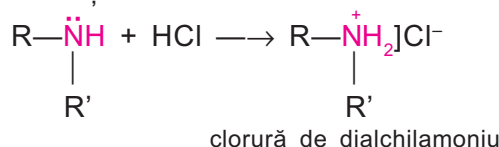


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Reacția anilinei cu acizi minerali conduce la formarea de săruri cristalizate stabile:



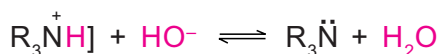
Reacția este caracteristică atât aminelor aromatice, cât și alifatiche, ceea ce pune în evidență caracterul bazic al acestora.



Sărurile rezultate au structură ionică, sunt solide, cristalizate, solubile în apă.

O amină insolubilă în apă se dizolvă în mediu acid (metodă utilizată pentru extragerea unei amine dintr-un amestec).

Aminele, în general, sunt baze slabe și pot fi eliberate din sărurile lor de baze mai tari.

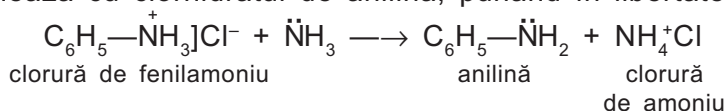


Tăria unei amine se apreciază prin constanta de bazicitate, K_b , care este de ordinul 10^{-3} – 10^{-5} .

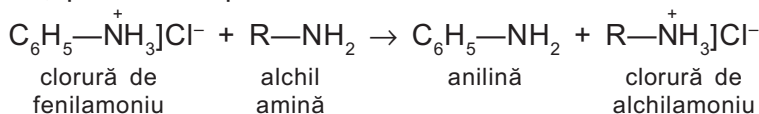
Amină	NH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
K_b	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$96 \cdot 10^{-5}$	$56,5 \cdot 10^{-5}$

În general, aminele secundare alifatiche sunt baze mai tari decât cele primare, iar cele terțiare, mai slabe decât cele secundare.

Comparativ cu amoniacul, aminele alifatiche sunt baze mai tari, iar cele aromatice sunt baze mult mai slabe. Astfel, amoniacul reacționează cu clorhidratul de anilină, punând în libertate anilina.



Aminele alifatiche sunt, în general, baze mai tari decât aminele aromatice, pe care le pot elibera din sărurile lor.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se pune în evidență caracterul bazic al substanțelor:

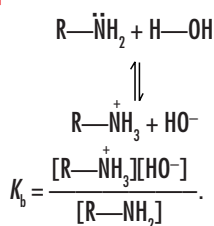
a) trimetilamină; b) dietilamină; c) propilamină.

■ Precizează care dintre speciile următoare sunt acizi și care sunt baze:

a) dimetilamină; b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$; c) NH_4^+ .

■ Stabilește structurile aminelor cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$. Scrie ecuația reacției care are loc la dizolvarea aminei terțiare în apă și precizează caracterul speciilor rezultate.

Reține!



Vrei să știi mai mult?

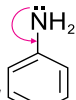
■ Pentru aminele alifatiche, $K_a \approx 10^{-10}$ – $\lg K_a = pK_a$; $pK_a = 10$.

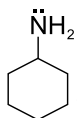
Similar se calculează pK_b :

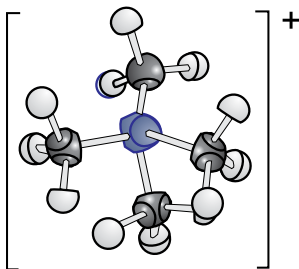
$$pK_a + pK_b = 14.$$

Cu cât pK_b are valoare mai mică cu atât amina are caracter bazic mai accentuat.

■ Variația tăriei bazicității aminelor funcție de natura, mărimea și numărul radicalilor care se grupează în jurul atomului de azot al funcțiunii se explică prin felul interacțiilor ce se realizează în interiorul moleculei – mai exact de modul cum aceste interacții influențează perechea de electroni neparticipanți de la atomul de azot. În acest fel putem înțelege de ce

anilina, , este o bază mult

mai slabă decât , ciclohexilamina.



■ Modelul ionului tetrametilamoniu.



- Obține trimetilamină și iodură de tetrametilamoniu, având la dispoziție dimetilamină, amoniac și iodură de metil.
- Obține clorură de trimetilbenzilamoniu, folosind ca materii prime toluen, metan și orice reactiv anorganic necesar.

Aminteste-ți!

- Reacția unui alcool cu amoniacul este o reacție de N-alchilare, în urma căreia se formează o amină:

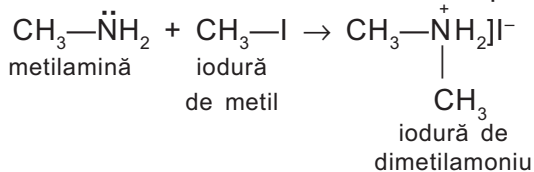
$$R-OH + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + H_2O$$

Retine!

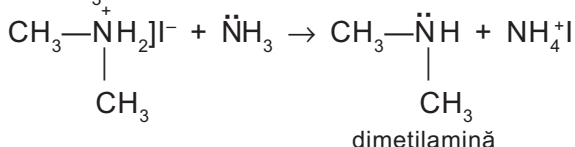
- Etilenoxidul este o substanță, cu structură ciclică, foarte reactivă.
- Produsele de etoxilare se utilizează pentru obținerea unor agenți activi de suprafață (emulgatori).

Reacția de alchilare

Reacția de alchilare este o proprietate comună tuturor aminelor, ea fiind legată de existența dubletului de electroni de la atomul de azot. Rezultatul reacției de alchilare (cunoscută sub numele de reacție Hofmann) constă în transformarea unei amine primare în amină secundară, a unei amine secundare în amină terțiară și a aminelor terțiare în săruri cuaternare de amoniu. De exemplu:



În exces de NH_3 , se formează o amină secundară:

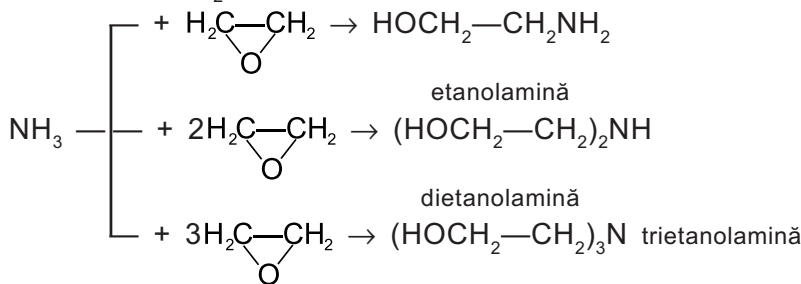


Reacția de alchilare este o metodă de preparare a aminelor și, în egală măsură, o proprietate chimică a lor; poate fi folosită pentru obținerea aminelor cu radicali diferiți.

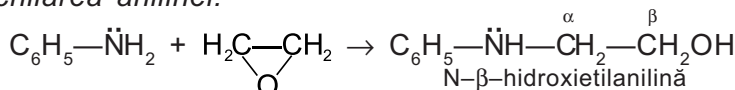
În reacția de alchilare Hofmann se obțin amestecuri de amine și săruri cuaternare de amoniu. În exces de amoniac, rezultă în proporție mai mare amina primară, iar în exces de derivat halogenat amina terțiară și sarea cuaternară de amoniu.

Alchilarea cu etilenoxid

Alchilarea amoniacului și a aminelor cu etilenoxid conduce la produși de etoxilare, numiți amino-alcooli, care conțin în moleculă pe lângă grupa $-\text{NH}_2$ și grupa $-\text{OH}$.

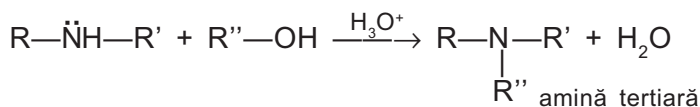
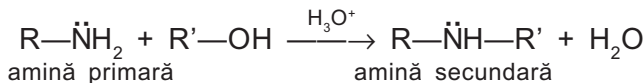


La alchilarea anilinei:



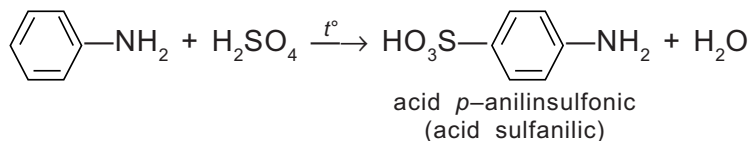
Reacția poate continua cu obținerea $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$, N,N-di-β-hidroxi-etilanilină.

Alchilarea poate avea loc folosind ca agenți de alchilare și alcoolii inferiori în fază de vapori, la temperaturi de aproximativ 300°C.



Sulfonarea anilinei

Sulfonarea anilinei decurge ca o reacție de substituție la nucleu, grupa NH_2 fiind un substituent de ordinul I. Aceasta orientează substituția în pozițiile *orto* și *para*.

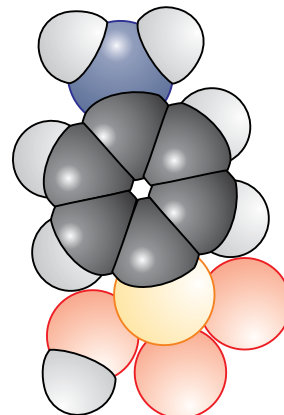


Alături de izomerul *para* se formează și cantități mai mici de izomer *orto*.

În realitate, datorită caracterului slab bazic al anilinei, în prezența H_2SO_4 se formează o sare $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+\text{SO}_4^-\text{H}$, sulfat acid de anilină care suferă o transpoziție și se transformă în acid *o*- și *p*-anilinsulfonic. Acidul sulfanilic format este un intermediar important în industria coloranților.

Aminteste-ți!

- Pe lângă reacțiile caracteristice grupei $-\text{NH}_2$, anilina participă și la reacții caracteristice nucleului aromatic.
- Reacția de sulfonare reprezintă procesul chimic prin care se introduce o grupă sulfonică, $-\text{SO}_3\text{H}$, în molecula unui compus organic.



- Formula și modelul acidului sulfanilic.

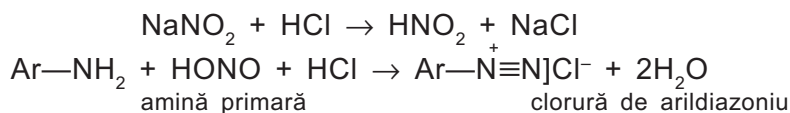
Vrei să știi mai mult?

Reacția de diazotare

Reacția prin care se introduce o grupă diazo, $-\text{N} \equiv \text{N}$, în molecula unei amine se numește *reacție de diazotare*.

Procedeele general și cel mai răspândit de obținere a sărurilor de diazoniu constă în reacția aminelor aromatice primare cu acidul azotos, în soluție apoasă, în prezența unui acid mineral tare (HCl , H_2SO_4) sau a unui acid organic (CH_3COOH).

Agentul de diazotare, acidul azotos, este un acid instabil, și se prepară în stare liberă direct în mediul de reacție dintr-o sare a sa și un acid tare:



Sărurile de diazoniu sunt stabile până la 5°C , de aceea reacția de diazotare trebuie să se desfășoare la rece (0 – 5°C); practic nu sunt niciodată izolate în stare solidă, deoarece sunt instabile și explodează.

Lectură

Coloranți

Privind în jurul nostru, observăm că unele corpuri sunt colorate, altele incolore, unele sunt transparente, altele opace.

Culoarea este proprietatea generală a corpurilor de a absorbi selectiv lumina în spectrul vizibil, de a reține și reflecta în mod diferențiat cele șapte culori fundamentale ale luminii albe.

Se numește colorant un compus intens colorat care, într-o cantitate mică, este capabil să imprime culoarea sa altor compuși (fibre textile, piele, alimente).

În urma a numeroase cercetări, chimiștii au stabilit că anumite grupe de atomi fac ca substanțele să absoarbă selectiv lumina în regiunea vizibilă a spectrului și astfel să devină colorate.



- Obține acidul *p*-aminobenzoic (vitamina H), folosind ca materii prime anilina, metanul și orice substanță anorganică. Vitamina H (biotin) poate fi sintetizată în intestine, sub acțiunea bacteriilor.

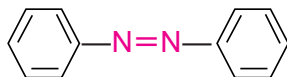
Grupele de atomi care determină culoarea unei substanțe se numesc *grupe cromofore* (aducătoare de culoare).

Acestea sunt, în general, următoarele:

grupa care conține o legătură >C=C< , grupa carbonil, >C=O , grupa azometin, >C=N— , grupa azo, —N=N— , grupa nitrozo, —N=O , grupa nitro, —NO_2 etc.

Substanțele care conțin în molecula lor astfel de grupe se numesc cromogeni (purtători de culoare).

Cromogenii sunt substanțe colorate, provenite din substanțe incolore, în care s-au introdus prin metode chimice grupe cromofore. Astfel, prin grefarea pe molecula benzenului a cromoforului azo, acesta se transformă din substanță incoloră în substanță colorată – azobenzen.

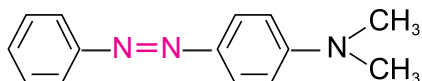


În general, intensitatea culorii corpurilor care conțin numai grupe cromofore este redusă. Astfel de substanțe nu pot conferi în mod permanent culoarea lor altor corpuri (nu pot vopsi), fie datorită slabei intensități a culorii, fie din cauza lipsei de afinitate față de alte substanțe (de exemplu, față de fibrele textile).

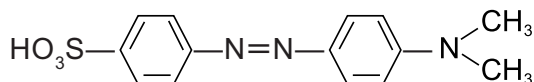
Cromogenii sunt substanțe colorate, dar nu și colorante. Pentru ca o substanță să poată deveni *colorant*, adică pentru ca ea să se poată fixa permanent pe diferite materiale, conferindu-le culoarea, este necesar ca în molecula ei să fie prezente, pe lângă grupele cromofore și un alt tip de grupe de atomi, denumite *auxocromi*.

Cele mai obișnuite grupe auxocrome sunt următoarele: grupa amino, —NH_2 , grupa hidroxil, —OH , grupa metilamino, —NHCH_3 , grupa dimetilamino, $\text{—N(CH}_3)_2$, grupa fenilamino, $\text{—NHC}_6\text{H}_5$ etc.

Acestea au rolul de a întări culoarea cromogenului și de a înlesni fixarea lui pe diferite materiale. Astfel, dacă în molecula azobenzenului se face o mică modificare prin introducerea unei grupe auxocrome, de exemplu, a grupei dimetilamino, se obține o nouă substanță colorată în portocaliu intens, numită 4-N,N-dimetilaminoazobenzen.



În molecula coloranților insolubili în apă se pot introduce grupe solubilizante, atunci când produsele sunt destinate vopsirii fibrelor; dintre acestea, cele mai des întâlnite sunt grupa sulfonică, $\text{—SO}_3\text{H}$, și grupa carboxil, —COOH . Dacă în dimetilaminoazobenzen se introduce o grupă sulfonică se obține un colorant cu proprietăți bune de vopsire (metiloranj).



În general, un colorant are următoarea structură:

- o moleculă organică (fundamentală) incoloră;
- una sau mai multe grupe cromofore;
- una sau mai multe grupe auxocrome;
- una sau mai multe grupe solubilizante (dacă este cazul).

Coloranții se pot clasifica după originea lor, după structură și după modul de aplicare pe materiale.

În funcție de originea lor, coloranții pot fi naturali sau sintetici.

Coloranții naturali se extrag din plante sau animale prin diferite procedee.

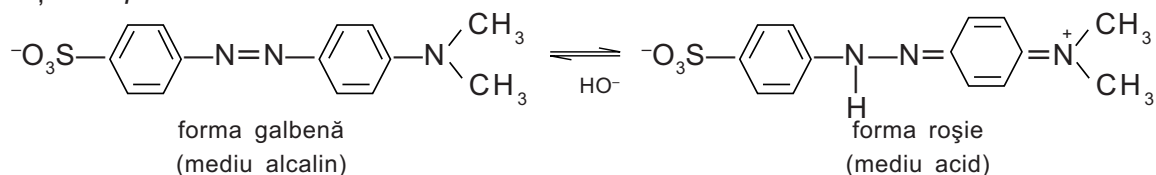
Încă din Antichitate s-au folosit coloranți naturali pentru vopsirea fibrelor textile. Dintre

aceștia se pot menționa: garanța, indigoul, orleanul, santalul, turnesolul. Purpura, colorantul cel mai căutat în Egiptul antic, a fost descoperită cu circa 1500 ani î.Hr., în corpul unor melci.

Obținerea coloranților naturali se realizează cu randamente mici și în nuanțe puține.

Coloranții sintetici se obțin pe cale chimică în laborator sau în industrie prin transformarea diferitelor materii prime naturale sau industriale. Primii coloranți sintetici cunoscuți au fost obținuți prin prelucrarea gudronului de cărbune.

Metiloranjul, colorant azoic, utilizat frecvent ca indicator în laborator, își modifică culoarea în funcție de pH-ul mediului.



Sinteza galbenului de crom

Substanțe necesare: 2,5 g acid sulfanilic, 8,5 mL HCl concentrat, 80 mL H₂O, 1,5 g NaNO₂, 2,5 g acid salicilic, 3,5 g NaOH.

Modul de lucru. Introdu într-un pahar Berzelius 8,5 mL HCl și 37,5 mL H₂O peste care adaugă 2,5 g acid sulfanilic; încălzește ușor până la dizolvarea acidului sulfanilic.

Răcește amestecul format cu gheață până la 1-2°C, după care diazotează cu 1,5 g NaNO₂ în 5 mL H₂O. Adaugă soluția produsului diazotat într-o soluție răcită la 0°C formată din 2,5 g acid salicilic și 3,5 g NaOH în 37,5 mL H₂O. Vei obține astfel un colorant galben.

Sinteza roșului para

Substanțe necesare: 1,7 g *para*-nitroanilină, 4 mL HCl concentrat, 1 g azotit de sodiu, 1,8 g β-naftol, 25 mL soluție NaOH 5%.

Modul de lucru. Într-un pahar Berzelius de 250 mL, dizolvă 1,7 g *para*-nitroanilină în 4 mL soluție HCl concentrat și 4 mL H₂O. Dacă este necesar, încălzește ușor, după care răcește pe o baie de apă și gheață (0-5°C). Diazotează, picurând o soluție de 1 g NaNO₂ în 5 mL apă, sub agitare continuă. Răcește soluția sării de diazoniu, timp de 10 minute în amestec de apă cu gheață, apoi toarnă încet, sub agitare, peste o soluție răcită la 0°C, de 1,8 g β-naftol în 25 mL soluție NaOH 5%. Lasă să stea în baia de gheață 25 minute, după care filtrează colorantul roșu obținut.

Coloranți alimentari

Băuturile și produsele alimentare conțin adesea coloranți. Utilizarea coloranților în industria alimentară este reglementată prin legi, deoarece unii dintre aceștia sunt toxici. Etichetele produselor trebuie să indice coloranții utilizați pentru care s-a stabilit un cod internațional.

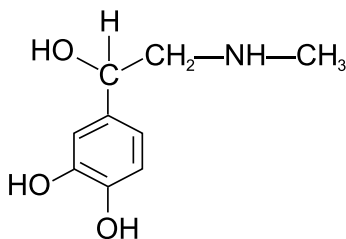
Astfel, siropurile conțin coloranți artificiali care le conferă aceeași culoare ca și a fructelor a căror aromă o au. Coloranții alimentari pot deveni toxici, dacă sunt folosiți în cantitate mai mare. Doza zilnică admisă, indicată prin inițialele D.Z.A., este dată de masa maximă care poate fi absorbită. Aceasta se exprimă în mg colorant pe kilogram de masă corporală.

Culoare	Cod	Denumire uzuală	Sirop	D.Z.A.
galben	E 102	tartrazină	mentă, lămâie	7,5
galben	E 104	galben de chinolină	mentă, lămâie	10,0
roșu	E 122	azobutină	grenadină	4,0
albastru	E 131	albastru patentat V	mentă	15,0

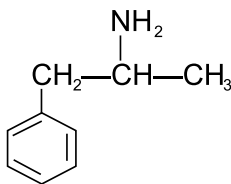
Aminele prezintă activitate psihologică și sunt responsabile de greutatea corporală

Compușii cu acțiune asupra psihicului uman se numesc substanțe psihotrope. Unele dintre acestea sunt folosite ca medicamente, altele sunt droguri și creează dependență. În mod frecvent întâlnim în ambele categorii amine sau derivați ai aminelor.

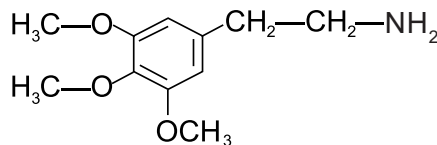
De exemplu:



adrenalină
(stimulent)



amfetamină
(antidepresiv, stimulent
al sistemului nervos central)



mescalină
(halucinogen)

Amfetamina – derivatul N-metilat – este un drog periculos ce creează dependență. Este cunoscut sub numele de „ice” și „speed”.

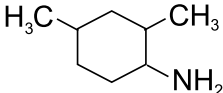
Cercetarea farmaceutică pentru găsirea unor medicamente care să permită controlul greutății și să combată obezitatea s-a desfășurat pe câteva direcții. Unele „pilule de slăbit” conțin substanțe ce inhibă senzația de foame, altele creează senzația de sațietate.

O altă metodă de a controla greutatea constă în a consuma substanțe termogene; de exemplu, consumul de cafeină stimulează metabolismul, dar pentru o durată scurtă de timp. O posibilă soluție este dată de medicamente. Cel mai cunoscut este xenicalul. Moleculele acestuia întârzie scindarea enzimatică a grăsimilor în intestin, ceea ce face ca alimentele să fie excretate sub formă nedigerată.



Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Denumirea IUPAC a substanței  este.....

2. Reacția dintre anilină și clorura de metil se numește

3. Natura legăturii R—NH₃⁺]X⁻ este

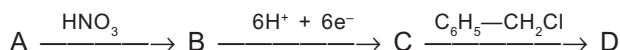
4. Substanța care rezultă în urma reacției anilinei cu H₂SO₄ la cald are caracter de și se numește

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Grupa funcțională amino se introduce în molecula unei substanțe organice prin reacție de amonoxidare.
2. Aminele conțin un atom de azot legat prin legături simple de unul sau mai mulți atomi de carbon.
3. Aminele terțiare conțin trei grupe amino în moleculă.
4. Aminele au caracter bazic mai accentuat decât fenolii.

III. Alege răspunsul corect.

1. Arena lichidă cu *p.t.* = +5°C și *M* = 78 este supusă transformărilor:



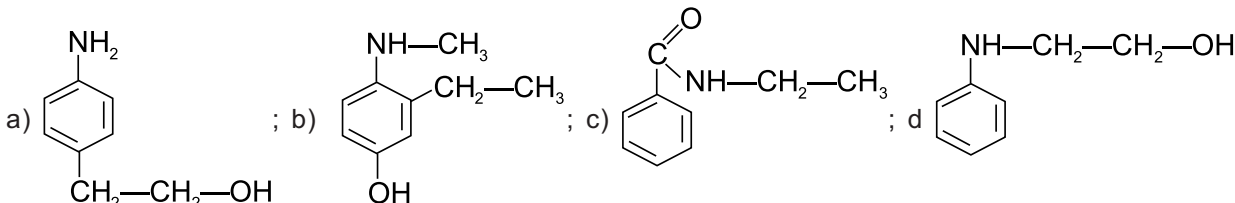
Substanța D este:

a) *o*-nitroacetofenonă; b) difenilamină; c) nitrobenzen; d) fenilbenzilamină.

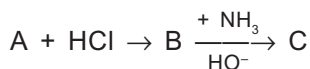
2. La dizolvarea în apă a dimetilaminei, aceasta ionizează în apă. Expresia K_b este:

$$\text{a) } K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+][\text{HO}^-]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]}; \text{ b) } K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+][\text{HO}^-]}; \text{ c) } K_b = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+][\text{HO}^-]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]}; \text{ d) } K_b = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+][\text{HO}^-]}$$

3. O substanță organică A are $M = 137$, conține un nucleu benzenic și 10,29% N. Dacă numărul atomilor de oxigen este egal cu numărul atomilor de azot, identifică compusul A, știind că este monosubstituit și reacționează cu sodiu metalic.



4. Se dă următorul lanț de reacții:

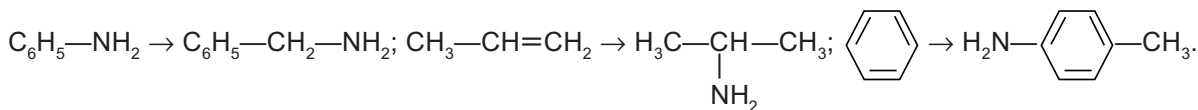


Dacă substanța A este o alchenă cu masa moleculară 56 și are doi atomi de carbon primari, atunci substanța C este:

a) *sec*-butilamină; b) *terț*-butilamină; c) *n*-butilamină; d) izobutilamină.

IV. Rezolvă.

1. Realizează următoarele transformări (prin una sau mai multe etape):



2. Se consideră amina terțiară $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ în soluție apoasă. pH -ul este 11. Se cere:

- ecuația reacției aminei cu apa;
- cuplul acid-bază conjugată corespunzător aminei;
- caracterul aminei pus în evidență în reacțiile de mai sus;
- ecuația reacției aminei cu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ și denumirea produsului rezultat;
- expresia K_b și concentrația $[\text{H}_3\text{O}^+]$ din soluția inițială a aminei.

3. Având la dispoziție C_6H_6 , CH_4 și orice substanță anorganică obține *p*-toluidină (*p*-metilanilină).

- Ce masă de *p*-toluidină se obține, dacă se folosesc 3,12 g benzen, iar randamentul global al reacțiilor este 75%?
- Ce volum de soluție HNO_3 2M se folosește în una dintre etapele secvențelor de reacție?

R. a) 3,21 g; b) 0,02 L.

4. O diamină liniară A conține 24,13% N.

- Identifică amina și stabilește structurile posibile ale acesteia.
- Stabilește o metodă de obținere a diaminei, pornind de la butadienă.
- Scrie reacția diaminei cu acidul azotos.
- Calculează numărul de moli de CH_3Cl necesar pentru a alchila complet 2,32 g amină A.

R. d) 0,12 moli.

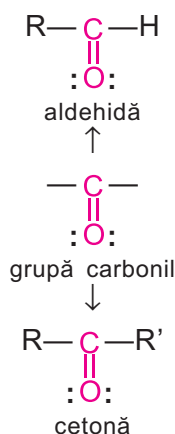
5. Un amestec echimolecular format din două amine alifatiche, saturate, omoloage se tratează cu acid azotos. Știind că în urma reacției se obțin 11,2 L N_2 (c.n.), iar raportul masic în amine este $\text{C} : \text{N} = 15 : 7$, determină:

- formulele moleculare ale aminelor;
- masa de azotit de sodiu de puritate 60% necesară obținerii HNO_2 utilizat;
- masa de compus organic rezultat.

R. b) 57,5 g NaNO_2 ; c) 11,5 g $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; 15 g $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

5.4. Compuși carbonilici

Definiție. Nomenclatură. Structură



Compușii carbonilici sunt substanțele organice care conțin în moleculă lor una sau mai multe grupe funcționale carbonil, >C=O .

Grupa funcțională carbonil conține un atom de oxigen legat printr-o dublă legătură de un atom de carbon; este caracteristică pentru două clase de compuși: *aldehyde* și *cetone*.

În moleculele aldehydelor, atomul de carbon carbonilic este legat de un atom de hidrogen și de un radical hidrocarbonat:



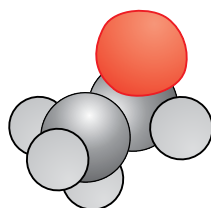
Radicalul hidrocarbonat, R—, poate proveni de la o hidrocarbură alifatică (alchil) sau aromatică (aril); pentru primul termen al seriei omoloage, R— este un atom de hidrogen (H—CO—H).

În moleculele cetonelor, atomul de carbon carbonilic este legat de doi radicali hidrocarbonați:

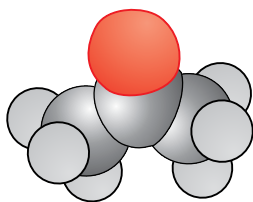


Cei doi radicali pot fi identici sau diferiți.

În tabelul următor sunt prezentați câțiva dintre compușii carbonilici cei mai întâlniți.



Aldehydă

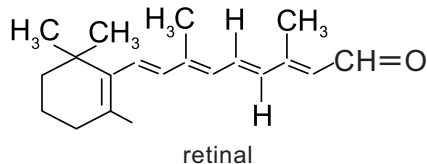


Cetonă

■ Formule și modele ale compușilor carbonilici.

Compuși carbonilici	Natura radicalului hidrocarbonat	Exemple	Denumire
Aldehyde	alchil	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	acetaldehydă
		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	aldehydă propionică
		$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	aldehydă acrilică
	aril	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	aldehydă benzoică
Cetone	alchil, alchil	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	acetonă
	alchil, aril	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	acetofenonă
	aril, aril	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	benzofenonă

Compușii carbonilici pot conferi miros unor substanțe folosite ca arome alimentare și intervin activ în procesele biologice catalizate de enzime.

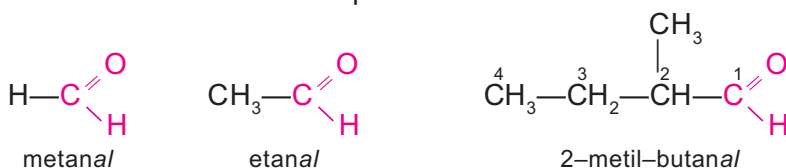


Retinalul este intermediarul vitaminei A (retinol), substanță cu rol important în percepția vizuală.

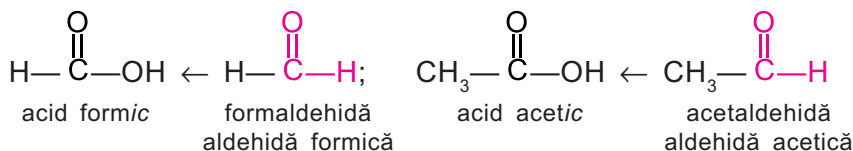
Nomenclatură

Conform normelor IUPAC, compușii carbonilici se denumesc astfel:

- Numele aldehydelor aciclice se formează prin adăugarea sufixului *-al* la numele hidrocarburii de la care derivă. Numerotarea catenei unei aldehide se face întotdeauna de la atomul de carbon al grupei funcționale carbonil. De exemplu:

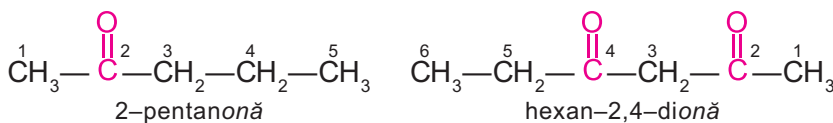


Pentru aldehide se folosesc și denumiri uzuale, derivate de la acizii cu același număr de atomi de carbon, la care se înlocuiește terminația *-ic* cu aldehidă.

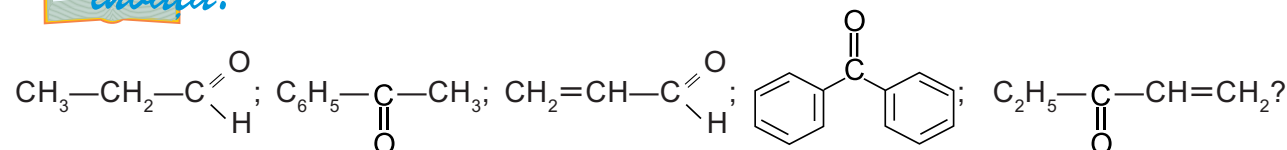


- Numele cetonelor se formează prin adăugarea sufixului *-onă* la numele hidrocarburii de proveniență, precizând poziția grupei carbonil în lanțul hidrocarbonat, cu numărul cel mai mic posibil.

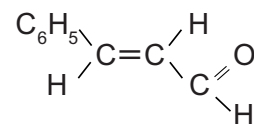
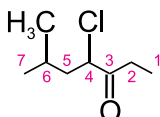
De exemplu:



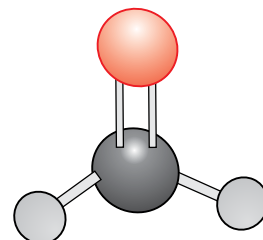
■ Care sunt denumirile uzuale și IUPAC ale următoarelor substanțe:



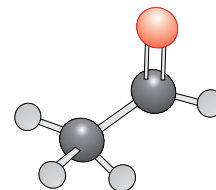
■ Denumeste următorul compus, știind că grupa carbonil are prioritate în raport cu alte grupe funcționale, care se citesc în ordine alfabetică:



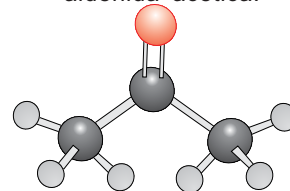
■ Cinnamaldehyda conferă miros caracteristic scorțișoarei.



■ Formaldehida, substanța care apare printre produșii de ardere ai lemnului, are acțiune bacterică pentru alimentele afumate.



■ Modelul moleculei de aldehidă acetică.



■ Modelul moleculei de acetonă.

Aminteste-ti!

■ Agenții oxidanți utilizați pentru oxidarea alcoolilor sunt: oxigenul, soluția de $K_2Cr_2O_7$, în mediu acid, soluția de $KMnO_4$, în mediu neutru, acid sau bazic.

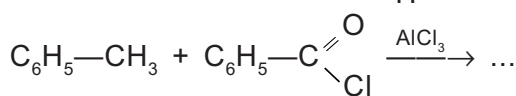
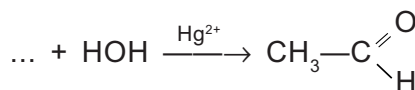
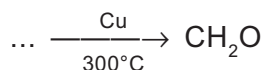
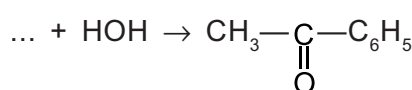
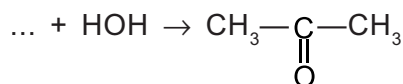
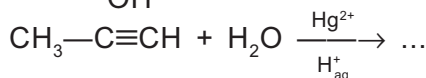
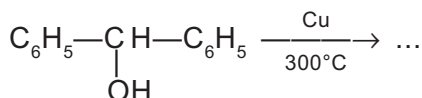
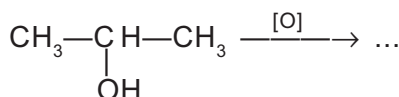
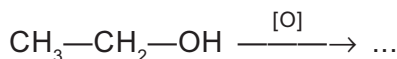
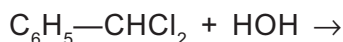
■ Hidroliza derivaților dihalogenați geminali se folosește pentru obținerea, în industrie, a compușilor carbonilici.

■ Oxidarea blândă a alcoolilor primari sau secundari conduce la aldehide, respectiv, cetone.

■ Adiția apei la alchine generează aldehide sau cetone printr-un intermediar de tip enolic. Reacția se desfășoară conform regulii lui Markovnikov.



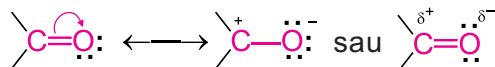
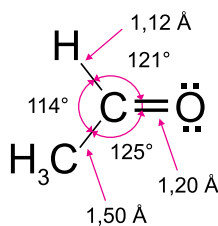
■ Completează ecuațiile următoarelor reacții chimice:



Structura și reactivitatea grupei carbonil

Elementele care determină reactivitatea aldehydelor și a cetonelor sunt:

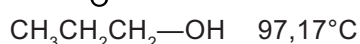
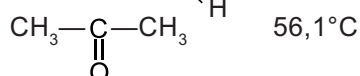
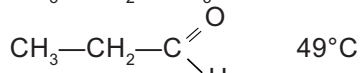
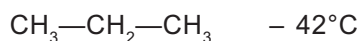
- existența unei legături π între atomul de carbon și oxigen;
- diferența de electronegativitate dintre atomul de carbon și cel de oxigen (ceea ce conduce la polarizarea dublei legături).



În molecula compușilor carbonilici se formează trei centre cu reactivitate chimică mărită care devin centre de reacție:

- atomul de oxigen polarizat negativ;
- atomul de carbon polarizat pozitiv;
- atomul de hidrogen legat de atomul de carbon învecinat grupei carbonil (poziția α) are un slab caracter acid.

Puncte de fierbere



Proprietăți fizice

Formaldehida este, în condiții normale, o substanță gazoasă, acetaldehida este lichidă, acetona este un lichid foarte volatil. Termenii superiori ai seriei omoloage a aldehydelor și a cetonelor sunt substanțe lichide sau solide.

Datorită polarității legăturii $\text{C}=\text{O}$, punctele de fierbere ale compușilor carbonilici sunt mai ridicate decât ale hidrocarburilor corespunzătoare, dar mai mici decât ale alcoolilor cu același număr de atomi de carbon.

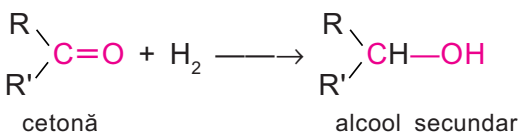
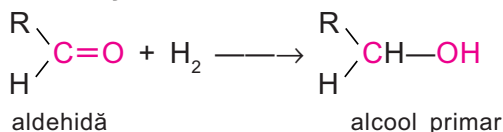
Formaldehida, acetaldehida și acetona sunt substanțe solubile în apă, în orice proporție, cu miros neplăcut. Solubilitatea în apă scade o dată cu creșterea lanțului hidrocarbonat; compușii carbonilici cu mai mult de 6 atomi de carbon în moleculă sunt substanțe insolubile.

Proprietăți chimice

Caracteristica compușilor carbonilici este reactivitatea lor ridicată determinată de prezența dublei legături $\text{C}=\text{O}$.

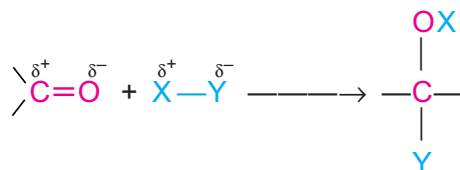
Reacția de adiție

■ **Adiția hidrogenului.** Dubla legătură este sensibilă la hidrogenare catalitică. Reacția are loc în prezență de catalizatori, în anumite condiții de temperatură și presiune.

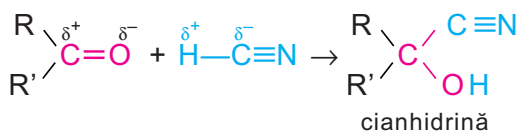


Reacția de adiție a hidrogenului la legăturile multiple eterogene este cunoscută sub numele de *reacție de reducere*.

■ **Adiția acidului cianhidric.** Grupa carbonil adăunează cu ușurință reactivi polari ($\text{X}-\text{Y}$) care se orientează în funcție de polaritatea lor, conform următoarei scheme:



După această schemă se adăunează HCl , ROH , HCN , RMgBr etc. De exemplu, prin adiția acidului cianhidric la cetone (sau aldehide) rezultă produși de reacție, numiți cianhidrine:



Cianhidrinele sunt compuși cu funcțiuni mixte; posedă două funcțiuni (alcool și nitril) foarte reactive, ceea ce determină folosirea lor ca intermediari pentru obținerea altor produși.

Solubilitatea în apă a unor compuși carbonilici

Compus	Solubilitate (g/100 g apă/25°C)
metanal	∞
etanal	∞
propanal	16
butanal	7
octanal	insolubil
propanonă	∞
butanonă	25,6
2-octanonă	insolubil

Reține!

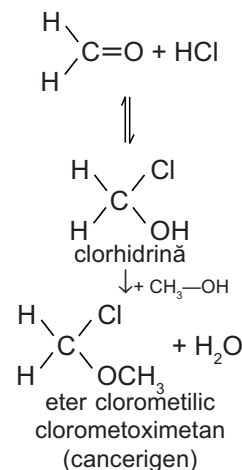
■ Hidrogenarea dublei legături

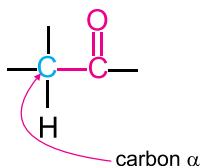
$\text{C}=\text{O}$ se realizează catalitic la fel

ca și a legăturii $\text{C}=\text{C}$. Unul dintre catalizatorii frecvent utilizați este Ni-Raney.

Vrei să știi mai mult?

■ Prin adiție de hidracizi, mai ales HCl și HBr , se formează halohidrine, instabile. Din această cauză, acestea reacționează cu alți compuși care pot fi adăugați, de exemplu, alcoolii ($\text{R}-\text{OH}$), cu obținere de eteri α -halogenați, cum este eterul clorometilic:





Atomul de carbon vecin unei grupe funcționale atrăgătoare de electroni se numește carbon α . Atomul de hidrogen legat de atomul de carbon din poziția α manifestă un slab caracter acid.

Reacția de condensare

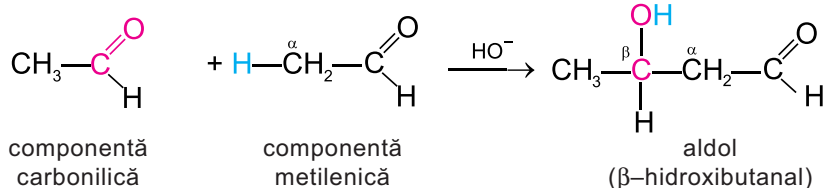
Reacțiile de condensare sunt reacțiile cu formare de noi legături carbon-carbon, carbon-oxigen sau carbon-azot și eliminarea unor molecule mici (H_2O , HX , NH_3).

Aldehidele și cetonelile pot reacționa, prin grupa funcțională carbonil, cu alți compuși organici, care conțin în molecula lor grupe >CH , >CH_2 sau —CH_3 aflate în vecinătatea unor grupe atrăgătoare de electroni (grupe care conțin în structura lor cel puțin o legătură dublă: >C=O , $\text{—C}=\text{O}$, $\text{—N}=\text{O}$, $\text{—C}\equiv\text{N}$), cu formare de noi legături carbon-carbon.

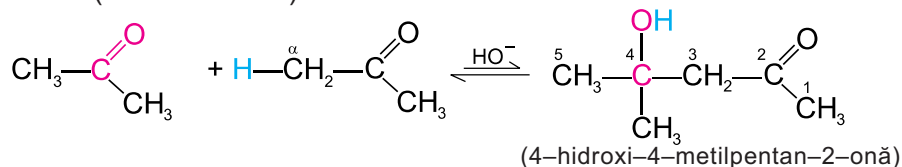
Molecula care în reacția de condensare participă prin atomul de hidrogen din poziția α se numește *componentă metilenică*, iar molecula care reacționează prin grupa funcțională carbonil se numește *componentă carbonilică*.

Reacția de condensare a aldehidelor are loc în cataliză bazică sau acidă.

Componenta metilenică se poate adăuga la dubla legătură >C=O a unei alte molecule de aldehydă, cu formarea unui *aldol* (aldehidă-alcool).



Cetonele dau, în mediu bazic, o reacție de condensare, cu formare de *cetoli* (cetonă-alcool):

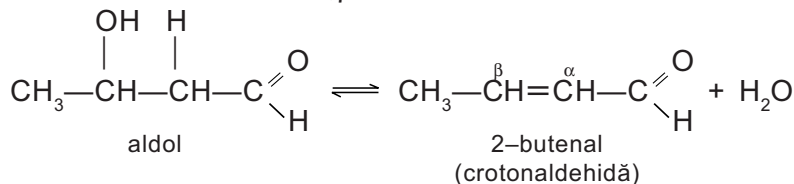


Atunci când în sistemul care reacționează ambele componente pot juca atât rol de componentă metilenică, cât și de componentă carbonilică, din reacție rezultă un amestec de produși de condensare. Reacția se numește condensare aldolică încrucișată.

De exemplu, din reacția acetaldehidei cu propanalul în raport 1 : 1 rezultă prin condensare aldolică patru produși de reacție în proporție comparabilă.

■ Scrie toate aceste reacții și denumește produșii de reacție.

Sub acțiunea căldurii, β -hidroxialdehida se deshidratează ușor și se formează o aldehydă α,β -nesaturată:



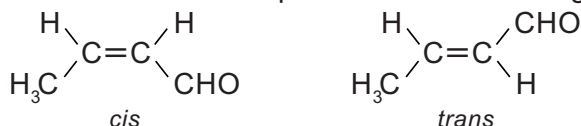
Reține!

- Aldolii și cetolii sunt compuși cu funcțiuni mixte – aldehidă sau cetonă și alcool.
- Reacția de eliminare de apă dintr-un aldol se numește *crotonizare*.



Reacția de deshidratare a unui aldol se numește *reacție de crotonizare*.

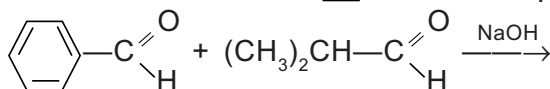
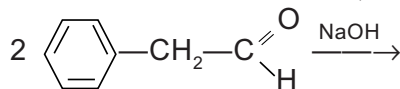
Aldehida crotonică formată prezintă doi izomeri geometrici:



Produsul reacției de crotonizare este izomerul *trans*.



■ Scrie structurile produșilor de condensare aldolică în următoarele reacții:



În industrie, reacția de crotonizare se utilizează pentru prepararea 2-butanalului care prin hidrogenare catalitică conduce la 2-butanol și la alcool *n*-butilic.

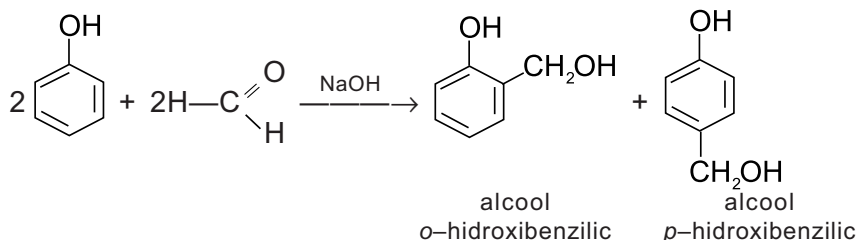
La reacția de condensare în mediu bazic la care participă două aldehide sau cetone diferite se obțin amestecuri de aldoli.

■ Scrie toate ecuațiile reacțiilor de condensare care pot avea loc între 2-metilpropanal și butanonă.

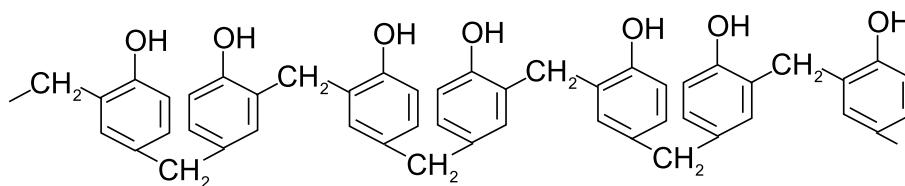
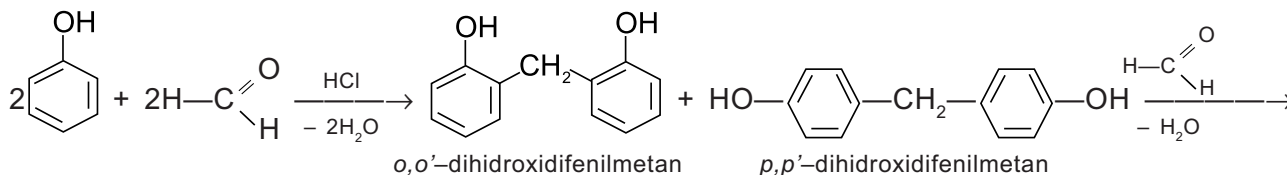
Condensarea formaldehidei cu fenol

Formaldehida reacționează cu fenolul în mediu acid sau în mediu bazic.

În cataliză bazică aldehidele reacționează cu unii fenoli, conform condensării de tip aldolic. De exemplu, fenolul în mediu slab alcalin formează cu formaldehida alcoolii *orto* și *para*-hidroxibenzilici.

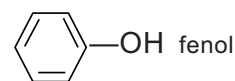


În cataliză acidă aldehidele se condensează cu fenolii, conform condensării de tip crotonic, cu formare de derivați hidroxilici ai difenilmetanului.



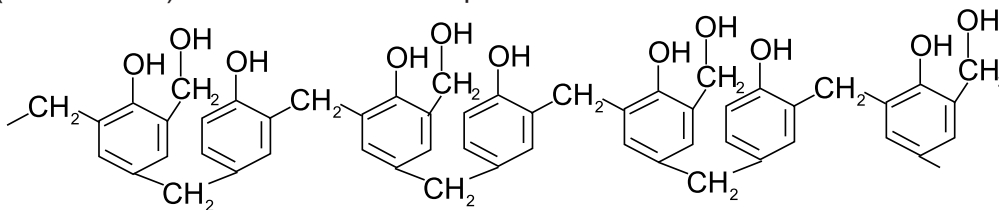
Novolacul este caracterizat prin aspect filiform sau foarte puțin ramificat, este termoplastic și solubil în alcool.

Vrei să știi
mai mult?



Leo Baekeland (1863–1944), chimist belgian naturalizat în America, obține, în anul 1907, bachelita prin condensarea fenolului cu formaldehidă. El este cel care a folosit pentru prima dată termenul de „plastic”.

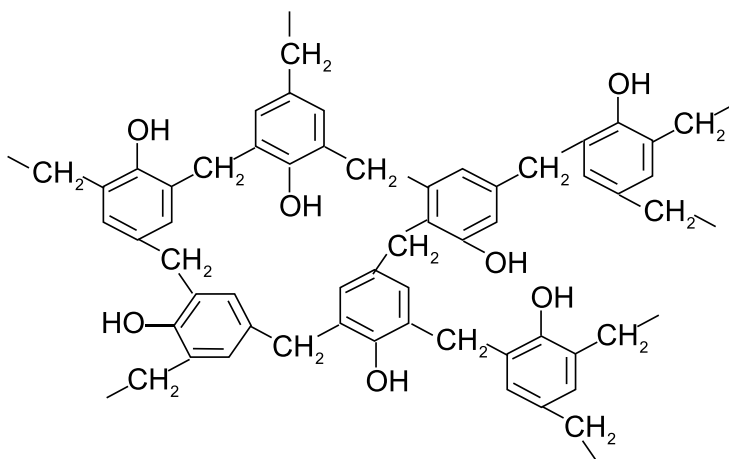
În exces de aldehydă formică, novolacul participă la noi condensări care conduc la formarea rezolului (Bachelita A) cu o structură de tipul:



Prin încălzirea rezolului au loc noi condensări, determinate de prezența grupelor OH, cu formare de structuri macromoleculare tridimensionale de tip *rezită*:

Novolacul poate fi transformat în rezol sau chiar în rezită prin tratarea lui cu aldehydă formică în exces, în prezența unui catalizator alcalin. De asemenea, rezolul poate fi transformat în novolac prin tratarea lui cu un exces de fenol.

Aceste produse de policondensare se utilizează frecvent la obținerea *maselor de presare* în scopul obținerii unor folii de lemn și țesături din fibre de sticlă. Bachelita este un material izolant. Rășinile bachelitice pot fi prelucrate mecanic.



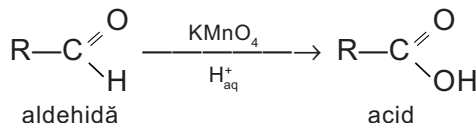
**Vrei să știi
mai mult?**

Reacția de oxidare

■ Reacțiile pe care le dau compușii carbonilici se pot împărți în două categorii:

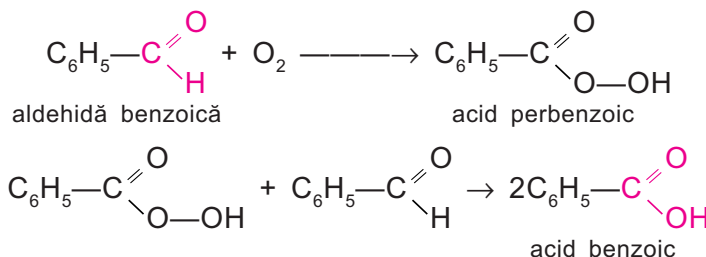
- *reacții comune* aldehydelor și cetonelor: adiție și condensare;
- *reacții specifice* numai aldehydelor: oxidare.

■ Aldehidele sunt substanțe foarte sensibile la acțiunea agenților oxidanți. Prin această reacție, aldehidele se deosebesc de cetone. Ele se oxidează ușor atât în prezența agenților oxidanți tari ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$), cât și în prezența unor agenți oxidanți mai slabi.



■ Aldehidele se pot oxida cu oxigenul molecular din aer. Este cazul acetaldehidei și al benzaldehidei.

Aldehyda benzoică se oxidează, într-o primă etapă, la acid perbenzoic, care oxidează în continuare benzaldehida la acid benzoic:



Aldehidele se oxidează la acizi carboxilici și în prezența ionilor metalelor grele. Două

reacții simple, bazate pe oxidarea alchidelor la acizi carboxilici, servesc la *identificarea acestora*.

Testul Fehling. Reactivul Fehling este o soluție colorată în albastru-închis de ioni Cu^{2+} complexați cu ioni tartrat.

Agentul oxidant este ionul Cu^{2+} , care este redus de aldehydă la Cu^+ . Se observă decolorarea soluției și apariția unui precipitat roșu-cărămiziu de Cu_2O .



Peste 2 mL soluție de aldehydă adaugă 1 mL soluție de NaOH și apoi, în picătură, soluție de CuSO_4 , până la formarea unui precipitat albastru-deschis. Încălzește amestecul obținut, până aproape de fierbere, și urmărește schimbările de culoare.

Modificarea culorii precipitatului de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ este rezultatul reducerii ionului Cu^{2+} la ionul Cu^+ , sub acțiunea aldehydei:



Identificarea alchidelor se poate realiza direct cu reactiv Fehling, dacă acesta există în laborator.

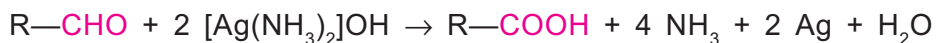
Testul Tollens. Azotatul de argint amoniacal (reactivul Tollens) este o soluție incoloră de ioni Ag^+ complexați cu amoniac $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Agentul oxidant este ionul Ag^+ , care este redus de aldehydă la Ag metallic. Argintul se depune pe pereții eprubetei sub forma unei oglinzi de argint.



Într-o eprubetă curată introdu 2-3 mL soluție de AgNO_3 , peste care adaugă, în picătură, o soluție de NaOH până la apariția unui precipitat. Adaugă soluție apoasă de NH_3 2% până la dizolvarea precipitatului. În soluția limpede obținută introdu 2 mL aldehydă de identificat. Încălzește ușor eprubeta (fără să o agiți) până la depunerea argintului.

Formarea oglinzii de argint pe pereții eprubetei este rezultatul reducerii argintului de la Ag^+ la Ag^0 :



Observație. Această reacție stă la baza argintării oglinzilor; ca aldehydă se folosește o soluție de metanal sau glucoză (vezi p. 115).

Compuși carbonilici importanți și utilizările lor

Metanalul (formaldehida), $\text{H}-\text{CHO}$

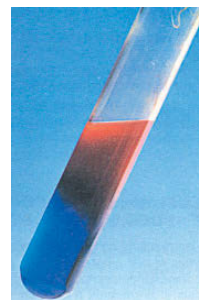


Industrial, metanalul se obține prin oxidarea catalitică a metanolului. Este un gaz, cu miros pătrunzător, solubil în apă și alcool.

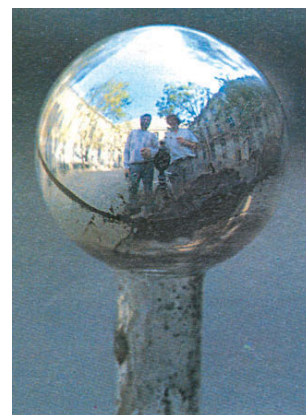
Aldehyda formică are multiple utilizări în obținerea fenoplastelor, a unor rășini, coloranți și medicamente.

Reține!

■ Alchidele au caracter reducător.



■ Reducerea combinațiilor Cu^{2+} cu alchide.

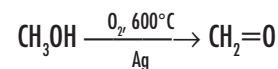


■ Formarea oglinzii de argint.

Un bec ars se poate transforma într-un glob frumos pentru pomul de Crăciun, în 10-15 minute, conform rețetei alăturate.

Reține!

■ Cea mai importantă aldehydă, din punct de vedere industrial, este formaldehida. Anual, în lume, se obțin circa 4 milioane tone, prin oxidarea metanolului:





■ Conservarea speciilor anatomice în laborator se realizează cu ajutorul formalului.

■ Câteva aldehide sunt utilizate ca esențe datorită aromei lor plăcute: vanilina (din vanilie), benzaldehida (din migdale), cinamaldehida (din scorțișoară).

■ Unele cetone sunt compuși naturali cu miros caracteristic: camforul (din arborele de camfor), carvona (din chimen).

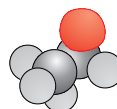
Datorită proprietăților sale reducătoare se folosește la argintarea oglinzilor.

Soluția apoasă de formaldehidă 40% se numește *formol* și se folosește la conservarea preparatelor anatomice.

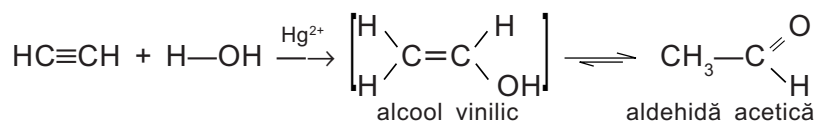
În general, soluțiile apoase de metanal au acțiune germicidă și antivirală.

Folosirea formaldehidei drept conservant trebuie făcută cu multă precauție, deoarece s-a dovedit a fi cancerigenă.

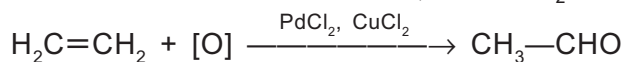
Etanalul (acetaldehida), $\text{CH}_3\text{—CHO}$



Se obține, industrial, prin adăugarea apei la acetilenă:



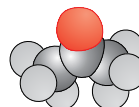
și prin oxidarea catalitică a etenei în prezență de PdCl_2 și săruri cuprice:



Acetaldehida este un lichid incolor, cu miros specific (de mere verzi), solubil în apă. Se utilizează, mai ales, la obținerea acidului acetic și a acetatului de etil.

Cloralul, aldehida tricloracetică, $\text{Cl}_3\text{C—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, se obține prin clorurarea acetaldehidei. Cu apa, în mediu bazic, formează un hidrat cristalin. Reacția se utilizează pentru obținerea cloroformului de uz farmaceutic.

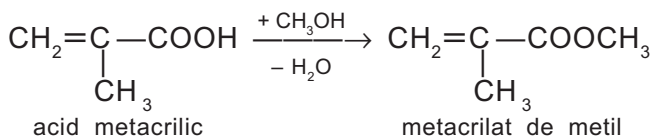
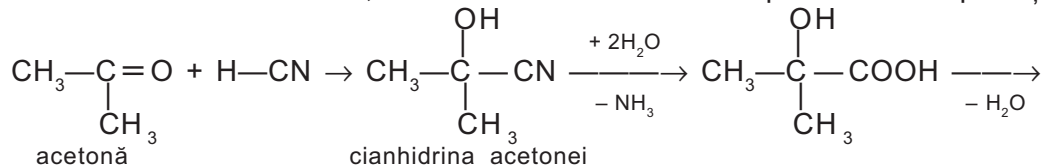
Propanona (acetona), $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$



Se obține, industrial, prin oxidarea izopropilbenzenului, alături de fenol (p. 68).

Este un lichid incolor, inflamabil, cu miros aromat, solubil în apă.

Se folosește, ca solvent, în industria celulozei, pentru lacuri, vopsele și acetilenă. De asemenea, acetona este materia primă pentru obținerea metacrilatului de metil, utilizat ca monomer în industria polimerilor transparenți.



Butanona (etilmetilcetona), $\text{CH}_3\text{—CO—C}_2\text{H}_5$

Se obține industrial prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului sec-butilic. Este un lichid incolor cu proprietăți și utilizări asemănătoare cu cele ale acetonei (solvent).

Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

- Denumirea compusului cu formula $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ este
- Aldehidele și cetonile sunt izomeri de
- Reacția de aldolizare este reacția dintre o grupă de la o moleculă de compus carbonilic și o grupă de la altă moleculă de compus carbonilic din poziția
- Atomii de hidrogen din poziția α față de grupa carbonil au un slab..... și pot fi
- Metanalul se folosește în soluție apoasă 40% pentru conservarea sub denumirea de
- Fenolul se condensează cu în cataliză acidă cu formare de

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

- În reacția de condensare aldolică metanalul este numai componentă carbonilică.
- Prin aldolizarea propanalului, urmată de crotonizare, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ este produs majoritar.
- Cea mai simplă cetonă conține 2 atomi de carbon.
- Compusul cu formula $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ se numește etilmetileter.
- Funcțiunea aldehydică se poate afla numai la capătul lanțului hidrocarbonat și prin reducere catalitică catodică formează alcooli.
- Alcoolul *o*-hidroxibenzilic se formează prin reacția dintre fenol și formaldehidă în cataliză acidă.

III. Alege răspunsul corect.

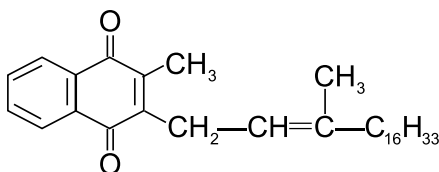
- Compusul rezultat prin reacția aldehidei cinamice, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, cu H_2/Ni este:
 - aldehidă saturată;
 - alcool nesaturat;
 - alcool saturat;
 - alcool aromatic.
- Formulei moleculare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ îi corespund:
 - 4 aldehide și 2 cetone;
 - 2 aldehide și 2 cetone;
 - 3 aldehide și 3 cetone;
 - 4 aldehide și 1 cetonă.
- La hidrogenarea a 29 g amestec acetonă și propanal se consumă 11,2 L H_2 (c.n.). Conținutul procentual în propanal al amestecului este:
 - 20%;
 - 30%;
 - 40%;
 - nu se poate determina.
- Numărul de aldoli diferiți care poate rezulta prin condensarea unui amestec de aldehidă acetică și butanonă este:
 - 4;
 - 8;
 - 6;
 - 2.
- Novolacul este un compus macromolecular cu structură:
 - filiformă;
 - tridimensională;
 - ramificată.
- Produsul $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ corespunde aldolului obținut din:
 - acetonă;
 - butanonă;
 - propion-aldehidă;
 - acetaldehidă.

IV. Rezolvă.

- Scrive ecuațiile reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:

<ol style="list-style-type: none"> metan \rightarrow formaldehidă; etenă \rightarrow acetaldehidă; propenă \rightarrow acetonă; butanal \rightarrow butanonă; 	acetaldehidă	$\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{acetilenă;} \\ \rightarrow \text{dietilamină;} \\ \rightarrow \text{2-cloroetan;} \\ \rightarrow \text{acid acetic.} \end{array} \right.$
---	--------------	---

2. Vitamina K indispensabilă în procesul de coagulare a sângelui are următoarea formulă:



Stabilește:

- clasa de compuși în care se încadrează vitamina K;
- procentul de oxigen din vitamina K;
- volumul de hidrogen necesar pentru a reacționa total, în condiții catalitice energice, cu 9 g vitamină K.

R. b) 7,11%; c) 3,136 L H₂.

3. Acetona reacționează cu un exces de benzaldehidă în mediu bazic, formând un produs cristalizat galben care are formula moleculară C₁₇H₁₄O. Determină:

- structura compusului format și scrie ecuația reacției;
- masa de benzaldehidă consumată pentru obținerea a 117 kg produs cristalizat, dacă randamentul a fost 80%.

R. b) 132,5 kg.

4. Din 112 m³ CH₄ (c.n.) se prepară 300 kg formol (40% CH₂O).

- Scrie ecuațiile reacțiilor și indică operațiile fizice prin care se prepară formolul.
- Calculează randamentul cu care s-a lucrat.

R. b) 80%.

5. O alchenă substituită A este supusă oxidării cu KMnO₄ în mediu acid și formează cetonele B și C. Cetona B se poate obține și prin reacția dintre bromura de izopropil și acetilura monosodică, urmată de adăugarea apei la tripla legătură.

Cetona C se obține prin reacția Friedel-Crafts dintre benzen și clorura de acetil.

- Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a substanțelor A, B, C și denumește-le.
- Determină compoziția procentuală a substanței B.
- Stabilește izomerii carbonilici ai substanței B.

R. b) 69,77% C, 18,6% O.

6. Prin condensarea a 3 molecule de acetona și catalizatori diferiți se formează doi compuși izomeri. Determină:

- structurile izomerilor formați;
- tipul de izomerie căreia aparțin structurile identificate;
- numărul de moli de H₂ (c.n.) necesar reducerii a 55,2 g amestec echimolecular a celor doi izomeri.

R. c) 2,4 moli H₂.

7. Hidrocarbura A cu densitatea față de aer 2,9 conține 85,714% carbon și formează prin oxidare cu o soluție de K₂Cr₂O₇ în mediu acid un singur compus. Stabilește:

- formula moleculară a hidrocarbunii A și izomerii care pot fi oxidați în condițiile indicate;
- izomerul care pentru oxidarea a 10,08 g A consumă 16 cm³ sol. K₂Cr₂O₇ 0,2M;
- volumul de H₂ măsurat în c.n. necesar pentru a reacționa cu produsul de oxidare de la punctul b).

R. c) 5,376 L H₂.

Activitate de tip proiect

Alcătuiește un referat cu tema *Esențe și parfumuri*.

Subliniază rolul compușilor carbonilici.

Pentru documentare poți consulta site-ul:

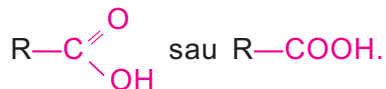
www.didactic.ro/files/5/ox.aldehyde.doc

5.5. Compuși carboxilici

Compușii carboxilici sunt substanțele organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, $-\text{COOH}$.

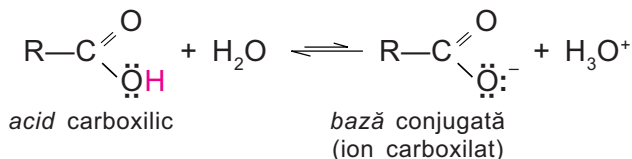
Substanțele care conțin în moleculă grupa funcțională carboxil, $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$, au caracter acid și se numesc *acizi carboxilici*.

Formula generală a unui acid carboxilic este:



Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt determinate, în general, de prezența grupei carboxil, $-\text{COOH}$.

Principala proprietate a compușilor carboxilici este *caracterul acid* al acestora

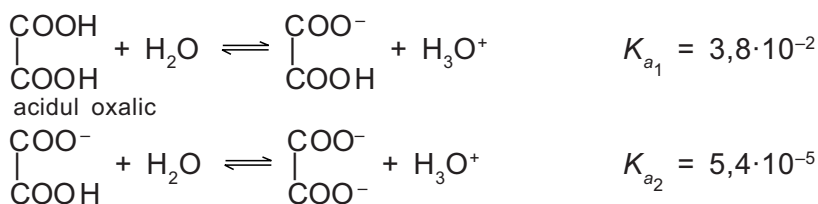


caracterizat de constanta de aciditate: $K_a = \frac{[\text{R}-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$.

Acizii organici sunt *acizi slabi*, comparativ cu acizii minerali (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), dar sunt mai tari decât H_2CO_3 , HCN și mai tari decât alcoolii și fenolii.

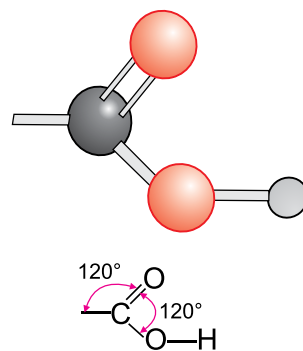
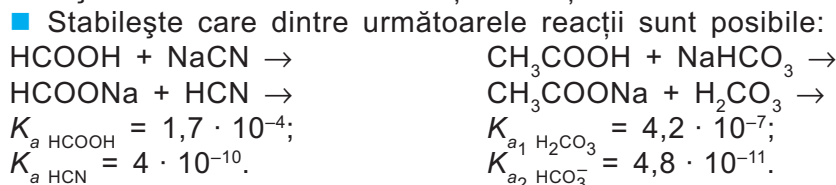
Compușii carboxilici au caracter acid mai pronunțat decât alcoolii cu același număr de atomi de carbon, datorită creșterii polarității legăturii $\text{O}-\text{H}$ sub influența grupei $\text{C}=\text{O}$.

Acizii dicarboxilici sunt acizi dibazici, ionizează în două trepte succesive de ionizare. În prima treaptă de ionizare sunt acizi mai tari decât acizii monocarboxilici.



Tăria unui acid dicarboxilic scade considerabil în a doua treaptă de ionizare.

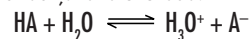
■ Acidul dicarboxilic cu trei atomi de carbon $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ se numește acid malonic. Scrie ecuațiile reacțiilor de ionizare în trepte.



■ Modelul grupei funcționale carboxil.

Aminteste-ți!

■ Constanta de aciditate este mărimea prin care se pune în evidență tăria unui acid:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Acid	Formulă	K_a 25°C
Formic	HCOOH	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Acetic	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Benzoic	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$



Vrei să știi mai mult?

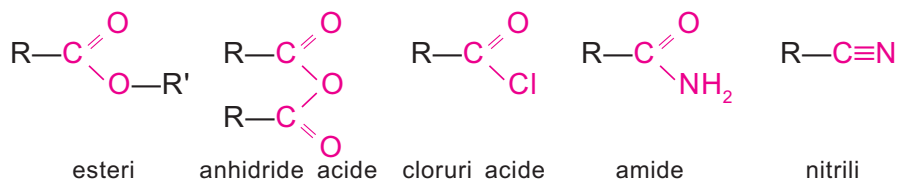
- Sarea de calciu a acidului oxalic se depune uneori în urină, în urma unor tulburări ale metabolismului formând calculi sau litiază.



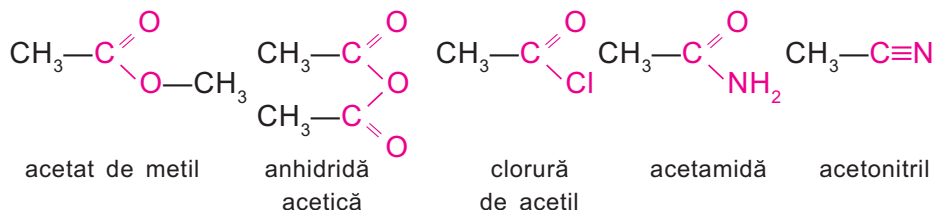
M. Berthelot
(1827–1907)

a studiat reacția de esterificare dintre acidul acetic și etanol.

O proprietate importantă a acizilor carboxilici este capacitatea lor de a forma derivați funcționali, prin modificarea funcțiunii carboxil. Derivații funcționali se obțin prin înlocuirea formală a grupei —OH din grupa carboxil sau a întregii grupe funcționale —COOH cu un alt atom sau grupă de atomi:



Nomenclatura derivaților funcționali ai acizilor carboxilici se formează de la numele acidului corespunzător. De exemplu, derivații funcționali ai acidului acetic se denumesc:



Derivații funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea generală comună de a regenera prin reacție de hidroliză acidul carboxilic de la care au provenit.

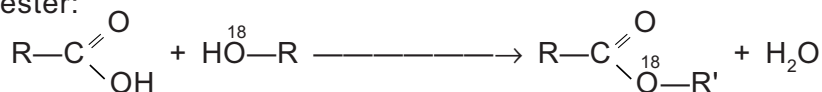


Esterificare - hidroliză, sistem în echilibru

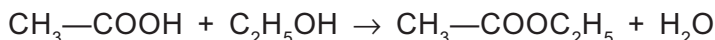
Esterii, compuși organici foarte răspândiți în natură, fac parte din compoziția substanțelor grase naturale (vegetale și animale) și intră în compoziția parfumurilor naturale și sintetice. Industria farmaceutică, industria maselor plastice și a fibrelor sintetice utilizează numeroși esteri ca materie primă.

Datorită multiplelor utilizări ale esterilor, reacția de esterificare a făcut obiectul de studiu a numeroase cercetări.

Modul în care se elimină apa în reacția de esterificare s-a stabilit folosind un alcool cu oxigen marcat, ^{18}O . Oxigenul marcat s-a regăsit în ester:



Studiul sistematic al reacției de esterificare s-a făcut în a doua jumătate a secolului al XIX-lea de către savantul francez M. Berthelot, care a studiat formarea acetatului de etil dintr-un amestec echimolecular de acid acetic și alcool etilic.



La temperatură ambiantă sunt necesari 16 ani pentru ca sistemul să ajungă la compoziție constantă; la 100°C sunt necesare 150 h, iar la 200°C , 24 h.

S-a constatat astfel că reacția de esterificare este o *reacție foarte*

Aminteste-ți!

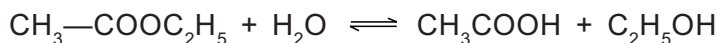
- Orice sistem în echilibru se comportă conform principiului Le Châtelier: „Dacă un sistem în echilibru este supus unei constrângeri (schimbări), echilibrul se deplasează astfel încât să se opună acestei schimbări, diminuând-o” (principiul diminuării constrângerii).

Factorii de constrângere în cazul reacției de esterificare sunt temperatura și concentrația.

lentă (echilibrul se stabilește în ani de zile). Creșterea temperaturii mărește viteza de reacție.

Prezența unui catalizator (în acest caz H_2SO_4) permite atingerea rapidă a echilibrului, dar nu modifică compoziția sistemului.

M. Berthelot a studiat reacția de hidroliză, folosind amestecuri echimoleculare de ester și apă. Experimentele efectuate au permis determinarea cantităților de acid format și de ester nehidrolizat, la diferite intervale de timp.



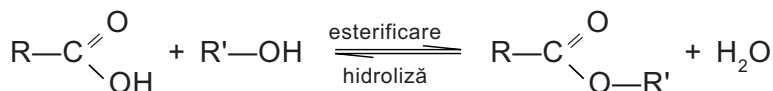
Din studiile efectuate se desprind următoarele concluzii:

- Reacția de hidroliză a unui ester este o reacție lentă.
- Compoziția amestecului rezultat în urma reacției de hidroliză a mai multor amestecuri echimoleculare nu depinde de temperatură.
- Prezența unor catalizatori mărește viteza de reacție, dar nu modifică compoziția amestecurilor.

În tabelul de mai jos și în graficele alăturate sunt prezentate rezultatele acestor experimente, pornind de la amestecuri echimoleculare.

Reacția		Acid	Alcool	Ester	Apă
Esterificare	Inițial	1 mol	1 mol	–	–
	Final	0,33 moli	0,33 moli	0,67 moli	0,67 moli
Hidroliză	Inițial	–	–	1 mol	1 mol
	Final	0,33 moli	0,33 moli	0,67 moli	0,67 moli

- Starea sistemului în care se ajunge la o compoziție unică, ca rezultat al unei reacții reversibile, este o *stare de echilibru*.
- La echilibru, viteza reacției de esterificare este egală cu viteza reacției de hidroliză.



- Compoziția unui amestec în echilibru este independentă de temperatură.
- Catalizatorii nu modifică starea de echilibru, deoarece influențează atât reacția directă, cât și reacția inversă.

Problemă rezolvată

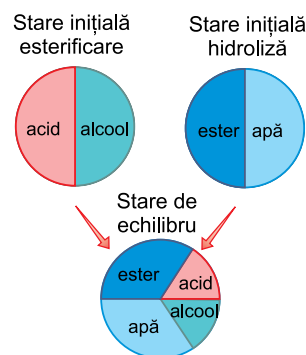
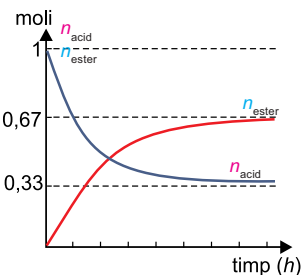
Un amestec format din 4 moli CH_3COOH , 3 moli C_2H_5OH , 2 moli $CH_3COOC_2H_5$ și 2 moli H_2O se încălzește până la atingerea stării de echilibru. Calculează compoziția procentuală a amestecului final la echilibru.

Rezolvare:

	CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O
Inițial	4 moli	3 moli	2 moli	2 moli
Reacționează	x	x	–	–
Echilibru	4 – x	3 – x	2 + x	2 + x

$$K_c = \frac{(2 + x)^2}{(4 - x)(3 - x)}; x = 1,6217.$$

R. 21,62% CH_3COOH ; 12,53% C_2H_5OH ; 32,9245% $CH_3COOC_2H_5$.



I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Atomul de hidrogen al grupei funcționale carboxil este mai decât cel al grupei hidroxil.
2. Reacția dintre acidul salicilic și clorura de acetil este o reacție de a grupei funcționale din molecula acidului.
3. Denumirea științifică a acidului acrilic, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, este
4. Numărul de izomeri ai substanței cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ este
5. Acizii carboxilici solubili în apă modifică culoarea indicatorilor și dau reacții comune și specifice
6. Acidul acetic reacționează cu fenoxidul de sodiu, dar nu reacționează cu formiatul de sodiu, deoarece este un acid mai decât fenolul și mai decât acidul formic.

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Acizii carboxilici sunt total ionizați în soluție apoasă.
2. 2-metilpropanoatul de etil este izomer de funcțiune cu acidul hexanoic.
3. În reacția de hidroliză bazică a substanței cu formula $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$ rezultă $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COONa}$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.
4. Prin reacția de hidroliză a aspirinei în organism se produce o scădere a *pH*-ului.
5. În reacția de nitrare a acidului benzoic se obține un amestec echimolecular de acid *orto*- și *para*-nitrobenzoic.

6. Doi elevi discută în laboratorul de chimie. Ei știu că dacă se pleacă de la 1 mol acid carboxilic și 1 mol alcool primar, se vor obține 2/3 moli ester și 2/3 moli apă – într-o reacție de echilibru. Ei hotărăsc să prepare propanoat de etil.

Ea: Vom folosi acid propanoic și etanal.

El: Vom folosi acid etanoic și 1-propanol.

Ea: Vom amesteca 1/2 moli alcool și 1/2 moli acid și vom obține 1/3 moli ester și 1/3 moli apă.

El: Vom amesteca 1/2 moli alcool și 2 moli acid și vom obține 4/3 moli ester.

El și Ea: Ambii consideră că viteza reacției va crește, dacă încălzesc amestecul și folosesc catalizator.

El: Dacă se pleacă de la 1/2 moli alcool și 1/2 moli clorură acidă, randamentul în acid va crește.

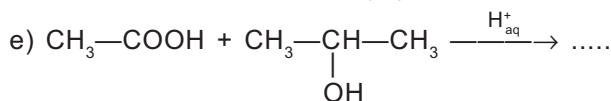
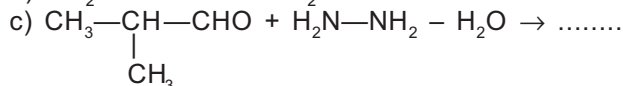
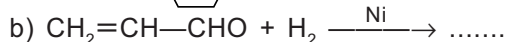
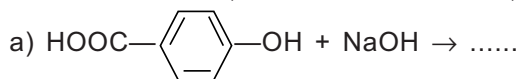
III. Alege răspunsul corect.

1. La hidroliza în mediu bazic a compusului $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ se formează:
 - a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH ; b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COONa ; c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COOH ; d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COONa .
2. Se încălzesc 6,3 g formiat de amoniu (A) timp de o oră la 120°C . Compusul A pierde 1,2 g H_2O și trece în compusul B. Randamentul cu care s-a lucrat și formula compusului B sunt:
 - a) 40% acid formic; b) 66% formaldehidă; c) 72% uree; d) reacția nu are loc.

3. Anhidrida $\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_3\text{H}_7$ se obține prin eliminarea apei între
 - a) 2 molecule propanoat de etil; b) 2 molecule acid propanoic;
 - c) 2 molecule acid butanoic; d) o moleculă acid propanoic și o moleculă acid pentanoic.
4. Masa de acid acetic și volumul de hidrogen degajat prin acțiunea acidului acetic asupra 0,1 moli Fe metallic este:
 - a) 12 g; 2,24 L H_2 ; b) 24 g; 22,4 L H_2 ; c) 6 g; 1,12 L H_2 ; d) 20 g; 3,36 L H_2 .
5. Volumul de NH_3 (c.n.) necesar obținerii a 2,9 g acetamidă din acid acetic este:
 - a) 1,12 L; b) 0,56 L; c) 112 L; d) 33,6 L.
6. La neutralizarea a 0,2 g acid carboxilic saturat s-au folosit 34 cm^3 soluție hidroxid de sodiu 0,2M. Dacă masa moleculară a acidului este 118, numărul grupelor funcționale carboxil din compoziția acidului este:
 - a) 1; b) 2; c) 3; d) 4.

IV. Rezolvă.

1. Completează ecuațiile următoarelor reacții chimice și scrie denumirile substanțelor rezultate.



2. Într-un balon cu volumul de 1L se introduc 4 moli etanol și 1 mol acid acetic. Amestecul se încălzește și se lasă să reacționeze. După o săptămână, conținutul balonului este introdus în apă distilată. Acidul conținut în amestecul rezultat este dozat cu 350 mL soluție NaOH de concentrație 0,2 M.

a) Ce fenomen a avut loc în balon?

b) Scrie ecuația reacției de dozare a acidului acetic.

c) Calculează compoziția molară a amestecului din balon, la echilibru.

d) Ce masă de ester se formează?

R. c) 1,4% CH_3COOH ; 61,4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 18,4% ester; d) 81,84 g ester.

3. O cantitate de 20,4 g amestec format din acid acetic și acid oxalic se tratează cu o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,5M și se obțin 20,48 g precipitat. Determină:

a) compoziția procentuală a amestecului de acizi;

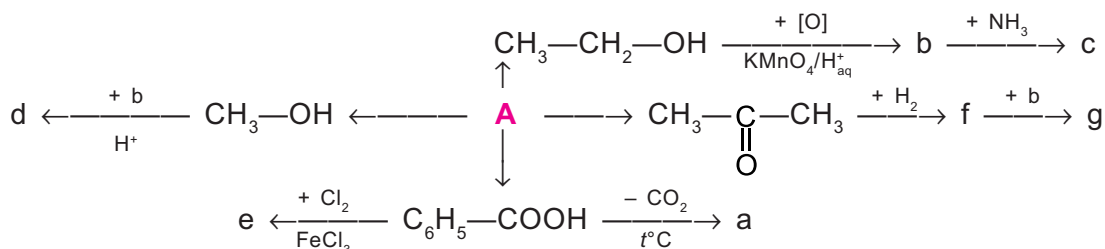
b) volumul soluției de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumat;

Compară tăria acizilor din amestec și scrie ecuațiile reacțiilor care să justifice afirmațiile.

R. a) 70,59% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 29,41% CH_3COOH ; b) 420 cm³ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,5M.

4. O masă de 0,88 g ester saturat este hidrolizat cu o soluție alcoolică de KOH. Excesul de soluție este neutralizat cu 28 mL HCl 0,5 M. Știind că soluția inițială de KOH este neutralizată total de 48 mL soluție HCl 0,5 M, stabilește formula moleculară a esterului și scrie izomerii posibili.

5. Substanța A din următoarea schemă conține 75% C și 25% H.



a) Stabilește formula moleculară a substanței A.

b) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot realiza transformările incluse în schemă, identifică și denumește compușii din schemă.

6. Se saponifică 5 tone dipalmitostearină de puritate 83,4% cu o soluție de NaOH 20%.

a) Scrie ecuația reacției de saponificare.

b) Calculează masa de săpun obținută, dacă se lucrează cu un randament de 78%.

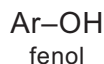
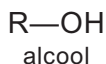
c) Ce cantitate de glicerină se obține, dacă pierderile în timpul separării acesteia sunt de 8%?

d) Determină volumul soluției de NaOH consumată, dacă se lucrează cu un exces de 40% ($\rho_{\text{sol NaOH } 20\%} = 1,225 \text{ g/cm}^3$).

R. b) 3,3618 t săpun; c) $m = 0,33 \text{ t}$ glicerină; d) $V_{\text{NaOH}} = 2,674 \text{ m}^3$.

Repeti și învață

- Prezența unei grupe funcționale în molecula unei substanțe organice determină o reactivitate chimică mărită.
- Substanțele organice care conțin în moleculă grupa funcțională halogen se numesc compuși (derivați) halogenați.
- Prezența unui atom de halogen într-o moleculă determină perturbarea structurii electronice a acesteia, datorită caracterului electronegativ pronunțat al atomului de halogen. Legătura C—X este polarizată.
- *Derivații halogenați* se obțin prin substituția unuia sau mai multor atomi de hidrogen sau grupe funcționale cu atomi de halogen sau prin reacții de adiție a atomilor de halogen sau a hidracizilor la legături multiple.
- Derivații halogenați participă cu ușurință la reacții de substituție și eliminare (în mediu bazic). Derivații halogenați nesaturați pot da reacții de adiție și polimerizare.
- Derivații halogenați lichizi cu clor sunt, în general, buni solvenți organici.
- Compușii halogenați sunt utilizați în domenii variate ale vieții: industrie, agricultură și medicină.
- În utilizarea derivaților halogenați trebuie luate o serie de măsuri de precauție, deoarece în marea lor majoritate sunt agenți poluanți.
- *Compușii hidroxilici* (alcooli, fenoli) sunt substanțe organice care conțin în moleculă grupa funcțională monovalentă hidroxil, —OH.



- Grupa —OH a compușilor hidroxilici are două caracteristici importante:

- polarizarea celor două legături $\begin{array}{c} \delta+ \\ | \\ \text{—C—} \\ | \end{array} \begin{array}{c} 2\delta- \\ \text{—}\ddot{\text{O}}\text{—} \\ \text{H} \\ \delta+ \end{array}$ determinată de electronegativitatea atomului

de oxigen;

- prezența la atomul de oxigen a două dublete de electroni liberi.

- În funcție de condițiile de reacție, compușii hidroxilici participă la reacții chimice atât prin grupele —OH, cât și prin radicalul hidrocarbonat.

- Caracter acid.

Substituirea atomului de hidrogen cu atomi ai metalelor alcaline (Na, K) evidențiază caracterul acid al compușilor hidroxilici.

Alcoolii au un slab caracter acid (reacționează cu metalele alcaline), fenolii au caracter acid mai pronunțat (reacționează atât cu metalele alcaline, cât și cu hidroxizii acestora).

- Reacția de eterificare și esterificare.

Prođușii obținuți prin eterificarea cu etilenoxid se numesc produși de etoxilare și se folosesc la obținerea detergentilor neionici. Deoarece prin această reacție un atom de hidrogen se înlocuiește cu un radical alchil, reacția se numește și reacție de alchilare.

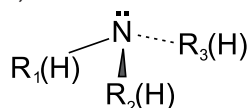
- Reacția de esterificare a fenolilor se folosește în industria medicamentelor la obținerea aspirinei.

- Reacția de oxidare. Alcoolii pot fi oxidați în prezența agenților oxidanți cu formare de compuși carbonilici și carboxilici. Fenolii sunt sensibili la agenți oxidanți cu formare de produși de oxidare greu separabili (distrug radicalii liberi).

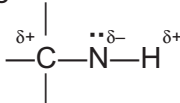
- Reacțiile de substituție la nucleu ale fenolilor sunt orientate (grupa —OH este substituent de ordinul I).

- Aminele se consideră teoretic produși de substituție ai amoniacului cu radicali organici (alchil sau aril).

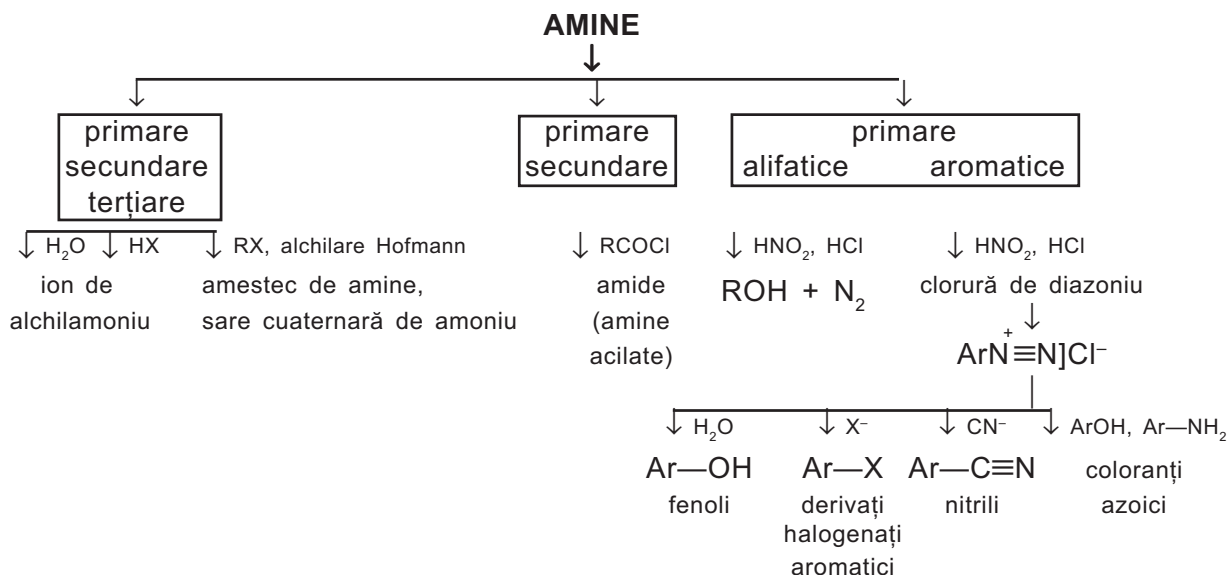
- Aminele au o structură piramidală, asemănătoare moleculei de amoniac.



- În molecula aminelor cele două legături C—N și N—H sunt polarizate, atomul de azot fiind electronegativ. Polaritatea legăturilor C—N și N—H în aminele saturate este comparabilă cu a legăturilor C—O și O—H din alcooli, cu precizarea că electronegativitatea atomului de azot este mai mică decât a oxigenului.

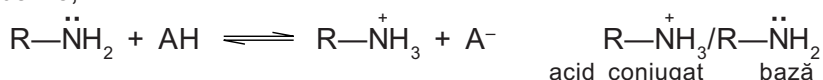


- Cele mai importante proprietăți chimice ale aminelor sunt rezumate în schema următoare:

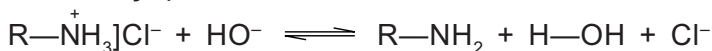


- Prezența dubletului de electroni liberi la azot conferă aminelor:

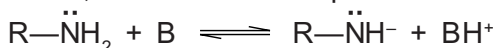
- caracterul bazic;



Aminele sunt baze slabe și pot fi eliberate din sărurile lor de baze mai tari.



În prezența bazelor foarte tari, aminele se comportă ca acizi slabi.



- alchilarea și acilarea grupei —NH₂.
- Grupa funcțională carbonil este comună aldehidelor și cetonelor.
- Atât la aldehide, cât și la cetone, atomul de oxigen și cei doi atomi legați de atomul de carbon al grupei funcționale sunt coplanari.

- Dubla legătură >C=O este polarizată: $\text{>}\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$.

- Compușii carbonilici dau reacții comune, specifice dublei legături >C=O :

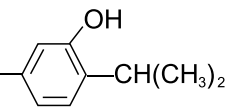
- reacții de adiție cu: H₂, HCN, HCl, RMgBr etc.;
- reacții de condensare cu formare de noi legături C—C:
 - condensări între compuși carbonilici;
 - condensări cu alți compuși (fenol).

- Compușii carbonilici au numeroase utilizări: în industria farmaceutică, la obținerea fenoplastelor, în industria lacurilor și vopselelor, ca solvenți.
- *Acizii carboxilici* sunt compușii organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$.
- Acizii carboxilici apar frecvent în procesele biochimice și reprezintă produșii finali ai reacțiilor de oxidare care se desfășoară în organism.
- Compușii carboxilici au caracter acid (pot ceda protonul grupei —COOH). Comparativ cu acizii minerali (HCl, H₂SO₄, HNO₃), acizii carboxilici sunt acizi slabi. În soluție apoasă se stabilește echilibrul: $\text{R—COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R—COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt:
 - comune tuturor acizilor:
 - reacția cu indicatorii;
 - reacția cu oxizii metalici;
 - reacția cu sărurile acizilor mai slabi (H₂CO₃, HCN etc.);
 - reacția cu metalele;
 - reacția cu bazele (neutralizare);
 - specifice grupei funcționale carboxil (reacții prin care se obțin derivați funcționali ai acizilor carboxilici):
 - reacția cu alcoolii → esteri;
 - reacția cu amoniacul → amide → nitrili;
 - reacția cu eliminare de apă între două grupe carboxil → anhidride.

Test 1

I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Hexacloroetanul se poate obține prin reacția etanolului cu 3 moli Cl₂ la lumină puternică.
2. Oleopalmitostearina este o grăsime semisolidă care se solidifică complet în reacție cu hidrogenul, în raport molar 1 : 1.
3. Următorii compuși: KCN, C₆H₅ONa, C₂H₅ONa, HCOONa reacționează cu acidul acetic.

4. Un mol din compusul cu formula $\text{HO—CH}_2\text{—}$  $\text{—CH(CH}_3\text{)}_2$ reacționează cu 2 moli de sodiu și un mol KOH și la oxidare totală consumă 1400 L aer.

4 × 0,5 p = 2 p

II. Alege răspunsul corect.

1. Prin clorurarea fotochimică a toluenului în raport molar 1 : 2 se obține:
 - a) 2,4-diclorotoluenul;
 - b) un compus care conține 44,1% clor;
 - c) o-clorofenilenclorometanul;
 - d) 2,3-diclorotoluenul.
2. Compusul A cu formula moleculară $\text{H}_3\text{C—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$ este:
 - a) izomer de catenă a 1-hexanolului;
 - b) alcoolul rezultat în reacția cu hidrogenul a produsului de condensare crotonică a două molecule de acetona;
 - c) produsul obținut prin deshidratarea compusului A nu prezintă izomerie geometrică;
 - d) denumirea IUPAC a compusului A este 2-metil-4-pentanol.
3. Structura derivatului halogenat prin care se obține fenildimetilmetanolul corespunde:
 - a) clorurii de neopentil;
 - b) 1-fenil-1-cloroetanului;
 - c) compusului obținut prin adiția HCl la 1-fenil-1-metilenă;
 - d) CH₃—C₆H₄—CHCl—CH₃.
4. Amina secundară metilfenilamină:

- a) are formula moleculară C_7NH_{10} ; b) este o amină disubstituită la atomul de azot;
c) este ușor solubilă în apă; d) are 4 izomeri.

4 × 0,5 p = 2 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și precizează condițiile în care au loc următoarele transformări:

1. metan → acetaldehidă; 2. fenol $\xrightarrow{\quad}$ fenilmetileter
 $\xrightarrow{\quad}$ *para*-bromofenol

3. $C_3H_6 + HBr \longrightarrow A \xrightarrow{+ NH_3} B \xrightarrow{+ 2a} C$. Substanța C are $M = 87$ și conține 16,9% N, 68,96% C și restul hidrogen.

2,5 p

IV. Rezolvă.

Constantele de aciditate ale primilor acizi ai seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturați A și B sunt: $K_{a(A)} = 17,6 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(B)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

- a) Scrie ecuațiile reacțiilor de ionizare ale celor doi acizi.
b) Calculează pH-ul soluției acidului A de concentrație 10^{-2} mol/L. Cum va fi pH-ul soluției B de aceeași concentrație?
c) Propune o reacție prin care se poate evidenția diferența dintre constantele de aciditate.

Indicație. La echilibru concentrația acidului este aproximativ constantă.

2,5 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

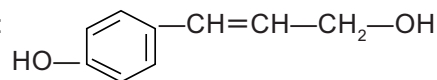
I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

- Formaldehida reacționează cu reactivul Fehling, $Cu(OH)_2$. Concentrația procentuală a 400 g soluție de aldehydă formică, care în urma acestei reacții a depus 384 g precipitat roșu, este (20,13%/18,5%).
- Un anumit soi de vin conține 90 cm³ etanol/litru. Vinul se „oțetește”. Cea mai mare concentrație posibilă de acid acetic liber/litru de vin este (9%/1,55 mL/L), știind că $\rho_{\text{etanol}} = 0,795$ g/cm³.
- Esterul dietilic al unui acid dicarboxilic saturat cu catena normală are $M = 160$. Formula esterului este ($H_3C-CH_2-O-CO-CH_2-COO-CH_2-CH_3/H_3C-CH_2-O-CO-COO-CH_2-CH_3$).
- Oxidarea acetilenei cu $KMnO_4/HO^-$ generează (acid formic/acid oxalic).

4 × 0,5 p = 2 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

- Dintre următoarele substanțe: $CH_3-CH_2-O-CO-CH_3$, $(CH_3CO)_2O$ și CH_3-CH_2-OH numai alcoolul nu reacționează cu apa.
- Substanța numită alcool cumarilic (prezentă în lemn) are formula:

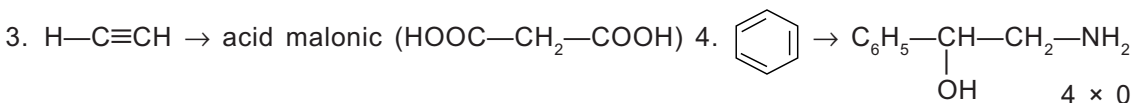
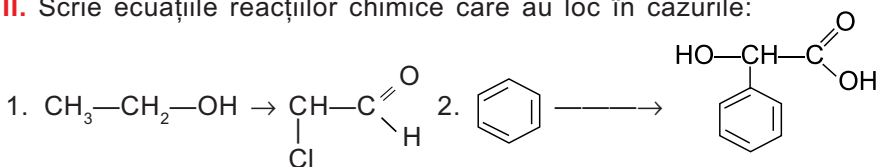


și poate adăuga 4 moli de Br_2 .

- Etilenoxidul (epoxid) se obține industrial prin oxidarea etenei cu O_2 din aer pe catalizator de Ag.
- La mononitrarea benzoatului de fenil, urmată de hidroliză se obține majoritar *p*-nitrofenol.

4 × 0,25 p = 1 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în cazurile:



4 × 0,75 p = 3 p

IV. Rezolvă.

1. O substanță organică are densitatea relativă în raport cu azotul 2,57 și conține 66,67% C și 11,11% H.

Substanța A se prezintă sub forma mai multor izomeri. Identifică izomerii care pot da reacții de condensare, scrie ecuațiile reacțiilor și denumește produșii rezultați.

1,5 p

2. La analiza elementală a unei substanțe organice A care conține C, H, Cl s-au obținut următoarele rezultate: 61,6 g CO₂ și 28,7 g AgCl.

Raportul C : H = 1 : 1. Identifică substanța A, dacă aceasta este izomerul cel mai reactiv.

1,5 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 3

I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. Structura alchenei care la oxidare energetică generează un mol acetonă și un mol acid 2-metilpropanoic este (2,4-dimetil-2-pentenă/2,3-dimetil-2-pentenă).
2. Acidul mai slab între crezol și etanol este (etanolul/crezolul).
3. Produsul rezultat prin adiția HBr la stiren este (1-bromo-1-feniletan/p-bromostiren).
4. Prin monoalchilarea unei amine saturate cu clorură de metil masa acesteia crește cu 19,17%. Amina este (trimetilamina/etil-dimetilamina).

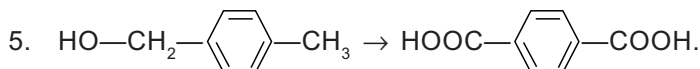
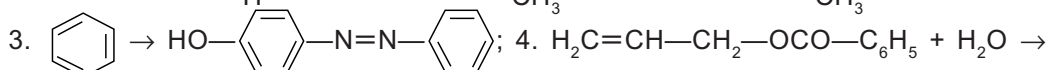
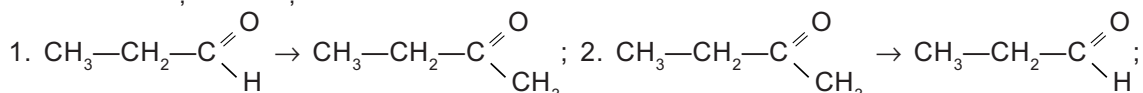
4 × 0,5 p = 2 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Alcoolii sunt acizi mai tari decât apa.
2. Deshidratarea intermoleculară a alcoolilor generează alchene.
3. Substanța F₂C=CF₂ se numește lindan.
4. Cloroformul este primul anestezic folosit în medicină.

4 × 0,25 p = 1 p

III. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în cazurile:



5 × 0,5 p = 2,5 p

IV. Rezolvă.

1. Alchena A adăunează HBr și conduce la compusul care conține 58,39% Br. Stabilește formula structurală a substanței A, dacă la oxidare energetică rezultă doi moli din aceeași substanță. Prepară substanța A pornind de la metan ca unică sursă de substanță organică.

2 p

2. Ce cantitate de metanol se obține din 20 L gaz de sinteză măsurat la 300°C și 250 atm?

1,5 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

6 Izomerie optică

Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite, care determină proprietăți fizice și chimice specifice, se numesc izomeri.

Formulele structurale ale izomerilor se deosebesc prin:

- ordinea de legare a atomilor în moleculă;
- natura legăturilor între atomi;
- dispoziția atomilor în spațiu.

În funcție de aceste caracteristici, izomerii se pot clasifica în: *izomeri de constituție (structură)* și *stereoizomeri*.

Izomerii de structură sunt: de catenă, de poziție și de funcțiune.

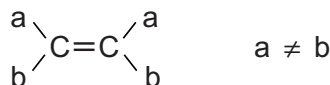
Se cunosc două tipuri de stereoizomeri:

Izomeri de conformație (neselectabili). Prin conformația unei molecule se înțelege dispoziția relativă a atomilor în spațiu. Două conformații rezultă una din cealaltă prin rotirea în jurul legăturii simple carbon—carbon.

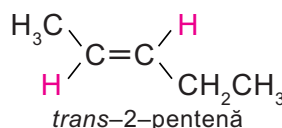
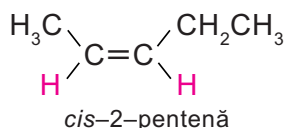
Izomeri de configurație (selectabili). Prin configurație se înțelege dispoziția rigidă a atomilor în spațiu și față de planul legăturii π sau al unui ciclu saturat (*izomeri geometrici sau diastereoizomeri*).

Aminteste-ți!

■ Existența izomerilor geometrici este consecința blocării rotației libere a atomilor legați prin legătură dublă C=C sau printr-un ciclu. Condiția apariției izomeriei geometrice este ca substituții atomilor de carbon legați prin legătură dublă sau ciclu să fie diferiți.

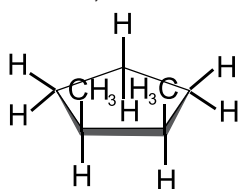


Perechile de substituții se dispun rigid în spațiu față de planul dublei legături sau față de planul unui ciclu, ceea ce determină apariția izomerilor geometrici *cis-trans*.

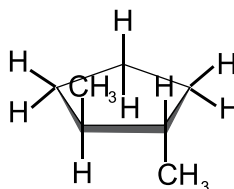


Distanțele interatomice ale atomilor legați de atomi de carbon ai dublei legături sunt diferiți (izomeri de distanță).

1,2-Dimetilciclopentanul prezintă izomerie geometrică *cis-trans* prin blocarea rotației libere față de planul ciclului.



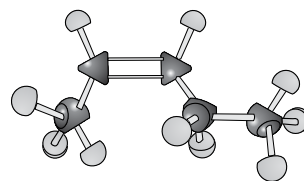
cis-1,2-dimetilciclopentan



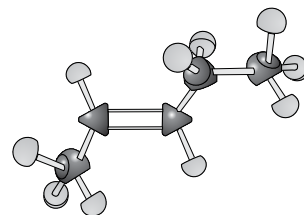
trans-1,2-dimetilciclopentan

Reține!

- Compușii organici cu aceeași formulă moleculară, dar care se deosebesc prin dispoziția atomilor în spațiu sunt stereoizomeri (grec. *stereos* – solid în spațiu).



cis-2-pentenă



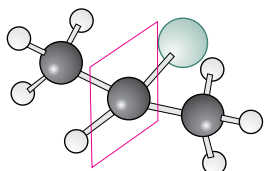
trans-2-pentenă

- Modelul izomerilor geometrici ai 2-pentenei.

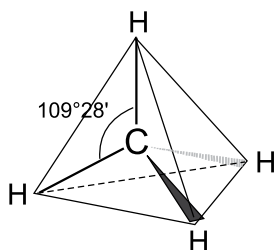
Rezolvă și învăță!

- Precizează care dintre următorii compuși prezintă izomeri geometrici:

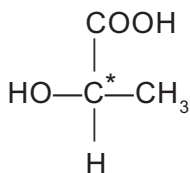
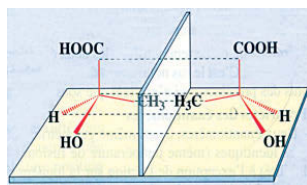
- 2-metil-3-heptenă;
- 3-metil-1-butenă;
- 1,4-buten-2-diol?



■ Modelul moleculei 2-cloropropanului prezintă un plan de simetrie.



■ Structura tetraedică a moleculei metanului. Reprezentarea legăturilor în spațiu:
— legături covalente în planul figurii;
▴ legătură orientată în fața planului figurii;
▾ legătură orientată în spatele planului figurii.



■ Acid lactic.

Ați încercat vreodată, privindu-vă în oglindă, să strângeți mâna partenerului din imagine? Dacă ați întins mâna dreaptă, partenerul din imagine v-a întins mâna stângă. Dacă încercați să vă puneți mânușa mâinii stângi pe mâna dreaptă sau să vă inversați pantofii, veți constata că nu este posibil.

Aceste observații duc la concluzia că mâinile unui om, mănușile și pantofii nu sunt interschimbabile sau nu sunt *superpozabile*.

Studiul structurii substanțelor organice a dus la concluzia că numeroase molecule nu se pot suprapune imaginii lor în oglindă, nu sunt superpozabile.

Proprietatea unui obiect de a nu fi superpozabil imaginii sale în oglindă se numește *chiralitate* (grec. *kheir* – mână).

Chiralitatea unei molecule este determinată de absența oricărui element de simetrie (centru, axă, plan).

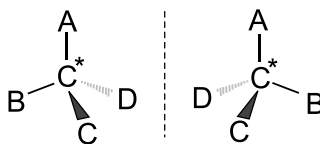
O structură (o moleculă sau un obiect), care se suprapune imaginii sale în oglindă, este *achirală*.

De exemplu, molecula 2-cloropropanului posedă un plan de simetrie, este deci o moleculă achirală.

Atomul de carbon legat de patru atomi sau grupe de atomi diferite este un atom de carbon asimetric; se notează C^* .

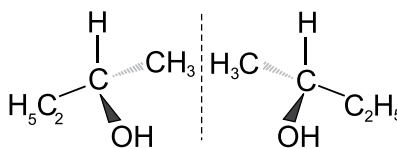
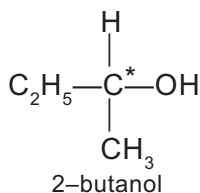
Moleculele care conțin în structura lor cel puțin un *atom de carbon asimetric* sunt molecule chirale (asimetrice).

Un compus organic care posedă un atom de carbon asimetric poate exista sub două forme: obiect – imagine în oglindă.

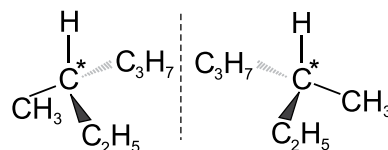
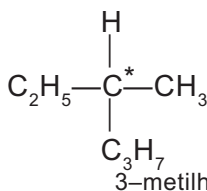


De exemplu:

– în molecula 2-butanolului, atomul de carbon la care este legată grupa —OH este asimetric:



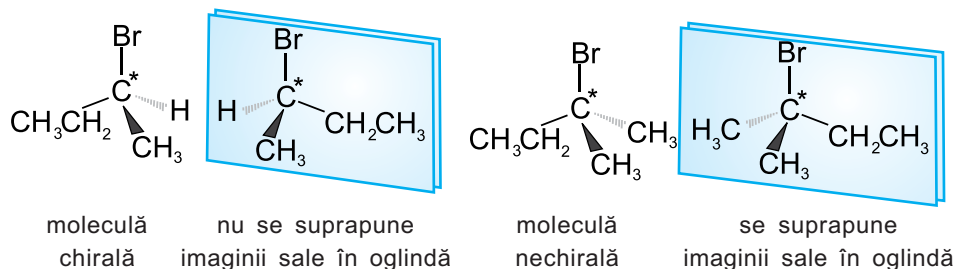
Prima hidrocarbură saturată care conține un atom de carbon asimetric este un izomer al heptanului:



Acidul lactic (substanță care apare și în procesul de fermentație a laptelui) conține un atom de carbon asimetric și are ca imagine în oglindă acidul sarcosilactic, responsabil de apariția crampelor musculare.

Moleculele care posedă un atom de carbon asimetric și stabilesc relația de nesuperpozabilitate cu imaginea lor în oglindă se numesc *enantiomeri* (grec. *enantio* – opuse) sau antipozii optici.

Enantiomeria este relația care se stabilește între doi stereoisomeri de configurație și este rezultatul nesuperpozabilității obiect–imagine în oglindă.



Enantiomerii sunt stereoisomeri.

Majoritatea proprietăților fizice și chimice ale enantiomerilor sunt identice, în afară de comportarea lor față de planul luminii polarizate.

Aminteste-ți!

■ Lumina polarizată este un fascicul de unde electromagnetice; vectorii acestuia, electric și magnetic, oscilează fiecare într-un singur plan, perpendicular unul pe altul.

Proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când sunt străbătute de aceasta se numește *activitate optică*. Substanțele care posedă activitate optică se numesc *substanțe optice active*.

Activitatea optică a unei substanțe se măsoară prin *rotația specifică*, $[\alpha]$, care reprezintă unghiul de rotire a planului luminii polarizate la trecerea prin soluția respectivei substanțe.

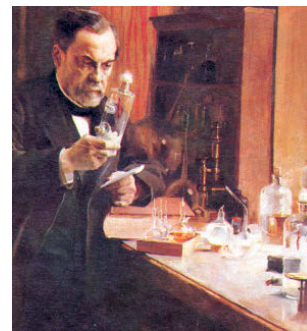
$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \cdot c},$$

unde: α este valoarea unghiului cu care este rotită lumina polarizată;
 l – lungimea stratului de soluție străbătut (dm);
 c – concentrația soluției (g/100 cm³).

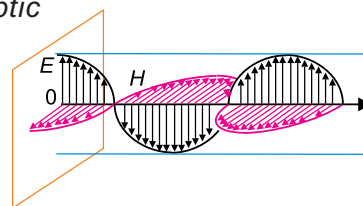
Deoarece existența enantiomerilor se pune în evidență prin metode optice, cei doi enantiomeri se numesc *izomeri optici* sau *antipozi optici*.

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic, spre dreapta, cu un unghi α , este numit *dextrogir* și se notează cu *D* (lat. *dexter* – drept) sau (+), iar cel care rotește planul luminii polarizate, în sens opus acelor de ceasornic, spre stânga, cu același unghi α , este numit *levogir* și se notează cu *L* (lat. *laevus* – stâng) sau (-).

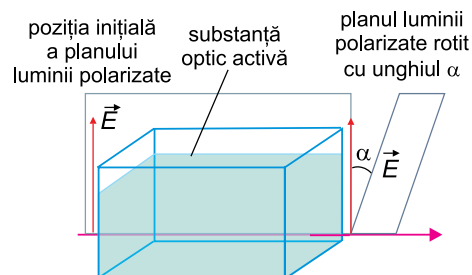
Sensul de rotire al planului luminii polarizate se stabilește, experimental, cu ajutorul unui aparat numit polarimetru.



Louis Pasteur (1822–1895), savant de origine franceză, primul care a stabilit relația dintre activitatea optică și chiralitate.



■ Lumină polarizată.



■ Schița de principiu a unui polarimetru.

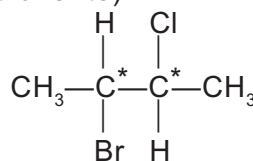
Amestecul echimolecular a doi enantiomeri, la care rotațiile individuale ale planului luminii polarizate se compensează, se numește *amestec racemic*; el este optic inactiv prin compensare externă, intermoleculară, și se notează cu \pm .

Moleculile care prezintă n atomi de carbon asimetrici (stereocentre

Reține!

- Doi enantiomeri nu se pot transforma direct unul în celălalt. Ei sunt izolabili.
- Numărul izomerilor optici se stabilește după formula 2^n , unde n reprezintă numărul atomilor de carbon asimetrici, dacă substituenții sunt diferiți.

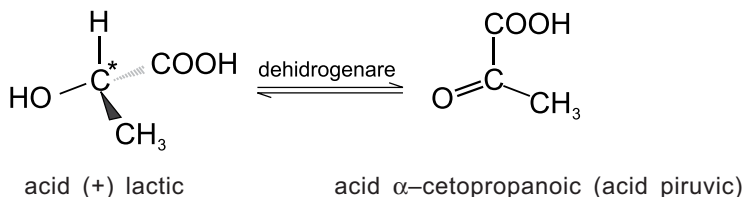
sau centre de chiralitate) au un număr de enantiomeri dat de relația 2^n , unde n este numărul de atomi de carbon asimetrici (cele două centre de asimetrie sunt diferite).



Enantiomerii aceleiași substanțe au proprietăți fizice și chimice identice, dar proprietățile lor biologice și farmacologice pot fi diferite.

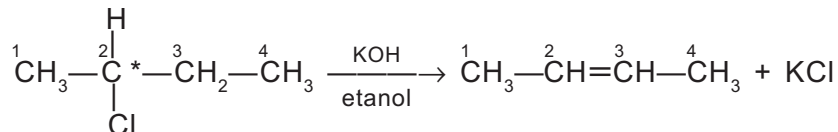
În timp ce unul dintre enantiomeri poate fi un medicament util, antipodul său optic este ineficace. Astfel (–) adrenalina este un bun stimulent cardiac, în timp ce (+) adrenalina nu are nici un efect. Un enantiomer poate fi o toxină puternică. De exemplu: (–) morfina naturală are proprietățile drogului cunoscut, în timp ce (+) morfina nu acționează ca stupefiant; (–) nicotina naturală este mult mai toxică decât (+) nicotina de sinteză.

O substanță optic activă participă la toate transformările chimice specifice clasei de substanțe căreia îi aparține. În timpul transformărilor chimice, substanțele optic active pot deveni optic inactive sau își pot menține activitatea optică. De exemplu, prin dehidrogenarea acidului lactic (optic activ) se obține o substanță optic inactivă:

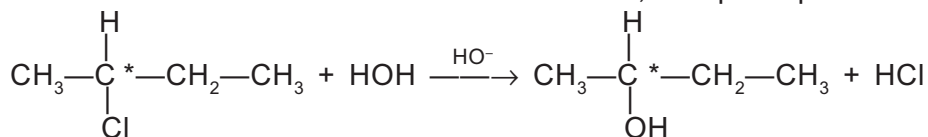


Această reacție catalizată de o enzimă (dehidrogenaza) se petrece în mușchi, este reversibilă și specifică numai acidului dextrolactic.

În reacția de dehidrohalogenare a 2-clorobutanului se formează 2-butenă, compus optic inactiv:

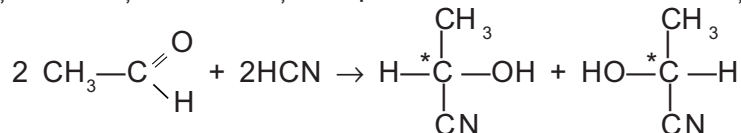


Prin hidroliza 2-clorobutanului se formează 2-butanolul, compus optic activ.



Cele două substanțe optic active se deosebesc prin valoarea unghiului α cu care rotesc planul luminii polarizate și inversarea configurației.

Uneori, prin reacții de adiție substanțele optic inactive devin substanțe optic active.

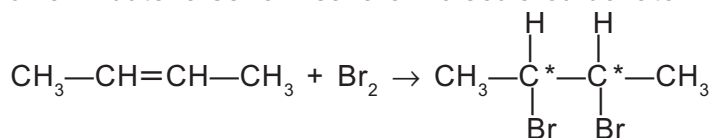


În reacțiile prin care substanțele optic inactive devin substanțe optic active se obțin amestecuri racemice.

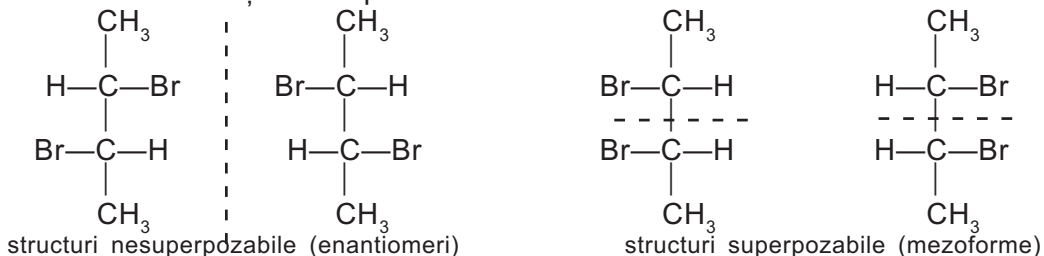
Majoritatea produșilor naturali care conțin atomi de carbon asimetrici: aminoacizi, proteine, hidrați de carbon există în natură, în organismele vii, sub forma unui singur enantiomer. Aceasta se explică prin faptul că ele iau naștere în celulele organismelor vii, în reacții catalizate de enzime, care la rândul lor au molecule chirale. Acțiunea catalitică a enzimelor

În organismele vii este stereospecifică, deoarece în procesul catalizat se formează un singur izomer.

Prin adățiia bromului la 2-butenă se formează o moleculă cu doi atomi de carbon asimetrici:



2,3-dibromobutanul obținut se prezintă sub forma următoarelor structuri izomere:



Între structurile reprezentate se identifică o pereche de enantiomeri și o *mezoformă*, structură achirală care prezintă un plan de simetrie și este optic inactivă.

Activitatea optică se anulează pentru că cei doi atomi de carbon asimetrici rotesc planul luminii polarizate cu același unghi, dar în sens opus.

Mezoforma este rezultatul unei compensații interne și nu e dedublabilă în enantiomeri (spre deosebire de amestecul racemic).

Importanța stereochemiei pentru biologie și farmacie este de necontestat. Mirosul, gustul sau acțiunea terapeutică a unor medicamente depind între altele de geometria moleculelor.



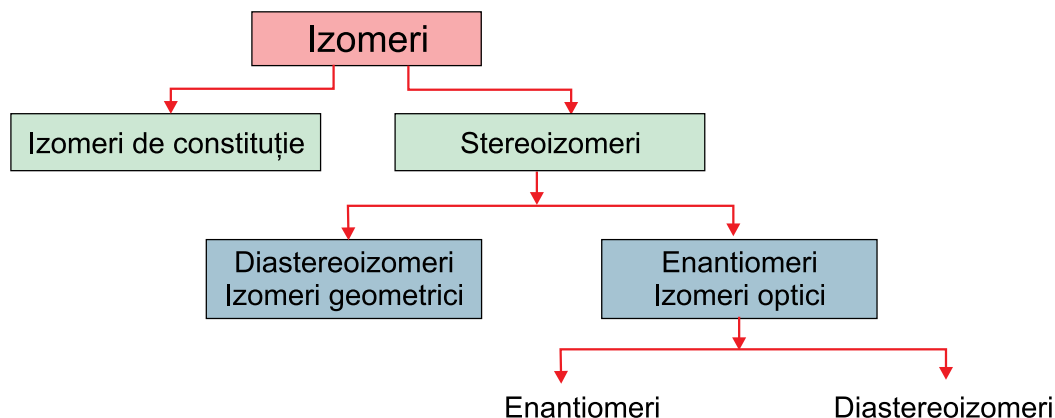
■ Identifică centrele de chiralitate în următorii compuși:

- 2,3-diclorobutan;
- 1-bromo-1-cloroetan;
- 3-metilhexan.

■ Scrie reacția de obținere a 2-butanolului din 2-butanonă. Apreciază prezența activității optice la substanțele ce participă la reacție.

Repetă și învață

- Izomerii sunt substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite.
- Izomerii se deosebesc prin proprietățile lor fizice și uneori chimice.
- Ordinea de legare a atomilor în moleculă, natura legăturilor chimice și dispoziția atomilor în spațiu sunt criteriile care stau la baza clasificării izomerilor.

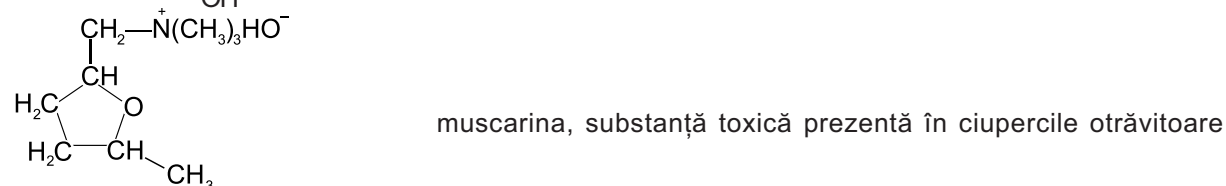
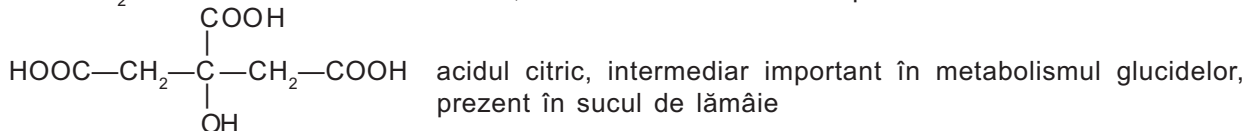
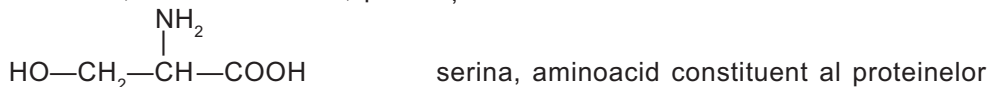


- Izomeria geometrică este rezultatul blocării rotației libere față de planul dublei legături C=C sau față de planul unui ciclu saturat.
- Izomerii geometrici se mai numesc izomeri de distanță sau diastereoizomeri.
- Moleculele care conțin un atom de carbon asimetric sunt optic active.
- Atomul de carbon asimetric este un atom de carbon legat de 4 atomi sau grupe de atomi diferite.
- Doi izomeri de configurație care se află în relație de nesuperpozabilitate față de planul unei oglinzi se numesc enantiomeri sau antipodi optici.
- Într-un compus organic pot exista unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici. Numărul enantiomerilor este dependent de numărul de atomi de carbon asimetrici și este egal cu 2^n (n reprezintă numărul atomilor de carbon asimetrici).
- Proprietatea unui obiect de a nu se suprapune peste imaginea sa în oglindă se numește chiralitate.
- Enantiomerii sunt molecule chirale – izomeri optici.
- *Doi stereoisomeri care nu se află în relație de enantiomerie sunt diastereoizomeri.
- Un amestec racemic este optic inactiv prin compensație intermoleculară.
- *Mezoforme apar la molecule care conțin doi atomi de carbon asimetrici, fiecare având trei substituenți identici cu ai celuilalt atom de carbon și un plan de simetrie între atomii de carbon. Mezoforme sunt optic inactive prin compensare intramoleculară.
- În organismele vii se formează, de obicei, un singur enantiomer, deoarece procesele chimice sunt catalizate de enzime care au acțiune stereospecifică.

Exerciții și probleme

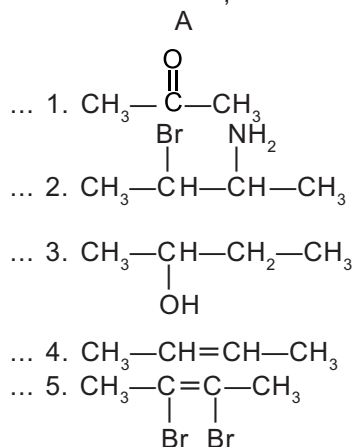
1. Prin deshidratarea 2-butanolului se formează substanțele A, ca produs majoritar, și B, în cantitate mult mai mică. Prin reacțiile substanțelor A și B cu acid bromhidric rezultă un amestec de compuși cu aceeași formulă moleculară. Prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de 2-butanol se formează substanța F.
 - a) Scrie ecuațiile reacțiilor și identifică substanțele notate cu litere.
 - b) Stabilește compușii care prezintă stereoisomeri.
 - c) Alege un izomer optic dintre cei stabiliți și scrie două reacții în urma cărora activitatea optică se conservă și două reacții în care aceasta se pierde.

2. Identifică, dacă este cazul, prezența unui centru de chiralitate în următorii compuși:



3. Substanța organică X, cu următoarea compoziție procentuală: 40,45% C, 7,865% H, 15,7% N, are masa moleculară 89. Stabilește formulele moleculară și structurală ale acesteia, știind că este optic activă. Scrie perechile de enantiomeri.

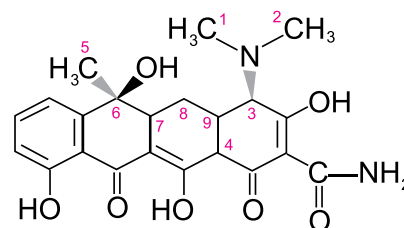
4. Asociază substanțelor din coloana A una dintre caracteristicile indicate în coloana B.



- B
- a. devine optic activ în reacție cu Br_2 în CCl_4
- b. prezintă izomeri geometrici și la tratare cu Br_2 nu se obține un compus optic activ
- c. are 2^3 enantiomeri
- d. conține 2 atomi de carbon asimetrici
- e. își pierde activitatea optică prin reacții de oxidare ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$)
- f. este optic inactiv

5. Tetraciclina este un antibiotic cu un spectru antibacterian foarte larg. Stabilește câți atomi de carbon asimetrici se găsesc în molecula tetraciclinei.

R. 5 atomi de C asimetrici.



Lectură

Medicamente chirale

Până nu demult erau comercializate medicamente chirale obținute prin sinteză sub formă de amestecuri racemice.

Motivarea acestui fapt era de ordin practic.

În mod frecvent cei doi enantiomeri prezentau o activitate terapeutică asemănătoare sau unul dintre ei era inactiv din acest punct de vedere.

De aceea, separarea amestecurilor racemice – foarte laborioasă și costisitoare – a fost neglijată.

Numeroase cercetări au arătat că acest lucru poate fi dăunător sau chiar periculos.

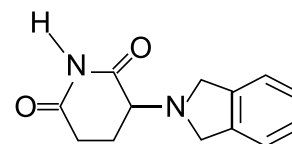
Se cunosc cazuri în care unul dintre enantiomeri blochează centrul receptor biochimic și diminuează activitatea terapeutică a celuilalt enantiomer.

Mai grav, se cunosc cazuri în care unul dintre enantiomeri are acțiune toxică. Este cazul talidomidei, sedativ folosit în anii 1960 sub forma unui amestec racemic.

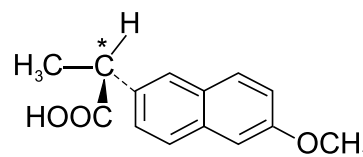
Acest medicament a fost responsabil de nașterea în Europa a unor copii cu malformații – ulterior s-a demonstrat că unul dintre enantiomeri era responsabil de acest lucru.

Din această cauză s-a interzis firmelor farmaceutice să comercializeze medicamente sub forma unui racemic – s-a impus izolarea enantiomerilor. Metoda folosită se numește sinteză „enantioselectivă” și are la bază reacții naturale în cataliză enzimatică.

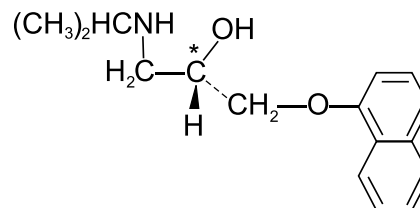
În acest fel s-au preparat naproxenul (antiinflamator) și propranololul (antihipertensiv), medicamente cu o mare puritate enantiomerică.



Talidomidă



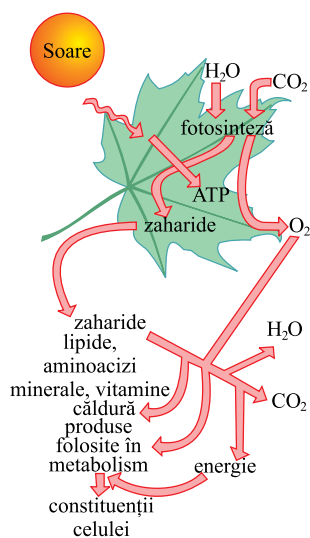
Naproxen



Propranolol

7 Compuși cu importanță biologică

7.1. Compoziția chimică a materiei vii



■ Plantele verzi, care conțin clorofilă, pot transforma „carbonul mineral” din CO_2 în „carbon organic”.

Aminteste-ți!

- Lipidele sunt esteri ai alcoolilor cu acizii grași. Sunt insolubile în apă (solubile în solvenți organici), se găsesc sub formă de emulsii. Uneori sunt depozitate în cantități mari în diferite celule (celule adipoase, celulele diferitelor semințe: rapiță, floarea soarelui etc.).
- Din clasa lipidelor fac parte gliceridele (grăsimi) – esteri ai glicerinei cu acizii grași.
- Lipidele sunt o sursă importantă de energie.

Substanța vie din celule se deosebește de restul materiei atât prin compoziție, cât și printr-o serie de proprietăți. Componentele chimice ale celulelor vii sunt: apa, sărurile minerale și substanțele organice.

Apa, substanța indispensabilă vieții, reprezintă aproximativ 60% din masa celulară. Majoritatea reacțiilor chimice are loc în soluții, apa asigurând transportul substanțelor în celule.

Substanțele minerale intră în compoziția celulelor sub formă de ioni (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- etc.).

Substanțele organice cu importanță biologică sunt: lipidele, glucidele (zaharurile), proteinele și acizii nucleici.

Principalele grupe funcționale care se găsesc în biomolecule sunt:

Denumire	Structură	Forme ionizate în soluție apoasă
Hidroxil	>C-OH	
Carbonil	>C=O	
Carboxil	-C(=O)OH	$\rightleftharpoons \text{-C(=O)O}^-$
Imino	>C=NH	
Amino	>C-NH_2	$\rightleftharpoons \text{>C-NH}_3^+$
Tiol	>C-SH	
Fosfat	-O-P(=O)(OH)_2	$\rightleftharpoons \text{-O-P(=O)(O}^-\text{)}_2$

Portofoliu

Documentează-te referitor la „Compuși organici cu importanță biologică” (lipide, proteine, glucide, acizi nucleici) și întocmește câte un referat în viziune interdisciplinară pentru fiecare.

În acest scop consultă: manuale de chimie, biologie, biochimie și Internet (http://portal.edu.ro/var/uploads/pachete_lectii.html).

Efectuează în laborator lucrări practice de identificare ale acestor compuși și întocmește referatele lucrărilor.

7.2. Zaharide

În compoziția materiei vii, animale și vegetale intră compuși cu funcțiuni mixte – aminoacizi, hidroxiacizi și zaharide.

Zaharidele sunt produși naturali sintetizați de plante cu importanță vitală atât pentru regnul animal, cât și pentru regnul vegetal.

Substanțele care aparțin acestei clase sunt cunoscute sub trei denumiri distincte:

– *glucide*, denumire recomandată de IUPAC, care provine de la glucoză (grec. *glykys* – dulce), unul dintre reprezentanții cei mai importanți ai clasei;

– *hidrați de carbon*, nume impropriu, care derivă din faptul că principalii reprezentanți ai clasei au formula generală $C_n(H_2O)_m$;

dacă: $n = 5; m = 5 \rightarrow C_5(H_2O)_5 \rightarrow C_5H_{10}O_5$, pentoză;

$n = 6; m = 6 \rightarrow C_6(H_2O)_6 \rightarrow C_6H_{12}O_6$, hexoză;

$n = 12; m = 11 \rightarrow C_{12}(H_2O)_{11} \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$, zaharoză;

$n = 6; m = 5 \rightarrow -C_6(H_2O)_5-$, unitate structurală a polizaharidelor;

– *zaharide* (zaharuri), nume care provine de la unul dintre reprezentanții importanți ai clasei – zaharoza.

După comportarea lor în reacția cu apa (hidroliză), zaharidele se clasifică în:

– *monozaharide*, nu hidrolizează: glucoză, fructoză;

– *oligozaharide*, prin hidroliză formează două până la zece molecule de monozaharide: zaharoză, maltoză;

– *polizaharide*, prin hidroliză se descompun în mai mult de zece molecule de monozaharide: amidon, celuloză.

Din punct de vedere structural, zaharidele sunt compuși cu funcțiuni mixte *polihidroxicarbonilici*.

Monozaharide

Monozaharidele sunt compuși organici cu funcțiuni mixte, care conțin în moleculă o grupă funcțională carbonil, >C=O , și grupe hidroxil, —OH .

Monozaharidele, ozele sau zaharurile simple sunt hidrați de carbon care nu pot fi hidrolizați în compuși mai simpli.

Clasificare

Monozaharidele se clasifică în funcție de:

– *natura grupei funcționale carbonil*, în:

• *aldoze*, glucide care conțin o grupă carbonil aldehydică, $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—H} \end{array}$;

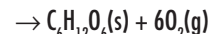
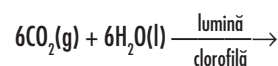
• *cetoză*, glucide care conțin o grupă carbonil cetonică, $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—} \end{array}$;

– *numărul atomilor de carbon din molecula lor*, în: trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.

În natură cele mai răspândite monozaharide sunt pentozele și

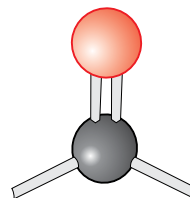
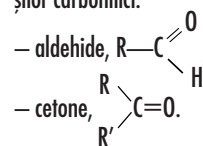
Aminteste-ți!

■ Glucidele, produși naturali, sunt sintetizate de plantele verzi (conțin clorofilă), cu ajutorul energiei solare:

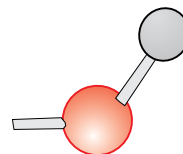


■ Grupa funcțională hidroxil, —OH , este caracteristică alcoolilor; substanțele care conțin mai multe grupe —OH sunt polioli.

■ Grupa funcțională carbonil, >C=O , este caracteristică compușilor carbonilici:



■ Modelul grupei funcționale carbonil.

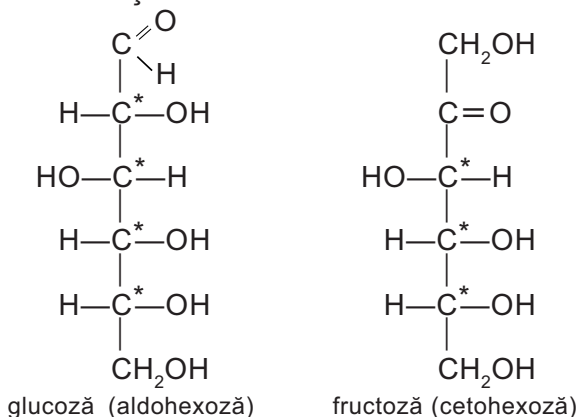


■ Modelul grupei funcționale hidroxil.

Reține!

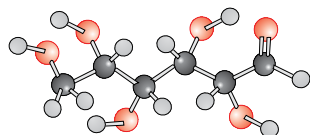
- Glucidele sunt compuși optic activi care conțin unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici. Glucoza prezintă 2⁴ enantiomeri și fructoza 2³ enantiomeri.

hexozele. Glucoza și fructoza sunt hexoze izomere de poziție.

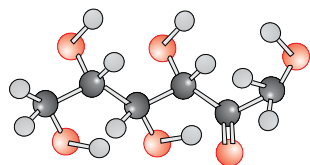


Glucoza, cunoscută în egală măsură sub numele de zahăr sanguin sau zahăr de fructe, este pentahidroxihexanal. Se găsește în natură în numeroase legume și fructe; în sângele uman, concentrația glucozei (glicemie) variază în limite normale între 80 și 120 mg/dL.

Fructoza, cetohehexoza izomeră corespunzătoare glucozei, este îndulcitorul natural cel mai puternic care se găsește în numeroase fructe și în mierea de albine.



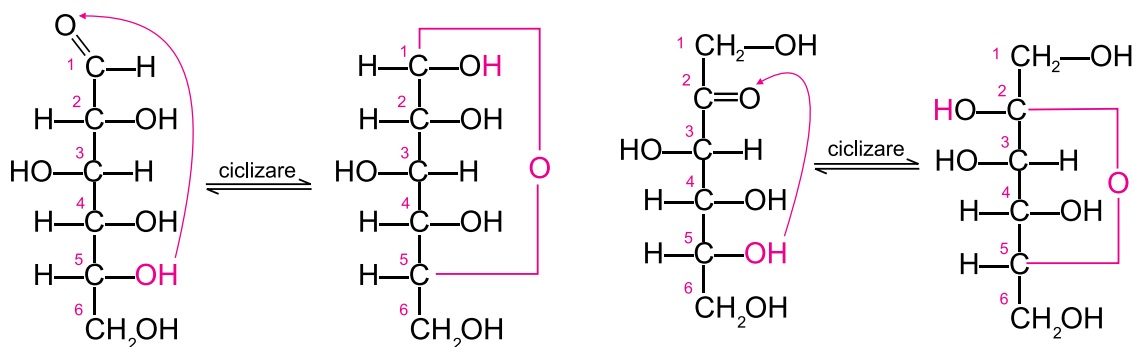
Modelul moleculei de glucoză.



Modelul moleculei de fructoză.

Structură

Datorită legăturilor simple carbon-carbon pe care le conțin moleculele hexozelor, acestea adoptă o formă încolăcită (în zigzag), astfel că se poate forma o legătură intramoleculară prin adăugarea unui atom de hidrogen de la una din grupele hidroxil la grupa carbonil. Oxigenul grupei carbonil și hidrogenul grupei hidroxil formează o grupă —OH, numită *hidroxil glicozidic*. Teoretic, la glucoză, oricare dintre cele 5 grupe —OH poate să se adăuneze la grupa carbonil aldehydică. Practic, s-a constatat că se formează, preferențial, cicluri de 6 sau de 5 atomi, care sunt mai stabile din punct de vedere energetic.



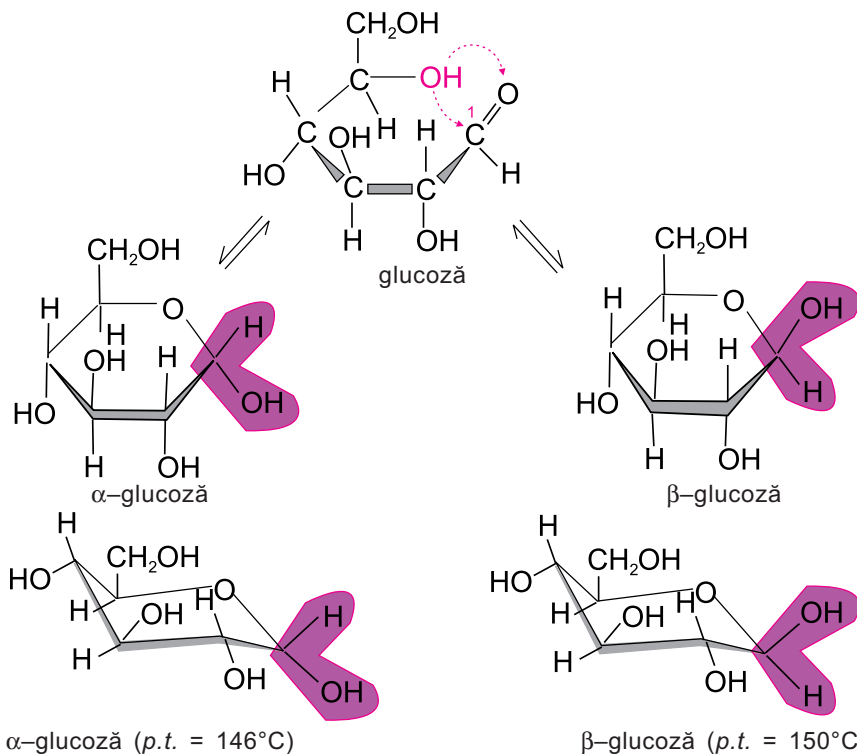
Formulele ciclice reprezentate nu redau forma reală a moleculelor, deoarece legăturile C—O prin care se închid ciclurile ar trebui să fie anormal de lungi.

Din această cauză formele ciclice se reprezintă sub forma unui hexagon sau pentagon – *formule de perspectivă*.

În soluția apoasă a unei monozaharide, forma aciclică este în echilibru cu forma ciclică.

În stare solidă, echilibrul este total deplasat în sensul formei ciclice.

În formulele de perspectivă, liniile de valență îngroșate sunt îndreptate spre cititor.



Ciclizarea glucozei conduce la două structuri diferite notate cu α și β . Forma în care grupa —OH glicozidic și grupa —OH din poziția 4 se găsesc în același plan reprezintă izomerul α . Când cele două grupe —OH se găsesc în planuri diferite reprezintă izomerul β . Glucoza obișnuită cristalizată este cea care corespunde formei α . Structurile α și β sunt caracteristice numai formelor ciclice și se numesc *anomere*. Anomerii sunt stereoizomeri. În soluție, între cele două forme se stabilește un echilibru ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), prin intermediul formei aciclice. Interconversia anomerilor până la stabilirea echilibrului se numește *mutarotație*.

Formula perspectivă nu redă nici ea corect structura ciclică hexagonală, formată din 5 atomi de carbon și 1 atom de oxigen. Molecula ar trebui să fie plană și unghiul dintre laturile hexagonului regulat de 120°.

În cazul glucozei, prin analize fizico-chimice s-a stabilit că unghiul dintre valențele atomului de carbon este de 109°28' și unghiul de valență al oxigenului este foarte apropiat de această valoare. Ținând seama de aceste observații, s-a stabilit că *molecula nu poate fi plană*. *Formulele conformaționale* sunt cele care redau forma moleculei cel mai aproape de realitate. Conform acestora, ciclul glucozei este asemănător cu forma scaun a ciclohexanului.

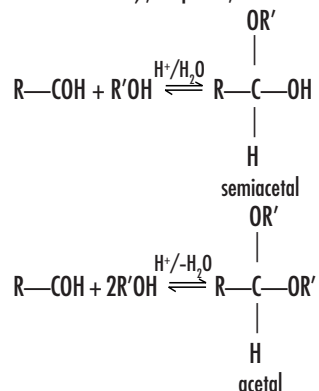


■ Modelează procesul de ciclizare a fructozei, știind că se formează o legătură intermoleculară între:

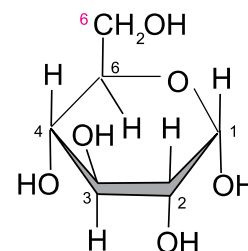
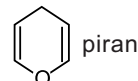
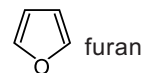
- grupa carbonil și grupa hidroxil de la carbonul 6;
- grupa carbonil și grupa hidroxil de la carbonul 5.

Vrei să știi mai mult?

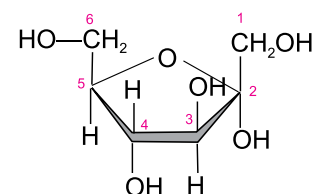
- Aldehidele și cetonile reacționează cu alcoolii în mediu acid și formează semiacetali și, respectiv, acetali.



Heterocicluri cu oxigen:



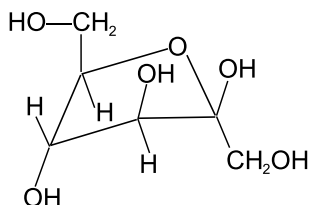
- Formula de perspectivă a α -glucozei (glucopiranoză).



- Formula de perspectivă a α -fructozei (fructofuranoză).

Reține!

- Echilibrul care se stabilește în soluția de glucoză, între forma ciclică și aciclică se deplasează rapid spre forma aciclică la adăugarea unui reactiv cu care reacționează grupa carbonil.



■ Formula de conformație a β-fructozei.

Utilizări

Glucoza se comercializează sub formă de sirop de concentrație 32-40% sau cristalizată.

Este folosită, în locul zahărului, în unele produse de cofetărie și lichioruri.

Datorită proprietăților reductoare, se utilizează la fabricarea oglinzilor.

Fructoza este folosită în industria alimentară, ca îndulcitor.

Proprietăți fizice

Glucoza și fructoza sunt substanțe cristalizate, incolore, solubile în apă, practic insolubile în solvenți organici (eter, cloroform). Solubilitatea hexozelor se explică prin formarea legăturilor de hidrogen atât între grupele —OH ale monozaharidelor, cât și între acestea și moleculele apei. Monozaharidele au gust dulce.

Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale monozaharidelor sunt determinate de prezența grupei funcționale carbonil, >C=O , și a grupelor funcționale, hidroxil, —OH.

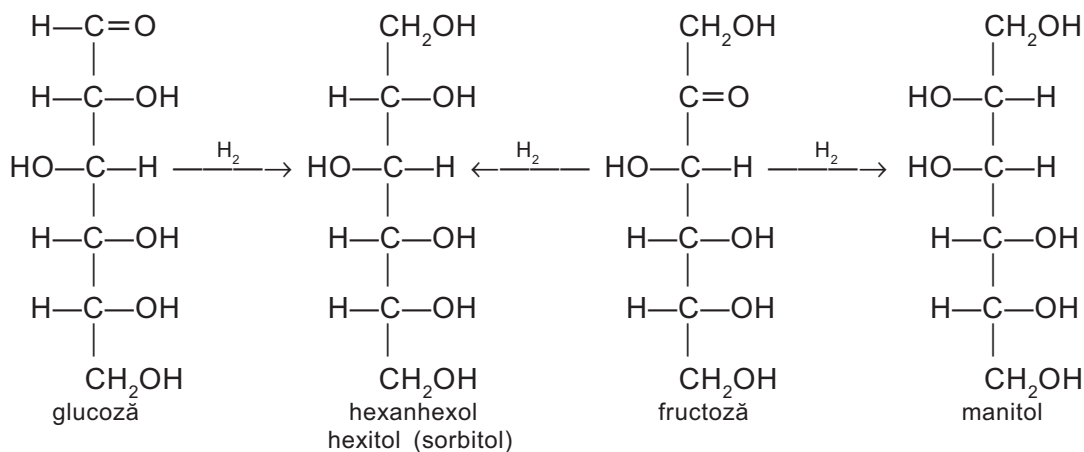
Monozaharidele dau reacții de adiție caracteristice grupei funcționale carbonil.

Reacția de reducere

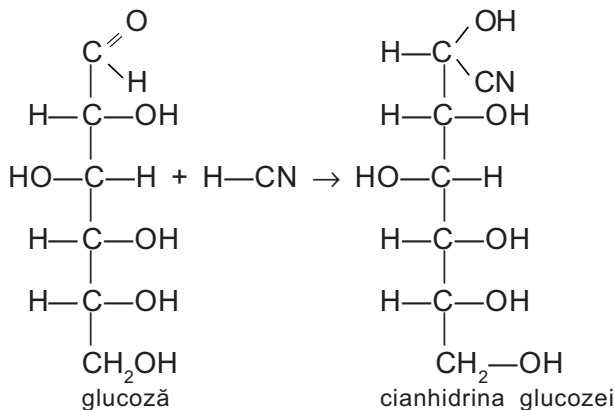
Adiția hidrogenului, în prezența catalizatorilor, la dubla legătură din grupa carbonil, legătură eterogenă, se numește reacție de reducere.

Reacția se poate realiza și în prezența amalgamului de sodiu sau LiAlH_4 și din reacție rezultă alcool polihidroxilic.

Prin reducerea monozaharidelor cu hidrogen molecular, în prezența catalizatorilor de nichel sau a amalgamului de sodiu, în mediu acid, se obțin alcooli polihidroxilici.



Adiția acidului cianhidric



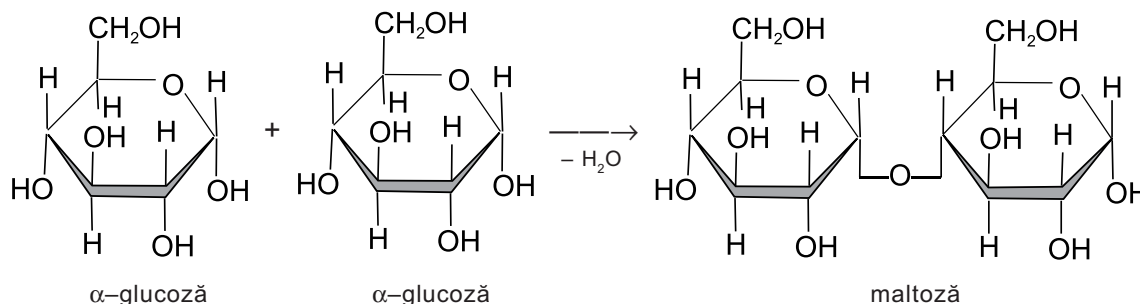
■ Scrie ecuația reacției de hidroliză a cianhidrinei glucozei și precizează cărei categorii de substanțe aparține produsul rezultat.

Reacții de condensare

Prin condensarea a două sau mai multe molecule de monozaharide se formează oligomeri sau polimeri cu structuri eterice. Legăturile între resturile de monozaharide se formează prin participarea grupelor hidroxil-glicozidice (condensări intermoleculare).

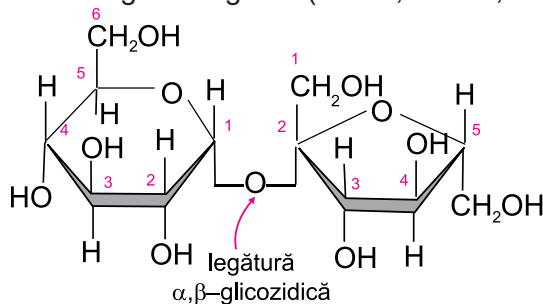
Eliminarea moleculei de apă se realizează între o grupă hidroxil-glicozidică a unei molecule și o grupă hidroxil a altei molecule de monozaharidă (care poate fi glicozidică sau din altă poziție). Dacă legătura eterică formată între două molecule de monozaharide provine dintr-o grupă hidroxil-glicozidică și o grupă hidroxil-neglicozidică, dizaharida are proprietăți reducătoare (condensare 1-4).

Prin condensarea a două molecule de monozaharidă, de exemplu α -glucoză, rezultă o dizaharidă numită maltoză:



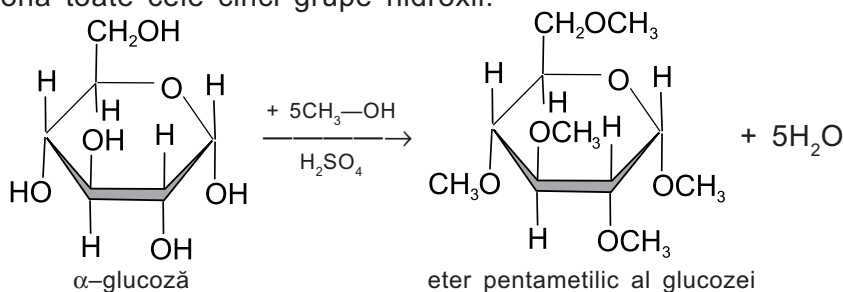
În situația în care legătura eterică se formează din grupele hidroxil-glicozidice, dizaharida nu are caracter reducător. Legătura formată se numește *legătură dicarbonilică*.

Cea mai importantă dizaharidă nereducătoare este zaharoza (zahăr) foarte răspândită în regnul vegetal (fructe, miere, semințe etc.).



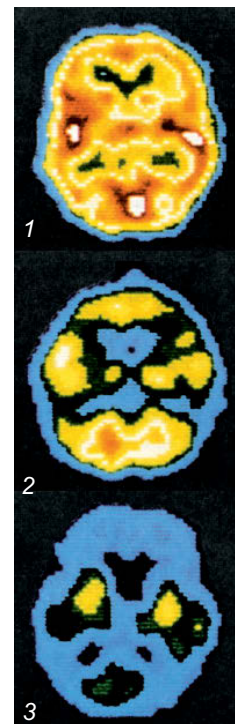
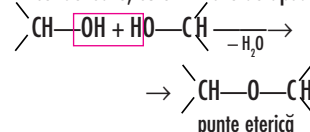
■ Formula perspectivică a zaharozei.

Monozaharidele sunt compuși polihidroxicarbonilici. Grupele hidroxil —OH pot fi eterificate și esterificate. Cel mai ușor reacționează grupa hidroxil-glicozidică. În etape succesive și în exces de reactiv pot reacționa toate cele cinci grupe hidroxil:

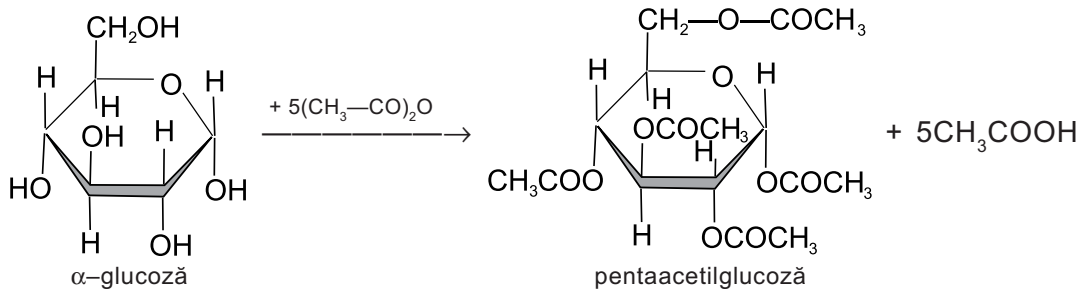


Amintește-ți!

■ Dizaharidele sunt dimeri, care provin din două molecule de monozaharidă printr-o reacție de condensare, cu eliminare de apă.



■ Investigarea creierului uman cu glucoză marcată cu ¹⁸F: 1 – creier sănătos; 2 – creier atins de maladia Alzheimer; 3 – glucoza nu mai este metabolizată prin agravarea maladiiei.



Lectur\text{ă}

\text{Înlocuitori ai zah\text{ă}rului deriva\text{ți} din zaharide

Cu tot succesul comercial al \text{îndulcitorilor} de tip zaharin\text{ă} \text{ și } aspartam, aceste substan\text{țe} nu pot \text{înlocui} \text{ în } totalitate zah\text{ă}rul din produsele de cofet\text{ă}rie, mai ales pentru ciocolat\text{ă}, datorit\text{ă} faptului c\text{ă} propriet\text{ă}țile lor fizice sunt foarte diferite de ale zaharozei (zah\text{ă}rul obișnuit).

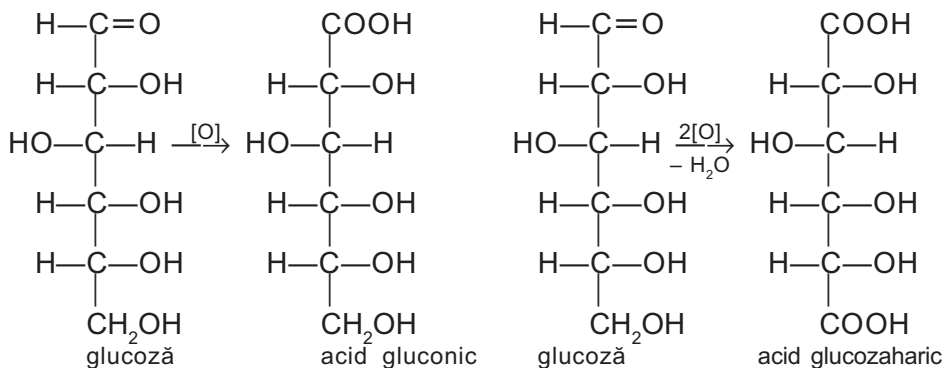
Toate aceste produse trebuie s\text{ă} conțin\text{ă} o serie de substan\text{țe} dulci cu propriet\text{ă}ți organoleptice acceptate de consumatori. \text{În} mod frecvent este folosit *sorbitolul*, care este mult mai pu\text{țin} dulce dec\text{ăt} zaharoza \text{ și } este folosit la prepararea bomboanelor \text{ și } a chewing-gum. Ve\text{ți} fi surprinși s\text{ă} afla\text{ți} c\text{ă} nu este un \text{îndulcitor} f\text{ără} calorii. Aportul s\text{ă}u caloric este comparabil cu al zaharozei, dar el este totuși folosit ca un \text{înlocuitor} al zah\text{ă}rului datorit\text{ă} protec\text{ției} pe care o asigur\text{ă} din\text{ț}ilor (bacteriile responsabile cu formarea cariilor nu-l pot consuma) \text{ și } \text{în} plus nu se transform\text{ă} \text{ în } glucoz\text{ă} \text{ în } procesul metabolic (este folosit de diabetici).

Reac\text{ția} de oxidare

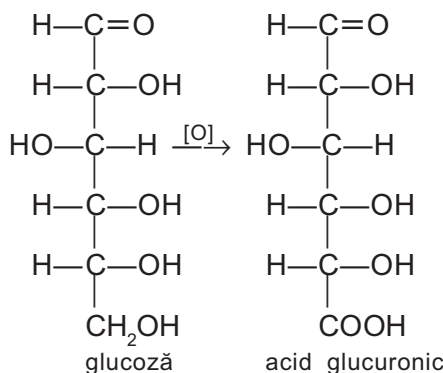
Grupa carbonil a glucozei poate fi oxidat\text{ă} cu ap\text{ă} de clor sau ap\text{ă} de brom (oxidare bl\text{ând}ă) la acid gluconic (acid aldonic) sau cu acid azotic concentrat (oxidare energetic\text{ă}), c\text{ând} se oxideaz\text{ă} \text{ și } grupa de alcool primar cu formare de acid zaharic (acid dicarboxilic).

Aminteste-\text{ți}!

- Aldehidele se oxideaz\text{ă} la acizi carboxilici \text{ în } prezen\text{ța} ionilor metalelor grele. Aceast\text{ă} reac\text{ție} servește la identificarea aldehidelor.



\text{În} anumite condi\text{ții}, prin protejarea grupei carbonilice se oxideaz\text{ă} numai grupa alcool primar, form\text{ându-se} *acizi uronici*.

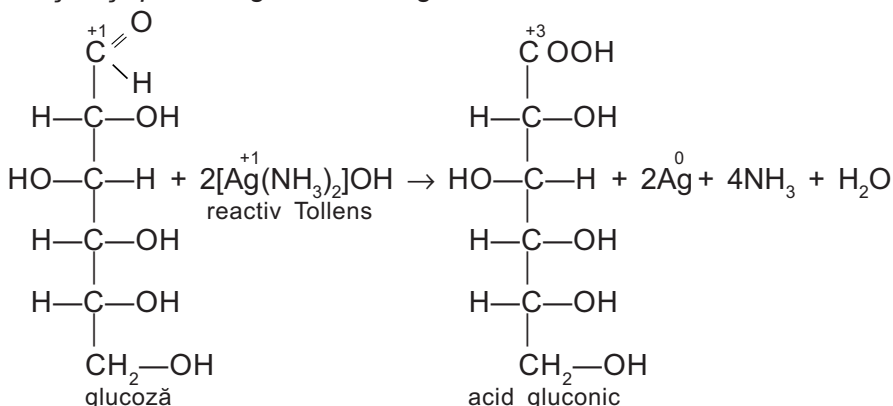


Acizii uronici au un rol biologic foarte important, deoarece se combină cu o serie de substanțe toxice din organism, permițând eliminarea lor ușoară și rapidă.

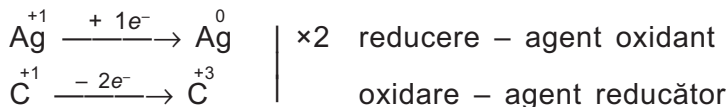


1. Într-o eprubetă curată introdu 2 mL soluție AgNO_3 0,1 M; adaugă câteva picături de hidroxid de sodiu, până la formarea unui precipitat, apoi adaugă soluție de NH_4OH 2M, până la dizolvarea completă a precipitatului format. În soluția limpede astfel obținută (reactiv Tollens) introdu 2-3 mL soluție glucoză 2% și ține eprubeta, fără să o agiți, într-o baie de apă, la fierbere. În scurt timp, vei observa pe pereții eprubetei apariția unei oglinzi strălucitoare de argint metalic.

Reacția de recunoaștere a glucozei cu reactiv Tollens se mai numește și *proba oglinzii de argint*.



Bilanț redox:

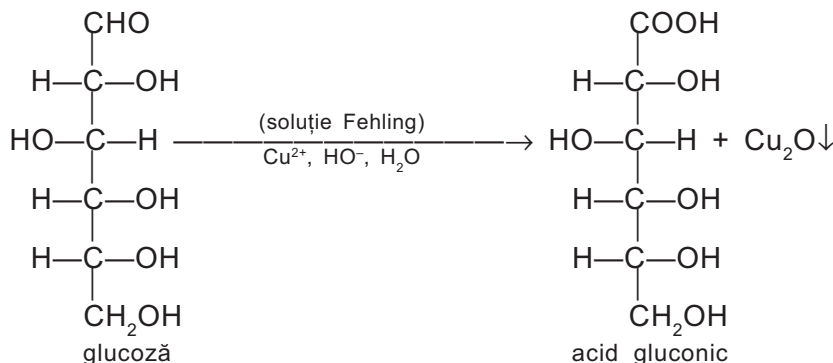


2. În două pahare Berzelius prepară două soluții:

soluția A: sulfat de cupru în soluție apoasă (7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ în 100 mL apă);

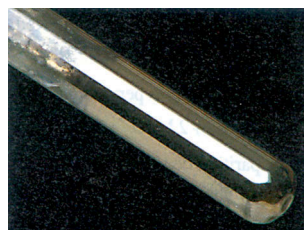
soluția B: tartrat de sodiu și potasiu în soluție alcalină (35 g sare Seignette și 12 g hidroxid de sodiu în 100 mL apă).

Într-o eprubetă introdu 1 mL de soluție A și 1 mL de soluție B. Încălzește lichidul până la fierbere și adaugă, în picătură, soluție apoasă de glucoză 2 % (continuând fierberea), până la dispariția colorației albastre a amestecului și separarea completă a unui precipitat roșu de oxid cupros.

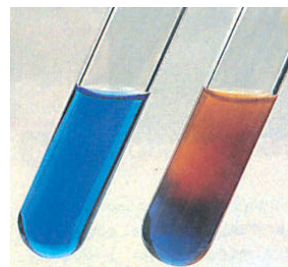


Reține!

- În reacțiile de oxidare, monozaharidele se comportă ca agenți reducători.



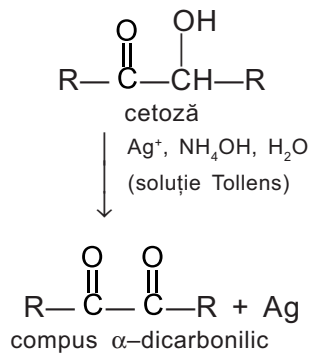
■ Oglinda de argint.



■ Reacția glucozei cu reactivul Fehling.

Vrei să știi mai mult?

- Reactivii Fehling și Tollens oxidează aldozele la acizi aldonic și cetozele la compuși α -dicarbonilici.



Reține! Lectură

- Glicogenul ($C_6H_{10}O_5$)_n este o polizaharidă naturală specifică organismului animal. Are o structură ramificată; constituie rezerva de zaharidă a acestuia. În organism se realizează echilibrul:



glucoză

Acest echilibru este reglat de doi hormoni: adrenalina și insulina. Adrenalina favorizează formarea glucozei, în timp ce insulina determină formarea glicogenului. Glicogenul se mai numește amidon animal.

Transformări biochimice ale monozaharidelor

În organismele vii au loc numeroase și variate reacții chimice însoțite de schimburi energetice. O sursă importantă de energie o constituie transformările biochimice ale monozaharidelor, în special ale glucozei.

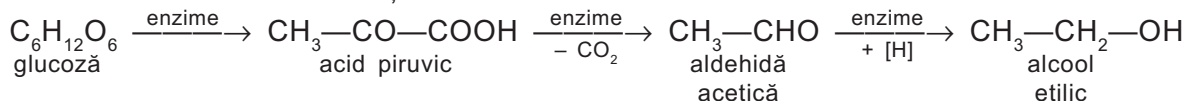
Glucoza se găsește în sânge, în concentrație de 0,1 %. Excesul de glucoză se depozitează în ficat, sub formă de glicogen, care se poate transforma din nou în glucoză.

Concentrația de glucoză din sânge se numește *glicemie*. Scăderea concentrației de glucoză sub valoarea normală determină sindromul de *hipoglicemie*, iar creșterea ei peste limitele normale, *hiperglicemia*. În acest caz, apare boala numită diabet zaharat.

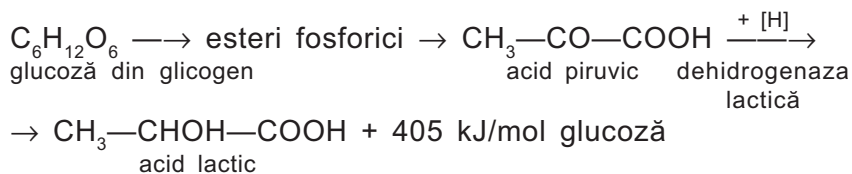
În organismele vii, glucoza poate suferi atât transformări anaerobe, cât și aerobe.

Transformări anaerobe

1. În organismele inferioare poate avea loc *fermentația alcoolică*, sub acțiunea unor enzime.



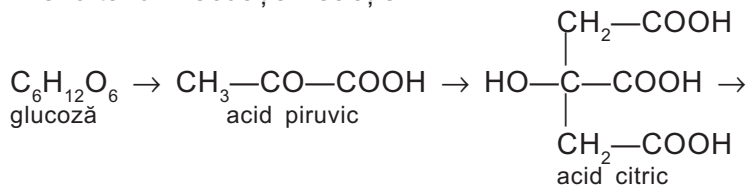
2. În organismele superioare are loc transformarea glucozei în acid lactic (glicoliză), cu degajare de energie. O astfel de transformare se produce în timpul efortului muscular.



Transformări aerobe

Sunt caracteristice organismelor vii superioare și furnizează acestora cea mai mare cantitate de energie.

În acest caz, acidul piruvic se transformă în acid citric, iar procesul de oxidare este complet, conducând la dioxid de carbon și apă, așa cum rezultă din ecuația reacției:



→ produși intermediari → $CO_2 + H_2O + 1922,8 \text{ kJ/mol glucoză}$

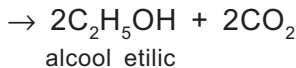
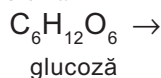
Întrucât acești produși nu se mai pot oxida, rezultă că s-a obținut cantitatea maximă de energie.

Relațiile trofice între ființele vii ale unui ecosistem asigură un transfer de materie și energie de la producători la consumatori. Aceste transformări sunt ilustrate în schema de la pagina 112.

Organismele clorofilene au rolul de a transforma o parte a energiei luminoase (solare) în energie chimică. Stocarea energiei chimice se

Aminteste-ți!

- Prin fermentația glucozei, sub acțiunea unor enzime, se obține alcoolul etilic.



Această proprietate a glucozei explică fermentarea sucurilor dulci din diferite fructe și obținerea băuturilor alcoolice naturale.

Prin încălzire se carbonizează, nu se topesc.

Nu au proprietăți reducătoare, deoarece chiar dacă au o grupă hidroxil-glicozidică marginală liberă, aceasta este mascată în structura moleculei.

Grupele hidroxil libere participă la reacții specifice cu acizii anorganici și organici.

Amidonul, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Amidonul este polizaharida naturală rezultată prin policondensarea α -glucozei, răspândită în regnul vegetal, unde constituie rezervă de hrană.

Amidonul este o pulbere albă, amorfă, insolubilă în apă rece. În apa caldă (90°C), granulele de amidon se umflă datorită îmbibării și se sparg, formând o soluție lipicioasă și vâscoasă, care la răcire se transformă într-un gel, numit cocă.

Amidonul se recunoaște cu o soluție de iod, cu care formează o culoare albastră.

Prin diferite tehnici de analiză s-a stabilit că amidonul este format din două componente:

- *amiloza*, în proporție de 10–20 %, cu structură liniară formată din unități de α -glucoză legate prin legături eterice 1–4, cu masa moleculară cuprinsă între 150 000–600 000;
- *amilopectina*, care reprezintă 80–90 % din compoziția amidonului, cu structură ramificată formată atât prin legături eterice 1–4, cât și prin legături eterice 1–6; masa moleculară a acesteia este de ordinul milioaneilor.

În granulele de amidon, amiloza se găsește în interiorul granulelor și este solubilă în apă, în timp ce amilopectina este insolubilă în apă și formează învelișul granulelor de amidon.

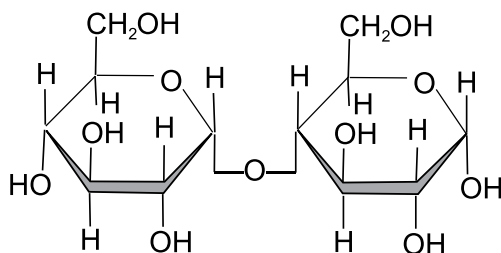
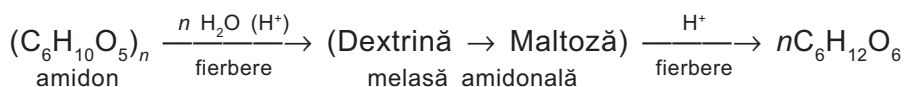
Amidonul se găsește în fructe, semințe, tuberculi și reprezintă o sursă potențială de glucoză care se obține prin hidroliză.



Hidroliza amidonului

Prepară o soluție de amidon (1 g amidon și 40–50 mL apă). Introdu soluția obținută într-un balon în care adaugă 5 mL soluție HCl 0,5 M și fierbe 5–10 minute. Lasă soluția să fiarbă în continuare și la fiecare două minute ia câte o probă de 2 mL lichid cald pe care o răcești. În proba astfel obținută introdu câteva picături de iod în iodură de potasiu.

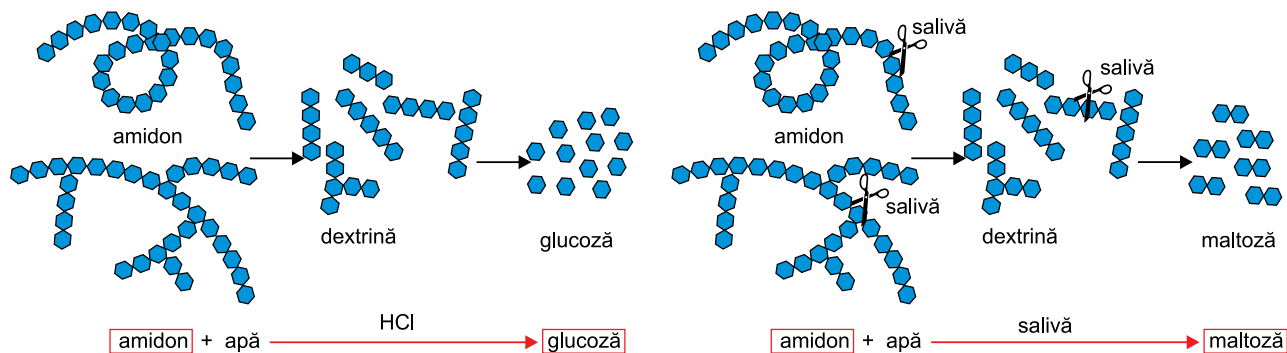
Observă variația culorii soluției la patru probe obținute succesiv. Modificarea culorii va fi rezultatul hidrolizei amidonului și a formării dextrinelor (produși naturali cu compoziție neunitară, solubili în apă, cu proprietăți adezive). Verifică, în final, hidroliza amidonului până la glucoză cu o soluție Fehling sau $Cu(OH)_2$.



■ Maltoza sau zahărul din amidon.

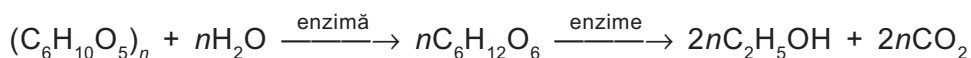
În organismul uman, hidroliza amidonului până la maltoză are loc sub acțiunea enzimei salivare, care se găsește în salivă (amilaza).

În modelarea următoare se prezintă hidroliza amidonului în mediu acid, comparativ cu hidroliza în mediu enzimatic.



Amidonul este hidratul de carbon care reprezintă rezerva energetică a plantelor.

Amidonul din cereale și cartofi este extras prin tratare cu vapori de apă sub presiune, tehnică prin care se obține o cocă. Aceasta este transformată în glucoză și apoi în alcool etilic.



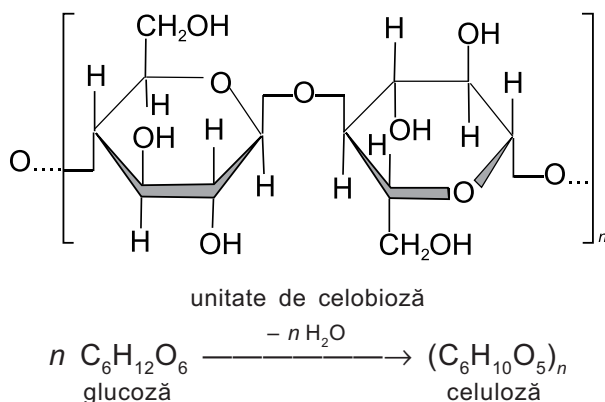
Omul utilizează amidonul în alimentație. Prin hidroliză enzimatică acesta poate trece în sânge, unde suferă o serie de transformări biochimice, care stau la baza metabolismului glucidelor.

Amidonul este utilizat la obținerea alcoolilor butilic și lactic, prin fermentație, și în industria farmaceutică, ca diluant sau absorbant pentru prepararea unor medicamente.

Celuloza $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

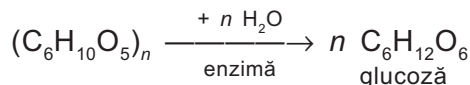
Celuloza este polizaharida cea mai răspândită în natură, cu structură macromoleculară. Ea constituie materialul din care sunt formați pereții celulelor vegetale și are rol de susținere.

Celuloza este un produs de policondensare liniară a glucozei, cu macromolecule filiforme, formate din resturi de β -glucopiranoză, unite prin atomi de oxigen, R—O—R (punți eterice).

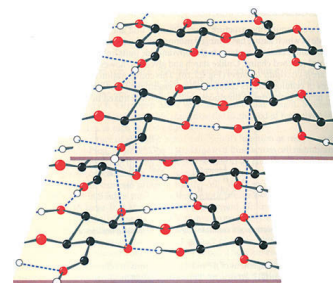


Valoarea medie a lui n este 3 000.

În prezența acizilor minerali concentrați (H_2SO_4 , HCl) sau a unor enzime existente în tubul digestiv al animalelor erbivore, celuloza este hidrolizată și de aceea se folosește ca hrană pentru animale.



Prin examinarea structurii celulozei s-a constatat că fiecare unitate structurală conține trei grupe hidroxicile cu reactivitate chimică mărită care dau reacții cu reactivi specifici alcoolilor.

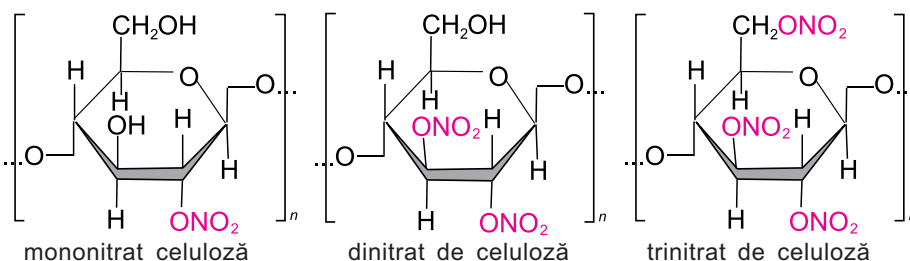


■ Celuloza este o polizaharidă formată numai din unități de β -glucoză unite la nivelul atomilor de carbon 1-4.

Reacții de esterificare a celulozei

Nitrarea celulozei

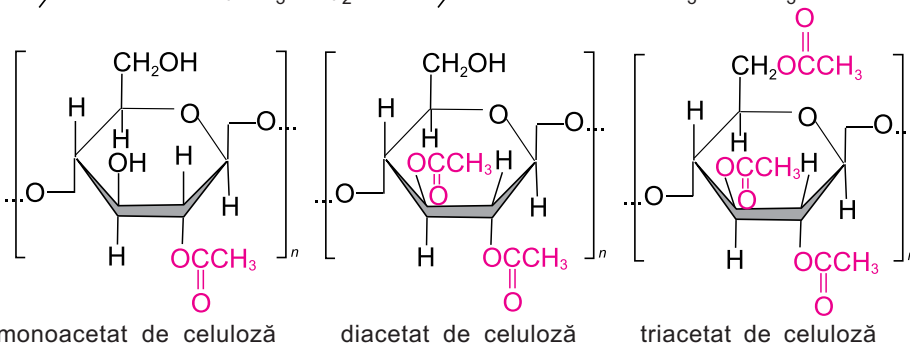
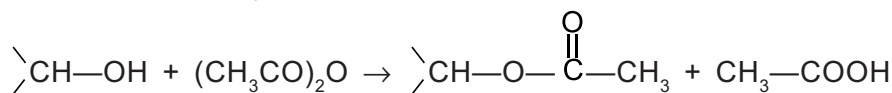
Prin tratarea celulozei cu acid azotic în prezența acidului sulfuric (amestec sulfonitric) se obțin esteri ai celulozei cu acidul azotic cu diferite grade de nitrare:



Nitrații de celuloză, numiți impropriu nitroceluloză, au proprietăți explozive. În funcție de raportul resturi de nitrat la unitatea de glucoză, nitrații de celuloză au denumiri și utilizări diferite (fulmicoton, colodiu).

Obținerea acetatului de celuloză

Grupele —OH reactive din structura celulozei pot fi esterificate cu amestec de acid acetic și anhidridă acetică $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ sau cu clorură de acetil, CH_3COCl .



Acetații de celuloză se folosesc în industria maselor plastice și a fibrelor sintetice (mătase acetat).

**Vrei să știi
mai mult?**

Dizolvantul clasic al celulozei este soluția de cuproxam (hidroxid tetraaminocupric), cunoscut sub numele de reactiv Schweizer (1857), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Obținerea reactivului Schweizer. Într-o eprubetă introdu 3–4 mL soluție de CuSO_4 5%; adaugă apoi NaOH 5%, până când precipitarea încetează; separă prin decantare partea lichidă din precipitatul format și adaugă peste acesta o soluție de NH_4OH 25% până la dizolvare completă. Vei obține o soluție albastră, cunoscută sub numele de reactiv Schweizer.

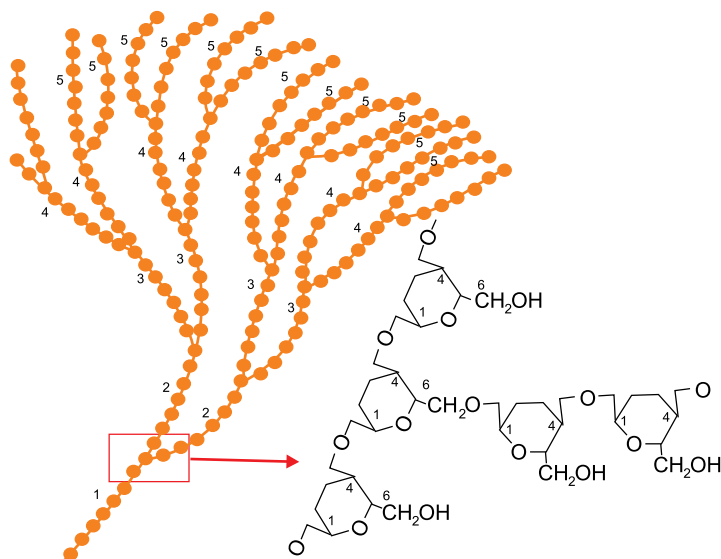
Verifică solubilitatea celulozei în acest reactiv.

Aminteste-ți!

- Bumbacul conține cea mai mare cantitate de celuloză, peste 98%. Lemnul arborilor conține circa 45% celuloză. Masa moleculară a celulozei din bumbac este 1 700 000.
- Rezistența mecanică mare a fibrelor de celuloză, esențială pentru rolul lor în plantă și pentru utilizările celulozei în industria textilă, este determinată de:
 - lungimea macromoleculilor;
 - orientarea lor paralelă;
 - prezența legăturilor de hidrogen intermoleculare.
- Fulmicotonul (conține 12,5-13,5% azot) este folosit la fabricarea pulberii fără fum pentru că are proprietăți explozive.
- Colodiul (conține 10-11% azot) este o substanță inflamabilă folosită în medicină pentru acoperirea rănilor (în soluție alcoolică).
- Celuloidul, cea mai veche masă plastică cunoscută, se obține prin amestecarea colodiului cu camforul (o cetonă ciclică).
- Celuloza nu este asimilată de către om. Numai rumegetoarele o pot utiliza după hidroliza enzimatică care are loc în timpul digestiei. În acest fel, animalele își sintetizează propriile glucide.

Glicogenul - sursă de energie a regnului animal

Glicogenul, cunoscut și sub denumirea de „amidon animal”, este polizaharida a cărei structură este foarte asemănătoare cu a amilopectinei, dar frecvența ramificațiilor este mai mare. Prin metilare, urmată de hidroliză s-a determinat că din totalul moleculelor de glucoză 10% sunt legate sub formă de ramificații.



■ Modelul unui fragment din molecula glicogenului.

ză glucoza necesară menținerii glicemiei la valoare constantă. Felul în care celulele se folosesc de acest depozit de energie este una dintre cele mai interesante probleme ale biochimiei.

Enzima fosforilază disociază în prima etapă glicogenul, cu formarea unui derivat al glucozei: 1-fosfat-α-glucopiranoză. Această transformare are loc la una dintre extremitățile nereducătoare ale glucozei și decurge numai asupra porțiunilor liniare ale moleculei. Datorită numeroaselor ramificații din structura glicogenului, atacul enzimei se poate produce în mai multe puncte astfel că în situația unui consum de energie mai ridicat se eliberează rapid cantitatea de glucoză necesară.

Deoarece fosforilaza nu poate rupe legăturile glicozidice 1-6, când ajunge în punctul de ramificație se oprește și o altă enzimă, transferaza, este aceea care deplasează blocuri formate din trei resturi glicozidice terminale ale unei ramificații către alta. În acest moment o a treia enzimă α-1,6-glucozidaza scindează legăturile 1-6 și determină formarea unui nou lanț liniar. În acest stadiu intervine fosforilaza care provoacă degradarea acesteia.

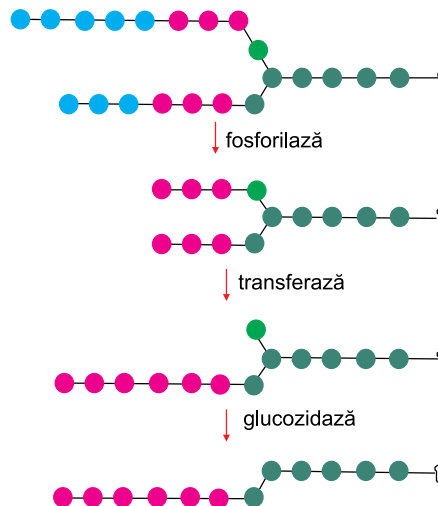
Soluțiile apoase de glicogen, spre deosebire de amidon, dau cu iodul o colorație brun-roșcată care nu dispare la cald.

În structura glicogenului, cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$, moleculele de α-glucoză se condensează liniar în pozițiile 1-4 și ramificat în pozițiile 1-6.

Glicogenul se acumulează selectiv în ficat și în musculatură, în repaus, în cantități importante; nu difuzează prin membranele celulare, se formează din glucoză în fiecare celulă sub acțiunea unor enzime.

Masa moleculară a glicogenului din ficat este 500 000, iar a celui din mușchi poate atinge 100 de milioane. Acest compus are o importanță biologică deosebită, deoarece permite stocarea energiei atât la om, cât și la animale.

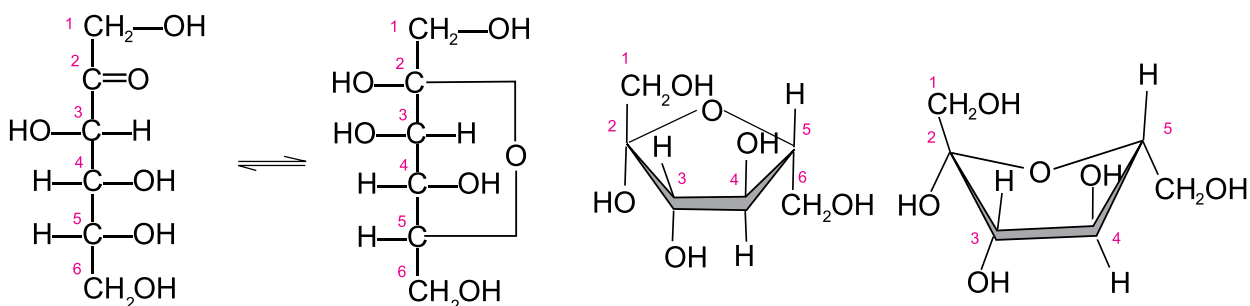
În timpul efortului, indiferent de intensitatea acestuia, glicogenul furnizează



■ Acțiunea enzimelor asupra glicogenului.

Repeti și învață

- Glucidele sunt compuși polihidroxialdehidici sau polihidroxicetonici, clasificați astfel în funcție de substanțele rezultate prin hidroliză.
- În funcție de numărul produșilor obținuți prin reacția de hidroliză, glucidele se clasifică în: monozaharide, oligozaharide și polizaharide.
- Monozaharidele, numite și zaharuri simple, se pot clasifica în funcție de numărul atomilor de carbon (trioze, tetroze, pentoze, hexoze) sau în funcție de natura grupelor carbonilice existente în moleculă (aldoze sau cetoze).
- Structura monozaharidelor poate fi reprezentată prin formule aciclice, ciclice, perspective și conformaționale. De exemplu, fructoza poate fi reprezentată:



- În soluție apoasă se stabilește un echilibru între formele aciclice și ciclice, echilibru care în stare solidă este total deplasat spre forma ciclică.
- Monozaharidele prezintă izomerie de funcțiune, de configurație (anomerie α - β) și izomerie optică.
- Proprietățile monozaharidelor sunt determinate de prezența celor două grupe funcționale: carbonil și hidroxil.
- Aldozele și cetozele pot fi identificate în laborator cu reactivii Fehling și Tollens; acestea se oxidează la acizi aldonic.
- Transformările biochimice ale monozaharidelor, în special ale glucozei, constituie o sursă importantă de energie.
- Polizaharidele sunt compuși macromoleculari de policondensare, cu rol de susținere (celuloza) sau de rezervă (amidonul), extrem de răspândite în lumea vegetală, care constituie surse de energie pentru organismele animale și vegetale.
- Polizaharidele dau, pe lângă reacția de hidroliză, reacții caracteristice grupelor hidroxil libere. Astfel prin nitrarea celulozei se obțin trinitrați de celuloză, substanțe utilizate în obținerea explozivilor și a explozivilor.

Activitate de tip proiect

Întocmește un referat cu tema: *Celuloza – materie primă pentru fabricarea mătăsii artificiale și a hârtiei.*

- Indică proprietăți ale celulozei (materiei prime), care determină utilizarea acesteia.
- Descrie etapele care stau la baza obținerii mătăsii artificiale prin procedeul vâscozei.
- Indică etapele importante din procesul de fabricare a hârtiei. Enumeră câteva calități pe care trebuie să le îndeplinească hârtia.

Accesează site-urile: www.csc.matco.ro/hartie1.htm și products.kompass.com/ro/transport.

Exerciții și probleme

- I. Următoarele substanțe (hidroxialdehide) dau reacția de semiacetalizare internă (analog glucozei).
Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de ciclizare ale următoarelor substanțe:
a) 4–hidroxibutanal; b) 5–hidroxipentanal; c) 4–hidroxipentanal; d) 4–hidroxiheptanal.

II. Alege răspunsul corect.

1. Monozaharidele sunt: a) hidroxiacizi; b) compuși polihidroxicarbonilici; c) compuși polihidroxicetonici; d) compuși macromoleculari.
2. O masă de 36 g dintr-un amestec de glucoză și fructoză, prin oxidare cu reactiv Fehling, formează 3,6 g precipitat. Procentul de fructoză din amestec este:
a) 55,6%; b) 80%; c) 87,5%; d) 30,5%.
3. Prin tratarea celulozei se obțin 1 200 kg trinitrat de celuloză de puritate 99%. Masa de soluție de HNO_3 60% necesară este:
a) 1 300 kg; b) 1 250 kg; c) 2 320 kg; d) 1 260 kg.

III. Asociază substanțelor din coloana A o caracteristică înscrisă în coloana B.

A	B
... 1. celuloză	a. se deosebesc prin poziția grupei carbonil
... 2. zaharoză	b. este o polizaharidă de rezervă a organismului uman
... 3. glicogen	c. servește la obținerea mătăsii artificiale
... 4. glucoză și fructoză	d. se dizolvă în reactiv Schweitzer
... 5. acetat de celuloză	e. prin hidroliză formează numai α -glucoză
... 6. amidon	f. are caracter nereducător

IV. Rezolvă.

1. O masă de 3,6 g aldoză, cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, formează în reacție cu reactivul Fehling 2,88 g Cu_2O . Stabilește formula moleculară a aldozei.

R. $n = 6$.

2. Se consideră schema de transformări:



- a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schemă.
- b) Calculează cantitatea de glucoză care se obține din 20,25 kg celuloză cu 20% impurități.
- c) Calculează volumul în litri de etanol ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$), care se obține din cantitatea de glucoză rezultată la punctul b).

R. b) 18 kg glucoză; c) 11,5 L.

3. Pentru argintarea unei suprafețe sunt necesare 2,16 g Ag care se depun cu ajutorul unei soluții de glucoză de concentrație 2%. Determină masa soluției de glucoză necesară în procesul de argintare, dacă reacția se desfășoară cu un randament de 75%.

R. 120 g sol. 2%.

4. Prin fermentația alcoolică a 720 g glucoză, s-au obținut 134,4 L CO_2 . Calculează:

- a) randamentul reacției de fermentație;
- b) volumul de etanol obținut ($\rho_{\text{etanol}} = 0,8 \text{ g/cm}^3$), dacă randamentul este același ca la punctul a).

R. a) 75%; b) $V = 345 \text{ cm}^3$.

5. Polizaharida A care este solubilă în apă caldă și colorează în albastru o soluție de iod formează prin hidroliză enzimatică numai glucoză.

Masa de polizaharidă necesară pentru a obține 2 L soluție 0,2M de glucoză este:

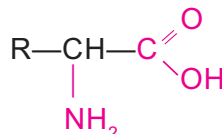
- a) 64,8 g; b) 48,6 g; c) 84,6 g; d) 100 g.

7.3. Aminoacizi

Definiție. Clasificare. Nomenclatură

Aminoacizii sunt substanțe organice cu funcțiuni mixte care conțin în molecula lor grupe amino, —NH_2 , și carboxil, —COOH , legate de un radical hidrocarbonat.

Formula generală a unui aminoacid este:



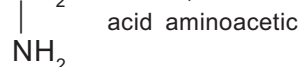
Aminoacizii sunt componentele de bază ale proteinelor și joacă un rol esențial în desfășurarea a numeroase procese vitale.

Clasificare

Aminoacizii se clasifică în funcție de:

➤ *natura radicalului hidrocarbonat:*

• aminoacizi alifatici, de exemplu, $\text{CH}_2\text{—COOH}$;



• aminoacizi aromatici, de exemplu, $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$;

acid *p*-aminobenzoic

➤ *poziția relativă a grupelor funcționale în moleculă:*

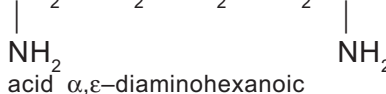
• α -aminoacizi, de exemplu, $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$;

acid α -aminopropanoic

• β -aminoacizi, de exemplu, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$;

acid β -aminopropanoic

• α, ϵ aminoacizi, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$;



➤ *numărul grupelor funcționale amino și carboxil prezente simultan în moleculă:*

• aminoacizi monoaminomonocarboxilici, de exemplu, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH—COOH}$;

acid α -amino- β -metilpentanoic



• aminoacizi monoaminodicarboxilici, de exemplu, $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH}$;

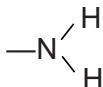
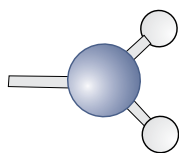
acid α -aminobutandioic

(α -aminosuccinic – acid asparagic – Asp)

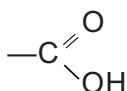
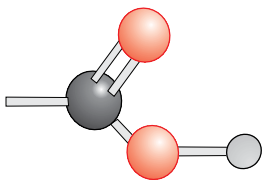


• aminoacizi diaminomonocarboxilici, de exemplu, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$.

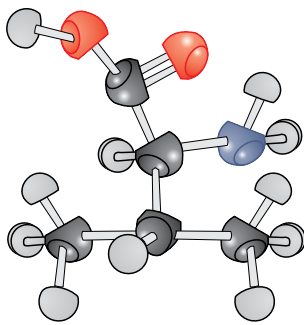
acid α, δ -diaminopentanoic (ornitină – Orn)



■ Grupă funcțională amino.



■ Grupă funcțională carboxil.



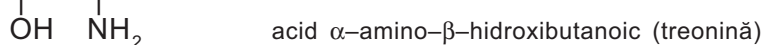
■ Modelul moleculei acidului α -aminoizopentanoic.

Reține!

■ Aminoacizii se pot clasifica în funcție de: natura, numărul și poziția grupelor funcționale în moleculă.

În structura aminoacizilor pot fi prezente și alte grupe funcționale (—OH, —SH etc.).

De exemplu: $\text{CH}_3\text{—CH—CH—COOH}$



Aminoacizii naturali sunt în marea lor majoritate α -aminoacizi; aceștia intră în compoziția proteinelor și sunt sintetizați de organismele vegetale și animale.

Dintre aminoacizii naturali, 20 sunt indispensabili creșterii și menținerii sănătății omului. Organismul uman poate sintetiza 12 dintre cei 20 de aminoacizi. Ceilalți trebuie introduși în organism prin alimentație; aceștia se numesc *aminoacizi esențiali* (în tabel sunt notați cu*).

Nomenclatură

Denumirea aminoacizilor, conform normelor IUPAC, se formează prin identificarea lanțului hidrocarbonat care poartă grupele funcționale, numerotând lanțul astfel încât grupa carboxil să aibă numărul 1; se consideră că grupa amino este un substituent la atomul de carbon n .

De exemplu: leucina are formula $\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3\text{—}\overset{4}{\text{C}}\text{H—}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}\overset{2}{\text{C}}\text{H—}\overset{1}{\text{C}}\text{OOH}$ și se denumește, conform

IUPAC, acid 2-amino-4-metilpentanoic.

Aminoacizilor naturali li se atribuie și denumiri uzuale notate, frecvent, prescurtat.

Formula aminoacidului	Denumire	Denumire uzuală	Prescurtare
$\begin{array}{c} \text{H—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminoetanoic	glicocol (glicină)	Gli
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminopropanoic	α -alanină	Ala
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH—COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminoizopentanoic	valină*	Val
$\begin{array}{c} \overset{\epsilon}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—}\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H—COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α,ϵ -diaminohexanoic	lisină*	Lis
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -tiopropanoic	cisteină*	Cis
$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$ NH ₂	acid α -aminopentandioic	acid glutamic	Glu
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -fenilpropanoic	fenilalanină*	Fen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -hidroxipropanoic	serină	Ser

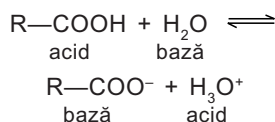
Proprietăți fizice

Aminoacizii sunt substanțe solide (cristalizate), incolore, majoritatea solubile în apă. În general, aminoacizii sunt puțin solubili în alcool și insolubili în solvenți nepolari. Au puncte de topire mai mari decât ale acizilor de proveniență. O serie de aminoacizi au gust dulce.

Proprietăți chimice

Aminteste-ți!

- Legăturile ionice și legăturile de hidrogen intermoleculare care se formează între moleculele aminoacizilor determină creșterea punctelor de topire.
- În teoria protolitică, un acid este substanța capabilă de a ceda un proton unei baze:



- Bazele sunt substanțe capabile de a fixa un proton.

Vrei să știi mai mult?

Valoarea pH-ului unei soluții de aminoacid, la care concentrația în anioni este egală cu concentrația în cationi și în care predomină forma amfionică, se numește *punct izoelectric*.

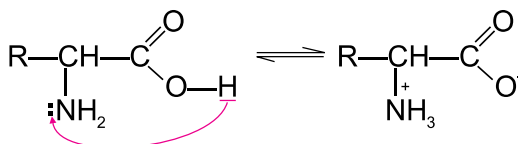
La punctul izoelectric, migrarea ionilor în câmp electric încetează și solubilitatea aminoacizilor este minimă.

Proprietăți acido-bazice

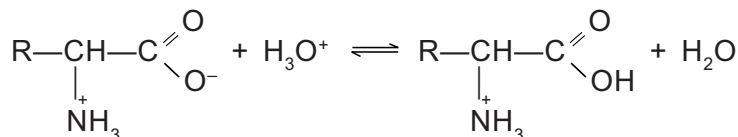
Aminoacizii conțin în molecula lor două grupe funcționale cu caracter acido-bazic diferit:

- grupa funcțională carboxil (—COOH), grupă cu caracter acid, este donoare de protoni;
- grupa funcțională amino (—NH₂) conține o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot la care se poate fixa un proton, H⁺ (caracter bazic).

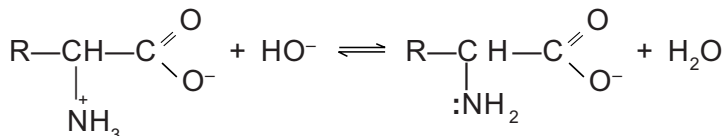
În soluția apoasă a unui aminoacid se stabilește un echilibru acido-bazic între molecula neutră și un ion dipolar format prin transferul unui proton de la grupa carboxil la grupa amino.



Ionul dipolar format se numește *amfion*. Datorită formării amfionilor, soluțiile apoase ale multor aminoacizi au caracter neutru (pH = 6,8). Dacă soluția apoasă a unui aminoacid se tratează cu un acid, aminoacidul acceptă un proton; se comportă ca bază:



Prin tratare cu o bază, aminoacidul cedează un proton; se comportă ca acid:

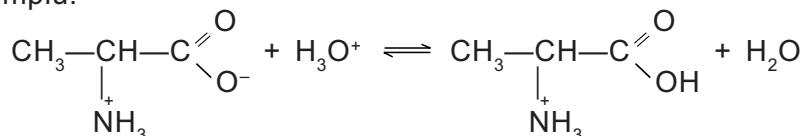


În soluție apoasă, la echilibru, există cei trei ioni ai aminoacidului, dintre care forma amfionică este în exces.

Aminoacid	Punct izoelectric
lisină	9,7
alanină	6
serină	5,7
cisteină	5,1

Specie predominantă		
cation	amfion	anion
$\begin{array}{c} \text{R-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R-CH-COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R-CH-COO}^- \\ \\ \text{:NH}_2 \end{array}$
$\xrightarrow{\hspace{15em}}$		
mediu acid	~ 7	mediu bazic

În mediu puternic acid, aminoacizii se găsesc sub formă de cationi, de exemplu:



La aplicarea unei diferențe de potențial soluției, aceștia migrează la polul negativ (catod), în timp ce în mediu puternic bazic, aminoacizii există sub formă anionică și migrează la polul pozitiv (anod). Această proprietate se folosește la dozarea aminoacizilor în analizele de laborator. Prin adăugarea unor cantități limitate de acid sau de bază în soluția unui aminoacid, aciditatea sau bazicitatea acestuia, practic, nu se modifică.

Soluțiile substanțelor care au proprietatea de a nu-și modifica pH-ul prin adaos de cantități moderate de acid sau de bază se numesc *soluții tampon*.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se poate pune în evidență rolul de soluții tampon al aminoacizilor: valină și serină.



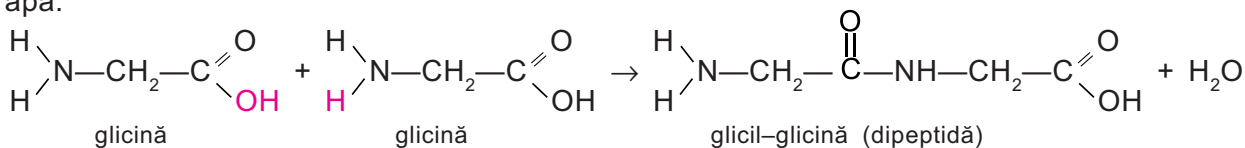
Caracterul amfoter al aminoacizilor

Se folosește o soluție apoasă de aminoacid (alanină).

În două eprubete introdu 4–5 mL soluție aminoacid. Folosește o hârtie indicatoare de pH. Stabilește valoarea pH-ului inițial, umectând hârtia și comparând culoarea obținută cu etalonul de pe capacul cutiei din care ai luat hârtia indicatoare. În prima eprubetă adaugă 1 mL sol. HCl 10% în a 2-a 1 mL sol. NaOH 10%. Compară valoarea pH-ului în acest caz cu cea inițială.

Condensarea aminoacizilor

Două molecule de aminoacid pot participa la o reacție de condensare, între grupa carboxil a unei molecule și grupa amino a celeilalte molecule, cu formarea unei legături amidice și eliminarea unei molecule de apă.



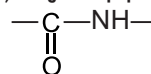
Legătura $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, de tip amidă, rezultată prin condensarea a două molecule de α -aminoacid, se numește *legătură peptidică*.

Compușii rezultați în reacția de condensare a două sau mai multe molecule de aminoacid, cu formarea unor legături de tip peptidic intermolecular, se numesc *peptide*.

Convențional, se consideră *peptide* produșii care conțin maximum 10 resturi de monomer, *polipeptide*, produșii cu maximum 50 de resturi de monomer și *proteine*, produșii cu peste 50 de resturi de monomer (n poate ajunge până la zeci de mii).

Reține!

■ Molecula formată prin condensarea a două molecule de aminoacizi este o dipeptidă. Legătura formată între atomul de carbon al grupei carboxil al primei molecule și atomul de azot al celei de a doua molecule se numește legătură peptidică:

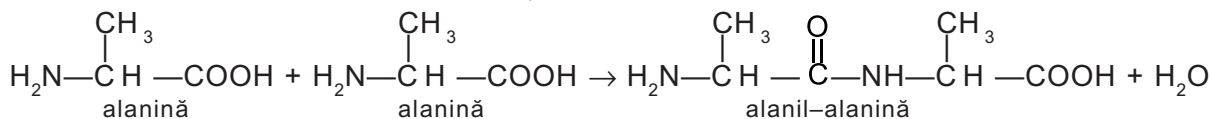


■ Peptidele pot fi considerate amide substituie la atomul de azot, N-substituie.

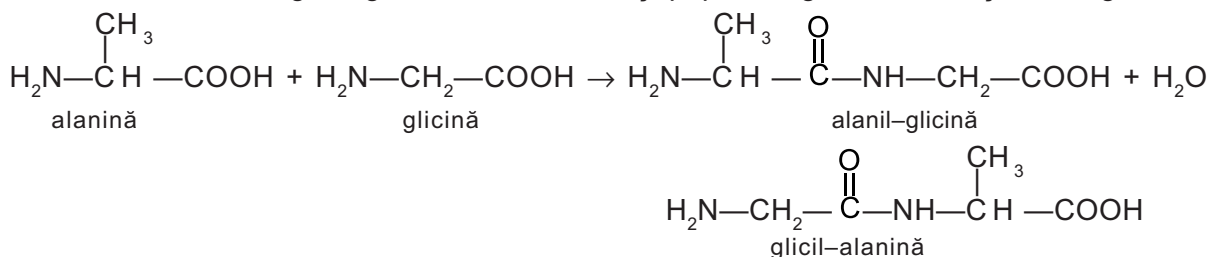
■ Savantul german E.H. Fischer, în perioada 1905–1907, a obținut aminoacizi prin hidroliza proteinelor. El a demonstrat că aceștia prin condensare, alcătuiesc un grup de substanțe numite *peptide*. În 1907 a construit o moleculă proteică alcătuită din 18 unități de aminoacizi.

Prin convenție, legătura peptidică se reprezintă plasând aminoacidul care participă la reacția de condensare prin grupele carboxil la stânga și aminoacidul care participă prin grupele amino la dreapta.

Dacă la reacția de condensare participă moleculele a aceluiși aminoacid se obțin peptide simple:



Dacă la reacția de condensare participă două molecule de doi aminoacizi diferiți se formează patru dipeptide (două simple și două mixte). Astfel, în reacția de condensare a alaninei cu glicina, pe lângă alanil-alanină și glicil-glicină se formează și peptidele glicil-alanină și alanil-glicină:



Pentru a indica tipul de aminoacizi care intră în structura peptidelor, frecvent, se folosesc denumirile prescurtate ale aminoacizilor. De exemplu, alanilglicina, Ala-Gli.

Dacă la reacția de condensare participă trei molecule de aminoacizi, se obțin tripeptide, care pot avea structuri diferite, în funcție de aminoacizii participanți. De exemplu, prin condensarea a trei molecule de aminoacizi diferiți (alanină, glicină, serină) se obțin șase tripeptide: Ala-Gli-Ser; Gli-Ala-Ser; Ser-Ala-Gli; Ala-Ser-Gli; Gli-Ser-Ala; Ser-Gli-Ala.

Dacă la reacție participă patru molecule de aminoacizi, se obțin tetrapeptide etc.

Nomenclatura peptidelor este rezultatul succesiunii secvențelor de resturi de aminoacizi.

În cazul în care la reacția de condensare a aminoacizilor participă un număr mai mare de molecule se formează un *lanț polipeptidic*, în care moleculele de aminoacizi adoptă o succesiune oarecare.

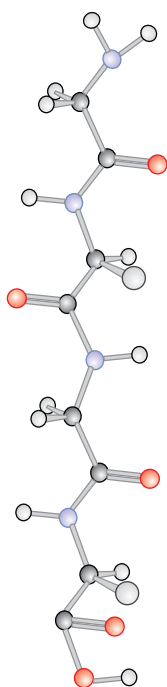
Denumirea polipeptidelor, rezultate prin policondensarea aminoacizilor, diferă după numărul unităților structurale intrate în reacție.

Importanța fiziologică a aminoacizilor

Aminoacizii proveniți din proteinele introduse prin hrană în organism sunt utilizați de acesta pentru a-și sintetiza propriile proteine necesare creșterii, refacerii țesuturilor, sintezei de enzime și hormoni.

În afară de rolul lor în formarea proteinelor, anumiți aminoacizi îndeplinesc în organismul animal unele funcții fiziologice specifice sau sunt precursori ai unor compuși cu rol esențial în funcționarea organismului. De exemplu, glicocolul este precursor al sarcosinei și al creatininei; acizii asparagici și glutamici iau parte la reacții de transaminare.

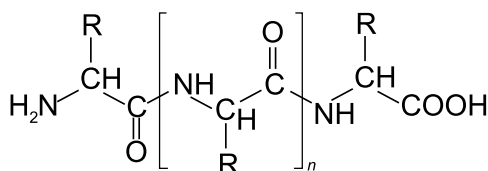
Resturile organice rezultate prin desaminarea aminoacizilor sunt transformate în hidrați de carbon sau grăsimi, care sunt „principalii” generatori de energie ai organismelor vii.



■ Modelul unei tetrapeptide.

7.4. Proteine

Proteinele sunt compuși macromoleculari naturali rezultați prin policondensarea moleculelor de α -aminoacizi.



aminoacid N-terminal

aminoacid C-terminal

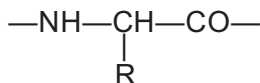
Proteinele conțin în molecula lor legături peptidice. În compoziția proteinelor se găsesc patru elemente chimice de bază: carbon 50–55%, hidrogen 6–7%, oxigen 20–23%, azot 12–19%, la care se adaugă mici cantități de sulf 0,2%, fosfor 0,1% și uneori fier, cupru, zinc, magneziu etc.

Diferența dintre peptide și proteine este greu de stabilit. În mod obișnuit, sunt considerate proteine substanțele a căror masă molară este mai mare de 10 000 g/mol.

Proteinele pot fi incluse în categoria *biopolimerilor*.

O celulă din corpul uman conține mai mult de 5 000 de proteine diferite, fiecare îndeplinind o funcție specifică. În structura acestor proteine intră 20 de α -aminoacizi.

În catena principală a macromoleculii de proteină se regăsește întotdeauna aceeași secvență de aminoacid:



Moleculele proteinelor diferă prin natura radicalilor $R_1, R_2, R_3 \dots$ specifică fiecărui aminoacid, prin ordinea în care se succed și prin numărul radicalilor.

Structura proteinelor

Datorită numărului extrem de mare de aranjamente posibile, cât și a aspectelor conformaționale ale catenelor macromoleculare ale acestora, „arhitectura” proteinelor poate fi redată prin: structuri primare, secundare, terțiare și cuaternare.

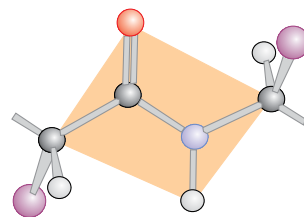
Structura primară a unei proteine reprezintă tipul aminoacizilor de același fel, numărul și succesiunea lor în lanțul polipeptidic, în care atomii sunt dispuși coplanar (secvența aminoacizilor).

Studiile cu raze X asupra peptidelor cristalizate efectuate de Linus Pauling și colaboratorii săi au demonstrat că macromoleculele polipeptidice nu au formă liniară, ci adoptă *forme încrețite* (pliate) sau *spiralate* (elice).

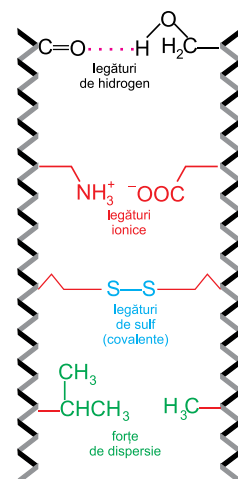
Aceste configurații sunt rezultatul formării de legături de hidrogen intramoleculare (între fragmente ale aceleiași catene) și intermoleculare (între catene diferite), care determină *structura secundară* a unei proteine.

Aminteste-ți!

- Diversitatea proteinelor este foarte mare, datorită aranjamentelor posibile între cei 20 de α -aminoacizi. De exemplu, pentru o polipeptidă formată prin condensarea a 10 aminoacizi diferiți, numărul aranjamentelor posibile este 3 628 800.



- Legătură peptidică într-un lanț proteic.



- Tipuri de legături între lanțurile polipeptidice.

În β -cheratină, proteina fibroasă din firul de păr, catenele polipeptidice sunt orientate paralel în același sens, unite prin legături de hidrogen și ușor pliate.

Astfel între radicalii alchil apar forțe van der Waals; între grupele NH_3^+ și COO^- apar legături ionice, iar între grupele $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, legături de hidrogen.

Structura α -cheratinei este diferită de cea a β -cheratinei prin aceea că macromolecula polipeptidică este încolăcită în formă de spirală sau elice. Elicea poate fi comparată cu o scară în spirală în care fiecare treaptă corespunde unui rest de aminoacid.

Structura terțiară a unei proteine este determinată de legăturile slabe care se stabilesc între resturile de aminoacid ale unei elice, care determină încolăcirii, relativ rigide.

Legăturile care determină structurile terțiare ale proteinelor pot fi: legături de hidrogen, legături covalente de tip S—S (cistină), atracții electrostatice și forțe de dispersie între radicalii hidrocarbonați.

Proteinele cu mase moleculare mari există sub formă de agregate complexe (asociere de mai multe macromolecule).

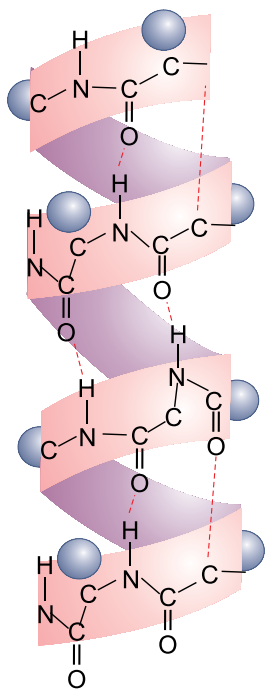
Ele sunt formate din mai multe tipuri de elice, uneori combinate și cu alte molecule. Acest tip de structură reprezintă *structura cuaternară* a unei proteine. Un astfel de exemplu este hemoglobina, proteina transportor al oxigenului la nivelul celulelor.

Structurile primare, secundare, terțiare și cuaternare ale proteinelor determină marile diferențe în funcțiunile fiziologice ale acestei clase de compuși.

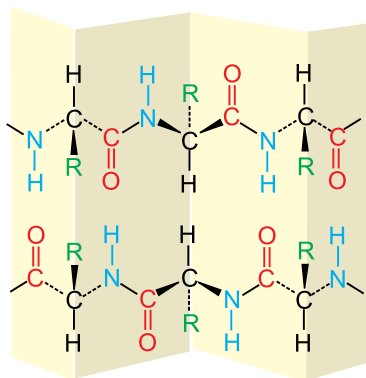
Proteinele sunt cele mai importante substanțe prezente în regnul animal și vegetal.

Într-un organism adult, care aparent este stabil, în fiecare moment, au loc reacții în urma cărora fiecare celulă vie își reînnoiește continuu moleculele. În acest fel se stabilește un echilibru dinamic între moleculele care se descompun și moleculele care se formează.

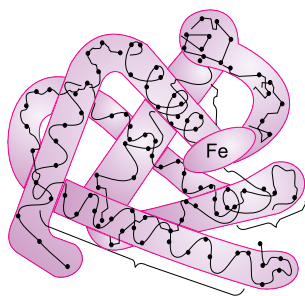
Un experiment realizat cu atomi de carbon marcați (C^{14}) a permis stabilirea timpului în care se refac unele proteine din organism. De exemplu, proteinele din ficat se refac în circa 10 zile, cele din plasmă în 4-28 de zile, iar cele din mușchi în 150 de zile. Organismele animalelor superioare asimilează numai aminoacizi liberi, nu și peptide sau proteine. Deoarece aceste organisme nu-și pot sintetiza decât anumiți aminoacizi, restul trebuie introdus prin hrană. De exemplu, carnea și laptele conțin toți aminoacizii indispensabili, în timp ce proteinele vegetale conțin numai anumiți aminoacizi. Din această cauză, alimentația trebuie să fie rațională și să asigure cantitatea de proteine necesară unui organism.



■ Structura în elice a unei proteine (α -cheratină – structură secundară).



■ Structură pliată a proteinei.



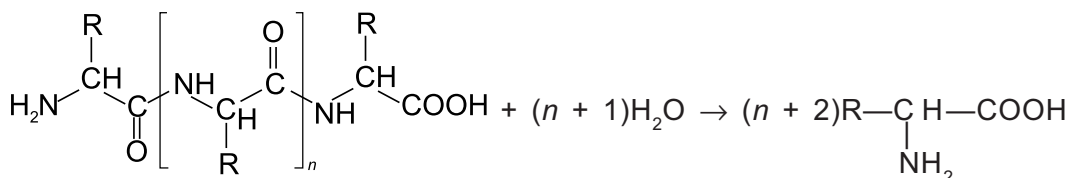
■ Lanț polipeptidic din structura hemoglobinei.

Hidroliza proteinelor

În organismele vii proteinele se pot *hidroliza* sub acțiunea acizilor, bazelor sau a unor *enzime specifice*.

Prin hidroliză se produce ruperea catenei polipeptidice în fragmente mici de peptide, prin hidroliză parțială, sau amestecuri de α -aminoacizi, prin hidroliză totală.

Reacția de hidroliză poate fi modelată astfel:



În procesul de digestie al alimentelor proteinele sunt hidrolizate enzimatic. Structura unei proteine se poate stabili cunoscând peptidele și aminoacizii rezultați prin hidroliza ei.

Proteinele din alimentație au valori biologice diferite determinate de prezența sau absența unor aminoacizi din structura lor.

În funcție de *solubilitatea* în apă, proteinele se clasifică în:

- *insolubile*, fibroase sau scleroproteine, keratina (din lână, păr, unghii), colagenul (componentă de bază a pielii), fibrina (din firul de mătase);

- *solubile*, globulare: hemoglobina (din sânge), albuminele (din albușul de ou), gluteinele (din cereale).

În funcție de *produșii rezultați din reacția de hidroliză*, proteinele se clasifică în:

- *holoproteine*, care prin hidroliză formează numai aminoacizi;
- *heteroproteinele* sau proteide, care pe lângă lanțul macromolecular conțin și grupe neproteice (grupe prostetice): fosfoproteide (cazeina din lapte), lipoproteide, glicoproteide, metaloproteide, nucleoproteide.

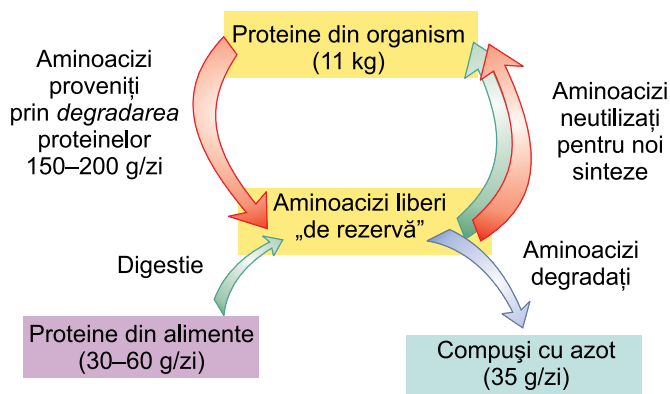
În funcție de *valoarea lor biologică* se clasifică în:

- *proteine complete*, care conțin toți aminoacizii esențiali în proporții care permit sintetizarea proteinelor necesare organismului; acestea se găsesc în lapte, brânză, carne și ouă;

- *proteine parțial complete*, care conțin toți aminoacizii esențiali, dar nu în proporțiile optime pentru sinteza proteinelor.

În organismele vii, hidroliza proteinelor este controlată de acțiunea unor enzime specifice (hidrolaze).

Unele proteine participă la mecanismul complex de apărare imunologică sub formă de anticorpi.



Conținut procentual în proteine	
soia	36%
făină integrală	
grâu	14%
ciuperci	30%
făină cernută	11%
spanac	25%
porumb	8%
carne bovine	20%
ouă	12%
sânge	20%
lapte	3%

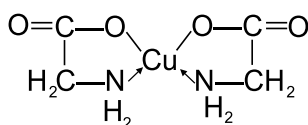
Identificarea aminoacizilor și proteinelor

1. Reacția de identificare a aminoacizilor cu sărurile metalelor grele.

Aminoacizii formează cu sărurile metalelor cupru, nichel, cadmiu, plumb, săruri complexe care sunt colorate și greu solubile.

Soluția de glicocol tratată cu săruri de cupru dă o colorație albastru închis care nu dispare la adăugare de hidroxid de sodiu.

Metalul care intră în structura complexului colorat se leagă de aminoacid prin intermediul oxigenului și prin perechea de electroni neparticipanți ai grupei amino.



- Combinație complexă (chelată).



Într-o eprubetă introdu 1 mL soluție de glicocol 1%; adaugă 1 mL soluție NaOH 10%. Picătură cu picătură adaugă soluție de sulfat de cupru 1% până la apariția unei colorații albastre intense.

2. Reacția xantoproteică

constă în tratarea unei soluții de proteină cu acid azotic concentrat, când se obține o culoare galbenă, datorită formării unor nitroderivați aromatici. Reacția este caracteristică tuturor aminoacizilor care au în structură nucleul benzenic (fenilalanina).

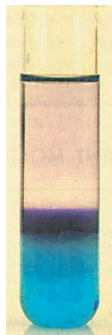
3. Reacția biuretelui

este o altă reacție de culoare specifică proteinelor. Prin tratarea unei soluții de proteină puternic alcalinizată cu o soluție de sulfat de cupru se obține o culoare albastru-violet.

Peptidele dau în aceste condiții o colorație roz-pal. Reacția de culoare se datorește legăturilor amidice din moleculă și a primit denumirea de la compusul organic biuret ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) care dă și el această reacție.



- Reacția xantoproteică (grec. *xantos* – galben).



- Reacția biuretelui.



Reacția de culoare

Prepararea unei soluții de proteină:

- din ou: separă albușul, adaugă 100 mL apă distilată, agită și apoi filtrează amestecul obținut;
- din carne: în 25 g carne tocată adaugă 50 mL apă distilată, lasă 20 min., amestecă bine și apoi filtrează amestecul;
- din gelatină: peste 1-2 g gelatină toarnă 100 mL apă și încălzește la temperatura de 60–70°C.

1. Într-o eprubetă introdu 1 mL soluție de proteină, în care adaugă câteva picături de acid azotic concentrat. Vei observa o turbureală gălbuie. Încălzește amestecul până la fierbere, când vei constata formarea unui precipitat galben. După răcire, introdu în eprubetă câteva picături de soluție de hidroxid de sodiu. Vei observa o intensificare a culorii, cu formarea unui inel portocaliu.

2. Într-o eprubetă introdu 2-3 mL soluție de proteină pe care o alcalinizezi cu 2-3 mL soluție de hidroxid de sodiu 20-30%. Peste amestecul format introdu în picătură o soluție de sulfat de cupru. Apariția culorii albastru-violet indică prezența proteinei.

7.5. Enzime – biocatalizatori

Catalizatorii reacțiilor chimice din corpul viețuitoarelor sunt cunoscuți sub numele de *enzime* sau *fermenți*.

Enzimele sunt constituite din macromolecule de natură proteică, specific structurate, astfel încât să poată fixa, prin legături slabe (cel mai frecvent punți de hidrogen), moleculele substratului cu care reacționează. Asemenea tuturor catalizatorilor, enzimele nu modifică echilibrul chimic sau proprietățile termodinamice ale sistemului.

O serie de enzime sunt constituite numai din molecule proteice pure, altele mai conțin în molecula lor și o componentă neproteică („proteide”). Partea neproteică se numește *grupare prostetică* sau *coenzimă* și reprezintă gruparea catalitică activă a enzimei care determină natura reacției catalizate de enzimă. Componenta proteică se numește *apoenzimă* și determină specificitatea enzimei. Combinarea acestor două componente formează enzima activă.

Fiecare reacție metabolică este catalizată de o singură enzimă. Specificitatea enzimelor arată că acestea conțin o porțiune superficială, numită *centru activ*, pe care se pot adsorbi slab, într-o poziție favorabilă reacției, moleculele substratului. Între conformația centrului activ al enzimei și conformația aptă pentru a reacționa a moleculelor *substratului* există o corespondență geometrică perfectă, comparabilă cu cea existentă între o „cheie și broasca” la care aceasta se potrivește.

În general, interacția enzimei E cu substratul S presupune parcurgerea următoarelor etape:

- difuzia moleculelor substratului din soluție către suprafața enzimei;
- orientarea moleculelor sub acțiunea forțelor de atracție și fixarea acestora la nivelul centrului activ;
- reacția superficială care transformă substratul în produse de reacție. În decursul reacției, enzima îndeplinește rolul de catalizator (acid sau bazic) necesar desfășurării procesului;
- desorbția produșilor de reacție de pe suprafața enzimei și eliberarea centrului activ care poate relua seria transformărilor;
- difuzia produșilor de reacție desorbiți de la nivelul suprafeței enzimei în masa soluției (a mediului de reacție).

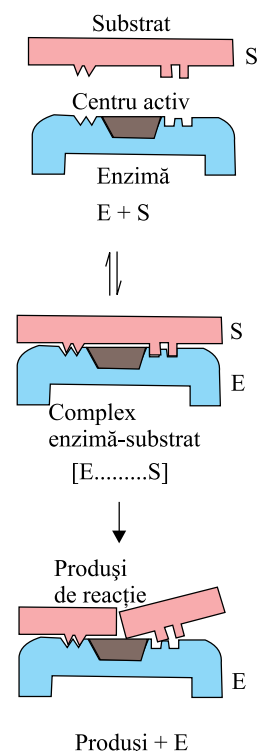
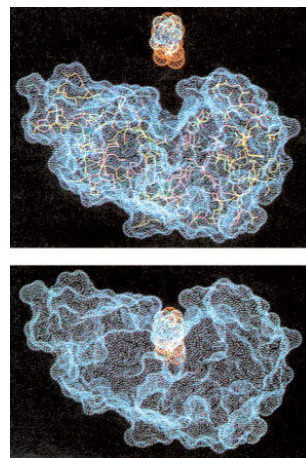
Acest ciclu se reia de nenumărate ori astfel încât o cantitate infimă de enzimă poate transforma cantități însemnate de substrat. Schematic procesul se poate prezenta astfel:



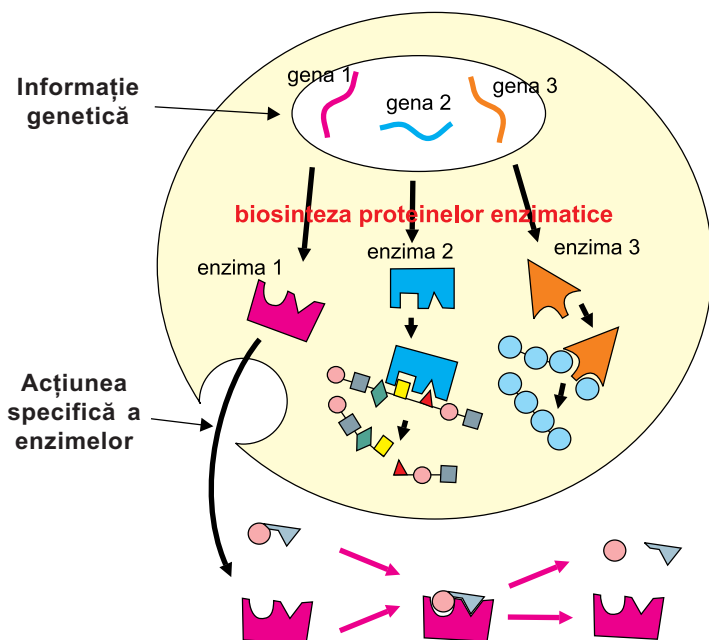
unde: S este substratul; E – enzima; P – produșii de reacție.

Enzimele se denumesc *după substanțele* asupra cărora acționează, prin adăugarea sufixului *-ază* la numele acestuia. De exemplu: enzimele cu acțiune asupra maltozei sau zaharozei se numesc maltază, zaharază, iar cele care intervin în reacțiile de degradare ale amidonului, lipidelor și proteinelor au fost denumite amilaze (amylum – amidon), lipaze, și respectiv proteaze.

După funcția lor specifică, enzimele pot fi: *oxidaze* (catalizează reacții de oxido-reducere), *hidrolaze* (catalizează hidroliza legăturilor



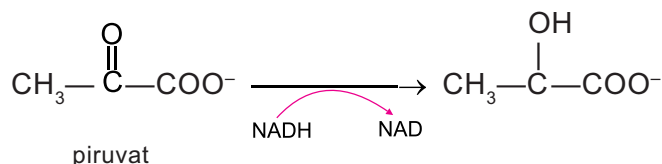
■ Interacțiunea enzimei cu substratul.



■ Modelarea biosintezei proteinelor enzimaticе și a activității specifice: enzima 1 – catalizează reacții de descompunere extracelulară; enzima 2 – catalizează reacții de descompunere intracelulară; enzima 3 – catalizează reacții de sinteză intracelulară.

forma redusă. Astfel, NAD este un agent oxidant, întrucât el dehidrogenează un substrat, în timp ce NADH este un agent reducător.

De exemplu, reacțiile biochimice de reducere ale ionului de piruvat a NADH se notează simbolic:



Viteza reacțiilor catalizate de enzime depășește cu opt până la unsprezece ordine de mărime viteza celor necatalizate. Activitatea enzimelor depinde de temperatură, pH, precum și de alte proprietăți ale mediului pe care celula le reglează în vederea procesului metabolic.

Fiecare celulă a organismelor vii posedă echipamentul enzimatic necesar reacțiilor care se desfășoară atât în interiorul, cât și în exteriorul acesteia.

Acțiunea specifică a enzimelor se manifestă atât în reacții de descompunere, cât și de sinteză.

Planta verde realizează prin particularitatea enzimelor sinteze uimitoare. Din materialul anorganic simplu, apă, dioxid de carbon și săruri minerale, planta produce cele mai diverse substanțe organice: zahăr, amidon, celuloză, diferite proteine și grăsimi, vitamine, coloranți, esențe aromate și altele. La baza tuturor acestor sinteze stă asimilația clorofiliană sau fotosinteza, unul dintre cele mai importante fenomene ale vieții de pe planeta noastră.

Substanțele care alcătuiesc hrana animalelor, inclusiv a omului, nu sunt pur și simplu „înglobate” în corpul acestora; ele sunt prelucrate, digerate, fiind transformate în substanțe mult mai simple care pot fi absorbite.

În digestia intracelulară, întâlnită la animalele inferioare, la fel ca în digestia extracelulară – în tubul digestiv al animalelor superioare sau al omului – substanțele care alcătuiesc hrana viețuitoarelor sunt „descompuse” cu ajutorul enzimelor în componentele lor mai simple, pe care organismele le asimilează, transformându-le ulterior în substanțe proprii.

esterice, glicozidice, peptidice etc.), *izomeraze* (catalizează transformarea moleculelor cu diferiți izomeri), *transferaze* (determină transferul de grupe carboxilice, carbonilice etc. de pe o moleculă pe alta), *liaze* (catalizează scindarea legăturilor de tip C—C, C—O, C—N etc.), *ligaze* (determină realizarea de legături chimice de tipul C—C, C—O, C—N etc.).

În cazul enzimelor de tip oxireductaze, coenzima este un agent oxidant sau reducător care după funcționare părește locul respectiv și este „reîncărată” în alt loc, adică transformată în forma sa oxidată sau reducătoare.

Una dintre cele mai importante coenzime de tip oxireductaze este nicotinamid-adenin-dinucleotida (NAD) care poate accepta doi atomi de hidrogen trecând în NADH (sau NADH₂)

7.6. Hormoni

Hormonii sunt substanțe organice secretate de glandele endocrine și sunt transportați pe cale sangvină la diferite organe și țesuturi, unde intervin în reglarea funcțiilor organismului.

Denumirea lor derivă de la cuvântul grecesc *hormao* ceea ce înseamnă *excit*. Hormonii se mai numesc și mesageri chimici, deoarece își exercită acțiunea lor caracteristică departe de locul unde au fost elaborați.

Hormonii coordonează și reglează metabolismul glucidelor, lipidelor și protidelor, precum și metabolismul apei și al substanțelor minerale. Ei intervin în procesele biologice legate de funcția de reproducere, de dezvoltare și menținere a caracterelor sexuale secundare și intervin, de asemenea, în procesele de adaptare la mediu.

Deficitul și excesul hormonilor provoacă tulburări funcționale deosebite. Între sistemul nervos vegetativ și ansamblul glandelor cu secreție hormonală există strânse corelații. Astfel, dacă una din glande produce o cantitate insuficientă din hormonii specifici, o altă glandă, cu acțiune sinergică, secretă mai mult din hormonul ei specific pentru a compensa lipsa, iar acea glandă, care secretă un hormon cu acțiune antagonistă, își va reduce la rândul ei, nivelul ei de secreție, contribuind astfel la refacerea echilibrului în organism.

Fiecare glandă produce hormoni caracteristici. Acest lucru prezintă un mare avantaj pentru practică, prin faptul că hormonii extrași din glandele animalelor pot fi administrați cu succes la om.

Hormonii se clasifică după *structura lor chimică* în: hormoni derivați de la aminoacizi; hormoni de natură polipeptidică; hormoni de natură proteică; hormoni cu structură steroidică.

După *rolul lor biologic*, se împart în: hormoni sexuali; hormoni de creștere; hormoni glandulotropi (stimulează glandele endocrine în sinteza hormonilor) etc.

Hormonii sexuali sunt produși de glandele sexuale și determină dezvoltarea organelor și funcționarea normală a acestora.

Hormonii sexuali feminini, produși în ovare, sunt de două tipuri: estrogeni și progesteroni.

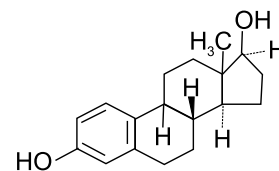
Estrogenul are rolul de a pregăti mucoasa uterului pentru fixarea oului.

Progesteronul este hormonul necesar pentru păstrarea sarcinii.

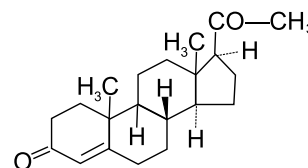
Hormonul sexual masculin este de un singur tip, testosteronul. Hormonii sexuali determină pe lângă funcțiile de reproducere și caracterele sexuale secundare: creșterea cocoșului, creșterea bărbii, colorația frumoasă a unor pești, vocea gravă a bărbatului etc.

Insulina, hormon secretat de pancreas, are un rol esențial în metabolismul glucidic și reglează nivelul glicemiei (concentrația glucozei în sânge).

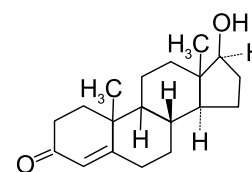
În cazul unui deficit de insulină, crește nivelul glucozei din sânge (hiperglicemie), ceea ce duce la o continuă eliminare a excesului pe cale renală (glicozurie). Această dereglare, cunoscută ca diabet zaharat, este destul de frecventă și se tratează cu succes prin administrarea regulată de insulină.



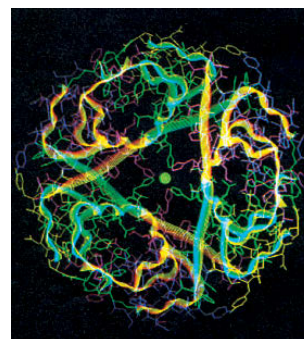
■ Estradiol.



■ Progesteron.



■ Testosteron.



■ Modelarea cu ajutorul calculatorului a structurii spațiale a insulinei, hormon pancreatic. Descoperirea insulinei este legată de numele savantului român Nicolae Paulescu.

7.7. Acizi nucleici

Bază organică
care conține azot

Zaharidă
cu 5 atomi de carbon

Grupă
fosfat

■ Reprezentarea schematică a unei nucleotide.

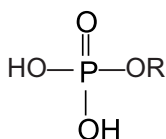
Aminteste-ți!

■ Una dintre reacțiile cele mai importante ale alcoolilor este reacția de esterificare:

– cu acizii organici, când rezultă esteri organici;

– cu acizii anorganici, când rezultă esteri anorganici, de exemplu:

• esteri ai acidului fosforic



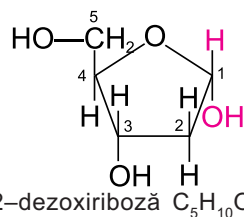
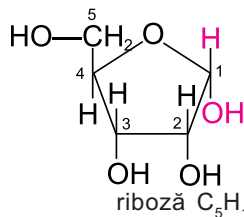
Acizii nucleici sunt macromolecule prezente în orice celulă vie atât în nucleu, cât și în citoplasmă. Ei apar fie sub formă liberă, fie în combinație cu proteine – combinații numite nucleoproteine.

Există două tipuri de acizi nucleici: acizi dezoxiribonucleici (ADN) și acizi ribonucleici (ARN). Masele moleculare ale moleculelor izolate de ADN pot fi cuprinse între 6 000 000 și 120 000 000. Moleculele de ARN pot avea mase moleculare cuprinse între 20 000 și 2 000 000 sau chiar mai mult.

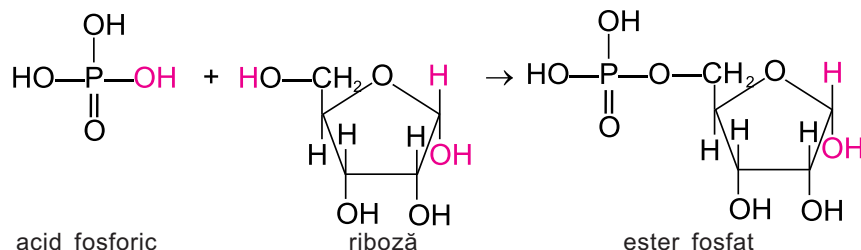
Unitățile structurale (monomeri) ale ambilor polimeri, ADN și ARN, sunt denumite *nucleotide*.

Fiecare nucleotidă este formată din: o zaharidă cu 5 atomi de carbon, o grupă fosfat și o bază organică care conține azot.

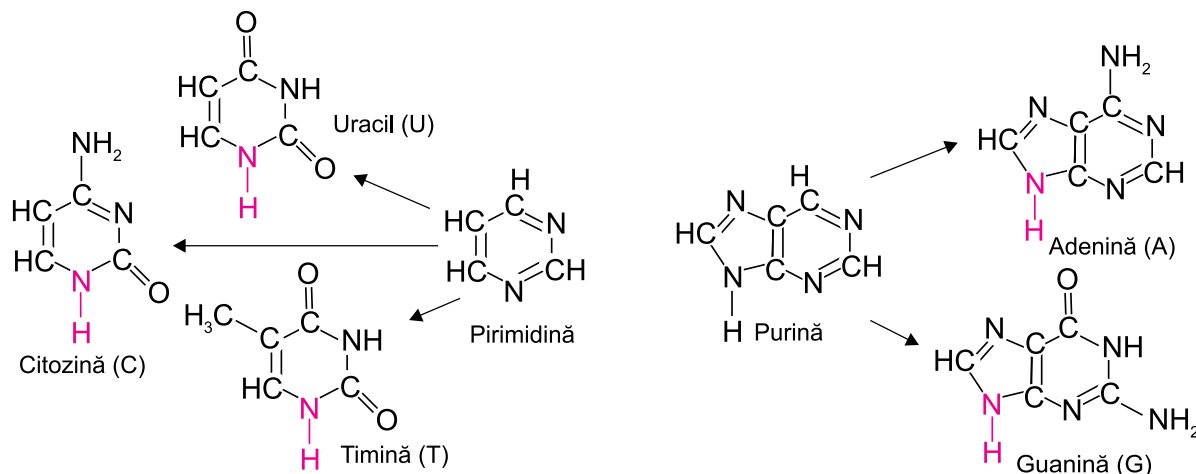
Zaharidele din structura nucleotidelor sunt două pentoze. Riboză intră în structura acidului ribonucleic (ARN) și 2-dezoxiriboză face parte din structura ADN-ului.



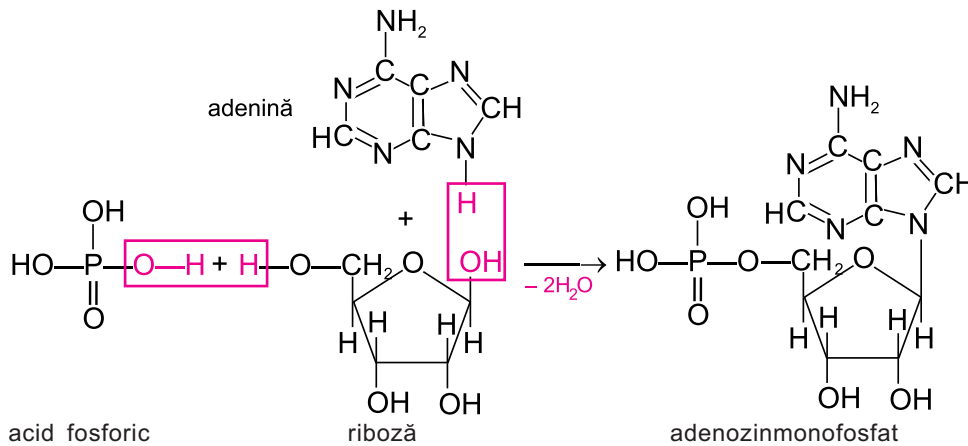
Grupa fosfat din nucleotidă se leagă de carbonul 5 al pentozei. Se formează un ester fosfat prin eliminarea unei molecule de apă (atomul de H de la grupa OH al C-5 cu un OH al acidului fosforic).



Bazele cu azot din structura acizilor nucleici sunt de două tipuri: pirimidinice (derivate de la pirimidină) și purinice (derivate de la purină).



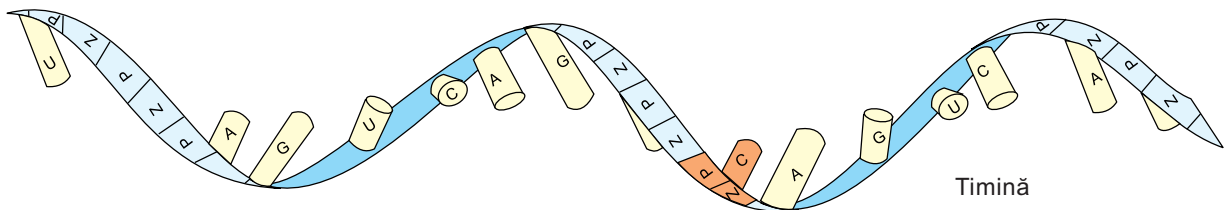
Formarea unei nucleotide, cea mai mică unitate a acizilor nucleici, se realizează prin eliminarea a două molecule de apă între o moleculă de H_3PO_4 , o zaharidă și o bază cu azot.



Nucleotidele din structura acizilor nucleici au componenți diferiți.

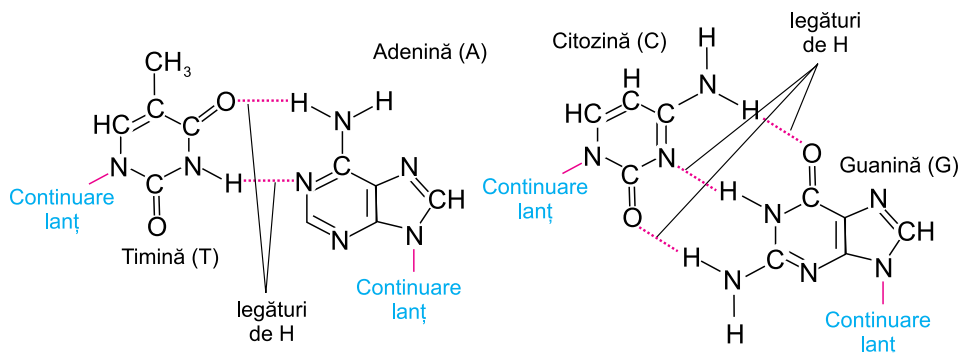
Există mai multe tipuri de molecule de ARN, deosebiriile dintre ele datorându-se mai ales ordinii sau secvenței în care sunt aranjate cele patru baze cu azot de-a lungul lanțului polimeric.

Astfel o moleculă de ARN constă dintr-un lanț de nucleotide și arată ca o scară tăiată în două în lungime și răsucită.



■ Modelul structurii ARN: A, G, U, C – baze cu azot; Z – pentoză; P – grupă fosfat.

Între perechile de baze cu azot există o relație de complementaritate. Aceasta este determinată de prezența legăturilor de hidrogen.



■ Legături de hidrogen între bazele cu azot.

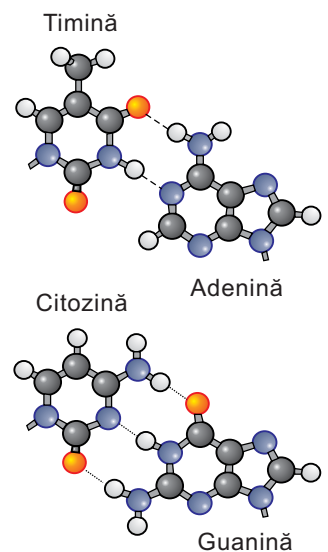
Aminteste-ți!

■ Legăturile de hidrogen sunt interacții care se stabilesc între moleculele care conțin atomi de hidrogen legați de un element puternic electronegativ, cu volum mic (F, O, N).

Baze pereche dintre ADN și ARN

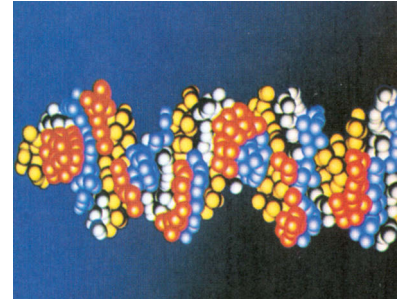
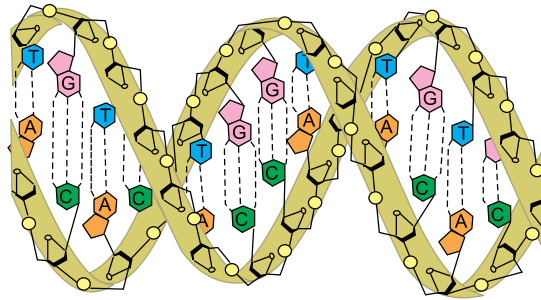
ADN		ARN
Adenină (A)	↔	Uracil (U)
Timină (T)	↔	Adenină (A)
Citozină (C)	↔	Guanină (G)
Guanină (G)	↔	Citozină (C)

	Componenți	
	ADN	ARN
Baze purinice	Adenină Guanină	Adenină Guanină
Baze pirimidinice	Citozină Timină	Citozină Uracil
Pentoză	Dezoxiriboză	Riboză
Acid anorganic	Acid fosforic	Acid fosforic



■ Modelarea legăturilor de hidrogen dintre bazele azotate.

Datorită legăturilor de hidrogen dintre bazele cu azot, molecula de ADN constă din două lanțuri de nucleotide răsucite una în jurul celeilalte, formând un lanț elicoidal dublu (și nu o scară răsucită).



■ Modelarea unei molecule de ADN.

James D. Watson (n. 1928) și Francis Crick (n. 1916) au stabilit modelul dublu elicoidal al ADN în 1953, obținând Premiul Nobel în 1968.

„Modelul acidului dezoxiribonucleic de care ne folosim acum constă în fapt dintr-o pereche de șabloane, fiecare dintre șabloane fiind complementar celuilalt. Ne imaginăm că înainte de duplicare, legăturile de hidrogen se rup și că cele două fire se desfac și se separă. Fiecare fir acționează apoi ca un fel de șablon pentru formarea în jurul său a unui nou fir complementar, astfel încât în cele din urmă vom avea două perechi de fire în locul uneia singure.”

Acizii nucleici – cheia vieții

Moleculele de ADN sunt purtătoarele „codului chimic” necesar sintezei proteinelor care stau la baza vieții celulei și conțin informația ereditară a organismelor. Au capacitatea de a se „despica” în două părți și de a face apoi copii mereu identice ale acestor părți, conducând astfel la reproducerea celulei (de a se duplica).

Moleculele de ADN sunt moleculele vieții: definesc procesele vitale din celulă și în același timp se reproduc pe ele mereu în aceeași formă; generează mereu aceleași enzime în mod continuu.

Capacitatea ADN-ului de a produce copii exacte ale sale, în mod continuu, rezidă în însăși structura sa. Fiecare moleculă de ADN are formă elicoidală compusă din lanțuri de polinucleotide. Cele două lanțuri sunt ținute la un loc prin legăturile de hidrogen care se stabilesc între bazele cu azot. Fiecare unitate de adenină dintr-un lanț este unită printr-o legătură de hidrogen de o unitate de timină din celălalt lanț și fiecare unitate de citozină dintr-un lanț este legată de o unitate de guanină din celălalt.

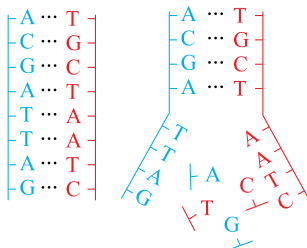
Atunci când sunt gata de replicare, cele două lanțuri se desfac și se separă. Fiecare lanț își reclădește partenerul care acum lipsește din nucleotidele prezente în nucleul celulei. În cursul procesului de reclădire, cele patru baze cu azot se aliniază în ordinea complementară cu cea descrisă pentru ARN.

Când procesul de reclădire este completat, în locul unei singure molecule de ADN au apărut două, identice.

Cu ocazia diviziunii celulei, una dintre acestea rămâne în fiecare celulă „fiică”, pentru a trece mai departe informația genetică.

O moleculă de ADN poate conține mai multe gene (mai multe secvențe codificate), fiecare capabilă să sintetizeze o altă moleculă de ARN. Într-un organism complex, cum este omul, întreaga informație genetică (ADN) necesară pentru a dezvolta embrionul dintr-un adult este concentrată în oul uman fecundat.

În etapa actuală problema care se pune este „de ce într-un organism complex, celulele sunt atât de diferite, în timp ce ele conțin același ADN”.



■ Reprezentarea schematică a duplicării unei secvențe de ADN.



- Care sunt asemănările și deosebirile între ARN și ADN?
- Baza cu azot din ARN, uracilul, este pereche cu adenina din ADN. Modelează grafic legăturile de hidrogen dintre acestea.
- Un segment din ADN are următoarea secvență de bază: A-G-C-T-C-T-A-T-C. Care este secvența corespunzătoare din elicea dublă?

Codul genetic

În procesul complex al biosintezei proteinelor iau parte numeroase enzime (proteine sau proteide), dar rolul esențial îl au acizii nucleici. Biosinteza proteinelor are două etape: o etapă care are loc în nucleeele celulelor, iar a doua, în plasma celulară (citoplasmă). Nucleeele celulelor conțin ADN. Anumite segmente ale elicei duble de ADN, numite „gene”, conțin informații care trebuie transmise în citoplasmă pentru a dirija sinteza unei anumite proteine sau peptide de către acizii nucleici ARN, care participă direct la procesul de sinteză. Aceste informații, cunoscute sub numele de *cod genetic*, asigură transmiterea caracterelor ereditare.

Se disting două etape și anume:

- prima etapă are loc în nucleeele celulelor și constă în transcrierea codului genetic de pe segmentele ADN din gene pe o catenă de ARN numită „ARN mesager (ARN_m)”;
- a doua etapă în care ARN mesager trece în citoplasmă unde servește ca tipar pentru sinteza proteinei respective.

La această sinteză iau parte mai multe feluri de ARN, care diferă prin: compoziție, greutate moleculară, structură etc. și care se denumesc după funcțiile pe care le îndeplinesc în cursul sintezei (ARN ribozomal, ARN_r, și ARN de transfer, ARN_t).

ARN mesager (ARN_m) are rolul de a copia informația genetică a unei catene din macromolecula de ADN și astfel realizează ceea ce se numește *fenomen de transcripție*, o etapă în procesul de decodificare a informației genetice și de sinteză proteică.

ARN de transfer (ARN_t) are rolul de a transfera aminoacizii la locul sintezei proteice.

ARN ribozomal (ARN_r) intră în alcătuirea ribozomilor și are rol important în sinteza celulară a proteinelor. În molecula sa sunt numeroase plieri neuniforme datorită legăturilor dintre nucleotidele complementare U–A sau G–C.

ARN vital constituie materialul genetic al unor ribovirusuri cum sunt: virusul mozaicului tutunului, virusul poliomielitei, virusul gripal etc.

În materialul genetic reprezentat de ADN se găsește înregistrată, sub formă codificată biochimic, informația genetică necesară sintezei proteinelor. Deci, macromoleculele de ADN conțin programul sintezei proteinelor, informația genetică ce determină ordinea de succesiune a aminoacizilor. Legătura dintre secvența nucleotidelor în ADN și succesiunea aminoacizilor în molecula proteică se realizează cu ajutorul *codului genetic*.

Unitățile de codificare a informației genetice sunt reprezentate de *codoni*. Codonul este alcătuit dintr-o secvență de trei nucleotide din macromolecula de ADN, el având capacitatea de a determina includerea unui anumit aminoacid în molecula proteică. Pentru codificarea celor 20 de aminoacizi care intră în alcătuirea proteinelor, există 64 de codoni, fiecare fiind format dintr-o secvență de trei nucleotide.

Informația genetică din molecula de ADN este mai întâi transferată într-o macromoleculă de ARN mesager, prin fenomenul de „transcripție”, după care este decodificată și transformată într-o secvență de aminoacizi prin „translație”.

Codul genetic este alcătuit din 64 de codoni, cifra reprezentând totalitatea combinațiilor posibile ale celor 4 tipuri de nucleotide luate câte 3, adică 4³.

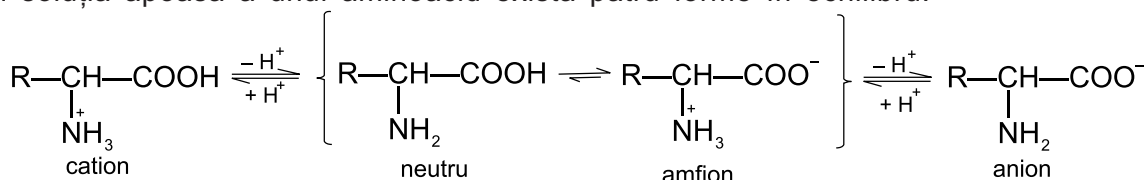
Ținând seama de faptul că există mai mulți codoni decât aminoacizi, s-a dovedit experimental că mai mulți codoni pot codifica același aminoacid. Deci, codul genetic este degenerat.

Din totalul de 64 de codoni ai codului genetic, un număr de 61 codifică cei 20 de aminoacizi, iar 3 (UAA, UAG și UGA) nu codifică aminoacizi, ci numai marchează sfârșitul unui mesaj genetic (STOP).

Codul genetic este universal la toate organismele vii, de la cele mai simple virusuri la cele mai evaluate mamifere, aceleași triplete codificând același aminoacid.

Codul genetic a fost descifrat de Marshall Nirenberg (USA 1961) care a primit Premiul Nobel, în anul 1968.

- Aminoacizii sunt substanțe organice, naturale sau de sinteză, care conțin în molecula lor grupele amino ($-\text{NH}_2$), carboxil ($-\text{COOH}$) și uneori alte grupe funcționale.
- Izomerii aminoacizilor sunt:
 - de structură:
 - izomeri de poziție;
 - izomeri de funcțiune;
 - de configurație:
 - izomeri optici.
- Aminoacizii intră în structura peptidelor și a proteinelor.
- În soluția apoasă a unui aminoacid există patru forme în echilibru:

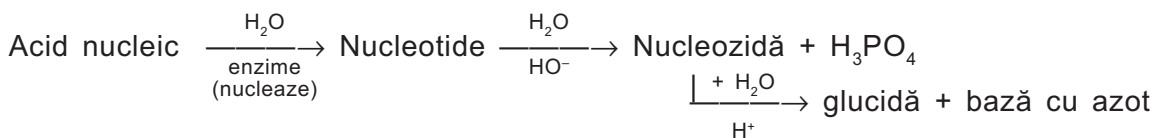


- Soluțiile apoase de aminoacid îndeplinesc și rolul de soluții tampon, mențin pH -ul soluției aproximativ constant.
- Prin reacția de condensare, la care participă două până la zece molecule de aminoacizi, se obțin peptide.
- Polipeptidele, produșii de policondensare ai aminoacizilor, au structură macromoleculară și se numesc proteine.
- Proteinele au structură macromoleculară amfionică și contribuie la reglarea pH -ul la nivelul celular.
- În procesul de digestie, proteinele suferă o reacție de hidroliză cu formare de peptide și aminoacizi.
- Structura și denumirea peptidelor depinde de succesiunea secvențelor de aminoacizi.
- Proteinele sunt produși naturali macromoleculari care se încadrează în clasa biopolimerilor.
- Conformațiile catenelor macromoleculare ale proteinelor sunt redată prin structuri: primare, secundare, terțiare și cuaternare.
- Structurile proteinelor sunt rezultatul formării legăturilor de hidrogen întra- și intermoleculare între macromoleculele peptidice, a legăturilor de tip $S-S$ și a altor legături intramoleculare.
- În proteine, macromoleculele adoptă forme pliate (încręțite) sau spiralate (elice).
- Enzimele sunt biocatalizatori cu acțiune specifică care determină viteza și sensul reacțiilor biochimice.
- Funcționarea unei enzime se bazează pe formarea unui complex enzimă-substrat:



În organism fiecare reacție este catalizată de o enzimă specifică.

- Hormonii, substanțele organice secretate de glandele endocrine, sunt de natură proteică sau neproteică și intervin în reglarea funcțiilor organismului; se mai numesc și mesageri chimici.
- Acizii nucleici, purtători ai informației genetice, sunt macromolecule formate din unități de nucleotide legate unele de altele. Nucleotidele sunt esteri ai acidului fosforic cu nucleozidele.



- Proprietatea specifică acizilor nucleici constă în duplicarea lor.
- Se cunosc două tipuri de acizi nucleici: ADN și ARN.
- Moleculele de ADN sunt purtătoarele codului genetic care stau la baza vieții.

Exerciții și probleme

- I. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:
a) metan → glicocol; b) etan → lizină; c) acetaldehidă → α -alanină;
d) acetilenă → acid asparagic.
- II. Alege răspunsul corect.
- La trecerea curentului electric prin soluția unui aminoacid, în mediu puternic acid, se va observa:
a) migrarea ionilor spre anod; b) migrarea ionilor spre catod;
c) soluția nu conduce curentul; d) ionii nu vor migra, având caracter amfoter.
 - Între două molecule de aminoacid se elimină apă (intermolecular), cu formarea unei legături:
a) eterice; b) peptidice; c) esterice; d) duble.
 - Între bazele azotoase: adenină A, timină T, guanină G, citozină C se formează legăturile:
a) G—C; b) A=T; c) C=G; d) G \equiv C.
 - Tetrapeptidele care conțin aminoacizii: glicină, α -alanină și lizină în raport molar 1 : 2 : 1 sunt în număr de:
a) 24; b) 10; c) 12; d) 18.
 - Vasopresina este un hormon antidiuretic. Știind că în structura ei există două unități de cisteină, atunci în molecula vasopresinei vor exista:
a) legături ionice; b) legături dipol-dipol; c) punți de sulf intramoleculare; d) legături coordinative.
- III. Rezolvă.
- Calculează procentul de sulf dintr-o tripeptidă formată din alanină, glicocol și cisteină.
R. 12,85% sulf.
 - Un aminoacid care conține în moleculă o singură grupă amino dă la analiza elementală următoarele rezultate: 40,816% C; 9,52% N; 6,122% H.
a) Stabilește formula moleculară și formula structurală a aminoacidului.
b) Stabilește comportarea aminoacidului în mediu neutru, acid și bazic.
c) Scrie tripeptidele pe care acesta le poate forma cu alanina.
R. C₅H₉NO₄.
 - Aminoacidul A diamino (α , δ) monocarboxilic conține 24,24% oxigen. Determină formula moleculară și structura acestuia; stabilește denumirea IUPAC și găsește denumirea uzuală.
 - Valina este un aminoacid esențial care în organism se eliberează prin hidroliza proteinelor și peptidelor. Câte dipeptide se formează la hidroliza tetrapeptidei: Val–Ala–Gli–Ser?
 - Propune structura hexapeptidei care prin hidroliză formează următoarele dipeptide: Gli–Val; Val–Ser; Ser–Ala; Ala–Ser; Lis–Glu.
 - Proteina globulară, hemoglobina, conține un ion-gram Fe²⁺/mol care fixează 1 mol O₂. Care este conținutul procentual al fierului în hemoglobină, dacă fiecare moleculă transportă 4 molecule de O₂ și are masa moleculară 68 000?
R. 0,33%.

Test 1

- I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.
- Glicocolul se poate obține tratând cu amoniac în exces (acidul cloroacetic/acidul 2-cloropropionic).
 - Terminația ază indică (heteroproteină/enzimă).
 - Substanța cu formula
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 este o (cetotrioză/aldotrioză).
 - Un α -aminoacid monocarboxilic saturat conține 42,66% oxigen. Aminoacidul este (glicocolul/alanina).
 - Diferența de aciditate dintre etanol și celuloză este: (etanolul este mai acid și reacționează cu Na/celuloza este mai acidă și formează cu NaOH alcaliceluloza).

5 × 0,5 p = 2,5 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. La încălzirea pe baie de apă a unei soluții de glucoză cu reactiv Tollens se observă decolorarea soluției.
2. Celobioza este dizaharida cu aceeași structură ca a celulozei și prezintă caracter reducător.
3. Din punct de vedere chimic celuloza este o poli- β -glucopiranozid.
4. Zaharoza este o dizaharidă reducătoare formată din două molecule de fructoză.
5. În structura ADN-ului se găsesc patru baze cu azot: adenina, timina, guanina și citozina.

5 \times 0,25 p = 1,25 p

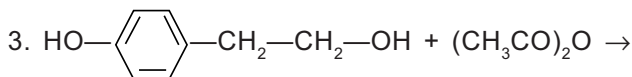
III. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:

1. $\text{CH}_4 \rightarrow \alpha$ -alanină; 2. $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$ acid *para*-aminobenzoic; 3. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3 \times 0,5 p = 1,5 p

IV. Stabiliți produșii de reacție în care reactanții indicați sunt:

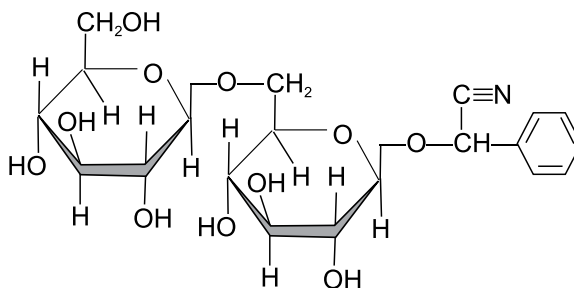
1. α -alanină + $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow$; 2. celuloză + $2\text{HNO}_3 \rightarrow$;



3 \times 0,25 p = 0,75 p

V. Rezolvă.

1. Amigdalina (substanță prezentă în migdale) are formula:



Scrie ecuația reacției de hidroliză totală a amigdalinei și denumește produșii de reacție.

1 p

2. Pentru a determina conținutul în amidon al unei paste de făină de grâu se supune analizei o probă de 12 g. Glucoza separată prin fierbere cu o soluție de HCl se dozează cu reactiv Fehling. În urma reacției se depun 5,76 g precipitat roșu-cărămiziu.

a) Indică succesiunea reacțiilor chimice de separare ale glucozei din făină și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

b) Calculează masa de glucoză obținută.

c) Determină conținutul în amidon al probei, dacă s-a lucrat cu un randament de 82%.

2p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. Dizolvantul celulozei este $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
2. O substanță organică A cu un singur atom de N în moleculă conține 40,45% C; 7,86% H; 35,96% O. Substanța A este (alanina/propionamida).
3. Un mol din tripeptida alanil-seril-glicina reacționează complet cu un număr de moli anhidridă acetică (4/2).
4. Afirmația incorectă referitoare la proteine este (se hidrolizează numai în mediu bazic și enzimatic/ are o structură poliamidică).
5. Aminoacidul care formează o dipeptidă cu $M = 216$ și raport masic C : H : O : N = 30 : 5,5 : 16 : 7 are formula moleculară ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}/\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$).

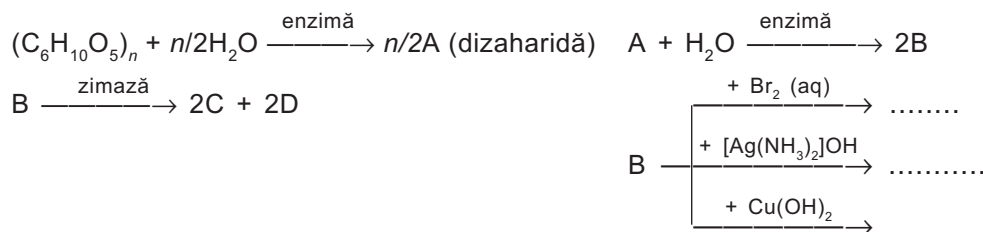
5 \times 0,3 p = 1,5 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Toate informațiile legate de ereditate se găsesc „înscrise” în acizii dezoxiribonucleici.
2. Glucoza numită și dextroză (zahărul din sânge) este din punct de vedere chimic pentahidroxihexanal.
3. Amidonul este o polizaharidă formată dintr-un singur component numit amilopectină.
4. Heteroproteinele la hidroliză generează aminoacizi și substanțe neproteice numite substanțe prostetice.
5. Celuloza este o macromoleculă ramificată formată din molecule de α -glucoză legate 1-4 α -glicozidic.

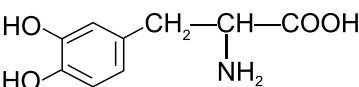
5 × 0,25 = 1,25 p

III. Identifică substanțele notate cu litere și scrie ecuațiile reacțiilor din schema de mai jos:



1,25 p

IV. Rezolvă.

1. Substanța A cu formula structurală  se numește DOPA și este

responsabilă de sinteza dopaminei în organism, compus a cărui absență în sistemul nervos central provoacă maladia lui Parkinson.

- a) Identifică natura grupelor funcționale din substanța A.
- b) Scrie ecuația reacției compusului A cu soluție de NaOH și determină raportul molar A : NaOH.
- c) Selectează dintre următoarele substanțe pe cele care reacționează cu substanța A și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare: HCl, P₂O₅, CH₃Cl, C₆H₆, HCN, C₂H₅OH.

1,5 p

2. Se consideră schema de transformări:



- a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schemă.
- b) Calculează cantitatea de glucoză care se obține din 20,25 kg celuloză cu 20% impurități.
- c) Calculează volumul în litri de etanol ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$), care se obține din cantitatea de glucoză rezultată la punctul b).

1,5 p

3. Prin hidroliza unei peptide se formează acid glutamic, glicocol și cisteină, în raport molar de 1 : 2 : 1.

- a) Scrie structura peptidei și stabilește denumirea acesteia.
- b) Calculează conținutul procentual în azot al peptidei.
- c) Glutitionul este o peptidă prezentă în aproximativ toate celulele animale și vegetale. Scrie formula glutitionului, știind că denumirea chimică a acestuia este γ -glutamyl-cisteinil-glicină și indică raportul molar al aminoacizilor constituenți; compară structura sa cu cea a peptidei.
- d) Ce caracter acido-bazic are soluția de glutation?

2 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Răspunsuri și indicații de rezolvare pentru teste

Capitolul 1

Test 1 I. 1. $n = 5$; 2. 2-butena; 3. acetaldehidă; 4. 56 m^3 .

II. 1. A; 2. F; 3. F; 4. A.

IV. 1. $A \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$; $X \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $Y \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHO}$; 2. $V_{\text{sol. KMnO}_4 0,5M} = 16 \text{ L}$.

Test 2 I. 1. C—C; 2. propină; 3. $V_{\text{CO}_2} = 1792 \text{ L}$; 4. $V_{\text{sol}} = 7,5 \text{ L}$.

II. 1. F; 2. A; 3. F; 4. F.

IV. 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$; 4 izomeri; 2. Cl_2 , CH_3Cl , H_2SO_4 ; 3. $m_{\text{sol}} = 525 \text{ g}$.

Capitolul 2

Test 1 I. 1. F; 2. A; 3. F; 4. A.

II. 1. b); 2. b); 3. cinci; a); 4. c).

IV. b) $\bar{M} = 111,2$; c) $V_{\text{gaze}} = 123,2 \text{ m}^3$.

Test 2 I. 1. F; 2. A; 3. A; 4. A.

II. 1. d); 2. b); 3. c); 4. b).

IV. a) C_5H_{12} ; d) $V_{\text{Cl}_2} = 17,024 \text{ L}$.

Test 3 I. 1. F; 2. A; 3. F; 4. A.

II. 1. a); 2. c); 3. a); 4. c).

III. A: C_5H_8 .

IV. a) $7,98 \text{ kg}$ copolimer; $V_{\text{C}_4\text{H}_6 \text{ (nereactionat)}} = 224 \text{ L}$; $m_{\text{CH}_4 80\%} = 4,8 \text{ kg}$.

Capitolul 4

Test 1 I. 1. F; 2. A; 3. F; 4. A;

II. 1. b); 2. b); 3. c); 4. b).

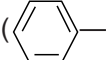
III. $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ substanța C.

IV. b) $\text{pH}_A = 4$; $\text{pH}_B > \text{pH}_A$.

Test 2 I. 1. 20,13%; 2. 9,33%; 3. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$; 4. acid oxalic.

II. 1. A; 2. F; 3. A; 4. A.

IV. 1. formula moleculară a substanței A: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; 8 produși de condensare aldolică; 3 compuși

carbonilici ($\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—CHO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHO}$, $\text{CH}_3\text{—CO—C}_2\text{H}_5$); 2. $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ().

Test 3 I. 1. 2,4-dimetil-2-pentenă; 2. etanolul; 3. 1-bromo-1-feniletan; 4. etil-dimetilamina ($n = 4$).

II. 1. F; 2. F; 3. F; 4. A.

IV. 1. 2-butenă; 2. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—OH}$; $pV = nRT$; $n = 106,4$ moli (35,5 moli CO și 71 moli H_2); $m_{\text{CH}_3\text{—OH}} = 1,136 \text{ kg}$.

Capitolul 6

Test 1 I. 1. acidul cloroacetic; 2. enzimă; 3. aldotrioză; 4. glicocolul; 5. celuloza este mai acidă și formează cu NaOH alcaliceluloza.

II. 1. F; 2. A; 3. A; 4. F; 5. A.

V. 2. a) făină \rightarrow amidon \rightarrow glucoză; b) $5,76 \text{ g Cu}_2\text{O}$ (0,04 moli); $m_{\text{glucoză}} = 0,04 \cdot 180 = 7,2 \text{ g}$;

c) $m_{\text{amidon transformat}} = 0,04 \cdot 162 = 6,48 \text{ g}$; $m_{\text{amidon în făină}} = \frac{6,48 \cdot 100}{82} = 7,9 \text{ g}$;

$\text{C}\%_{\text{amidon în proba de făină}} = \frac{7,9 \cdot 100}{12} = 65,8\%$.

Test 2. I. 1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; 2. alanină; 3. 2; 4. se hidrolizează numai în mediu bazic și enzimatic; 5. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

II. 1. A; 2. A; 3. F; 4. A; 5. F.

IV. 1. b) 1 mol DOPA : 3 moli NaOH; c) HCl, CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$;

2. b) $m_{\text{glucoză}} = 20,25 \cdot 0,8 = 16,2 \text{ kg}$ (0,1 kmoli); $m_{\text{glucoză}} = 0,1 \cdot 180 = 18 \text{ kg}$;

c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0,2 kmoli $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$; 9,2 kg $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$); $V = \frac{m}{\rho} = \frac{9200}{0,8} = 11,5 \text{ L C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3. b) 16,09% N.