

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)**

Институт биологии и экологии

Кафедра химии

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

По дисциплине «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

для студентов ВлГУ, обучающихся по направлению 13.03.03
машиностроение

Энергетическое

Владимир 2016

Тематика лабораторных работ по курсу

1. Классы органических соединений.
2. Идентификация органических соединений.
3. Химическая экспертиза нефтепродуктов.

Основная литература:

1. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014, 236 с.
2. Артеменко А.И. Органическая химия для нехимических направлений подготовки. М.: ЛАНЬ, 2013, 608 с.
3. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. Основы физической химии. Теория: в 2 частях. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013, 590 с.
4. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. М.: ЛАНЬ, 2012, 416с.
5. Дияров И.Н., Хамидуллин Р.Ф., Солодова Н.Л. Химия нефти: руководство к практическим и лабораторным занятиям. Казань: КНИТУ, 2013, 464 с.

Дополнительная литература:

1. Солодова Н.Л., Халинова Д.А. Химическая технология переработки нефти и газа. Казань: КНИТУ, 2012, 450 с.
2. Попова А.А., Попова Т.Б.. Физическая химия: учебное пособие. М.: ЛАНЬ, 2015, 126 с.
3. Батраков В.В., Савиткин Н.И., Авдеев Я.Г. Физическая химия. Сборник вопросов и задач. М.: ФЕНИКС, 2014, 192с.
4. Смирнова Н.Н., Дорофеева И.Б. Лабораторный практикум по дисциплине «Химическая и экологическая экспертиза» в 2 ч., ч. 1. Владимир: ВлГУ, 2007, 54 с.
5. Амелин В.Г. Спектроскопические методы анализа: практикум. Владимир: ВлГУ, 2008, 48 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: Химия, 2002, 238 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Классы органических соединений.

Цель работы:

Ознакомление студентов с классификацией органических соединений и основными свойствами отдельных классов.

Подготовка объектов исследования, выполнение эксперимента и интерпретация его результатов.

Деление веществ на органические и неорганические возникло вследствие своеобразия органических соединений, обладающих специфическими свойствами.

Среди органических соединений чрезвычайно распространено явление изомерии, обуславливающее их огромное разнообразие.

В отличие от минеральных органические вещества своеобразно ведут себя при нагревании. Их температуры плавления не превышают 350—400 °С, в большинстве же они плавятся ниже 200—100 °С. При нагревании без доступа воздуха органические вещества могут подвергаться глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершенно иными свойствами, или же (при температурах порядка 400—600 °С)— полному разложению и обугливанию. Если же вести нагревание в присутствии кислорода воздуха или других окислителей, то органические вещества обычно полностью сгорают; при этом входящие в их состав углерод и водород целиком превращаются в диоксид углерода и воду, а азот обычно выделяется в свободном состоянии.

Одной из важных особенностей органических соединений, которая накладывает отпечаток на все их химические свойства, является характер связей между атомами в их молекулах. В подавляющем большинстве эти связи имеют ярко выраженный ковалентный характер. Поэтому органические вещества в большинстве неэлектролиты, не диссоциируют в растворах на ионы и сравнительно медленно взаимодействуют друг с другом. Время, необходимое для завершения реакций между органическими веществами, обычно измеряется часами, а иногда и днями.

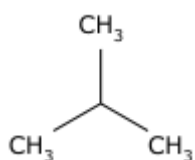
Вот почему в органической химии применение различных катализаторов имеет особенно большое значение.

Получить и провести сравнительное исследование свойств предельных и непредельных углеводородов, спиртов, фенолов и карбоновых кислот.

К **органическим соединениям** относят соединения углерода, атомы которого связаны друг с другом или атомами любого другого элемента ковалентными связями (за исключением CO, CO₂, карбонатов и карбидов, которые относятся к неорганическим соединениям).

Органических соединений значительно больше, чем неорганических. Одной из причин большого числа органических молекул является способность атомов углерода связываться друг с другом в многочисленные цепи различной конфигурации. Углерод в органических соединениях имеет валентность четыре, свойства соединений зависят не только от качественного и количественного состава молекул, а и от взаимного расположения атомов в молекуле.

Если молекулы органических соединений имеют одно и то же число одинаковых атомов, но различно их расположение, то такие вещества имеют разные свойства, и их называют **изомерами**, например:



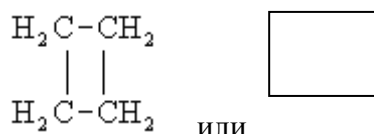
- 2-метилпропан (*изо*-бутан)

Классификация органических соединений основывается на строении углеродной цепи (углеродного скелета) молекулы. По этому признаку органические соединения делятся на три группы.

Первая группа – *ациклические соединения*. К ним относятся соединения с открытой углеродной цепью. Различают *насыщенные (алифатические) соединения*, в которых между атомами углерода имеются только одинарные σ -связи (CH₃—CH₂—CH₃), и *ненасыщенные соединения*, в которых молекулы углерода соединены двойной и даже тройной связью (CH₂=CH₂, CH₃-C \equiv CH). В этих соединениях наряду с σ -связями образуются одна или две π -связи.

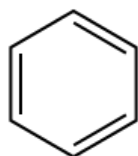
В молекулах серии *карбоциклических соединений* содержатся замкнутые углеродные цепи. Различают три типа карбоциклических соединений:

- алициклические соединения, в которых имеются обычные цепи:

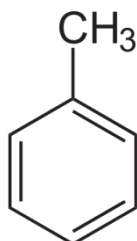


циклобутан

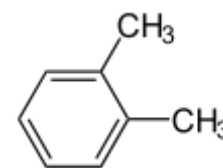
- *ароматические соединения*, содержащие шестичленные кольца с двойными связями;



бензол

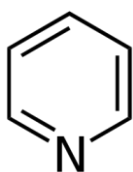


толуол

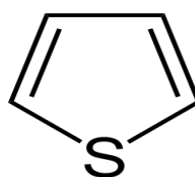


ксилол

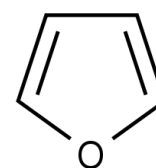
- *гетероциклические соединения*, в которых кольца (циклы) состоят не только из атомов углерода, но и включают атомы других элементов.



Пиридин



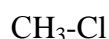
тиофен



фуран

Каждая серия соединений делится ещё на классы. Принадлежность к классу определяется характером функциональной группы.

1. Простейшим классом органических соединений является класс *углеводородов (алканов)*. Все остальные классы можно рассматривать как производные углеводородов.
2. Класс *галогенсодержащих (галогеналканов)*. Это соединения, в молекулах которых атом галогена соединен с углеводородным радикалом R-Hal. Например:

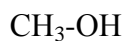


хлорметан

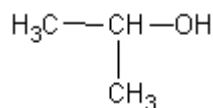


1-хлорпропан

3. Класс *спиртов (алканов)*. Соединения, в которых к углеводородному радикалу присоединена гидроксигруппа R-OH. Например:

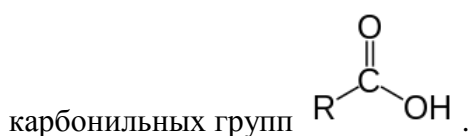


метанол

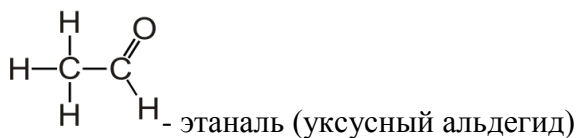


пропанол-2

4. Класс *альдегидов (алканали)*. Молекулы соединений этого класса состоят из углеводородного радикала, к которому присоединены одна или несколько



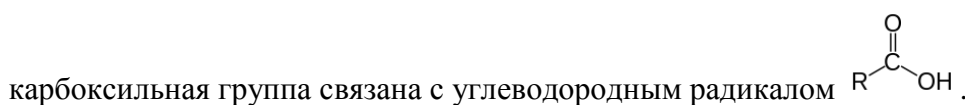
Например:



5. Класс *кетонов (алкононов)* имеет молекулы, в которых два радикала связаны в



6. Класс *карбоновых (алкановых) кислот* состоит из соединений, в молекулах которых



Существуют также классы *аминов, содержащие* группы NH_2 , *простых и сложных эфиров* и др.

Для названия органических соединений используют тривиальную, рациональную и систематическую (правила ИЮПАК) номенклатуры. Последняя номенклатура является международной.

Свойства органических соединений определяются как структурой молекул, наличием кратных связей, так и функциональными группами.

Выполнение работы

Приборы и реактивы. Пробирка с газоотводной трубкой; стеклянная колба на 100 мл; пробки; вата; стеклянная палочка. Смесь этилового спирта с концентрированной серной кислотой (1:3); этиловый спирт; натронная известь (смесь твёрдого едкого натра и гашёной извести); бромная вода; перманганат калия; серная кислота (разбавленная и концентрированная); карбид кальция; песок или битый фарфор; ацетат натрия; лакмус; фенолфталеин; метилоранж; эмульсия фенола в воде; уксусная кислота 0,1 н.; порошок магния; карбонат натрия безводный.

Опыт 1

Получение и свойства метана

В сухую пробирку насыпать смесь 0,5 г измельченного ацетата натрия с катализатором и 1 г натронной извести. Закрывать пробирку пробкой с газоотводной

трубкой. Пробирку закрепить в штативе так, чтобы образующаяся вода не стекала на горячую часть пробирки. Возьмите две пробирки и налейте в одну из них раствор KMnO_4 , а в другую – бромную воду. Нагревайте пробирку с газоотводной трубкой вначале около дна, постепенно передвигая горелку дальше, чтобы в реакцию вступили новые порции смеси. Получающийся метан пропустите в заранее приготовленные пробирки с растворами. Изменяется ли окраска растворов? После этого подведите конец газоотводной трубки под отверстие колбы с водой. Когда вся вода из колбы будет вытеснена, уберите трубку из ванны и прекратите нагревание. Закройте под водой колбу с газом бумагой, выньте её из ванны и быстро подожгите. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем. Можно поджечь метан и у конца газоотводной трубки.

Напишите уравнения реакций получения и горения метана. Сделайте вывод о физических и химических свойствах метана.

Опыт 2

Получение и свойства этилена

Налейте в пробирку 2-3 мл смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой, для равномерного кипения опустите в пробирку со смесью кусочек кирпича (или битый фарфор). Закрепите эту пробирку наклонно в штативе. Приготовьте ещё пробирки: одну с подкисленным раствором KMnO_4 , а другую – с бромной водой.

Пробирку в штативе закройте пробкой с газоотводной трубкой. Осторожно нагрейте пробирку со смесью спирта и кислоты и пропустите выделяющийся газ через раствор KMnO_4 . На основании наблюдений сделайте вывод о физических и химических свойствах этилена.

Опыт 3

Получение и свойства ацетилена

Приготовьте две пробирки: одну с подкисленным раствором KMnO_4 , другую с бромной водой. В пробирку налейте 2 мл воды, опустите небольшой кусочек карбида кальция и быстро закройте её пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся ацетилен пропустите через водные растворы перманганата калия и брома. Что наблюдается?

Поверните газоотводную трубку отверстием вверх и подожгите ацетилен. Какие пламенем горит ацетилен? Напишите уравнения получения ацетилена, его горения и взаимодействия с растворами KMnO_4 и брома. Сделайте вывод о физических и химических свойствах ацетилена.

*Опыт 4***Химические свойства спиртов (отношение к индикаторам)**

В пробирку внести 3 капли эмульсии фенола в воде, 2 капли бромной воды и перемешать смесь стеклянной палочкой. Объяснить наблюдаемые изменения. Какое вещество образовалось в осадке? Написать уравнение реакции.

*Опыт 5***Химические свойства фенола (отношение к бромной воде)**

В пробирку внести 3 капли эмульсии фенола в воде, 2 капли бромной воды и перемешать смесь стеклянной палочкой. Объяснить наблюдаемые изменения. Какое вещество образовалось в осадке? Написать уравнение реакции.

*Опыт 6***Свойства карбоновых кислот**

1. Определение pH среды в растворах карбоновых кислот.

В 2 пробирки налить по 2 капли 0,1 н. раствора уксусной кислоты и по 1 капле раствора индикаторов; в первую – лакмуса, во вторую – фенолфталеина. Что наблюдается? Объясните результаты опыта.

2. Взаимодействие карбоновых кислот с металлами.

В пробирку внести 3 капли 0,1 н. раствора уксусной кислоты и 1 микрошпатель порошка магния. Какой газ выделяется? Написать уравнение протекающей реакции.

3. Вытеснение кислот из растворов их солей.

Внести в пробирку 3 капли 0,1 раствора уксусной кислоты, добавить 1 микрошпатель сухого порошка карбоната натрия. Поднести к отверстию пробирки горящую лучину. Объяснить наблюдаемое явление, написать уравнение реакции.

Контрольные вопросы:

1. Классификация органических соединений.
2. Дайте понятие функциональной группы органического соединения.
3. Объясните различие кислотно-основных свойств в ряду: спирты, фенолы, карбоновые кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Идентификация органических соединений.

Цель работы:

Ознакомление студентов с возможностями использования методов вискозиметрии, рефрактометрии и молекулярной спектроскопии при идентификационных исследованиях. Формирование у них представлений о приборах и методиках, используемых в данной области.

Подготовка объектов исследования, выполнение эксперимента и интерпретация его результатов.

Возможности рефрактометрии как метода исследования органических соединений:

Все молекулы делятся на полярные и неполярные. Если неполярная молекула помещается в электрическое поле, то легкоподвижные электроны внешнего слоя претерпевают некоторое смещение, в результате чего появляется наведенный дипольный момент. Смещение в электрическом поле претерпевают и атомы, входящие в состав молекул. Полярные молекулы также ориентируются в электрическом поле, и в них также происходит смещение атомов и электронов.

Смещение электронов, атомов и ориентация молекул в электрическом поле называется поляризацией. Величина поляризации (Π) зависит от способности молекул к поляризации. Поляризация молекул складывается из электронной ($\Pi_{ЭЛ}$), атомной ($\Pi_{АТ}$) и ориентационной ($\Pi_{ОР}$) поляризаций:

$$\Pi = (\Pi_{ЭЛ}) + (\Pi_{АТ}) + (\Pi_{ОР}),$$

а поляризуемость молекулы α равна сумме соответствующих поляризуемостей:

$$\alpha = \alpha_{ЭЛ} + \alpha_{АТ} + \alpha_{ОР}$$

Электронная и атомная поляризуемость не зависят от температуры, а ориентационная поляризуемость обратно пропорциональна температуре, так как хаотическое движение молекул нарушает их ориентацию.

При изменении направления электрического поля происходит переориентация полярных молекул и изменение направления вектора наведённого диполя. При увеличении частоты электрического поля сначала исчезает ориентационная поляризация, т.к. полярные молекулы не успевают следовать за сменой направления электрического поля. При дальнейшем увеличении частоты исчезает атомная поляризация. Электронная же поляризация сохраняется даже в переменном электрическом поле с частотой 10^{15} с^{-1} , что соответствует частоте электромагнитных колебаний видимого света.

Молекулярная рефракция (R) – постоянная величина для данного вещества, равная произведению молекулярного веса вещества (M) на удельную рефракцию (r):

$$R_M = rM$$

Причём

$$r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) / \rho},$$

поэтому

$$R_M = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2) \rho},$$

где R_M – молярная рефракция, м³/кмоль; n – показатель преломления вещества, ρ – его плотность, кг/м³; M – молекулярная масса вещества, кг/моль.

Рефракция не зависит от температуры, давления, агрегатного состояния, R является мерой электронной поляризуемости молекул α :

$$R = 4/3\pi\alpha N_A,$$

где N_A – число Авагадро, молекул/моль; α – электронная поляризуемость молекулы.

Значения молекулярной рефракции вещества для лучей видимой части спектра характеризует полярность электронных оболочек и могут непосредственно использоваться для оценки их деформационной поляризации (поляризация смещения) при измерении дипольных моментов. Если при растворении не изменяется поляризуемость компонентов, то молекулярная рефракция растворов R определяется суммой молекулярных рефракций его компонентов R_i :

$$R_i = x_i R_1,$$

где x_i – концентрация в мольных долях.

Правило аддитивности позволяет вычислить молекулярную рефракцию растворенных твёрдых веществ. Аддитивность молекулярной рефракции распространяется и на соединения, причем для чисто ионных соединений молекулярная рефракция может рассматриваться как сумма ионных рефракций:

$$R_{NaCl} = R_{Na^+} + R_{Cl^-},$$

Молекулярная рефракция соединений с ковалентными связями может быть представлена в виде суммы атомных рефракций:

$$R_{C_5H_{12}} = 5 R_C + 12 R_H.$$

Следует отметить, что используемые в таких расчётах атомные рефракции частично включают эффекты взаимного влияния атомов в молекуле соединения и не равны атомным рефракциям соответствующих простых веществ. Влияние структуры на молекулярную рефракцию учитывается введением различных значений атомной

рефракции одного и того же элемента в разных группировках, использованием групповых рефракций (R_{NO} , R_{C-N} и др.).

Вместо атомных и групповых рефракций в последнее время часто применяются рефракции связей, причем молекулярные рефракции соединений разделяются на слагаемые по числу и типам связей. Так, для хлористого аллила рефракция может быть рассчитана:

$$R_{CH_2-CH-CH_2Cl} = 5 R_{CH} + 2R_{C-C} + R_{C-Cl}$$

Рефрактометрия – совокупность методов измерения показателя преломления (n) и основанного на этих измерениях физико-химического исследования вещества. При использовании этого метода образец приводится в оптический контакт с гранью измерительной призмы прибора, освещаемой так, чтобы имело место полное внутреннее отражение. При этом обычно измеряется не непосредственно предельный угол. А угол выхода предельного луча из измерительной призмы. Точность измерений методом предельного угла достигает $1 \cdot 10^{-5}$ – на лучших прецизионных приборах и $(1-2) \cdot 10^{-4}$ на обычных моделях рефрактометров.

Из практических приложений рефрактометрии наибольшее распространение получил рефрактометрический анализ растворов и газовых смесей. При анализе разбавленных растворов обычно пользуются линейной зависимостью n от концентрации, которая соблюдается с высокой точностью во всем интервале концентраций; но для смесей жидкостей приходится пользоваться более сложными эмпирическими уравнениями. В сочетании с измерением других физических свойств (плотность, вязкость) рефрактометрия позволяет анализировать тройные и более сложные системы.

Основные достоинства рефрактометрии как метода анализа быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность.

Значения показателя преломления служат для идентификации органических жидкостей и минералов. По виду кривых зависимости показателя преломления от состава раствора в некоторых случаях можно сделать заключение о характере взаимодействия компонентов и образовании соединений.

Производные от показателя преломления величины, такие как молекулярная рефракция и дисперсия, используются для определения строения вещества.

Выполнение работы

Для измерения показателя преломления используется рефрактометр УРЛ-1, предназначенный для определения показателя преломления неокрашенных жидкостей и растворов.

1. Перед началом измерений необходимо подготовить рефрактометр к работе. Для этого осторожно очистить верхнюю и нижнюю призмы прибора фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой, а затем этиловым спиртом. После этого с помощью фильтровальной бумаги осушить обе призмы и поместить между ними 2-3 капли дистиллированной воды.
2. При помощи поворотного зеркала осветить призмы рефрактометра и поворотом правого винта на лицевой панели прибора добиться сначала появления в окуляре темного и светлого полей, а затем четкой границы между ними. После этого вращения правого винта перевести границу полей в перекрестье осей. Записать значение показателя преломления дистиллированной воды с учётом того, что цена деления шкалы прибора составляет 0,0002.
3. Измерить показатели преломления выданных растворов сахара различных концентраций, начиная с наименьшей. Последнее измерение выполняется для раствора с неизвестной концентрацией. Занести результаты измерений в табл. 7.1.
4. По полученным значениям показателя преломления построить калибровочный график в координатах $n = f(C)$ и с его помощью определить концентрацию контрольного раствора сахара.
5. Если полученный результат признан удовлетворительным, измерить показатель преломления неизвестного вещества, предварительно очистив призмы рефрактометра по методике, изложенной в начале работы.
6. По значению показателя преломления идентифицировать исследуемое вещество, используя справочные данные. Полученные данные занести в табл. 7.2.

Таблица 7.1

Результаты измерения показателя преломления растворов сахара

| Концентрация, г/л | Показатель преломления (n) |
|-------------------|--------------------------------|
| | |

Измерение плотности жидкости

Для экспериментального определения плотности жидкости при комнатной температуре в работе используется пикнометрический метод. Пикнометром называется стеклянная мерная колба объёмом 5 или 10 мл.

Плотность жидкости по этому методу определяется взвешиванием известного объёма ее в пикнометре. При этом вместимость пикнометра устанавливается по массе заполняющей его воды с учетом ее плотности при заданной температуре.

1. Сухой чистый пикнометр с пробкой взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Масса пикнометра – g_1 .
2. Заполнить пикнометр веществом, плотность которого определяется, таким образом, чтобы нижняя часть мениска жидкости касалась метки, и взвесить его на аналитических весах. Масса пикнометра с жидкостью g_2 .
3. Вымыть пикнометр, заполнить его дистиллированной водой до метки и взвесить вместе с пробкой на весах. Масса пикнометра с водой – g_3 . Цель этой операции заключается в том, чтобы определить объем пикнометра достаточной в используемом методе точностью. Для вычисления точного объема пикнометра при температуре измерений необходимо знать плотность воды при данной температуре (определяется по таблице). Расчёт объема производится по формуле:

$$V_n = \frac{g_3 - g_1}{\rho_{H_2O}},$$

где ρ_{H_2O} – плотность воды при температуре измерений.

4. Рассчитать плотность исследуемой жидкости по формуле:

$$\rho_x = \frac{g_2 - g_1}{V_n} = \frac{(g_2 - g_1)\rho_{H_2O}}{g_3 - g_1}$$

5. Идентифицировать неизвестное вещество по найденному значению плотности. Сравнить результат с полученным ранее по показателю преломления и сделать выводы. Занести справочные и рассчитанные величины в табл. 7.2.

Таблица 7.2.

Экспериментальные и справочные данные для исследуемого вещества

| Вещество | ρ экспр, г/см ³ | $n_{\text{экспр}}$ | $R_{M \text{ экспр}}$, см ³ /моль | $\rho_{\text{табл}}$, г/см ³ | $n_{\text{табл}}$ | $R_{M \text{ табл}}$, см ³ /моль |
|----------|---------------------------------------|--------------------|--|---|-------------------|---|
| | | | | | | |

Обработка экспериментальных данных

1. По экспериментальным данным рассчитать удельную и молекулярную рефракции исследуемого вещества, используя следующие формулы:

$$R_M = rM; \quad r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\rho},$$

где M – молекулярная масса вещества, г/моль.

2. В соответствие со структурной формулой вещества рассчитать молекулярную рефракцию вещества по правилу аддитивности:

$$R_M = \sum R_{\text{ат}} x_{\text{ат}} + \sum R_{\text{св}} x_{\text{св}},$$

где $R_{\text{ат}}$ - атомная рефракция, $\text{см}^3/\text{атом}$; $x_{\text{ат}}$ – количество атомов компонента в молекуле вещества, $R_{\text{св}}$ – рефракцией связей; $x_{\text{св}}$ – количество связей данного типа.

3. Сравнить значения молекулярной рефракции, рассчитанные по экспериментальным и табличным данным, и сделать выводы об использовании рефрактометрического метода для анализа структуры исследуемого вещества.

Возможности молекулярной спектроскопии как метода исследования органических соединений:

В методах молекулярной спектроскопии исследуется зависимость интенсивности поглощения или испускания от частоты или длины волны. Эти методы позволяют изучать энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по частоте перехода и оценивать вероятность перехода по интенсивности спектральной полосы.

Весь диапазон возможных частот от 10^6 до 10^{20} Гц образует непрерывный электромагнитный спектр, который подразделяется на ряд областей. В зависимости от диапазона частот и длин волн при проведении спектральных исследований получают: ЯГР, рентгеновские, фотоэлектронные, электронные, колебательные, вращательные, ЭПР, ЯМР, ЯКР-спектры.

Наиболее востребованными в практических исследованиях являются методы ИК-, КР-, УФ- и ЯМР- спектроскопии.

При выборе метода исследования для решения конкретной практической задачи необходимо иметь в виду следующее:

- наиболее полную информацию о функциональных группах, содержащихся в соединении, можно получить из ИК-спектров;
 - строение углеводородного скелета определяется по данным ПМР-спектров;
 - общий характер сопряжения в молекуле устанавливается по электронным спектрам;
- Таким образом, по данным ИК-, УФ- и ПМР-спектров и брутто-формуле во многих случаях удастся определить структуру органического соединения.

При работе с ИК- и ПМР- спектрами используются таблицы характеристических частот и химических сдвигов.

Контрольные вопросы:

1. Объясните, что такое поляризация и поляризуемость молекул?
2. Дайте определение молекулярной и удельной рефракции.
3. Объясните суть пикнометрического метода определения плотности жидкости.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Химическая экспертиза нефтепродуктов.

Цель работы:

Ознакомление студентов с физико-химическими свойствами нефти и основных выпускаемых нефтеперерабатывающей промышленностью продуктов, возможностями проведения идентификационных и сравнительных исследований. Формирование у них представлений о приборах и методиках, используемых в данной области. Подготовка объектов исследования, выполнение эксперимента и интерпретация его результатов.

С химической точки зрения НП представляют смесь:

- предельных углеводородов (парафинов и нафтенов), имеющих общую формулу C_nH_{2n+2} ;
- непредельных (ненасыщенных) углеводородов, имеющих общую формулу C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} ;
- циклических соединений (алициклических и ароматических).

В состав нефти, помимо углеродсодержащих соединений, входят соединения серы, азота, кислорода.

Источником получения НП служит нефть, основным или первичным процессом переработки которой является перегонка. При перегонке получают бензин, лигроин, керосин, соляровые масла, мазут, вазелин, парафин, гудрон.

Вторичным процессом переработки нефти является ее крекинг, в результате которого могут быть получены очищенное жидкое топливо и ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и др.). Протекает крекинг обычно при высоких температурах, без доступа воздуха и в присутствии катализатора. Существует несколько разновидностей крекинга нефти: термический ($450-500^{\circ}C$, 2-7МПа); крекинг при низких давлениях ($550-600^{\circ}C$, 0,3-0,5МПа); каталитический ($450^{\circ}C$, атмосферное давление, катализатор (активированные алюмосиликаты)).

Классификация НП и ГСМ проводится по следующим параметрам:

- по назначению;
- по цвету;
- по летучести.

Объектами экспертных исследований в основном являются два больших класса товарных НП и ГСМ: топлива и смазочные материалы.

Топлива подразделяются на следующие виды:

- бензины;
- дизельное топливо;

- керосины;
- топливо для реактивных двигателей.

Смазочные материалы изготавливаются из мазута, который представляет собой остаток после атмосферной перегонки нефти ($T_{\text{кип.}}=300^{\circ}\text{C}$) и гудрона (остатка после вакуумной перегонки мазута).

Смазочные материалы делятся на следующие группы:

- масла (моторные, трансмиссионные, турбинные, энергетические, электроизоляционные, компрессорные, промышленные);
- смазки (полужидкие, пластичные, твердые).

Опыт №1.

Визуальный осмотр и органолептическое исследование.

Посуда:

Мерная колба на 50мл,

Капельная пипетка.

Порядок выполнения:

1. Определить цвет НП и ГСМ.

Цвет НП и ГСМ зависит от его химического состава, степени и вида очистки, наличия добавок: цвет ДТ может изменяться от светло-желтого до темно-желтого; неэтилированных бензинов – от бесцветного до светло-желтого; цвет этилированных бензинов различен: красный – для АИ-93, желтый – для А-76, синий – для АИ-98.

Цвет НП и ГСМ определяется условиями их хранения и эксплуатации: бесцветный бензин при хранении в открытой емкости в зависимости от времени хранения меняет цвет до желтого и далее до коричневатого-красного за счет увеличения содержания смолистых соединений при окислении углеводородов.

2. Определить степень прозрачности, наличие посторонних включений и осадка в исследуемом образце, для этого нанести несколько капель жидкости на фильтровальную бумагу.

Наличие механических включений и осадка может иметь различное происхождение, их внедрение может происходить как на стадии производства НП и ГСМ, так и в процессе эксплуатации: присутствие темного осадка и мелких твердых частиц в объеме ГСМ указывает на возможность последнего.

3. Установить запах исследуемого образца.

Определение запаха производить его сопоставлением с запахами, характерными для различных видов НП и ГСМ.

Наиболее резкий запах характерен для легколетучих нефтепродуктов. Запах НП и ГСМ может быть обусловлен присутствием специфических добавок (например, в реактивном топливе). Очищенные масла, например, вазелиновое или парфюмерное, практически не имеют запаха.

Опыт №2.

Оценка растворимости исследуемого вещества.

Посуда:

Пробирки – 3 шт,

Мерный цилиндр на 10 мл,

Стеклянная палочка.

Реактивы:

Этанол, пропанол, бутанол.

Порядок выполнения:

1. В каждую из трех пробирок поместить небольшое количество исследуемого вещества, прилить 3 мл соответствующего растворителя и перемешать.
2. По результатам наблюдений сделать заключение о растворимости вещества.

Учесть, что ДТ растворяется только в пропаноле и бутаноле, масло – только в бутаноле, бензин растворяется во всех трех указанных растворителях.

Опыт №3.

Определение плотности НП и ГСМ.

Посуда, приборы:

Термостат,

Пикнометр,

Пипетка на 10 мл.

Порядок выполнения:

1. С помощью аналитических весов определить массу в г. сухого чистого пикнометра ($m_{п}$) и пикнометра, заполненного дистиллированной водой ($m_{в}$) после термостатирования в течение 15 мин при 20⁰С. Определить объем пикнометра в мл/см³ ($V_{п}$):

$$V_{\text{п}}=(m_{\text{в}} - m_{\text{п}})/\rho_{\text{в}}$$

2. Этот же предварительно высушенный пикнометр заполнить с помощью пипетки исследуемым НП, взвесить (после термостатирования) ($m_{\text{ж}}$) и вычислить плотность в г/см^3 :

$$\rho=(m_{\text{ж}} - m_{\text{п}})/ V_{\text{п}}.$$

Каждое взвешивание должно проводиться не менее трех раз. Для расчетов использовать среднее полученное значение.

Опыт №4.

Определение вязкости.

Вязкость (динамическая и кинематическая) является одной из важнейших технических характеристик смазочных материалов, стандартизированных в ГОСТ и определяющих эксплуатационные качества ГСМ как товарного продукта.

Динамическая вязкость выражается в Па·с или кг/(м·с).

Кинематическая вязкость определяется как отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности и выражается в $\text{м}^2/\text{с}$.

Посуда, приборы:

Термостат,

Капиллярный вискозиметр,

Фильтр,

Пипетка на 10 мл,

Резиновая груша

Порядок выполнения:

1. Исследуемую жидкость с помощью пипетки через фильтр залить в вискозиметр, установленный в термостате и термостатировать не менее 15 минут.
2. При помощи секундомера определить время истечения раствора между верхней и нижней меткой вискозиметра. За результат принять среднее арифметическое из трех параллельных опытов.
3. На том же вискозиметре и в тех же условиях определить время истечения жидкости с известной плотностью и вязкостью.
4. Рассчитать динамическую вязкость исследуемой жидкости:

$$\eta_{\text{ж}} = \eta_{\text{эт}} \cdot (\tau_{\text{ж}} / \tau_{\text{эт}})$$

где $\eta_{\text{ж}}$, $\eta_{\text{эт}}$ – динамическая вязкость исследуемой и эталонной жидкости, Па·с;

$\tau_{ж}$, $\tau_{эт}$ – время истечения исследуемой и эталонной жидкости, с.

5. Вычислить кинематическую вязкость, m^2 / c :

$$\nu_{ж} = \eta_{ж} / \rho_{ж}$$

где $\rho_{ж}$ – плотность исследуемой жидкости, kg/m^3 .

Опыт №5.

Сравнительная оценка вязкости и испаряемости исследуемых образцов с помощью метода пятна.

Посуда и приборы:

Секундомер,

Чашка Петри,

Капельная пипетка

Реактивы:

Фильтровальная бумага

Порядок выполнения:

1. С помощью пипетки нанести по капле исследуемых образцов НП или ГСМ на фильтровальную бумагу.
2. Замерив диаметр образовавшегося пятна, качественно оценить вязкость каждого из образцов.
3. Определив время испарения НП или ГСМ, оценить их испаряемость.
4. Сравнить полученные результаты для исследуемых объектов и сделать выводы об их идентичности.

Опыт №6.

Хроматографическое исследование состава НП и ГСМ.

Посуда и приборы:

Капельная пипетка,

Мерный цилиндр на 10 мл,

Хроматографические пластины для ТСХ «Силуфол» или «Сорбфил»,

Кювета для ТСХ.

Реактивы:

Смесь октан – бензол 1:1,

2%-ный раствор формалина в конц. серной кислоте,
Ацетон или бензол.

Порядок выполнения:

1. Нанести каплю исследуемого вещества и образцов-свидетелей известного состава на линию старта хроматографической пластины, находящейся на расстоянии 1-2 см от ее нижнего края. Диаметр пятен 1,5-3,0 мм, расстояние между пятнами – 10-15 мм. Бензины, керосины непосредственно наносятся на пластинку, дизельные топлива, масла, пластичные смазки предварительно растворяют в любом неполярном растворителе (ацетон, гексан, бензол, толуол и т.д.).
2. После высыхания капель пластину поместить в кювету, на дно которой предварительно налить около 10 мл смеси растворителей октан – бензол.
3. Вынуть пластину и высушить ее после достижения жидкой фазой линии финиша, расположенной вблизи верхней границы пластины.
4. Проявить результаты хроматографирования путем обработки пластины 2%-ным раствором формалина в концентрированной серной кислоте. При этом отметить расположение на полученной хроматограмме пятен, их размер, цвет, оттенок, для каждого пятна определить коэффициент хроматографической подвижности.
5. По результатам хроматографического исследования для исследуемого и сравнительного образцов определить вид и марку НП.

Выводы: Обобщить полученные в ходе экспертного исследования результаты. Сделать заключение о виде и идентичности представленных для изучения веществ.

Контрольные вопросы:

1. Классификация нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов (ГСМ).
2. Методы, последовательность и технические средства предварительного исследования НП и ГСМ.
3. Методы и технические средства экспертного исследования НП и ГСМ.
4. Метод тонкослойной хроматографии как один из наиболее информативных экспресс-методов экспертного исследования НП и ГСМ.
5. Задачи и возможности данного вида экспертизы.

В теоретической части занятий для выработки навыков решения расчетных задач рассматриваются примеры расчетных упражнений по химической термодинамике и кинетике:

Тема: «Первое начало термодинамики. Теплоемкость»

Примеры рассматриваемых задач:

1. Зависимость мольной энтальпии двуокиси олова от температуры в интервале $298 \div 1500^\circ \text{K}$ выражается уравнением

$$H_T - H_{298} = 73,889T + 5,021 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{21,589 \cdot 10^5}{T} \text{ Дж/моль.}$$

Получить выражение зависимости истинной мольной теплоемкости при $P = \text{const}$ от температуры. Вычислить C_p при 500°C и результат сопоставить со значением $C_p = 71,077 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

2. Зависимость истинной мольной теплоемкости от температуры для сульфида серебра в интервале $298 \div 452^\circ \text{K}$ можно выразить уравнением

$$C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Рассчитать среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

3. Средняя мольная теплоемкость твердого едкого натра в интервале температур $298 \div 595^\circ \text{K}$ составляет $80,32 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ и жидкого едкого натра в интервале $595 \div 900^\circ \text{K}$ — $85,35 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$. Определить количество теплоты, поглощенное при изобарном нагревании 1 кг едкого натра от 298 до 700°K , если теплота плавления равна 8363 Дж/моль и температура плавления 595°K .

4. Зависимость мольной теплоемкости фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от температуры выражается уравнением $C_p = 203,3 + 170,1 \cdot 10^{-3}T - 26,11 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ в интервале температур $273 \div 1373^\circ \text{K}$. Найти изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900°K .

5. Рассчитать мольную теплоемкость C_p хлорида никеля при 25°C , пользуясь правилом Дюлонга и Пти в сочетании с правилом аддитивности. Опытная мольная теплоемкость хлорида никеля от температуры приближенно выражается уравнением

$$C_p = 54,81 + 54,81 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Вычислить расхождение между расчетной и опытной теплоемкостями хлорида никеля.

6. Зависимость мольной теплоемкости газообразной двухатомной серы от температуры можно выразить уравнением

$$C_p = 36,108 + 1,506 \cdot 10^{-3}T - 3,515 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

в интервале температур $273 \div 2000^\circ \text{K}$.

Получить выражение для зависимости энтальпии от температуры для 1 моль этого газа в этом интервале температур (принять $T_1 = 273^\circ \text{K}$). Рассчитать изменение энтальпии при нагревании 1 моль газообразной серы от 273 до 1000°K .

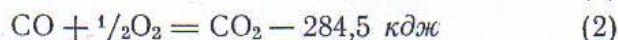
Тема: «Термохимия. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным энтальпиям образования и сгорания веществ. Закон Кирхгофа»

Примеры рассматриваемых задач:

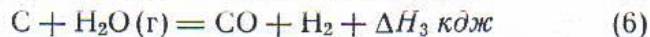
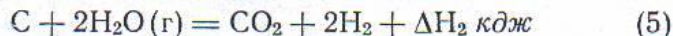
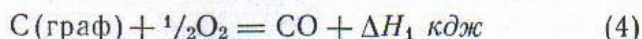
1. Теплоты образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода соответственно равны $-285,8$ и $-393,5$ *кДж/моль*, теплота сгорания метана при тех же условиях $-890,3$ *кДж/моль*. Рассчитать теплоту образования метана из элементов при условиях: 1) $P = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, $T = 298^\circ \text{K}$.

2. Теплота сгорания жидкого бензола равна $-3267,7$ *кДж/моль*. Теплота сгорания газообразного ацетилена при тех же условиях равна $-1299,6$ *кДж/моль*. Вычислить теплоты образования жидкого бензола и газообразного ацетилена, а также теплоту образования бензола из ацетилена при условиях: 1) $P = \text{const}$ и 2) $V = \text{const}$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны $-393,5$ и $-285,8$ *кДж/моль*.

3. Тепловые эффекты реакций при 0°C и постоянном давлении $101,3$ *кН/м²*:

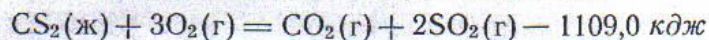
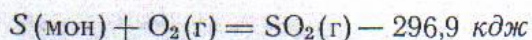


Рассчитать при тех же условиях тепловые эффекты следующих реакций:



4. Теплота образования этилена C_2H_4 (г) равна $52,3$ *кДж/моль*. Какова теплота сгорания этилена при: 1) $P = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны $-393,5$ и $-285,8$ *кДж/моль*?

5. Рассчитать теплоту образования жидкого сероуглерода по следующим данным:



Тема: «Направление процессов. Определение изменения изобарного и изохорного потенциалов»

Примеры рассматриваемых задач:

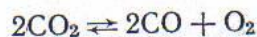
1. Вычислить стандартные изменения изобарного потенциала химической реакции при 25°С по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий, воспользовавшись таблицами стандартных величин. Все реакции проводятся между чистыми твердыми, жидкими и газообразными веществами (не в растворе).

| Номер задачи | Реакция |
|--------------|---|
| 1 | $\text{ZnO (т)} + \text{CO (г)} = \text{Zn (т)} + \text{CO}_2 \text{ (г)}$ |
| 2 | $\text{ZnS (т)} + \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{Zn (т)} + \text{H}_2\text{S (г)}$ |
| 3 | $2\text{CO}_2 \text{ (г)} = 2\text{CO (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)}$ |
| 4 | $\text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (ж)} = \text{CO}_2 \text{ (г)} + \text{H}_2 \text{ (г)}$ |
| 5 | $2\text{HI (г)} = \text{H}_2 \text{ (г)} + \text{I}_2 \text{ (г)}$ |
| 6 | $\text{CO (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)} = \text{CH}_3\text{OH (ж)}$ |

Тема: «Химическое равновесие. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры и внешнего давления. Взаимосвязь константы равновесия и изобарного потенциала»

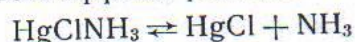
Примеры рассматриваемых задач:

1. Для реакции



$K_p = 4,033 \cdot 10^{-16} \text{ н/м}^2$ при 1000°К . Вычислить константу равновесия этой реакции при 2000°К , если среднее значение теплового эффекта $Q_p = 561,3 \text{ кдж/моль}$.

2. Давление диссоциации HgClNH_3 равно $4693,2 \text{ н/м}^2$ при 167°С и $8826,4 \text{ н/м}^2$ при 185°С . Определить среднее значение теплового эффекта реакции



3. Тепловой эффект реакции



в температурном интервале от 475 до 575°К равен $91546,0 \text{ дж}$. Степень диссоциации PCl_5 при 475°К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ равна $0,428$. Определить степень диссоциации PCl_5 при 575°К и $2,026 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

4. Давление диссоциации PbO при 600°К равно $9,525 \cdot 10^{-26} \text{ н/м}^2$, а при температуре 800°К — $2,33 \times 10^{-16} \text{ н/м}^2$. Определить температуру, при которой PbO будет разлагаться на воздухе.

5. Давление диссоциации CaCO_3 при температуре 1150°К равно $0,669 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Теплота диссоциации 167360 дж/моль . Определить температуру, при которой давление диссоциации CaCO_3 равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

6. При нагревании CO_2 под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ до 1400°К обнаруживается термическая диссоциация на $1,5 \cdot 10^{-2}\%$, а при температуре 1498°К и том же давлении — на $4,7 \cdot 10^{-2}\%$. При этом устанавливается равновесие



Определить тепловой эффект реакции в этом температурном интервале и степень диссоциации CO_2 при 1478°К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

7. Иодистый водород диссоциирует при нагревании до температуры 280°С на $17,8\%$, а при нагревании до 520°С — на $24,48\%$. Определить степень диссоциации при нагревании до 300°С .

8. При диссоциации N_2O_4 устанавливается равновесие



При нагревании $9,2 \text{ г}$ N_2O_4 до 27°С под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ газ занимает объем $0,00295 \text{ м}^3$, дальнейшее нагревание до 110°С приводит к расширению объема до $0,00607 \text{ м}^3$. Рассчитать степень термической диссоциации при 27 и 110°С , константы равновесия $K_{C,1}$ и $K_{C,2}$ при этих температурах и среднее значение теплового эффекта в указанном температурном интервале.

Тема: «Химическая кинетика. Основные понятия химической кинетики: скорость реакции, константа скорости, порядок реакции, химическое равновесие, кинетическая кривая»

Примеры рассматриваемых задач:

1. Вычислите, во сколько раз изменится константа скорости реакции порядка $3/2$ при переходе от единиц концентрации Па к моль/л и от единиц времени мин к с. Провести аналогичные расчеты для реакции порядка $1/2$.
2. Вычислите начальную скорость реакции разложения вещества А при 37°C в $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, если константа скорости этой реакции равна $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а давление равно $2,67 \cdot 10^4 \text{ Па}$.
3. Скорость бимолекулярной реакции $A + B = C$ равна a моль/ $\text{см}^3 \cdot \text{с}$. Парциальное давление первого из исходных веществ равно p Па, а концентрация второго равна b л/ см^3 . Чему равна константа скорости реакции в $1/\text{Па} \cdot \text{с}$?
4. Константа скорости реакции $2A \rightarrow C$ при 493°C равна $10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Рассчитайте начальную скорость исчезновения вещества А в Па/с, если начальное давление вещества А равно $4 \cdot 10^4 \text{ Па}$.
5. В реакции окисления метана $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, протекающей с постоянной скоростью, в течение 5 мин в сосуде, объемом 0,5 л при 500°C образуется $5 \cdot 10^{-4}$ моль воды, которая удаляется из зоны реакции вымораживанием. Рассчитайте скорость изменения давления в Па/мин.
6. За реакцией разложения бутана, протекающей по уравнению $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$, следили по объему реагирующих газов, занимаемому ими при давлении $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и 20°C . Вычислите, через сколько времени после начала реакции изменение объема будет равно 10 см^3 . Скорость реакции постоянна и равна $13,3 \text{ Па/с}$. Объем реакционного сосуда 200 см^3 , температура 527°C .

Тема: «Химическая кинетика. Температурная зависимость константы скорости реакции. Вычисление энергии активации и предэкспоненциального множителя»

Примеры рассматриваемых задач:

21. При повышении температуры от 60 до 70° С константа скорости реакции возросла в два раза. Вычислите энергию активации этой реакции.

22. Определите, до какой температуры выражение Аррениуса соответствует ускоренному росту константы скорости реакции. Ответ дайте для энергий активации 41,8 и 167,2 кДж/моль.

23. Энергию активации реакции 104,5 кДж/моль определяли по константам скоростей, измеренным при 300 и 330° С. Вычислите, с какой точностью должна быть измерена константа скорости, чтобы средняя квадратичная ошибка в определении энергии активации была не более 0,84 кДж/моль. Температуру измеряли с точностью до 0,1° С.

† 24. При изучении кинетики бимолекулярной реакции были получены следующие данные:

| | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Температура, °С ... | 292,0 | 299,2 | 332,4 |
| k , см ³ /(моль · с) ... | 69 | 84 | 200 |

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.