

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химическая технология органических веществ»
для студентов очной/заочной формы обучения направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химическая технология органических веществ». Указания предназначены для студентов очной формы обучения, направления подготовки 18.03.01
Химическая технология

Составители
Отв. редактор

Введение

Методические указания выполнены на современном научном уровне и рассчитано на студентов, обладающих достаточной подготовкой по разделам общей химии, физики и математики.

Методические указания составлены для проведения практических занятий курса «Химическая технология органических веществ» с учетом требований стандарта ФГОС ВО для подготовки бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология».

В результате освоения материала всех разделов пособия по дисциплине «Химическая технология органических веществ» ООП студент приобретает следующие компетенции:

ПК-1 способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Знать: технологический процесс в соответствии с регламентом, технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь: использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Владеть: способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом

ПК-10 способность проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

Знать: анализ сырья, материалов и готовой продукции

Уметь: проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

Владеть: способностью проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

ПК-18 готовность использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности

Знать: свойства химических элементов, соединений и материалов

Уметь: использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности;

Владеть: владеть готовностью использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности;

Лабораторная работа №1

Получение алифатических жирных кислот и спиртов окислением высших парафинов

Цель: Познакомиться с промышленными процессами окисления высших парафинов. Провести окисление парафина.

Теоретическая часть.

Синтетические жирные кислоты в больших количествах используют в производстве мыл и моющих средств, пленкообразующих и душистых веществ, эмульгаторов и пластификаторов, смачивателей различного назначения, растворителей и лечебно-косметических изделий, синтетических смазочных масел и специальных жидкостей, резиновых изделий и т.д.

Возможность получения высших жирных кислот была впервые установлена при окислении твердого парафина, содержащего в своем составе углеводороды от C_{18} до C_{36} .

Основным видом сырья для производства жирных кислот в Германии являются продукты переработки бурых углей и парафиновый гач, получаемый при синтезе по Фишеру-Тропшу.

В России и Румынии, располагающих крупными запасами парафиновых нефтей, основным источником сырья для производства жирных кислот являются твердые нефтяные парафины состава C_{18} до C_{36} .

Применение парафина с длиной цепи менее 18 атомов углерода дает низкий выход высших жирных кислот. Парафины с длиной цепи более 30 атомов углерода при окислении переходят в жирные кислоты достаточно высокой молекулярной массой, однако при применении таких парафинов сильно увеличивается содержание неомыляемых веществ (кетонов, спиртов, углеводородов) в мыловаренных фракциях кислот состава C_{10} - C_{20} .

При окислении парафина в жестких условиях наблюдается зависимость между средней длиной цепи окисляемого парафина и средним числом атомов углерода получаемых жирных кислот.

Практическая часть.

На скорость окисления парафина при получении высших карбоновых кислот оказывают влияние температура, продолжительность реакции, давление, состав катализатора, скорость подачи кислорода. В отсутствие катализаторов при 80 - 120°C окисление идет очень медленно. При 120 - 130°C для окисления требуются недели, а при 160 - 170°C окисление идет быстро, но получается много побочных продуктов. Так, при 115°C накапливается только около 1% побочных продуктов, при 140°C - 4%, а при 160°C - 10%.

Реакция окисления экзотермическая - при окислении парафина до кислотного числа 70 мг КОН/г выделяется 2090 кДж (500 ккал) на 1 кг превращенного парафина. Поэтому во избежание чрезмерного повышения температуры окисляемой массы необходим интенсивный отвод тепла.

В промышленных условиях принят переменнотемпературный режим окисления парафина с начальной температурой 125 - 130°C и последующим снижением до 105°C по 2 - 5 град/ч.

Скорость окисления существенно возрастает при повышении давления до $0,2$ МПа. Дальнейшее повышение давления мало сказывается на скорость окисления, но существенно ухудшает качество продукции. В заводских условиях окисление проводится в алюминиевых колоннах при давлении не выше $0,2$ МПа.

В качестве катализатора процесса окисления парафина используется 10%-ный водный раствор перманганата калия, пероксид марганца или смесь, полученная при регенерации марганца из оксидата. Перечисленные вещества не растворимы в парафине, поэтому вначале (в течение 2 ч) поддерживают температуру 125 - 130°C , чтобы завершить формирование гомогенного катализатора (марганцевые соли высших карбоновых кислот). Замечено, что активность катализатора повышается, когда он содержит натриевую (и осо-

бенно калиевую) щелочь, переходящую при окислении в соответствующую соль. Оптимальным является отношение $Mn^{1+} : K = 1:1$.

Марганцевокалиевый катализатор играет при окислении парафина двойную роль. В начальной стадии окисления он ускоряет процесс, инициируя цепную реакцию. В последующий период марганцевокалиевые комплексы, растворенные в окисляемом парафине, ускоряют и регулируют процесс дальнейшего распада гидропероксидов и обеспечивают наиболее быстрое образование жирных кислот и минимальное накопление побочных продуктов.

Оборудование и реактивы: твердый парафин, фенолфталеин, перманганат калия, ацетон, 0,1 н спиртовой раствор едкого калия, воздуходувка, реометр для определения расхода воздуха, колонка с хлористым кальцием (активированным углем), реактор, термометр до 200°С, ловушка Дина и Старка, обратный холодильник, глицериновая баня, электроплитка, колба коническая емкостью 150 мл - 4 шт, пипетка для отбора проб.

Ход работы:

Получение синтетических жирных кислот окислением нормальных парафиновых углеводородов

Реактор представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 50 мм, высотой 250 мм с впаянной в нижней части пористой пластинкой. В верхней части установлена ловушка Дина и Старка с обратным холодильником. Температуру замеряют термометром или термопарой. Реактор помещают в глицериновую баню или он может быть снабжен электрообогревом.

Воздух подается воздуходувкой или из баллона через колонку с хлористым кальцием или активированным углем в нижнюю часть реактора под пористую пластинку. Расход замеряется реометром.

В реактор загружают 25-50 г парафина (по заданию преподавателя) и после его расплавления добавляют 0,05-0,1 г $KMnO_4$, растворенных в 4-0,75 мл дистиллированной воды. При температуре 180°С в реактор подают воздух со скоростью 60 л на 1 кг парафина в 1 час, регулируя подачу с помощью тройника.

Воздух, пройдя реактор, уходит через обратный холодильник в атмосферу. Образующаяся вода собирается в ловушке, а летучие продукты окисления и уносимые воздухом капли парафинов охлаждаются в холодильнике и возвращаются в реактор. Наиболее легкие продукты окисления уносятся вместе с воздухом. Их можно улавливать, если установить специальную ловушку и поместить ее в охлаждающую смесь.

Окисление длится в течение 4 часов. Через каждый час отбирают пробу оксидата для определения кислотного числа.

В процессе проведения опыта поддерживают постоянную температуру в реакторе и расход воздуха, отмечают объем воды, собирающейся в ловушке Дина и Старка. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Пробы отбирают пипеткой в предварительно взвешенные колбы. Для растворения проб применяют нейтральный ацетон (во избежание искажения результатов определения кислотных чисел).

Форма записи.

Время от начала опыта, ч	Температура, °С	Расход воздуха, мл/мин	Объем воды в ловушке, мл
0			
1 (отобрана проба №1)			
2 (отобрана проба №2)			
3 (отобрана проба №3)			
4 (отобрана проба №4)			

Контрольные вопросы.

1. Какие типы перегонок используют для очистки жидкостей и разделения жидких смесей?
2. Как зависит температура кипения жидкости от давления? В чем особенности перегонки жидкостей при уменьшенном давлении?
3. В каких случаях используют дефлегматор? Каков принцип его работы?
4. В каких случаях применяют перегонку с водяным паром?

Лабораторная работа №2

Окисление нафтеновых углеводородов и их производных

Цель: Получить адипиновую кислоту окислением циклогексанола.

Теоретическая часть.

Из продуктов окисления нафтенов главную практическую ценность представляют циклические спирты и кетоны и насыщенные дикарбоновые кислоты.

Окисление нафтеновых углеводородов (циклопарафинов) очень сходно с окислением парафинов. Когда процесс проводят в газовой фазе происходит глубокая деструкция цикла с образованием низших кислородсодержащих соединений, двуокиси углерода и воды. При жидкофазном окислении воздухом в присутствии катализаторов (органические соли кобальта) реакцию можно остановить на промежуточной стадии образования спиртов и кетонов, не допуская существенного развития процессов деструктивного окисления. Основным условием для этого является небольшая степень конверсии углеводородов (10-20%), когда, например при 120-160°C, циклогексан окисляется с образованием смеси циклогексанола и циклогексанона с выходом 60-80%. Кроме того, окисление циклогексана проводят при более высокой температуре (160-180°C) в газофазном процессе.

Практическая часть.

Адипиновая кислота - важнейшая в техническом отношении насыщенная дикарбоновая кислота. Она вырабатывается в крупных заводских масштабах и применяется в производстве полиамидных, полиэфирных и полиуретановых смол, для синтеза пластификаторов и ряда других продуктов.

Значительный интерес представляет синтез адипиновой кислоты из бутадиена-1,3 через адиподинитрил. Процесс, осуществляемый в США в крупном промышленном масштабе состоит в хлорировании бутадиена, замещении хлора на циангруппу, гидрировании C=C- связи и гидролизе полученного адиподинитрила

Оборудование и реактивы: Циклогексанол 0,1 моль (10,017г) азотная кислота (51,7% -ная) 0,43 моля (52,4г) ванадат аммония, колба трехгорлая, круглодонная, емк.250мл, холодильник обратный, мешалка механическая, стакан химический, ёмк.100мл, термометр на 150 °с, воронка с пористым дном (фильтр Шотта), колба Бунзена, баня водяная, электроплитка.

Ход работы:

В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой, обратным холодильником (см.прим.2), термометром и капельной воронкой, вливают 39,7мл 51,7%-ной азотной кислоты, добавляют 0,02 г ванадата аммония (см.примеч.3). Колбу помещают в водяную баню и нагревают до 55°C и при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки несколько капель циклогексанола. **ОСТОРОЖНО! МОЖЕТ ПРОИЗОЙТИ ВЗРЫВ!** Реакция начинается только после короткого (до 5 минут) периода индукции и сопровождается выделением бурых оксидов азота. Температуру в колбе поддерживают 55-60°C путём охлаждения в бане со льдом и приливают с соответствующей скоростью остальное количество циклогексанола (обычно в течение 1-1,5 часа). К концу реакции после добавления почти всего количества циклогексанола охлаждение снимают и в случае необходимости слегка подогревают колбу на водяной бане для поддержания температуры 55-60 °C до окончания прибавления остатка циклогексанола. После прибавления всего количества циклогексанола нагревание смеси при непрерывном перемешивании продолжают на кипящей водяной бане до прекращения выделения оксидов азота. Горячую жидкость переливают в стакан и оставляют в прохладном месте кристаллизоваться. Выпавший кристаллический осадок адипиновой кислоты отфильтровывают на воронке Шотта, промывают 10-12 мл очень холодной воды и сушат на воздухе. Определяют массу и температуру плавления полученной адипиновой кислоты и составляют материальный баланс. Добавочное количество адипиновой кислоты можно получить упа-

риванием маточника и его кристаллизацией. В случае необходимости сырую адипиновую кислоту можно перекристаллизовать из концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,42$). Полученные кристаллы сушат при 80°C .

Результаты опыта и вычислений записывают в следующем порядке:

Подано на реакцию циклогексанола, г
Получено адипиновой кислоты, г
% (моль)

Потери адипиновой кислоты: г
% (масс.)

Характеристика полученного продукта:

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$: экспериментальная литературные данные

Контрольные вопросы.

1. На каких различиях в свойствах твердого вещества и примесей, которые в нем содержатся, основан метод перекристаллизации?
2. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для перекристаллизации? Как его подбирают практически?
3. Как правильно приготовить горячий насыщенный раствор вещества
4. Как удалить окрашенные примеси продуктов осмоления?
5. Какие меры предосторожности следует соблюдать при внесении в раствор активированного угля?
6. Для чего и как проводится «горячее» фильтрование?
7. Как и для чего определяют температуру плавления вещества?
8. Какие вещества можно очищать методом возгонки? В чем заключается этот метод?

Лабораторная работа №3

Галогенирование

Цель: Провести синтез одного из хлорпроизводных.

Теоретическая часть.

Под галогенированием обычно понимают все процессы, в результате которых в органические соединения вводятся атомы галогена. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования и йодирования.

Этой реакцией в крупных промышленных масштабах производят многочисленные галогенпроизводные, находящие широкое применение:

Галогенорганические мономеры и исходные вещества для получения высокомолекулярных соединений (хлористый винил, хлоропрен, тетрафторэтилен, монохлортрифторэтилен, хлористый винилиден, фтористый винилиден и т.д.).

Галогенорганические ядохимикаты (гексахлорциклогексан, гексахлорпентадиены и др.).

Хлорорганические растворители (хлористый метилен, четыреххлористый углерод, хлорэтилены и т. д.).

Фреоны - (хлорфтор) производные парафинов, используемые как хладагенты, средства пожаротушения, вспениватели и т.д.

Промежуточные продукты органического синтеза (хлористые этил, метил, аллил, хлорбензол, хлоргидрины, дихлорэтан и др.).

И различные другие применения: в медицине (хлораль, хлороформ, хлористый этил), в качестве смазочных масел и гидравлических жидкостей и т. д.

Практическая часть.

Винилхлорид ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) является одним из важнейших мономеров, идущий на производство поливинилхлорида - наиболее многотоннажного полимера (в 1987 г. его производство в мире составляло около 12000 тыс.тонн), а также на производство различных сополимеров с винилиденхлоридом, винилацетатом, метилакрилатом и т.д.

Винилхлорид транспортируют и хранят в сжиженном состоянии под давлением собственных паров. Для длительного транспортирования и хранения винилхлорид стабилизируют добавкой фенола или гидрохинона.

Хлористый винил - бесцветный газ, тяжелее воздуха, обладает характерным запахом, Т.кипения - $13,8^\circ\text{C}$, Т.пл. - $158,4^\circ\text{C}$, плотность при 10°C = 911 кг/м^3 .

Оборудование и реактивы: набор химической посуды, сосуд Дьюара, водяная баня, мешалка, обратный холодильник, гидроксид калия, этиловый спирт, 1,2-дихлорэтан

Ход работы:

Получения хлористого винила

1. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л. загружают 115 г КОН (или 80 г КОН) и 300 мл этилового спирта. Колба снабжена мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. При перемешивании в течение двух часов в колбу прикапывают 200 г чистого 1,2-дихлорэтана, поддерживая температуру реакции $60-70^\circ\text{C}$ с помощью водяной бани.

Образующийся винилхлорид проходит обратный холодильник и поступает в систему осушки и улавливания, в которой он проходит колонну, заполненную гранулированным едким натром и поступает в ловушку, помещенную в сосуд Дьюара. Температура в ловушке от -25 до -35°C . Выход винилхлорида около 90%.

Контрольные вопросы.

1. Почему синтез п-толуолсульфокислоты проходит в значительно более мягких условиях, чем синтез сульфаниловой кислоты?

2. Зачем при синтезе п-толуолсульфокислоты необходимо перемешивание реакционной смеси? Чем опасен перегрев смеси?

3. Как определить окончание реакции сульфирования?

4. На каком принципе основано выделение натриевой соли

м-толуолсульфокислоты из реакционной смеси?

61

5. Какие меры предосторожности нужно соблюдать при проведении синтеза п-толуолсульфокислоты?

6. Почему п-толуолсульфокислоту получают в виде натриевой соли?

Лабораторная работа №4

Процессы гидратации, дегидратации и этерификации

Цель: Изучить промышленные методы сернокислотной гидратации олефинов.

Провести сернокислотную гидратацию

Теоретическая часть.

Процессы гидратации, дегидратации и этерификации имеют очень важное значение в промышленности органического синтеза, так как позволяют производить большое количество продуктов: спиртов, ненасыщенных соединений, ангидридов карбоновых кислот, простых и сложных эфиров и других соединений.

Одними из важнейших продуктов, получаемых в процессе гидратации являются спирты. Спирты применяют в производстве синтетических полимеров, каучуков, пластификаторов, моющих средств, в качестве растворителей и экстрагентов и для других целей. Они являются массовой продукцией нефтехимического синтеза, поэтому большое значение для экономики производства спиртов имеют методы их получения и исходное сырье. Одним из важнейших методов производства спиртов является гидратация олефинов. Этим методом получают этиловый, изопропиловый, втор- и трет- бутиловые спирты. Метиловый спирт получают из оксида углерода и водорода. Высшие спирты получают окислением парафинов и гидрированием высших жирных кислот.

Практическая часть.

Реакция присоединения воды к этилену была открыта Фарадеем в 1825-1828 гг. Он нашел, что при действии серной кислоты на этилен, содержащиеся в светильном газе наряду с диэтиловым эфиром с другими продуктами образуется этиловый спирт. Впоследствии было установлено, что первым продуктом присоединения серной кислоты к этилену является этилсерная кислота, которая при гидролизе превращается в этанол. В 1873 г. А.М.Бутлеров и В.Горяинов детально изучили сернокислотную гидратацию этилена и предсказали техническое значение этого процесса. В начале 30-х годов в СССР М.А.Далиным с сотрудниками были проведены исследования сернокислотной гидратации олефинов и в 1936 г. в Баку была создана первая в СССР промышленная установка по получению этилового спирта из нефтяных газов.

Оборудование и реактивы: Пропиловый (изопропиловый спирт), Серная кислота (87 %-ная), $\rho = 1,794$, реактор для абсорбции пропилена, реометр или газосчетчик, осушитель газа, счетчик пузырьков, обратный холодильник, нагревательная печь, бюретка для пропилового (изопропилового) спирта, приемник, термометр, круглодонная колба, емк, 1 л, прибор для атмосферной перегонки.

Ход работы:

цилиндрический аппарат диаметром 32-36 мм и высотой 200-250 мм. В нижнюю часть реактора впаяна пористая пластинка для равномерного распределения газа по всему сечению. Реактор снабжен рубашкой для отвода тепла реакции.

При закрытом нижнем кране или при слабом токе пропилена в реактор заливают 55 мл 87 %-ной серной кислоты (плотность 1,794).

Через тубус вставляют термометр по центру реактора так, чтобы ртутный шарик находился в реакционной смеси, и начинают пропускать газ со скоростью, обеспечивающей его полное поглощение. Один моль газа пропускают в течение 2-2,5 часов. Расход пропилена определяют по показанию газового счетчика или реометра. В реакторе поддерживают температуру 15-20°C, подавая в его рубашку водопроводную воду. На выходе из реактора установлен счетчик пузырьков для контроля за полнотой поглощения газа. Не вступивший в реакцию газ можно собирать в газометр.

Во время опыта ведут наблюдения за системой и результаты заносят в таблицу, которая приведена ниже.

Форма записи

Время от начала опыта, мин	Объем спирта в бюретке, мл	Показания газового счетчика, мл	Объем газа в газометре, л	Объем воды в приемнике, л	Температура, °С	
					дегидратации	абсорбции
0						
60						
120						
Окончание опыта						

Примечание: Графы «Объем спирта в бюретке» и «Объем воды в приемнике» заполняются при получении пропилена дегидратацией.

Пропустив один моль пропилена, опыт прекращается, реакцию смесь переносят в круглодонную колбу для гидролиза. К содержимому колбы добавляют 4 объема воды и нагревают смесь с обратным холодильником до температуры кипения, затем кипятят 30 минут. После этого смесь охлаждают, заменяют обратный холодильник на прямой и из колбы отгоняют 75 мл азеотропной смеси спирта и воды. Добавив к азеотропной смеси 27 г поваренной соли, снова перегоняют ее, отбирая фракцию 80-84°С в предварительно взвешенную колбочку. Определяют показатель преломления полученного спирта.

Чистый изопропиловый спирт - бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, имеет температуру кипения 84,4°С, плотность $\rho_4^{20} = 0,7887$, показатель преломления, $n_D^{20} = 1,3775$. С водой он образует азеотропную смесь, содержащую 87,7 % спирта и 12,3 % воды, кипящую при 80,4°С; $\rho_4^{20} = 0,8157$; $n_D^{20} = 1,2765$.

Контрольные вопросы.

1. Зачем при получении бензойной кислоты из толуола реакцию колбу снабжают обратным холодильником? С какой целью в колбу добавляют кипелки?
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении к реакционной смеси раствора щавелевой кислоты.
3. Рассчитайте, сколько миллилитров соляной кислоты ($\rho=1,18$ г/см³) нужно добавить к реакционной смеси для осаждения бензойной кислоты по применяемой методике.
4. Проведите сравнительную характеристику физических свойств толуола и бензойной кислоты.
5. Какая кислота более сильная: уксусная или бензойная? Как влияет строение кислоты на её силу?
6. Как зависит сила замещенных бензойных кислот от природы заместителей в их молекулах: электронодонорных и электроноакцепторных?

Лабораторная работа №5

Получение сложных эфиров

Цель: Изучить теоретические основы процессов получения сложных эфиров. Получить сложный эфир из алифатического спирта и карбоновой кислоты или ее ангидрида и провести его идентификацию.

Теоретическая часть.

Сложные эфиры - продукты замещения атома водорода в кислотах (для карбоновых кислот - водорода в карбоксильной группе) алкильными (арильными) радикалами. Многоосновные кислоты могут давать продукты полного замещения и продукты неполного замещения - кислые эфиры.

Наиболее распространённая номенклатура сложных эфиров аналогична номенклатуре солей (этилацетат, диметилсульфат, нитриты, нитраты, бораты и т.п.). Некоторые сложные эфиры имеют специфические названия (например, уретаны- эфиры карбаминовой кислоты).

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов - бесцветные летучие жидкости часто с приятно фруктовым, или фруктово-ягодным запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций, в парфюмерии, а также как экстрагенты и растворители в различных отраслях промышленности. Как экстрагенты и растворители - используют сложные эфиры более дешёвых и доступных карбоновых кислот и спиртов, прежде всего уксусной кислоты и предельных спиртов. Они хорошо растворяют ацетаты и нитраты целлюлозы, синтетические полимеры, природные масла и другие органические вещества. Их недостатком являются значительная горючесть и взрывоопасность.

В качестве растворителей применяются также сложные эфиры уксусной кислоты с многоатомными спиртами - этиленгликолем и глицерином: моноацетат и диацетат этиленгликоля, триацетат глицерина (триацетин).

Высококипящие сложные эфиры хорошо совместимы со многими полимерами и широко применяются как пластификаторы. Большое применение получили также сложноэфирные смазочные масла и гидравлические жидкости, имеющие низкую температуру застывания (минус 50- минус 60°C), достаточно пологую кривую температурной зависимости вязкости и довольно высокую термостойкость.

Практическая часть.

Все упомянутые реакции равновесны, причём обратные процессы, представляют собой гидролиз сложных эфиров, часто называемый омылением.

Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно осуществить в отсутствие катализаторов, но в этом случае она протекает медленно и для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200-300°C). Всё же, когда примесь катализатора ухудшает качество продукта и трудно отмывается, используют некаталический процесс. В присутствии кислотных катализаторов (H₂SO₄, HCl, арилсульфокислоты, ионообменные смолы) этерификация и гидролиз сложных эфиров протекает при 70-150°C. Такой метод, осуществляемый в жидкой фазе, является обычным для синтеза большинства сложных эфиров. Катализаторами могут служить также гетерогенные контакты кислотного типа (Al₂O₃, алюмосиликаты, фосфаты и др.). В этом случае этерификация проводится в газовой фазе, но такой способ применяется относительно редко. Кроме карбоновых кислот, для этерификации применяют ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. Их применение ограничено ввиду большой стоимости, особенно хлорангидридов, по сравнению с кислотами. Их применяют в том случае, когда необходимо получить эфиры малореакционноспособных спиртов (ацетат, пропионат и ацетобутират целлюлозы, имеющие широкое применение) или при получении эфиров с невыгодными условиями равновесия (эфиров фенолов, третичных спиртов) или чувствительных к действию катализатора или повышенных температур, а также при непроечности самих кислот для этерификации (хлорангидриды фосфорной, тиофосфорной и угольной кислот). Кроме

того, ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот используют для этерификации в том случае, когда они более доступны по сравнению с соответствующими кислотами (циклические ангидриды двухосновных кислот типа фталевого ангидрида, сульфохлориды, получаемые путём сульфохлорирования).

Оборудование и реактивы:

Карбоновая кислота..... 0,25М
Спирт на каждую карбоксильную группу..... 0,275М
Серная кислота, концентрированная 0,3мл
Хлороформ или четырёххлористый углерод..... 50 мл

Насыщенный водный раствор бикарбоната натрия.....25 мл

Колба круглодонная - ёмк.250мл, ёмк.100мл, Насадка делительная, Холодильник обратный, Воронка делительная ёмк. 300 мл. Стакан химический ёмк. 300 мл, Дефлегматор, Холодильник Либиха, Колба коническая ёмк. 100 мл. Термометр до 200°C, Баня масляная, электроплитка.

Ход работы:

Получение сложных эфиров методом азеотропной этерификации спиртов карбоновыми кислотами

В круглодонную колбу ёмкостью 250 мл, снабжённую делительной насадкой и обратным холодильником,

загружают 0,25 М карбоновой кислоты, 0,3 мл конц. серной кислоты, 0,275 М спирта (какую кислоту и спирт нужно взять определяет преподаватель), 50 мл хлороформа или четырёххлористого углерода. Делительная насадка

заполняется до бокового перелива хлороформом или четырёххлористым углеродом.

Колбу нагревают на масляной бане, поддерживая температуру бани на 8-10°C выше температуры кипения

получаемого эфира. Конденсат, состоящий из хлороформа (четырёххлористого углерода) и образовавшейся во время реакции воды, попадает из обратного холодильника в делительную насадку, в которой расслаивается на слой хлороформа (четырёххлористого углерода) и водный слой. Реакцию проводят до тех пор, пока в делительной насадке не соберётся вся вода (3,5-4,5 мл) и конденсат после холодильника не станет прозрачным. В это же время температура кипения паров на верху делительной насадки достигает 61-63°C при использовании четырёххлористого углерода. После этого прекращается нагрев, содержимое реакционной колбы охлаждают и переливают в делительную воронку, где его промывают при энергичном встряхивании последовательно 100 мл воды, 25 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и ещё водой до нейтральной реакции, чтобы отмыть от кислого катализатора. Промытый продукт перегоняют из круглодонной колбы с дефлегмирующей колонкой, регулируя нагрев колбонагревателя таким образом, чтобы конденсат отбирался со скоростью 1-2 капли в секунду. В начале отгоняют азеотроп хлороформа (четырёххлористого углерода) с водой, затем хлороформ (четырёххлористый углерод), далее промежуточную фракцию (до температуры на 3-5°C ниже точки кипения эфира) и, наконец, отгоняют полученный эфир, определяют показатель преломления, сравнивая с литературными данными. Находят выход эфира в % от теоретического на взятую кислоту.

Контрольные вопросы.

1. Какие методы получения алифатических альдегидов вы знаете?
2. Как действуют различные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , HNO_3) на спирты (первичные, вторичные, третичные). Как влияет кислотность среды на результат реакции?
3. Какие побочные реакции протекают при окислении первичных спиртов до альдегидов в кислой среде?
4. Как можно предотвратить дальнейшее окисление альдегида?

5. Напишите реакции полученного альдегида с гидроксиламином, бисульфитом натрия, синильной кислотой, проведите альдольную конденсацию. Напишите реакцию разложения бисульфитного соединения бутаналь при нагревании с водным раствором соды.
6. Как доказать наличие альдегидной группы в соединении? Напишите реакции полученного альдегида с аммиачным раствором оксида серебра, с 2,4-динитрофенилгидразином, бромом, анилином.

Лабораторная работа №6

Процессы алкилирования

Цель: Изучить теоретические основы процессов алкилирования ароматических углеводородов олефинами. Изучить методы получения алкилбензолов. Получить изопропилбензол алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия.

Теоретическая часть.

Алкилированием называют химические процессы, связанные с введением алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, многих меркаптанов и сульфидов, аминов, веществ с простой эфирной связью, элементо- и металлоорганических соединений, продуктов переработки α -оксидов и ацетиленов. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

Многие из продуктов алкилирования производятся в очень крупных масштабах. К ним относятся, прежде всего, изопарафиновый алкилат, этилбензол, высшие алкилбензолы, гликоли и другие продукты превращения α -оксидов и др.

Эти продукты являются не только промежуточными, но и широко используются в качестве компонентов топлив, растворителей, пластификаторов, присадок к маслам и других целях.

Разнообразие продуктов алкилирования обусловлено тем, что реакцию алкилирования можно осуществить не только по атому углерода, но и по атомам кислорода, серы, азота, кремния, свинца, алюминия и многих других элементов.

Причем в процессах алкилирования в молекулу алкилируемого вещества можно ввести различные функциональные группы: олефиновую, гидроксильную, карбоксильную и др.

В качестве алкилирующих агентов используются:

- 1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв связи между атомами углерода;
- 2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;
- 3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углеродкислородная связь.

Олефины (этилен, пропилен, бутилен и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Введу дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для C -алкилирования парафинов и ароматических соединений.

Практическая часть.

Катализаторы. При алкилировании ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют только хлористый алюминий, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводородов олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа (серная кислота, безводный фтористый водород, трехфтористый бор, фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты). Процесс с H_2SO_4 и НБ проводят в жидкой фазе при 10-40°C и 0,1-1 МПа, с H_3PO_4 - в газовой фазе при 225-275°C и 2-6 МПа, с алюмосиликатами и цеолитами - в жидкой или газовой фазе при 200-400°C и том же давлении.

Из всех перечисленных катализаторов преобладающее промышленное значение имеет хлористый алюминий, обладающий перед другими катализаторами рядом существенных преимуществ.

Хлористый алюминий в твердом виде практически не растворим в углеводородах и слабо катализирует процесс. Однако по мере добавления HCl хлористый алюминий начи-

нает превращаться в темное жидкое вещество, также не растворимое в избытке углеводорода.

Оборудование и реактивы: Изопропиловый или н-пропиловый спирт. Бензол, Безводный хлористый алюминий, соляная кислота, 5%-ный раствор, электроплитка, баня масляная, термометр на 200°C - 1 шт, пипетка на 25 мл - 1 шт, колбочки конические плоскодонные с притертой пробкой, емкостью 100 мл - 4 шт, делительная воронка емкостью 100-150 мл - 1 шт.

Ход работы:

Перед началом опыта проверяют правильность сборки, герметичность всех соединений установки. Для проверки герметичности всей установки открывают кран на газометре. Если вытекает немного воды (не более 0,5 л), после чего истечение воды прекращается, то система герметична и на ней можно работать. В противном случае разыскивают место утечки и устраняют ее.

Реактор алкилирования изготовлен из термостойкого стекла и снабжен рубашкой, мешалкой, барботером, отводной трубкой с краном 13.

Пропилен, необходимый для алкилирования, подают из баллона или получают путем дегидратации изо- или н-пропилового спирта при 350- 400°C над оксидом алюминия (как показано на схеме).

Получив задание, включают электрообогрев печи.

После того как температура в печи достигает 350°C, из бюретки 1 в каталитическую трубку печи 2 начинают подавать пропиловый спирт. Температура в печи не должна быть выше 400°C. Скорость подачи пропилена устанавливают (по показаниям реометра) 240-250 мл/мин. За время налаживания работы узла дегидратации пропилен через трехходовый кран выпускают по специальному шлангу в тягу.

Алкилирование проводят в реакторе, позволяющем отбирать пробы катализата в ходе реакции. Бензол предварительно сушат CaCl₂ и перегоняют.

Постоянную температуру в реакторе поддерживают циркуляцией воды из термостата в рубашке реактора.

Реакцию алкилирования ведут при температуре 25-50°C. Количество катализатора 2-15%, количество загруженного бензола 80-90 г и пропилена около 1 моля, продолжительность алкилирования 1 час.

В реактор загружают бензол, катализатор, добавляют 1-2 капли воды для активации катализатора (если использовать неосушенный бензол, то воду добавлять не нужно) и включают мешалку. Сливают из приемника 4 воду и, поворачивая трехходовой кран, направляют пропилен в реактор. Момент включения подачи пропилена принимают за начало опыта.

Регулируют скорость подачи олефина таким образом, чтобы в течение всего опыта поддерживалось равенство между скоростями подачи и поглощения олефина, что контролируют по прохождению остаточного газа через счетчик пузырьков (один пузырек через каждые 3-5 с).

Выходящий из реактора непрореагировавший пропилен собирают в газометр.

Во время опыта ведут наблюдения за системой.

Пробы по 25-30 мл отбирают через 30 мин. (проба №1) и 45 мин (проба №2) после начала опыта, а реакционная смесь после окончания реакции, т.е. через 60 мин является пробой №3. После этого, прекращают подачу спирта и, повернув трехходовой кран, пропилен выводят в атмосферу. Выключают печь и термостат. Каждую пробу промывают равными объемами 5%-ной соляной кислоты (по 20-30 мл), затем водой для удаления AlCl₃ до нейтральной реакции, сушат над хлористым кальцием, взвешивают и разгоняют.

Форма записи

Время от начала опыта, мин	Объем спирта в бюретке, мл	Объем воды в приемнике, мл	Показания реометра, мл/мин	Объем газа в газометре, л
0				
30 (отобрана проба №1)				
45 (отобрана проба №2)				
60 (отобрана проба №3)				
Окончание опыта				

При ректификации выделяют следующие фракции: до 78°C - азеотропная смесь бензола с водой (при хорошей сушке эта фракция практически отсутствует); 78-85°C - бензол; 85-155°C - изопропилбензол; выше 155°C - остаток (принимают за полиалкилбензолы).

Определяют массу и показатели преломления бензольной и кумольной фракций и проверяют совпадение показателей преломления бензольной фракции и бензола, кумольной фракции и кумола.

Контрольные вопросы.

1. Какие реакции называются реакциями ацилирования? Какие ацилирующие агенты вам известны?

2. Для чего проводят ацилирование аминов?

3. Почему при получении п-броманилина бромруют ацетанилид, а не анилин? Напишите уравнение реакции?

4. Какое соединение – анилин или ацетанилид – является более сильным основанием? Ответ обосновать.

5. Какие правила техники безопасности должны выполняться при проведении синтеза ацетанилида?

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических работ
по дисциплине «Химическая технология органических веществ»
для студентов очной/заочной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химическая технология органических веществ». Указания предназначены для студентов очной/заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Отв. редактор

Введение

Методические указания выполнены на современном научном уровне и рассчитано на студентов, обладающих достаточной подготовкой по разделам общей химии, физики и математики.

Методические указания составлены для проведения практических занятий курса «Химическая технология органических веществ» с учетом требований стандарта ФГОС ВО для подготовки бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология».

В результате освоения материала всех разделов пособия по дисциплине «Химическая технология органических веществ» ООП студент приобретает следующие компетенции:

ПК-1 способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Знать: технологический процесс в соответствии с регламентом, технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь: использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Владеть: способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом

ПК-10 способность проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

Знать: анализ сырья, материалов и готовой продукции

Уметь: проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

ВЛАДЕТЬ: способностью проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

ПК-18 готовность использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности

Знать: свойства химических элементов, соединений и материалов

Уметь: использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности;

Владеть: владеть готовностью использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности

Практическое занятие 1

Расчет теплот образования индивидуальных веществ и тепловых эффектов химических реакций. Составление тепловых балансов химических процессов

Цель занятия: научиться составлять тепловой баланс и рассчитывать тепловой эффект химической реакции

Теоретическая часть

Нормальная работа химико - технологического объекта (химического реактора, аппарата) может быть обеспечена при точном соблюдении оптимальных параметров технологического режима, который должен быть стационарным.

Химические реакции, как правило, сопровождаются либо выделением, либо поглощением теплоты, поэтому при проектировании химических реакторов, аппаратов важнейшей частью проекта является их тепловой расчет.

Тепловой расчет реактора составляется на основе закона сохранения энергии и следствия его - первого начала термодинамики - в виде уравнения, связывающего приход и расход теплоты в аппаратуре.

Уравнение теплового баланса имеет следующий вид:

$$\Sigma Q_I = \Sigma Q_{II} \text{ или } \Sigma Q_I - \Sigma Q_{II} = 0,$$

где ΣQ_I – количество теплоты, поступающей в аппарат с исходными веществами, если в последнем нет превращения теплоты в другой вид энергии;

ΣQ_{II} – количество теплоты, выходящей из аппарата с продуктами реакции.

При составлении теплового баланса должна быть учтена вся теплота, как поступающая, так и выходящая из данного аппарата.

В уравнение теплового баланса входят главным образом следующие величины:

Приход теплоты:

Q_1 – теплота, вносимая в аппарат исходными веществами;

Q_2 – теплота физических и химических превращений, протекающих в аппарате. Эта величина включает или теплоту протекающих химических

реакций или теплоту превращений веществ из одного агрегатного состояния в другое, или теплоту растворения и т.д., или, наконец, и то, и другое, и третье одновременно.

Следовательно, в значение Q_2 могут входить несколько величин в зависимости от того, какие химические и физические превращения имеют место в данном процессе, поэтому для подсчета этой величины необходимо знать и ясно представлять эти процессы.

Значения тепловых величин (тепловой эффект реакции, теплота парообразования и т.п.) берут из таблиц и диаграмм, где они даются для определенных условий и отнесены к определенному количеству вещества. Эти табличные данные иногда приходится пересчитывать для тех условий (давление, температура), в которых должен работать рассчитываемый аппарат.

Величины, входящие в Q_2 , могут быть положительные и отрицательные. Положительные значения их следует относить к приходу теплоты, отрицательные – к расходу.

Q_3 – теплота, вносимая в аппарат за счёт посторонних веществ, не принимающих непосредственного участия в процессе (подогрев паром, дымовыми газами, электрическим током и др.), с целью поддержания температуры на заданном уровне. Эта величина подсчитывается в зависимости от конкретных условий, т.е. от того, какое вещество и в каком виде является здесь носителем тепловой энергии.

Расход теплоты:

Q_4 – теплота, выходящих из аппарата продуктов реакции. Подсчитывается точно так же, как и количество теплоты Q_1 с учетом изменений в параметрах процесса, происшедших в аппарате.

Q_5 – потери теплоты в окружающую среду, которые вызываются теплопроводностью стенок аппарата, переходом тепловой энергии в лучистую и конвекций.

В основе подсчета величины Q_5 лежат законы теплопередачи, дающие достаточно точные методы вычисления потерь теплоты. В расходе может быть

и величина Q_2 , если химические и физические превращения идут с поглощением теплоты.

В общем виде уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 .$$

В технoхимических расчетах расхождение между приходной и расходной частями не должно превышать 1 – 1,5 %.

Подсчет каждой из указанных величин является одной из самых главных задач при расчете химической аппаратуры.

Теплота, входящих в аппарат исходных веществ, Q_1

рассчитывается по уравнению

$$Q_1 = MS \cdot c \cdot t,$$

где MS – количество веществ, входящих в аппарат, кг, м³, кг·моль.

Эту величину берут из данных материального баланса процесса, который подсчитывается ранее составления теплового баланса;

c – средняя теплоемкость веществ при температуре t ;

t – температура веществ, поступающих в аппарат.

При подсчете величины Q_1 задача сводится к нахождению значения c , так как величины MS и t обычно известны из задания или из материального баланса.

Значение теплоемкостей для различных веществ приводятся в справочниках. Различают удельную теплоемкость, когда масса вещества выражена в кг, размерность – кДж/(кг·К), объемную теплоемкость – масса выражена в м³ – кДж/(м³ ·К), молярную теплоемкость – масса выражена в кг·моль, теплоемкость – кДж/(кг·моль, К).

Теплоемкость зависит от условий, в которых находится вещество, главным образом от температуры и давления. В справочниках обычно приводятся значения теплоемкости в стандартных условиях – температура 298 К, давление $1,013258 \cdot 10^5$ Па. Эти значения иногда необходимо пересчитывать.

При технохимических расчетах приходится иметь дело не чистыми веществами, а с их смесями. Теплоемкости смесей почти всегда неизвестны, так как таблицы значений теплоемкостей в справочниках даются только для чистых веществ. Поэтому, в случае подсчета величины Q_1 для смеси, состоящей из нескольких компонентов (например, H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и т.п.), расчет производится по следующим формулам:

$$Q_1 = MS \cdot c_t = t(MS_1 c_1 + MS_2 c_2 + MS_3 c_3 + \dots);$$

$$Q_1 = MS \cdot t(m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3 + \dots),$$

где $MS_1, MS_2, MS_3 \dots$ – количество каждого компонента в отдельности;

MS – общее их количество, которое равно $MS = MS_1 + MS_2 + MS_3 + \dots$;

где m_1, m_2, m_3 – доля каждого компонента в единице массы смеси; c_1, c_2, c_3 – теплоемкости компонентов.

При расчете теплового баланса химико – технологического процесса необходимо определять тепловые эффекты реакции Q_2 . Тепловые эффекты многих химических реакций приводятся в справочниках. Однако при разработке новых химико – технологических процессов необходимые данные в справочниках могут отсутствовать. В таких случаях тепловой эффект химической реакции можно рассчитать, используя закон русского ученого Гесса, установленный им в 1840 году. Формулировка закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции не зависит от химического пути ее, т.е. от промежуточных стадий, а определяется начальным и конечным состоянием системы.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики и лежит в основе всех термохимических расчетов.

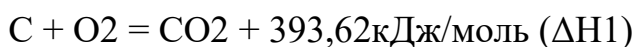
Следствие из закона Гесса:

– теплота разложения вещества до исходных продуктов равна и противоположна по знаку теплоте образования этих продуктов;

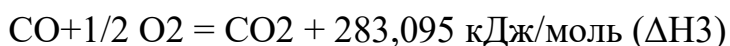
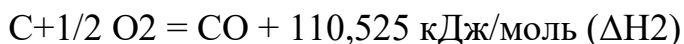
– теплота получения соединения из исходных веществ не зависит от способа получения этого соединения.

Рассмотрим конкретный пример – взаимодействие углерода с кислородом с образованием диоксида углерода.

Реакцию можно привести непосредственно по уравнению



или в две стадии



Согласно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 ; 393,620 = 110,525 + 283,095$$

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплоты образования реагентов из простых веществ, т.е. сумме теплоты образования продуктов реакции за вычетом суммы теплоты исходных веществ.

Пользуясь законом Гесса, комбинированием процессов, для которых тепловые эффекты известны или могут быть определены, можно решать следующие практические задачи:

– производить расчет тепловых эффектов реакций, недоступных для непосредственного измерения, например, синтеза углеводородов из простых веществ, образования оксида углерода;

– вычислить тепловые эффекты реакций, проведение которых в калориметре затруднительно вследствие медленного течения реакции; при расчетах во всех случаях теплоты образования должны быть отнесены к 1 молю вещества.

Под теплотой образования понимается тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па, например, графит, ромбическая сера, белый фосфор, кристаллический йод и др.

Под теплотой сгорания понимается тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества до CO_2 и H_2O .

При расчете теплоты образования и сгорания пользуются стандартными величинами, приводимыми в справочниках. Если в реакции участвуют простые

вещества, то их теплоты образования в стандартных условиях при подсчете теплового эффекта не учитываются, так как они условно принимаются равными нулю.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Вычисление теплот образования, теплот фазовых превращений.
2. Закон Гесса, тепловой эффект реакции.
3. Вычисление энергии Гиббса и Гельмгольца.

Повышенный уровень

1. Вычисление теплоёмкости и энтропии в зависимости от температуры и давления.
2. Методика составления теплового баланса.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-

фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

Практическое занятие 2

Вычисление константы равновесия химической реакции в различных условиях, расчет выхода продукта

Цель занятия: научиться вычислять константу равновесия и выход продукта в химической реакции

Теоретическая часть

Равновесным называется такое состояние термодинамической системы, которое не изменяется во времени, причем эта изменчивость не обусловлена протеканием какого – либо внешнего процесса.

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий. Так как внешние условия не могут сохраняться постоянно неизменными, то всякое равновесие рано или поздно смещается или нарушается. Для истинного равновесия характерным является то, что к нему можно подойти принципиально с двух противоположных сторон.

С физической стороны истинное равновесие является динамическим. Равновесие устанавливается не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Именно равенство скоростей прямого и обратного процесса является причиной сохранения системы без изменения во времени при постоянных внешних условиях. Так, например, при испарении в момент равновесия при постоянных внешних условиях число молекул, вылетающих из жидкости, равно числу молекул, конденсирующихся из пара в жидкость за то же время. Подобно этому истинное равновесие между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества определяется тоже одинаковой скоростью процессов растворения вещества и выделения его из раствора. Таким характером обладают равновесия в химических процессах. Возьмем равновесную химическую реакцию



При равновесии, сколько молекул **A** и **B** в единицу времени взаимодействует с образованием продуктов реакции, столько же молекул **C** и **D**

взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ. Используя уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, с помощью характеристических функций ΔH , ΔG и ΔS или ΔU , ΔF и ΔS можно определить возможность самопроизвольного протекания химической реакции, направление и предел ее течения, достигаемый в состоянии равновесия, т. е. можно дать качественную характеристику процесса.

Наибольший теоретический выход продукта получается в состоянии равновесия. Расчет его, т. е. определение количественной характеристики процесса осуществляется с помощью константы равновесия химической реакции, которую можно вывести из закона действующих масс.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Химическое равновесие, закон действующий масс, константа равновесия химической реакции.
2. Каким уравнением описывается зависимость константы равновесия от температуры?
3. Принцип смещения равновесия. .

Повышенный уровень

1. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции, селективность, выход продукта.
2. Связь термодинамических параметров химической реакции с константой равновесия

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И.; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство

ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

Практическое занятие 3

Определение порядка реакции. Расчет кинетики химических реакций в статических условиях. Составление кинетических уравнений

Цель занятия: Рассмотреть основные методы определения порядка реакции, научиться рассчитывать кинетику химических реакций и составлять кинетические уравнения

Теоретическая часть

Химические реакции редко протекают в одну стадию. В обычной одностадийной записи уравнений химических реакций указывается только начальное и конечное состояния системы, что является по существу символическим выражением материального баланса (закона сохранения вещества). В действительности реакция обычно идет через ряд иных стадий, причем скорость реакции определяется наиболее медленной стадией.

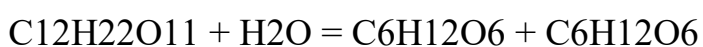
В случаях, когда реакция протекает в одну стадию (такая реакция называется элементарным химическим процессом), порядок реакции n_i по данному веществу i (степень, в которой концентрация данного вещества входит в выражение основного постулата химической кинетики – скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ) совпадает со стехиометрическим коэффициентом данного вещества в химическом уравнении.

Общий порядок элементарной реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в реакцию, или, другими словами, числу молекул, участвующих в реакции, и называется *молекулярностью*. Если превращение испытывает одна молекула, то реакция называется мономолекулярной, если в элементарном процессе участвуют две молекулы – бимолекулярной и т. д. Так как вероятность одновременного столкновения большого числа частиц мала, молекулярность одностадийного процесса не превышает трех.

Важнейшими понятиями химической кинетики являются скорость химической реакции и константа скорости реакции.

Скорости химических реакций в первую очередь определяются природой реагирующих веществ и изначально отличаются друг от друга. Например, разложение взрывчатых веществ при детонации происходит мгновенно, т.е. протекает с огромной скоростью.

Большой скоростью обладают реакции между ионами в растворах, например, при нейтрализации кислоты щелочью. Реакции между органическими веществами, как правило, протекают медленно и требуют значительного времени для своего окончания. Например, реакции инверсии тростникового сахара, протекающая по уравнению



при комнатной температуре, продолжается несколько десятков часов.

Скорость химических реакций зависит от условий, в которых они протекают, следовательно, одна и та же реакция может протекать с различными, резко отличающимися друг от друга скоростями.

Основными параметрами, определяющими скорость химической реакции, являются концентрации реагирующих веществ, температура и давление.

Химические реакции, как правило, не осуществляются путем непосредственного взаимодействия исходных веществ с прямым переходом их в продукты реакции.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Кинетика химических реакций в статических условиях и в потоке
2. Что такое «кинетическое уравнение».
3. Основной закон химической кинетики.
4. Основные параметры, определяющие скорость химической реакции.
5. Определение влияния температуры на скорость химической реакции (необратимые и обратимые процессы).
6. Как определяется скорость сложной реакции, протекающей в несколько стадий?

Повышенный уровень

1. Что такое «кинетическое уравнение».
2. Уравнение Аррениуса. Связь термодинамических и кинетических параметров при организации химико-технологического процесса.
3. Что означают понятия «порядок реакции» и «порядок реакции по веществу»?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

Практическое занятие 4

Расчет кинетики химических реакций в условиях изменения температуры, давления, концентрации реагирующих веществ

Цель занятия: изучить методы расчета кинетики химических реакций при изменении условий

Теоретическая часть

Общая скорость процесса складывается из скоростей его отдельных стадий и определяется наиболее медленной (лимитирующей) стадией. Если наиболее медленной является стадия подвода исходных веществ в зону реакции или отвода продуктов, и она лимитирует общую скорость процесса, считается, что процесс протекает в *диффузионной области*. Если общую скорость процесса лимитируют скорости химических реакций или одной из них, считают, что процесс протекает в *кинетической области*. Если скорости всех стадий соизмеримы, то процесс протекает в *переходной области*.

В зависимости от того, в какой области протекает процесс, применяются различные выражения для математического описания скорости процесса и различные приемы для увеличения общей скорости процесса.

В химической промышленности и в ТНВ ряд производств: синтеза аммиака, метанола, высших спиртов, мочевины и многих других осуществляются только при высоких давлениях. Применение высоких давлений в этих производствах обусловлено необходимостью сдвига химического равновесия реакций в сторону повышения выхода продукта, т.е. обусловлено термодинамическими свойствами систем. Однако высокие давления оказывают значительное влияние и на скорость химических процессов, являются фактором интенсификации технологических процессов.

При низких давлениях в газовых системах скорость реакции определяется первым сомножителем уравнения – константой скорости реакции k , зависящей от температуры, второй множитель – произведение концентрации реагирующих веществ – оказывает незначительное влияние.

Температура, как фактор повышения скорости химической реакции, значительно эффективнее, чем концентрация реагирующих веществ. Скорость химической реакции, как правило, резко возрастает с повышением температуры.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Каким образом кинетическое уравнение используется для расчета времени осуществления химического превращения?
2. Сформулируйте принцип стационарности Боденштейна- Семенова.

Повышенный уровень

Протекает последовательная реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$ Определить момент, когда В достигает максимальной концентрации, если $k_1 = 2k_2$.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-

фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

Практическое занятие 5

Кинетика реакций в органической химии

Цель занятия:изучить основные методы кинетических исследований органических реакций

Теоретическая часть

Химическая термодинамика дает информацию о состоянии системы только в условиях равновесия. Между тем для решения многих задач химической науки и технологии необходимо знать закономерности, определяющие протекание процесса в пространстве и времени. Они выявляются при его экспериментальном исследовании, которому всегда предшествует обобщение литературных данных о получении данного продукта или о подлежащем изучению процессе. При технологической направленности исследования на основании этого Основы кинетического исследования органических реакцийвыбирают метод синтеза, основанный на сопоставлении себестоимости и доступности сырья, выхода и селективности по целевому продукту и т. д.

Далее обычно следует этап исследования, состоящий в поиске одного или нескольких вариантов проведения процесса, наиболее благоприятных для его интенсивности и селективности. На этом этапе выбирают способ проведения реакции (в газовой или жидкой фазе), растворители или разбавители, вторые реагенты (если возможно их варьирование), инициаторы, гомогенные или гетерогенные катализаторы и т. д. Этому способствуют как литературные данные, так и теоретические представления, приведенные в последующем изложении. Обычно на этом же этапе приближенно оценивают область изменения параметров (концентрация, давление, температура), при которой получают удовлетворительные результаты процесса, идентифицируют все образующиеся продукты (в том числе микропримеси), а также ставят балансовые опыты, задачей которых является подведение материального баланса реакции, что оформляется в виде таблиц.

Затем наступает следующий этап исследования, при котором варьируют параметры процесса и определяют их влияние на его результаты (выход, селективность). В технологическом исследовании иногда и до сих пор ограничиваются сведением данных в таблицы или представлением графиков зависимостей без их количественной обработки, т. е. без поиска математических уравнений, описывающих эти зависимости. Однако отсутствие этих уравнений не дает возможности поиска оптимальных условий процесса, моделирования и расчета реакторов, вследствие чего становится все более необходимым количественное описание исследуемого процесса.

При одном из методов зависимость результата процесса (функция отклика y) от его параметров x_i представляют в виде *уравнения регрессии*.

Этот метод имеет определенную ценность, особенно для описания зависимостей типа состав – свойство, но менее пригоден для выявления пространственно-временных закономерностей. Его недостатки состоят в отсутствии физического смысла как у самого уравнения, так и у его коэффициентов (a_i) и опасности экстраполяции уравнения за пределы варьирования параметров. Кроме того, полученное описание процесса фактически применимо только для той установки, в которой проводился эксперимент, или для ее достаточно точной модели.

Другой, *кинетический метод* исследования лишен отмеченных недостатков, имеет строгое научное обоснование и является универсальным для количественного изучения разнообразных процессов, особенно химических реакций. Он имеет важное значение в двух аспектах: теоретическом (для обоснования механизмов реакций и решения ряда вопросов реакционной способности) и практическом (для расчета химических реакторов, для моделирования и оптимизации протекающих в них процессов).

Известно, что скорость превращения любого вещества при гомогенных процессах определяется как производная количества вещества во времени в единице реакционного объема:

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Привести кинетическую классификацию химических реакций.
2. Что такое скорость химической реакции, как она изменяется во времени и от каких факторов зависит?
3. Что выражает собой константа скорости реакции? Какова размерность этой величины для реакций первого и второго порядка? Ее физический смысл, и от каких факторов она зависит?
4. Почему для мономолекулярной реакции время превращения определенной доли вещества не зависит от начальной концентрации?
5. Что представляют собой реакции нулевого порядка?
6. Как выводятся константы скорости реакций первого и второго порядка? Второго порядка, если концентрации реагирующих веществ не равны?

Повышенный уровень

1. Что понимается под периодом полураспада вещества? Как его можно вычислить для реакций первого и второго порядка?
2. Какими методами определяют порядок реакции?
3. Как влияет температура на скорость химической реакции? Какие уравнения учитывают это влияние?
4. Какие реакции относятся к сложным реакциям?
5. Что представляет собой энергия активации обратимой химической реакции и как она связана с тепловым эффектом реакции?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И.; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство

ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

Практическое занятие 6

Органический синтез

Цель занятия:изучить основные стадии получения органических веществ.

Теоретическая часть

Синтез органических соединений проходит следующие основные стадии:

1) собственно синтез – включает порядок и скорость сочетания реагентов, создание условий для их взаимодействия, температурный режим протекания реакции и проч. В результате процесса образуется так называемая реакционная масса; 2) выделение продукта – отделение целевого вещества от побочных продуктов, оставшихся реагентов, растворителя, удаление основных примесей и получение продукта в виде сырья для очистки. Полученный в результате выделения продукт называют сырым (но не мокрым); 3) очистка продукта – получение целевого продукта в чистом виде. Операции очистки определяются агрегатным состоянием получаемого вещества, а также его химическими и физическими свойствами; 4) идентификация (анализ) полученного вещества – представляет собой установление структуры вещества аналитическими методами и определение его характеристических констант (температуры кипения, плавления, плотности, показателя преломления и проч.). Для ранее синтезированного соединения обычно бывает достаточно сравнения некоторых физико-химических свойств полученного продукта со справочными данными.

Синтез Основными операциями синтеза являются нагревание, охлаждение, перемешивание, встряхивание, растворение и проч. Обычно считается целесообразным проводить синтез в некотором сосуде хотя бы потому, что в нем достаточно удобно регулировать условия протекания синтеза. Кроме того, в этом сосуде достаточно легко можно обработать реакционную массу на стадии выделения сырого продукта. Поэтому необходимо ознакомиться с основными видами реакционных сосудов, применяемых в органическом синтезе.

Реакционный сосуд

Для проведения реакции обычно используют сосуд, в который можно поместить реагенты и осуществить синтез. Для этого необходимо соблюдение следующих условий: а) объем сосуда должен быть больше общего объема загружаемых ингредиентов. Обычно коэффициент заполнения (ϕ) реакционного сосуда составляет 0,5– 0,7, а при проведении реакции с перемешиванием значение ϕ составляет 0,4–0,5; б) материал, из которого сделан сосуд, должен соответствовать требованиям, предъявляемым температурным режимом реакции, и не должен реагировать с реакционной массой; в) сосуд должен легко соединяться с дополнительными приборами, необходимыми для проведения синтеза.

Перемешивание Перемешивание в органическом синтезе используется для обеспечения фазовой и термической однородности реакционной массы. Перенос реагентов через поверхность раздела фаз в гетерогенных системах (твердое вещество– жидкость, жидкость–жидкость или жидкость–газ) замедлен и, следовательно, уменьшена скорость протекания реакции. В этом случае перемешиванием достигают увеличение поверхности межфазного контакта, таким образом, ускоряя реакцию. Часто бывает необходимо добавление реагента к реакционной массе в ходе процесса, и возникающие при этом локальные увеличения концентрации прибавляемого вещества могут привести к изменению результата взаимодействия. Перемешивание позволяет быстро и равномерно распределять реагент в реакционной массе. В органическом синтезе обычно используют локальное нагревание (или охлаждение), могущее привести к нежелательным местным температурным скачкам. Перемешиванием при этом достигают термической однородности по всему объему смеси. Простейший случай перемешивания наблюдается при кипячении реакционной массы. В тех случаях, когда вязкость среды не слишком велика, интенсивное кипячение позволяет добиться вполне удовлетворительного перемешивания. Необходимо помнить о необходимости внесения перед кипячением центров парообразования – так называемых «кипелок» (кусочков пористого кирпича или запаянных с одной стороны стеклянных капилляров). При проведении

реакций жидкости с газами хорошее перемешивание обеспечивается сильным током проходящего газа. Этим способом иногда пользуются, пропуская через реакционную массу ток воздуха или инертного газа. Метод очень прост в аппаратном оформлении и особенно часто используется в тех случаях, когда в реакционную массу добавляют газообразный реагент (аммиак, углекислый газ и проч.) или избавляются от ненужного газообразного продукта продуванием воздуха.

Теплообмен (нагревание, охлаждение и конденсация) Нагревание и охлаждение относится к операциям, наиболее часто используемым в синтезе. Температура влияет на скорость химической реакции и даже ее результаты. Подводом и отводом тепла также достигают изменения агрегатного состояния вещества (плавление, испарение, возгонка, конденсация и проч.). Теплопередача осуществляется посредством теплопроводности, конвекции и излучения. Принято считать, что теплопроводность представляет собой обмен тепловой энергией между неподвижными частицами, например, в стеклянной стенке колбы или в неподвижном слое газа. Конвекция представляет собой передачу тепла посредством движения и перемешивания потоков жидкостей или газов, а также обмен энергией между потоками и неподвижной поверхностью. Излучением называют передачу тепла лучами с длиной волны в диапазоне 1–300 мкм. Количество тепла (Q), передаваемого по механизму теплопроводности, зависит от ряда факторов:

$$Q = \lambda \cdot F \cdot (\Delta t / \delta),$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала; F – площадь поверхности теплообмена; Δt – разность температур; δ – толщина слоя (или стенки), через который проводится тепло.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе (механизм).

2. Реакции альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими NH₂-группу.

3. Написать уравнение реакции получения оксима циклогексанона и ее механизм.

4. Зависимость скорости реакции нуклеофильного присоединения от строения альдегидов и кетонов.

5. Применение оксима циклогексанона. Капролактамы. Перегруппировка Бекмана.

Повышенный уровень

1. Как проводится очистка вещества с помощью перекристаллизации?

2. Каким требованиям должен отвечать растворитель для кристаллизации?

3. На каком свойстве основано применение активированного угля?

4. Что представляют собой маслянистые капли при кристаллизации ацетанилида?

5. Как проводят горячее фильтрование?

6. Как определяют температуру плавления вещества? Как по ней судят о чистоте вещества? Что такое проба смешения и как ее используют для идентификации соединений?

7. Способы сушки кристаллических веществ.

8. Техника безопасности при работе с анилином, уксусным ангидридом, огнеопасными и токсичными органическими растворителями.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И.; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

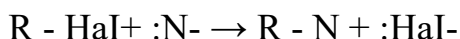
Практическое занятие 7

Нуклеофильные реакции

Цель занятия:изучить механизм протекания нуклеофильных реакций

Теоретическая часть

Общая схема реакции:



Нуклеофил отдает субстрату свою пару электронов, за счет которой образуется новая связь, а галоген уходит со своей парой электронов в виде галогенид-аниона. При этом происходит алкилирование нуклеофила.

Для нуклеофильного замещения у атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации установлено два основных механизма: бимолекулярное нуклеофильное замещение (SN_2) и мономолекулярное нуклеофильное замещение (SN_1).

Бимолекулярное нуклеофильное замещение – это синхронный процесс, который протекает в одну стадию. Разрыв старой и образование новой связи происходят одновременно. Нуклеофил атакует субстрат со стороны, противоположной уходящей группе (с тыла), и постепенно вытесняет ее из молекулы:



SN_2 -реакции имеют следующие основные признаки:

Кинетический

Скорость реакции зависит от концентрации и субстрата, и нуклеофила. Реакция имеет второй общий порядок (первый по субстрату и первый по нуклеофилу) и описывается кинетическим уравнением:

$$v = k[\text{RHal}][N]$$

Стереохимический

Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то имеет место обращение конфигурации, так как в переходном состоянии три нереагирующие группы и центральный атом углерода находятся в одной плоскости, а входящая и уходящая группы расположены на одной

прямой, перпендикулярной этой плоскости. В результате структура выворачивается, как зонтик.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение протекает в две стадии.

На первой стадии под действием растворителя происходит гетеролитический разрыв связи в субстрате, в результате чего образуется карбокатион. Процесс протекает медленно и определяет скорость реакции в целом. На второй стадии карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом, давая продукт замещения.

SN1-реакции имеют следующие основные признаки.

1. Кинетический

Скорость реакции зависит только от концентрации субстрата, поскольку нуклеофил не участвует в лимитирующей стадии процесса. Реакция имеет первый порядок и описывается кинетическим уравнением:

$$v=k[RHal]$$

2. Стереохимический признак

Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то, как правило, образуется рацемическая смесь, так как атака нуклеофилом плоского карбокатиона с обеих сторон равновероятна.

Факторы, влияющие на ход нуклеофильного замещения

Легкость протекания реакции и ее механизм зависят от многих факторов, среди которых можно выделить следующие:

строение углеводородного радикала субстрата;

природа уходящей группы;

сила нуклеофила;

природа растворителя.

Влияние строения углеводородного радикала.

Реакционная способность первичных, вторичных и третичных алкилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения различна, причем порядок реакционной способности зависит от механизма реакции.

Скорость реакций, протекающих по механизму SN1, зависит от стабильности карбокатиона, образующегося на первой стадии реакции. Таким образом, реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях SN1 возрастает в ряду: перв<вторич<третич, который соответствует ряду стабильности карбокатионов.

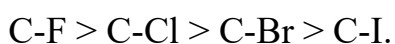
Успех реакции SN2 определяется эффективностью атаки нуклеофила на положительно заряженный реакционный центр субстрата. Поэтому электронодонорные радикалы R, понижая положительный заряд на реакционном центре, замедляют нуклеофильную атаку. Увеличение объема R затрудняет подход нуклеофила к реакционному центру. Совместное действие индуктивного и объемного эффектов определяет ряд реакционных особенностей субстратов в реакциях нуклеофильного замещения: перв>вторич>третич.

Высокой реакционной способностью, независимо от механизма реакции, обладают аллил- и бензилгалогениды. В процессе SN1 они образуют карбокатионы, стабилизированные за счет p, π-сопряжения:

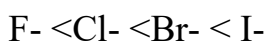
Легкость, с которой аллил- и бензилгалогениды вступают в SN2-реакции, объясняют участием кратных связей в стабилизации переходного состояния.

Влияние природы уходящей группы.

Реакционная способность алкилгалогенидов зависит от прочности связи углерод – галоген, которая уменьшается в ряду:



Не менее важно, чтобы уходящая группа была термодинамически стабильна. (Она должна быть более устойчива, чем атакующий субстрат нуклеофил). Хорошими (относительно устойчивыми) уходящими группами являются слабые основания. Галогенид-анионы – хорошие уходящие группы. Относительная стабильность возрастает по мере уменьшения их основности в ряду:



Параллельно увеличивается и реакционная способность алкилгалогенидов:

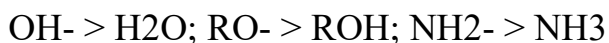


Влияние природы нуклеофила.

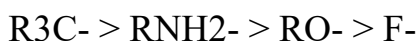
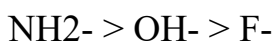
Нуклеофильность – это способность частицы взаимодействовать с атомом углерода, несущим целый или частичный положительный заряд. Нуклеофильность является кинетической характеристикой и определяется константами скоростей соответствующих реакций.

Нуклеофилы, как и основания, могут быть сильными и слабыми. Единой шкалы нуклеофильности не существует, так как относительная сила нуклеофила может изменяться в зависимости от природы субстрата и растворителя. Однако можно выделить следующие основные закономерности:

1) отрицательно заряженные нуклеофилы сильнее, чем нейтральные молекулы (сопряженные им кислоты):



2) для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома нуклеофильность уменьшается:

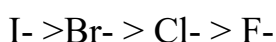
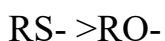


3) электронодонорные заместители увеличивают, электроноакцепторные – уменьшают нуклеофильность. Например, для кислородсодержащих нуклеофилов установлен следующий ряд реакционной способности:



В рассмотренных примерах порядок нуклеофильности реагентов совпадает с порядком их основности и объясняется теми же причинами. Однако сила нуклеофила определяется не только его основностью, но и поляризуемостью.

4) Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра нуклеофильность увеличивается, несмотря на уменьшение основности:



Рост нуклеофильности связан с увеличением поляризуемости атомов и ионов по мере увеличения их радиуса. Чем выше поляризуемость нуклеофила,

тем легче деформируется его электронное облако и тем в большей степени он способен передать электронную плотность субстрату.

Такой порядок нуклеофильности может быть объяснен также с позиций принципа ЖМКО. Основность по Бренстеду проявляется во взаимодействии с жесткой кислотой H^+ , в то время как нуклеофильность проявляется во взаимодействии с более мягким кислотным центром – атомом углерода, для которого предпочтительным будет взаимодействие с мягкими основаниями Льюиса – RS^- и I^- .

Относительная сила нуклеофилов зависит от природы растворителя. Чем меньше размер аниона, тем лучше он сольватируется полярными протонными растворителями (т.е. растворителями, способными образовывать с анионом водородные связи), что снижает его реакционную способность. При замене растворителя порядок реакционной способности нуклеофилов может меняться на противоположный.

В соответствии с механизмами SN_2 и SN_1 природа нуклеофила оказывает влияние на ход SN_2 -реакции, так как нуклеофил участвует в лимитирующей (и единственной) стадии процесса, и не влияет на скорость реакций, протекающих по механизму SN_1 , лимитирующая стадия которых протекает без участия нуклеофила.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Какие реагенты называются нуклеофильными?
2. Напишите уравнения типичных реакций нуклеофильного замещения алкилгалогенидов.
3. Изобразите схемы реакций нуклеофильного замещения алкилгалогенидов SN_1 - и SN_2 -типа.
4. В чем особенность реакций нуклеофильного замещения спиртов?
5. Покажите механизм реакции превращения 1-пропанола в 1-бромпропан.
6. Приведите типичные примеры нуклеофильных реагентов.

Повышенный уровень

1. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих механизм образования трет-бутилхлорида из трет-бутанола.

2. Какие производные карбоновых кислот вступают в реакции нуклеофильного замещения?

3. Какое влияние оказывает природа заместителей на реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот?

4. На примере хлористого бензоила C_6H_5COCl покажите основные типы нуклеофильных реакций замещения.

5. Изобразите механизм щелочного гидролиза бутилового эфира уксусной кислоты (бутилацетата) $CH_3COOC_4H_9$.

6. Изобразите механизм кислотного гидролиза N,N-диметилформамида.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И.; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю.; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

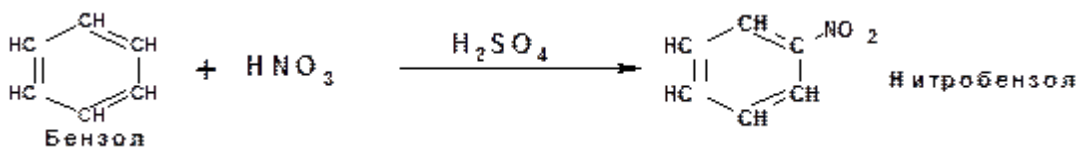
Практическое занятие 8

Электрофильное замещение

Цель занятия:: изучить механизм протекания электрофильных реакций

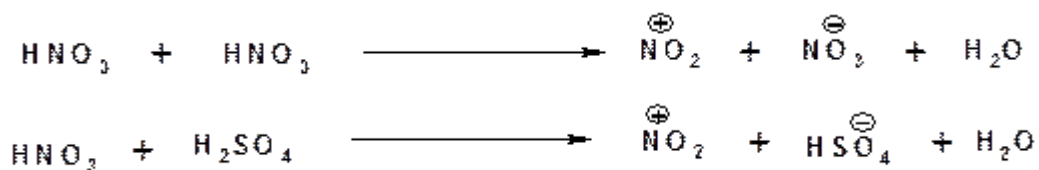
Теоретическая часть

Наиболее типичной реакцией электрофильного замещения является реакция нитрования бензола, приводящая к образованию нитробензола:



Механизм реакции электрофильного замещения включает пять стадий.

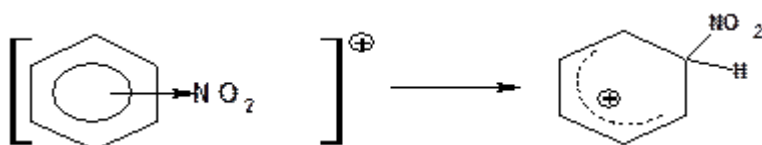
1. На первой стадии образуется электрофильный реагент. В условиях реакции нитрования электрофильным реагентом является нитроний-катион. Образуется нитроний-катион в результате взаимодействия двух молекул азотной кислоты или взаимодействия молекулы азотной кислоты и молекулы серной кислоты:



2. На второй стадии образуется π -комплекс между молекулой бензола и электрофильным реагентом. Особенность π -комплекс в том, что все атомы углерода в молекуле субстрата находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:



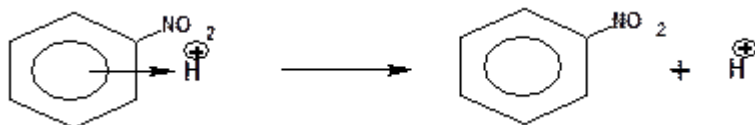
3. На третьей стадии один атом углерода бензольного кольца переходит в состояние sp^3 -гибридизации. При этом образуется σ -комплекс или бензенониевый (аренониевый) ион:



4. На четвертой стадии σ -комплекс перегруппировывается во второй π -комплекс с замещенным атомом углерода:



5. На пятой стадии π -комплекс диссоциирует с образованием конечного продукта замещения:



На четвертой стадии механизма σ -комплекс мог бы присоединить нуклеофильный реагент, что привело бы к образованию продукта присоединения и разрушению ароматической системы. Система предпочитает сохранить ароматическую систему, и сама делает выбор в пользу замещения.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Почему при нитровании толуола преимущественно образуются орто- и пара-нитротолуолы, а мета-изомера образуется мало?

2. Дайте объяснение с точки зрения легкости образования соответствующих σ -комплексов.

3. Как можно определить конец реакции нитрования?

4. Какой состав имеет реакционная смесь в конце реакции?

5. Какие побочные продукты образуются при нитровании толуола до моонитросоединения?

6. Как будет зависеть относительное количество 2,4-динитротолуола в реакционной смеси от таких факторов, как:

а) порядок смешения реагентов (I – нитрующую смесь медленно приливают к толуолу; II – толуол медленно приливают к нитрующей смеси);

б) температура реакционной смеси;

в) интенсивность перемешивания?

Повышенный уровень

1. Почему в 2,4-динитротолуоле нуклеофильному замещению на группу -ONO₂ подвергается водород преимущественно в положении 5?

2. При нитровании толуола при 60 °С тринитротолуол практически не образуется, однако в смеси всегда присутствует

небольшое количество тринитро-м-крезола. Как это можно объяснить?

3. Как выделяют нитротолуолы из их смеси с другими органическими соединениями, присутствующими в реакционной массе?

4. Используя данные о свойствах нитротолуолов, предложите способ выделения п-нитротолуола из смеси их изомеров.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Леонтьева, А. И.; Общая химическая технология / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин ; Министерство НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ Российской Федерации ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», 1. - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 108 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн,

2. Закгейм, А.Ю.; Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов Электронный ресурс : учебное пособие / А.Ю. Закгейм. - Москва : Логос, 2014. - 304 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-98704-497-1,

Дополнительная литература:

1. Общая химическая технология : практикум : Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология. Профиль подготовки "Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств". Бакалавриат / сост. С. А. Лищенко ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : СКФУ, 2017. - 108 с.,

2. Методические указания к практическим занятиям "Общая химическая технология» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / сост. Долгих О.Г. - Ставрополь : СКФУ, 2014. - 46 с.,

