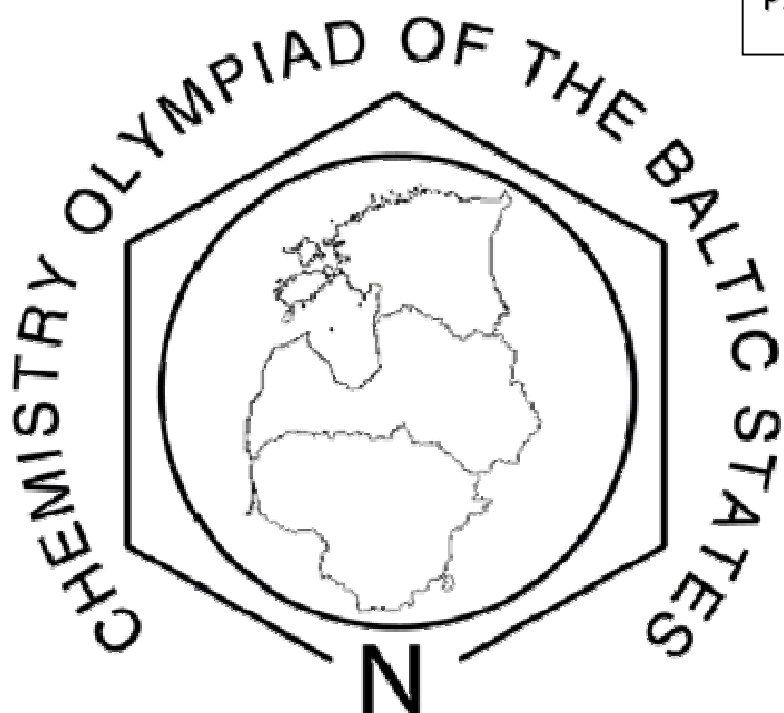


ENG/RUS

english version
русская версия



ПРАКТИЧЕСКИЙ ТУР

29 Апреля 2006

Рига

Фамилия:

Страна:

DIRECTIONS

- ☐ All the time you are in the laboratory you must wear safety spectacles or optical spectacles, in case the latter are needed. Pipettes have to be filled with a pipette bulb. Eating in the laboratory is strictly prohibited.
- ☐ Participants have to follow the safety rules, to be kind to each other and to keep their labware and working place in order. Do not be shy to ask the laboratory assistant about the safety rules.
- ☐ You may begin working only after the “START” signal. You have 5 hours to complete the practical examination and to fill in the answer sheets. 15 minutes before the end of this period you will be warned. Working has to be stopped right after the “STOP” signal. Being 5 minutes late will result in receiving 0 points for the practical examination.
- ☐ Write your name and code (indicated in the working place) in the corresponding boxes on the answer sheets.
- ☐ All results have to be written in the corresponding boxes on the answer sheets. Results written elsewhere will not be graded. If you need some paper for calculations or an additional answer sheet, ask the laboratory assistant.
- ☐ When you have finished working, place all answer sheets into the provided envelope. Only the sheets in the envelope will be graded.
- ☐ Do not leave the room prior to receiving permission.
- ☐ You have to use only the provided labware.
- ☐ The number of significant figures in the numerical answers has to correspond to the laws of experimental errors and rounding up. Failing to do the calculations correctly will result in penalties, even if your technique is impeccable.

Collection of used and spilt chemicals and broken glassware

- ☐ Organic filtrates, washings and any other waste have to be put into the corresponding vessels or bottles.
- ☐ For disposing of waste and chemical waste use the corresponding containers.
- ☐ Broken glassware and split glass has to be disposed of in the waste basket. For breaking glassware or asking an additional sample you receive a 2 point penalty.

Periodic Table of Elements

Atomic weights based on $^{12}\text{C} = 12$
(Numbers) = most stable isotope

(Numbers) = most stable isotope

s block

Periodic Table of Elements															
(Numbers) = most stable isotope															
p block															
d block															
f block															
s block															
Transition Metals															
Metals															
Non-metals															
Lanthanides															
Actinides															
VIII															
VII															
VI															
V															
IV															
III															
II															
I															
0															
1															
2															
3															
4															
5															
6															
7															
8															
9															
10															
11															
12															
13															
14															
15															
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24															
25															
26															
27															
28															
29															
30															
31															
32															
33															
34															
35															
36															
37															
38															
39															
40															
41															
42															
43															
44															
45															
46															
47															
48															
49															
50															
51															
52															
53															
54															
55															
56															
57															
58															
59															
60															
61															
62															
63															

Фамилия:

Страна:

Задание 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

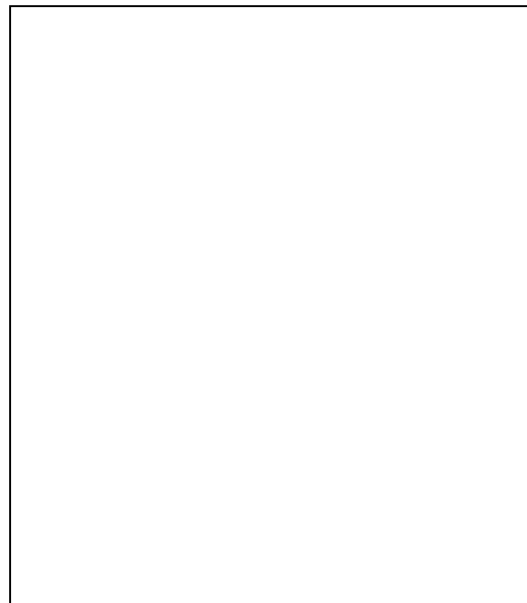
СИНТЕЗ ДИГИДРОПИРИДИНА ХЭНТЧА

15 баллов

Labware:

technical balance	1
50 mL round bottom flask	1
heating plate	1
reflux condenser	1
boiling stones	2-3
Bunsen flask	1
Buchner funnel	1
Petri dish	1
spatula	1
50 mL cylinder	1
10 mL measuring pipette	1
laboratory stand	1

In the free area to the right draw schematically the reaction assembly.



Reagents:

Ethanol

Reaction assembly

Safety information:

R11	Highly flammable
S7	Keep container tightly closed
S16	Keep away from sources of ignition - No smoking

Ethyl acetoacetate

Safety information:

R36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
S37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection

Ammonium acetate

Safety information:

S24/25	Avoid contact with skin and eyes
--------	----------------------------------

Urotropine

Safety information:

R11	Highly flammable
R42/43	May cause sensitization by inhalation and skin contact
S16	Keep away from sources of ignition - No smoking
S22	Do not breathe dust
S24	Avoid contact with skin
S37	Wear suitable gloves

Фамилия:

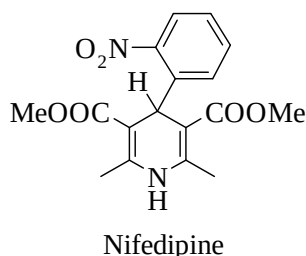
Страна:

Цель:

Синтезировать диэтил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат из предоставленных исходных веществ.

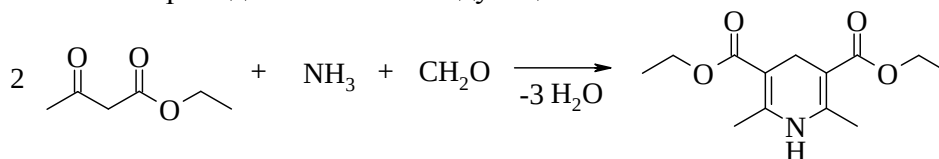
Введение:

Реакция 1,3-дикарбонильных соединений с альдегидом и аммиаком, которая дает 1,4-дигидропиридины, была открыта Хэнтчем более ста лет назад. Позднее этот метод получил особенную популярность потому что некоторые соединения получаемые по нему имели ценные свойства. Например, лекарство нифедипин (nifedipine, Adalat[®], produced by Bayer-AG) антагонист кальция.



В наши дни известны различные модификации классического метода синтеза Хэнтча. Например, в качестве источника аммиака используется ацетат аммония, а вместо формальдегида применяется уротропин. Если аммиак заменить примарным амином, *N*-замещенный получается 1,4-дигидропиридин. Также были разработаны и другие метода сходные с методом Хэнтча, которые позволяют получать асимметричные 1,4-дигидропиридины.

Вам предстоит синтезировать диэтил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат. Синтез проходит согласно следующей схеме:



Методика:

Растворите 2,0 г ацетата аммония и 0,80 г уротропина в 22 мл этанола в 50 мл круглодонной колбе, добавьте 7,8 мл этилацетата и нагревайте с обратным холодильником раствор в течение часа в кипящей водяной бане, бережно взбалтывая колбу время от времени (в это время вы можете начать работать на втором заданием – определение концентрации раствора пероксида водорода).

Охладите раствор и отфильтруйте осадок при помощи воронки Бюхнера. Промойте осадок на фильтре 2 мл этанола, 4 мл воды и вновь 2 мл этанола. Перекристаллизуйте из

Фамилия:

Страна:

этанола. Высушите на воздухе, прикрыв фильтровальной бумагой. Получится желтое кристаллическое соединение.

Вопросы:

Нарисуйте структуру продукта, который образовался бы, если фенилацетальдегид был использован вместо формальдегида!

Синтезированный 1,4-дигидропиридин может быть легко окислен до соответствующего пиридина. В классических методах в качестве окислителя используются азотная или азотистая кислоты. Сегодня используемые, например, ацетат меди(II), диоксид марганца на твердой основе или нитрат церия(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ более распространены.

Напишите уравнение реакции окисления диэтил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат с помощью нитрата церия(IV) аммония.

Фамилия:

Страна:

Задание 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И КИНЕТИКА ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ

25 баллов

Лабораторная посуда и оборудование:

штатив	3
лапка с зажимом	4
бюретка на 30 мл	1
воронка	1
мерная пипетка на 10 мл	2/3
100 mL volumetric flask with H ₂ O ₂ solution	1
колба Эрленмейера на 250 мл	3
коническая колба на 50 мл	1
бюретка на 50 мл	1
делительная воронка	1
магнитная мешалка	1
секундомер	1
резиновая трубка	2
мерная пипетка на 5 мл	1
мерная пипетка на 15 мл	1



Реакционная установка для изучения кинетики разложения пероксида водорода

Reagents and safety information:

hydrogen peroxide, H₂O₂; approximately 3% solution

Safety information:

R22	Harmful if swallowed
R37/38	Irritating to respiratory system and skin
R41	Risks of serious damage to eyes
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
S28A	After contact with skin, wash immediately with plenty of water
S36/37/38	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
S45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible)

potassium permanganate, KMnO₄; 0.020 M solution

Safety information:

R22	Harmful if swallowed
R50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
R8	Contact with combustible material may cause fire
S60	This material and its container must be disposed of as hazardous waste
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions / Safety data sheets

Фамилия:

Страна:

sulfuric acid, H_2SO_4 ; 1 M solution + Mn^{2+} ions

Safety information:

R35	Causes severe burns
R51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
S30	Never add water to this product
S45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible)
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet

potassium iodide, KI; 0,25 M solution

Safety information:

S26	Avoid contact with skin and eyes
-----	----------------------------------

Цель:

При помощи титрования с использованием перманганата определить концентрацию пероксида водорода в растворе. Определить порядок реакции разложения пероксида водорода и энергию активации реакции.

Введение:

Пероксид водорода весьма интересное соединение, поскольку может являться как окислителем, так и восстановителем. В медицине пероксид водорода используется наружно в качестве антисептика. Антисептические свойства пероксида водорода основываются на его способности выделять кислород при воздействии каталазы (энзима), содержащейся в крови. Каталаза разлагает пероксид водорода, выделяется кислород и образуется пена.

Используемый в медицине раствор пероксида водорода обычно готовится десятикратным разбавлением получаемого промышленно раствора, содержащего 27,0–31,0% пероксида водорода. Метод анализа основывается на redox-реакции протекающей во время титрования. Этот метод имеет хорошую точность и может применяться для анализа как очень разбавленных, так и более концентрированных растворов.

Кинетика разложения пероксида водорода может быть изучена путем измерения объема выделяемого кислорода в зависимости от времени. Сначала должен быть определен порядок реакции. Для этого необходимо приготовить два раствора, как описано ниже, с концентрацией пероксида водорода в одном из растворов в два раза большей, чем во втором. Таким образом будет обнаружено изменение скорости реакции. В обоих случаях определяется константа скорости (обозначаемая как k_1 и k_2).

Фамилия:

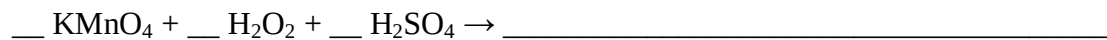
Страна:

Затем повторяется эксперимент с более концентрированным раствором в ледяной ванне (температура должна быть измерена). Определяется константа скорости (обозначаемая как k_3) и

энергия активации по уравнению Аррениуса $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$.

Часть 1 – Определение концентрации пероксида водорода в растворе

Допишите и уравняйте следующее уравнение реакции:



Для анализа перенесите 10 мл раствора пероксида в мерную колбу на 100 мл и разбавьте водой до метки, затем тщательно перемешайте. Для каждого титрования отберите 10 мл разбавленного раствора, добавляя по ~10 мл 1 М серной кислоты содержащую небольшое количество (~0.3%) сульфата марганца(II) и титруйте 0,02 М раствором KMnO_4 пока раствор не приобретет устойчивый в течение ~1 минуты бледно-розовый цвет. Результаты титрования подведите в Таблице 1.

Почему в титровании не используется индикатор?

Какова роль ионов Mn^{2+} в этой реакции? Почему только ~0.5 мл раствора перманганата калия расходуется, если не добавлять ионы Mn^{2+} ?

Фамилия:

Страна:

Таблица 1

Результаты титрования раствора пероксида водорода перманганатом калия

No.	Показания бюретки (KMnO_4)		
	V_{start} , мл	V_{end} , мл	V , мл
1.			
2.			
3.			
..			
..			

Объем раствора перманганата калия используемый в расчетах $V =$ _____ мл

Рассчитайте молярную концентрацию пероксида водорода в растворе:

Фамилия:

Страна:

Часть 2 – Кинетика разложения пероксида водорода

Каталитическое разложение пероксида водорода может быть исследовано измерением объема высвобождаемого кислорода и расчетом количества разложившегося пероксида водорода по уравнению реакции. Количество кислорода рассчитывается по закону идеального газа ($R = 8.314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$).

Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода!

Нарисуйте структуру Льюиса для пероксида водорода, определите степени окисления элементов и гибридизацию атомов кислорода, и предскажите углы связей!

Методика:

1. Откройте запорный кран делительной воронки и заполните воронку водой с температурой равно комнатной (не обязательно дистиллированной).
2. Заполните перекристаллизатор на магнитной мешалке той же водой наполовину. Измерьте температуру воды в перекристаллизаторе.
3. При помощи мерной пипетки перенесите в 50 мл коническую колбу:
10 мл 0.25 М раствора иодида калия
15 мл дистиллированной воды

Поместите колбу в водяную баню. Установите минимальную скорость перемешивания и не изменяйте ее в течение всего эксперимента.

4. Запишите показания бюретки (достаточно одного знака после запятой).

Фамилия:

Страна:

5. При помощи 5 мл пипетки переместите 5 мл раствора пероксида водорода в коническую колбу и немедленно закройте колбу резиновой пробкой с отводной трубкой для газа для переноса выделяющегося кислорода в бюретку. Включите секундомер.
6. Для того чтобы поддерживать давление в бюретке равным атмосферному (запишите показания барометра), медленно перемещайте вниз делительную воронку так, чтобы уровень воды в бюретке и в делительной воронке оставался на одной высоте. Предположительно, вы будете держать делительную воронку в левой руке, в это время засекая время и записывая правой рукой.
7. Когда первые 5 мл будут собраны, записывайте время необходимое для выделения каждого мл кислорода. Сначала сделайте записи на черновике, затем заполните таблицу 2. Продолжайте измерения до тех пор, пока не будет собраны 30 мл кислорода.
8. Выньте пробку из горлышка колбы, остановите перемешивание, вымойте коническую колбу и повторите эксперимент с другим количеством пероксида водорода.
9. При помощи мерной пипетки перенесите в 50 мл коническую колбу:
 - 10 мл 0.25 М раствора иодида калия
 - 10 мл дистиллированной воды

Фамилия:

Страна:

Таблица 2

Время необходимое для выделения определенного объема кислорода

[illegible]

Фамилия:

Страна:

10. При помощи 10 мл пипетки перенесите в коническую колбу 10 мл раствора пероксида водорода и повторите описанное выше. Закончите эксперимент, когда будет собрано 30 мл кислорода.
11. Положите в перекристаллизатор кубики льда, а также в 50 мл коническую колбу, содержащую магнитную палочку и следующие растворы:
 - 10 мл 0.25 М раствора иодида калия
 - 10 мл дистиллированной водыДайте температуре устояться в течение 5 минут, прекратите перемешивание и измерьте температуру в конической колбе.
12. При помощи 10 мл пипетки перенесите в 10 мл коническую колбу раствор пероксида водорода и повторите описанное выше. Измерьте температуру в конической колбе после окончания эксперимента.
13. Запишите значение атмосферного давления. Подведите результаты эксперимента в Таблице 2. Определите порядок реакции.
14. Передайте наблюдателя Таблицу 2, координаты используемые на графике и формулу для вычисления. Наблюдатель запишет время, когда вы передали данные. Приблизительно через один час вы получите три графика в указанных координатах с нанесенной прямой и соответствующим уравнением в виде $y = ax + b$.
15. По полученному графику определите константы скорости (k_1 , k_2 и k_3 ; измерения проведенные при выделении первых 5 мл кислорода не используются в расчетах, но они должны быть включены в Таблицу 2) и рассчитайте энергию активации.

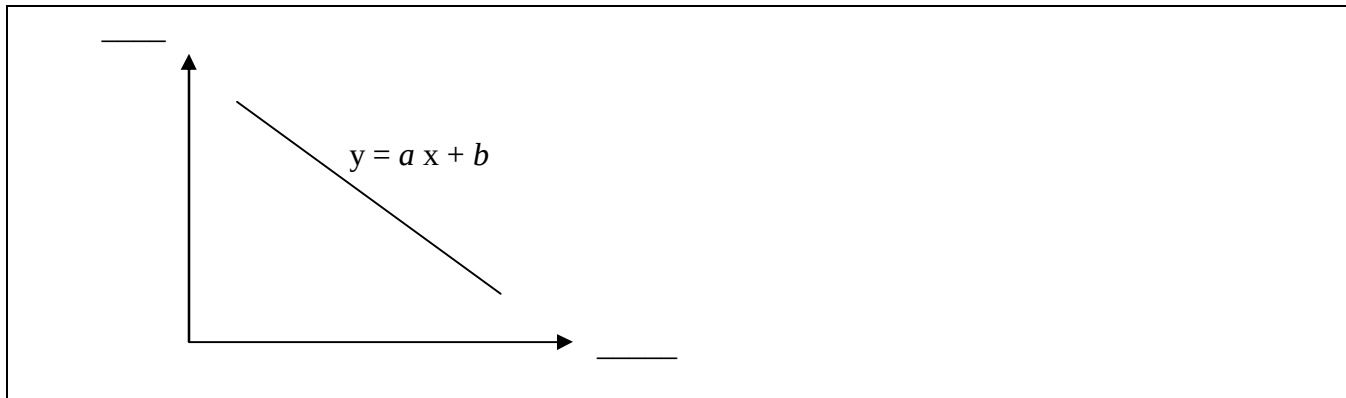
Определите порядок реакции:

--

Фамилия:

Страна:

Обозначьте координаты используемые для изображения графика и дайте объяснение того, как константа скорости k_i может быть выражена через коэффициенты a и b :



Формула для расчета значений изображена на графике (приведите формулу для расчета и объясните детально как выводится эта формула).

Фамилия:

Страна:

Пример расчета (подставьте данные в полученную формулу и обозначьте единицы измерения):

Рассчитанные константы скорости:

$k_1 =$ _____

$k_2 =$ _____

$k_3 =$ _____

Расчет энергии активации: