

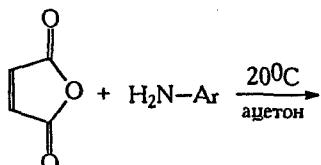
Экспериментальный
тип

Менделеевской комиссией

г. Пушкино Февраль 1993 г.

Блок вопросов №1.

1. Закончите реакцию:



2. Какие побочные продукты могут получиться ? Укажите условия их преимущественного получения.

a)

б)

в)

3. Что такое R_f в ТСХ ? Как его найти из хроматограммы ?

Блок вопросов №2.

- 1.Почему на хроматограмме малеинового ангидрида 2 пятна?
- 2.Какое из значений R_f — большее или меньшее — соответствует именно малеиновому ангидриду?
- 3.Зависит ли R_f от природы элюэнта? Зависит ли ответ на вопрос 2 от природы элюэнта (элюэнт инертный) ?

Блок вопросов №4.

- 1.Отнесите линии в ИК и ЯМР-спектрах,которые,на Ваш взгляд, могут помочь Вам в идентификации Вашего соединения:

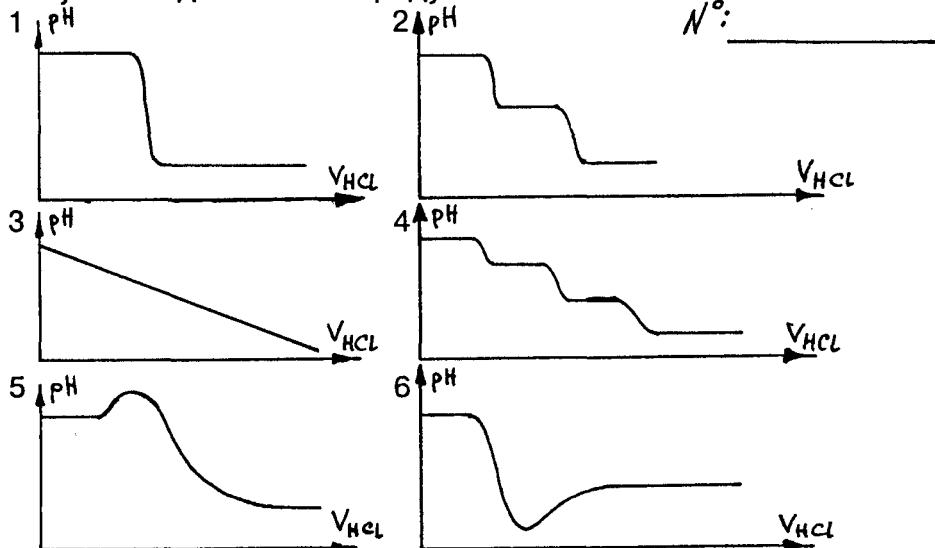
ИК

ЯМР

Блок вопросов №3.

Навеску Вашего продукта растворяют в избытке щелочи, отбирают пробу 10 мл и титруют, добавляя соляную кислоту и измеряя после каждого добавления кислоты pH.

1. Какой график (графики) pH-V(HCl) может (могут) получиться для Вашего продукта?



2. На графике отметьте точку (точки) эквивалентности цифрами 1..., и напишите состав раствора в этих точках.

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

3. Ваше вещество нерастворимо в воде. Какие методы определения константы кислотности Вы можете предложить? Напишите все Ваши соображения.

4. Ваше вещество не выпадает в осадок в процессе титрования. Как можно определить константу кислотности по кривой титрования?

Во время перерывов в работе вымойте использованную посуду

В одном стакане готовится раствор навески неизвестного вещества в X мл ацетона, во втором — раствор навески малеинового ангидрида в 7 мл ацетона.

Растворы сливают и оставляют стоять на 5 минут. Выпавший продукт переносится на воронку Бюхнера со стеклянным фильтром, соединённой с установкой для фильтрования под вакуумом. Осадок на фильтре уплотняется стеклянной палочкой и промывается небольшим (2-3 мл) количеством ацетона. Осадку на фильтре дают высохнуть, переносят на фильтровальную бумагу и взвешивают. Переносят вещество в чистый стакан и взвешивают бумагу. По разнице определяется масса продукта. Пользуясь значением теоретического выхода m , определяют выход.

Небольшое количество вещества (на конце шпателя) переносится в пробирку №1 и к нему добавляется 0.5 мл ацетона. Раствору дают отстояться 5 минут.

В это время на выданной Вам пластинке проводится линия примерно на 0.5 см выше нижнего (заострённого) края и вторая линия на 1 см ниже верхнего края . На нижней линии очень осторожно на равном расстоянии друг от друга отмечаются 3 точки. Растворы №1-3 (в пробирках 2 и 3 — растворы неизвестного вещества и малеинового ангидрида) с помощью капилляров переносятся на нижнюю линию: из 1-й пробирки — в 1-ю точку, из 2-й — во 2-ю, из 3-й — в 3-ю. В камеру для хроматографирования наливается слой примерно 0.2-0.3 см элюэнта и (осторожно) помещается приготовленная пластинка так, чтобы нижняя линия была строго параллельна дну камеры. Камеру закрывают. Когда жидкость поднимется по пластинке до верхней линии, пластинку вынимают и сушат. Под УФ-лампой находят " пятна ", соответствующие веществам, и обводят их карандашом. Определяют R_f исходных веществ и продукта, заносят эти величины в таблицу.

Вариант № _____

Фамилия, имя _____

Команда _____

pH и общий объём раствора в момент выпадения осадка

pH _____

объём _____
кислоты

M_r _____

pKa _____

Вариант № _____

Фамилия, имя _____

Команда _____

Цвет продукта _____

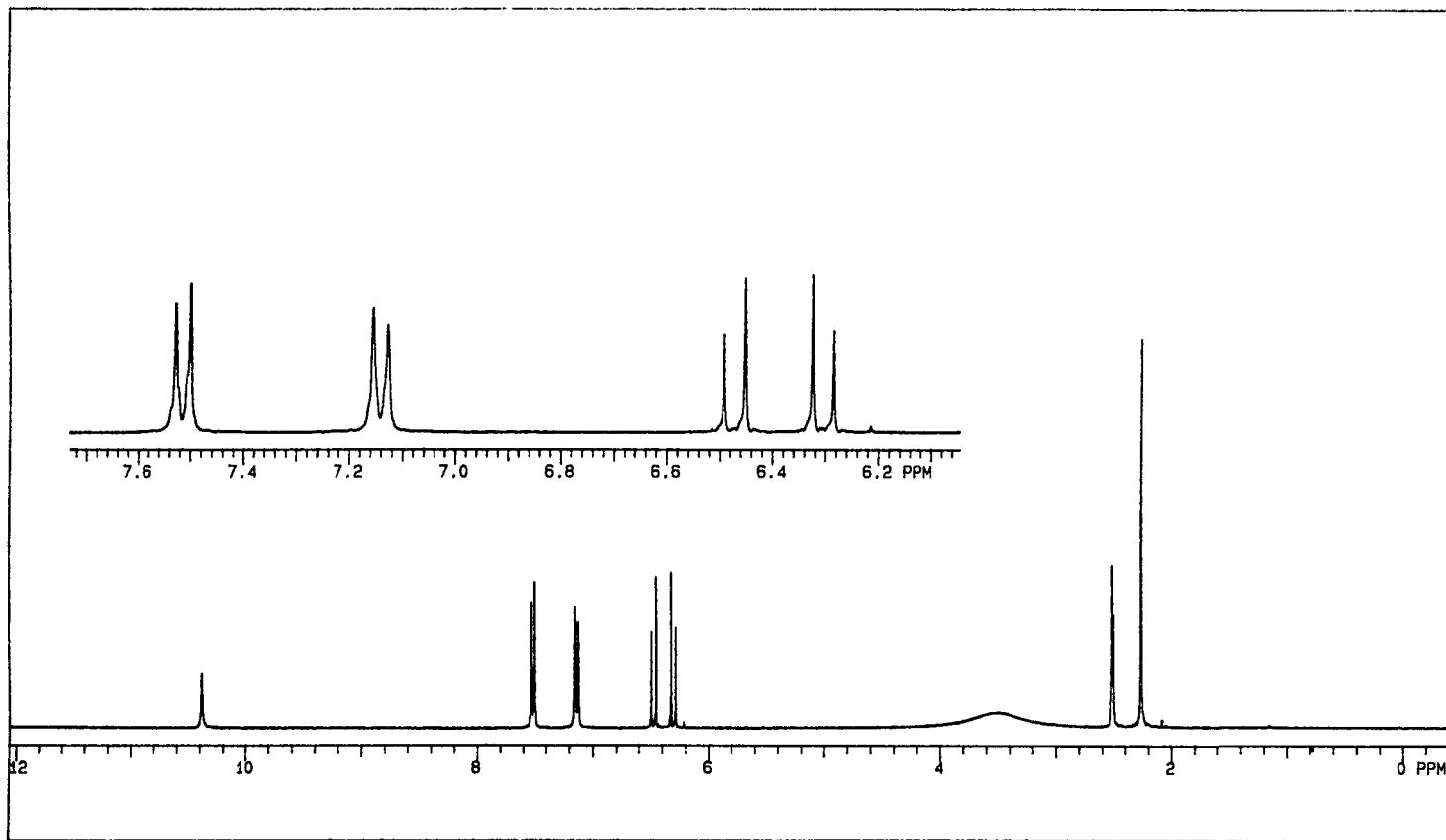
R_f (продукта) _____

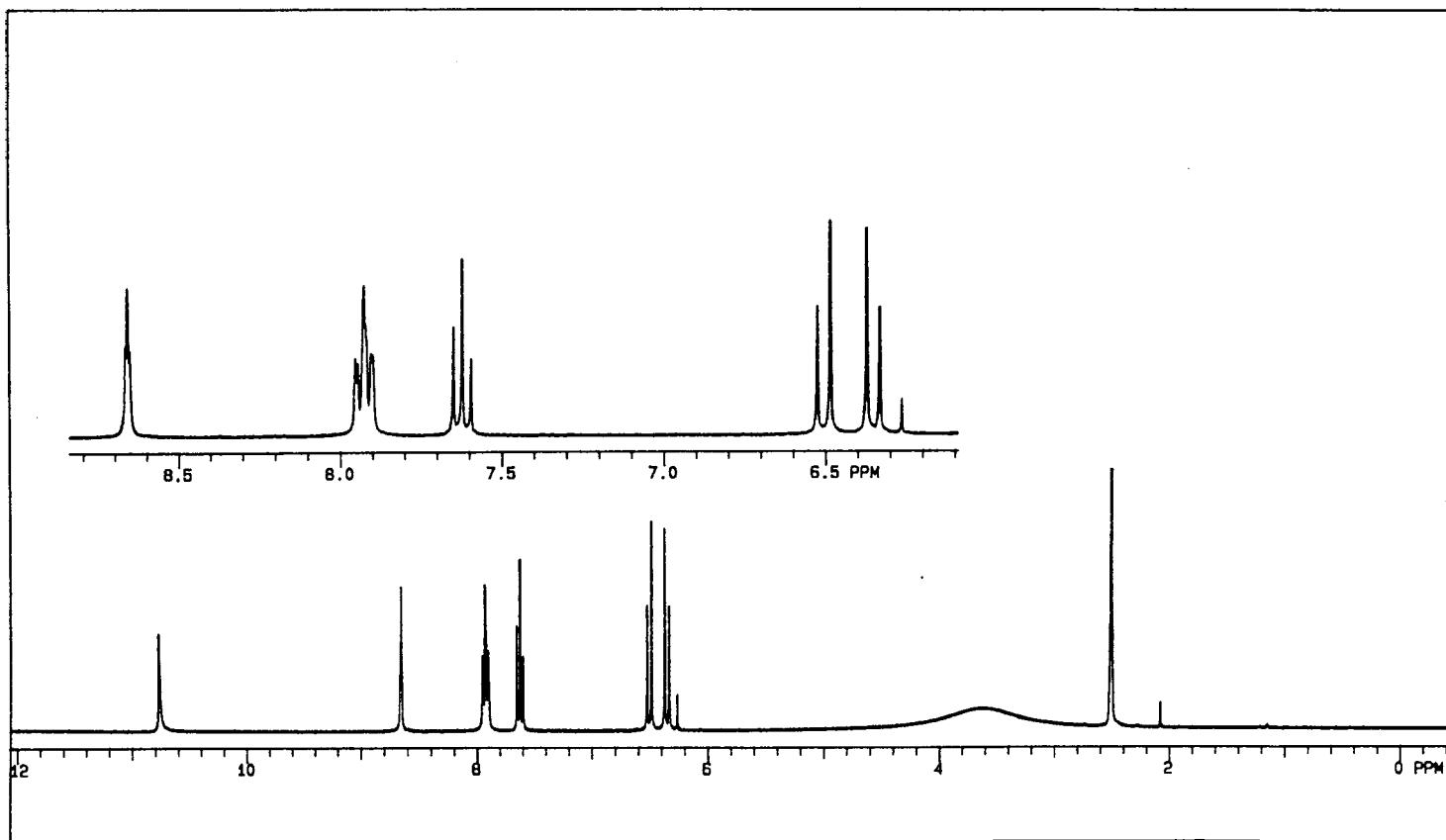
R_f (малеинового ангидрида) _____

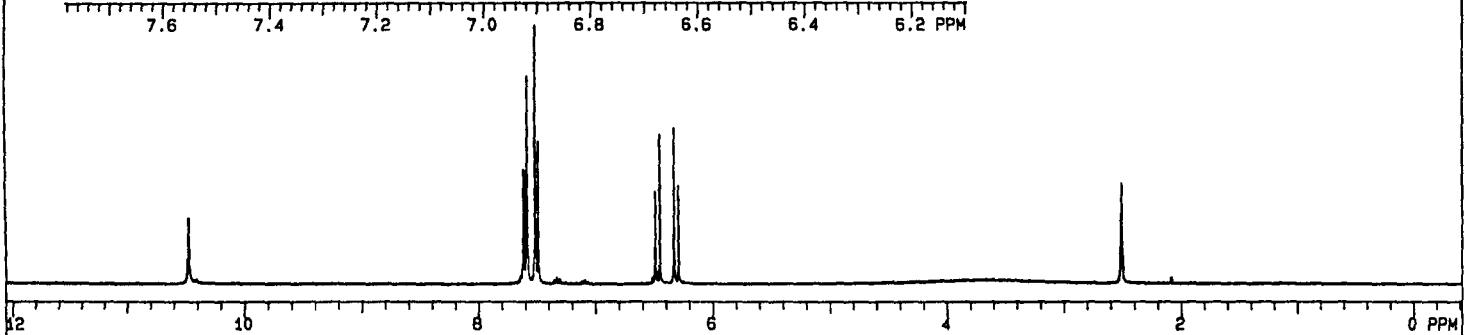
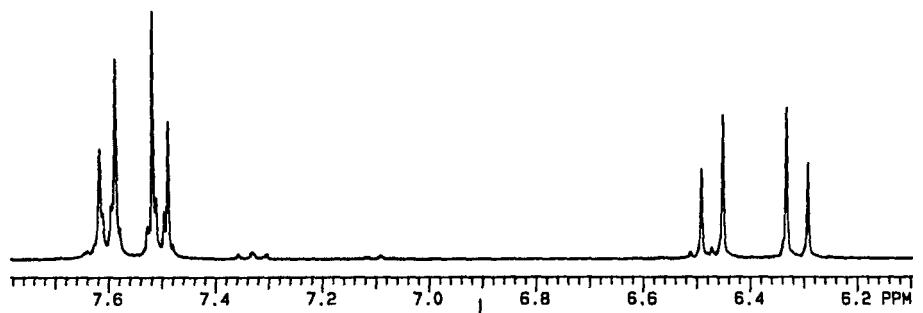
R_f (амина) _____

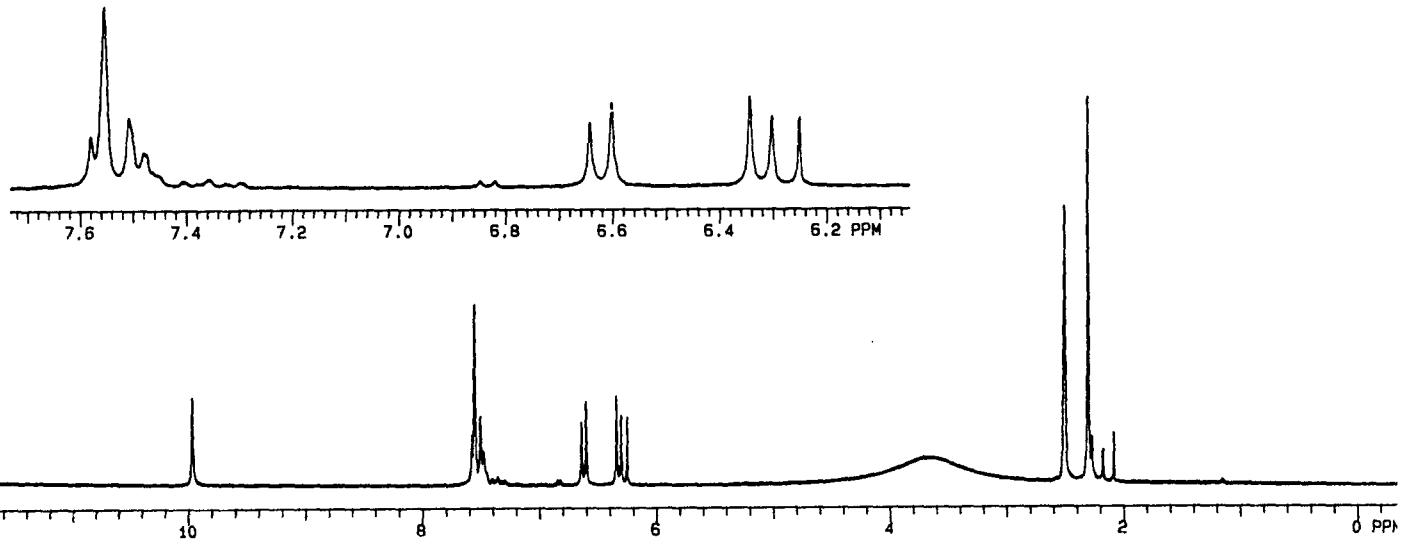
Масса вещества _____

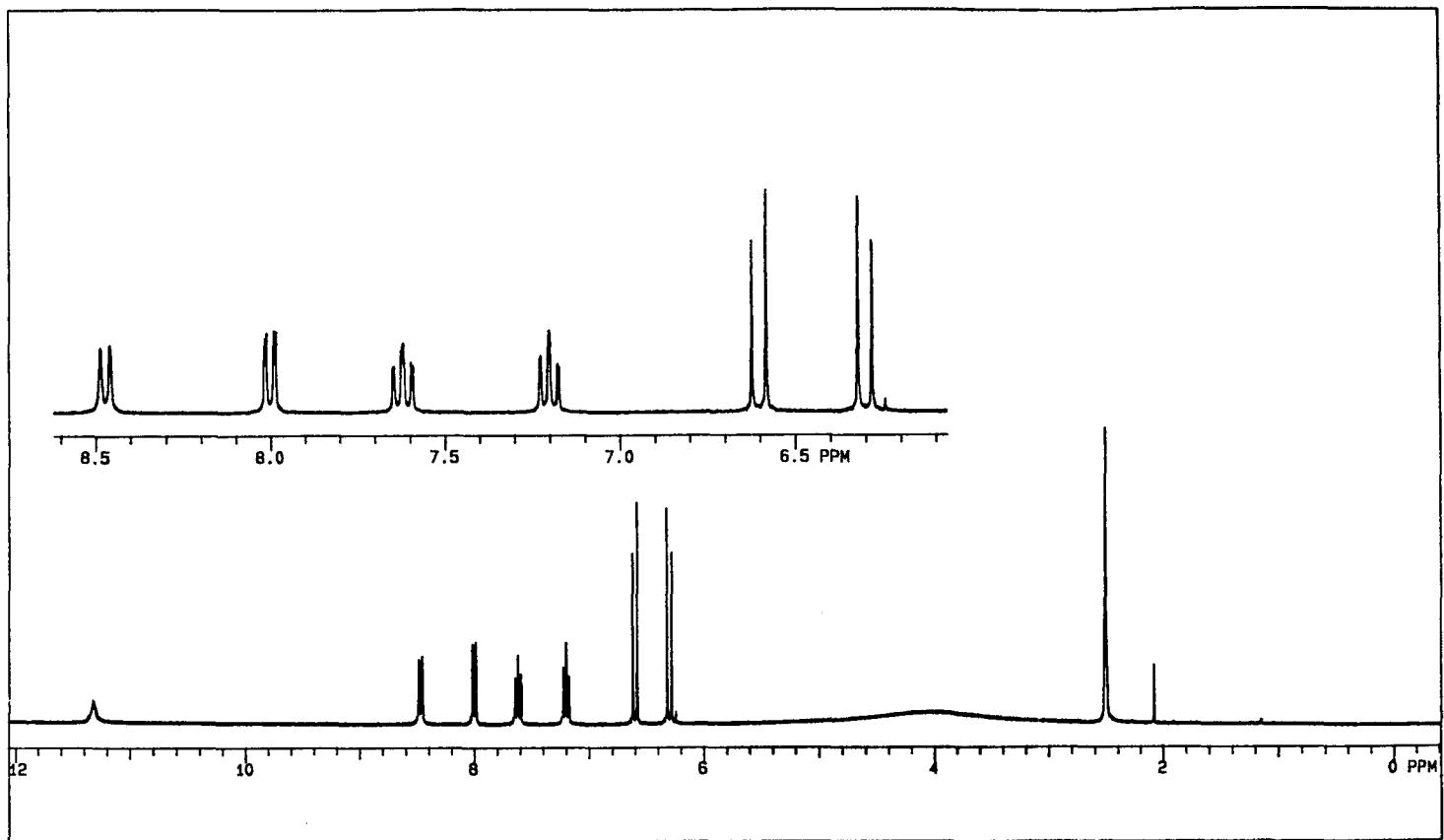
Выход, % _____





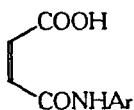




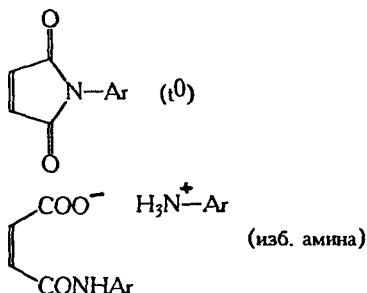


Блок ответов №1.

1.



2.



3. R_f показывает, как сильно удерживается вещество, растворённое в данном элюэнте (растворителе), данной поверхностью. Определяется как отношение расстояния, пройденного на хроматограмме веществом (т.е. расстояние от "линии старта" до центра пятна вещества), к расстоянию, пройденному элюэнтом (т.е. расстоянию между линиями "старта" и "финиша").

Блок ответов №2.

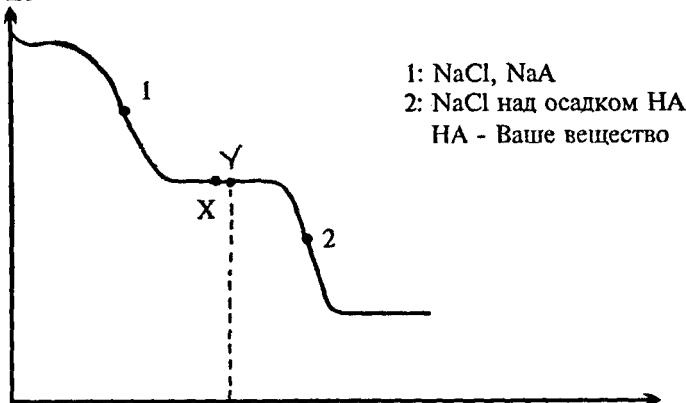
1. В ангидриде всегда есть примесь кислоты.
2. Кислота сильнее взаимодействует с поверхностью оксида алюминия и менее компактна в пространстве; у неё R_f меньше.
3. R_f — да, ответ на вопрос 2 — нет (см. ответ на него).

№1.

БЛОК ОТВЕТОВ №3.

1. №2, №4 — вряд ли, т.к. константы диссоциации двух COOH групп вряд ли будут сильно отличаться.

2.



3.

а. По точке 1 и точке выпадения осадка X (см. рисунок). Пусть

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

Когда кислота начала выпадать, $[HA]=\text{const}=K_s$, и $[H^+][A^-] = K_a K_s$

В момент начала выпадения X:

$$[HA]_x = K_s$$

$$[A^-]_x + [HA]_x = C_0$$

(C_0 — аналитическая концентрация всех форм кислоты).

В т. 1 $[A^-]_1 = C_0$. По pH в т. 1 определяется $K_a K_s$. По pH в момент X:

$$[A^-]_x = K_a K_s / [H^+]_x$$

$$K_s = [HA]_x = C_0 - [A^-]_x$$

Из $K_a K_s$ и K_s определяют K_a .

б. По pH в т. 1:

$$[AH] = [\text{OH}^-] = 10^{-14}/[H^+]$$

$$[A] = C_0 - [AH]$$

$$K_a = [AH]/([H^+][A^-])$$

в. По буферной ёмкости до т. Х, т.е. величины

$$\beta = \frac{dV_{HCl}}{dpH} \approx \frac{\Delta V_{HCl}}{\Delta pH} \approx \ln 10 \cdot \frac{C_0 K_A [H^+]}{(K_A + [H^+])^2}$$

(ΔV_{HCl} — добавленный объём раствора HCl, который привёл к изменению рН на (ΔpH), причем до добавления концентрация H^+ была $[H^+]$).

4. По точке полупитрованности соли Y (вся щелочь и $\frac{1}{2}$ количества NaA уже отитрованы):

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

$$pK_a = pH_Y$$

(т.е. pK равно pH в точке Y).