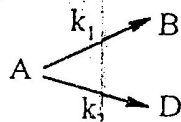


ПОДБОРНО КОНТРОЛНО '2000

Задача 1. При взаимодействие на хлор с алкални основи се получават различни продукти в зависимост от условията. При средни температури е възможно получаването на хипохлорити и хлорати. И двата процеса се подчиняват на уравнения от първи порядък по отношение на хлора и нулев порядък по отношение на алкалната основа. Реакциите могат да се разгледат като успоредни. За успоредни реакции от вида:



диференциалното кинетично уравнение е $\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)C_A$, а интегралното кинетично уравнение е $\ln \frac{C_{0A}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$, където C_{0A} е началната концентрация, а C_A концентрацията на изходното вещество след време t . Отношението между скоростните константи се дава от зависимостта $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_1}{C_2}$, като C_1 и C_2 са концентрациите на продуктите получени за време t .

Измерени са равни обеми (по 100 ml) разтвор на хлорна вода с $C(\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ mol/l}$ и на натриева основа с $C(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/l}$ при температура 60°C . След 10 min са измерени концентрациите на хипохлоритните и хлоратните йони: $C(\text{ClO}^-) = 0,001 \text{ mol/l}$, $C(\text{ClO}_3^-) = 0,007 \text{ mol/l}$.

Изразете процесите с химични уравнения.

Изразете кинетичните уравнения на двата процеса.

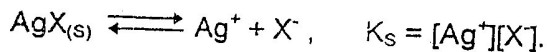
Изчислете скоростта на получаване на двата продукта в момента на вземане на пробата.

Изчислете общата начална скорост на процеса.

Където се получава чрез електролиза на натриев хлорид.

Изчислете количеството електричество, което е необходимо за получаването само на тази част от хлора, който при взаимодействието се е превърнал в хлоридни йони.

Задача 2. Сребърните халогениди AgX са малко разтворими вещества. Във воден разтвор на X се установява равновесието:

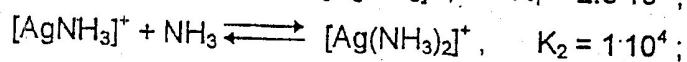
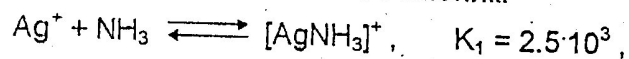


Константата K_s се нарича произведение на разтворимост. Когато в разтвор съществат йоните Ag^+ и X^- дали ще се получи утайка или не, зависи от съотношението между произведението от техните концентрации в разтвора и стойността на $K_s(\text{AgX})$. Чрез промяна на концентрациите $[\text{Ag}^+]$ и/или $[\text{X}^-]$ в разтвора над утайката AgX може да се предизвика утаяване допълнителни количества от нея или разтварянето ѝ, като и в двата случая процесът продължава докато произведението $[\text{Ag}^+][\text{X}^-]$ в разтвора стане равно на $K_s(\text{AgX})$.

Измерени са равни обеми (по 50 mL) разтвор на AgNO_3 и разтвор на KCl , всеки от които е с концентрация $0,01 \text{ M}$.

Колко грама утайка от AgCl ще се получи? ($K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$)

Йоните на среброто образуват два вида комплекси с амоняк:



а) в резултат на комплексуването намалява концентрацията на сребро(І) в разтвора.

б) Колко трябва да е концентрацията на амоняк в изходния разтвор на AgNO_3 , та при добавяне на KCl към него да не се получи утайка?

в) Колко е рН на разтвора от т.б), ако хидролизната константа на амоняка $K_h = 1.8 \cdot 10^{-5}$?

г) За следващите въпроси отговорете без изчисления, като обясните отговорите си.

Ще се получи ли утайка при условията от т.б):

а) Ако вместо KCl се използва HCl ?

б) Ако вместо KCl се използва KI ? ($K_s(\text{AgI}) = 8.3 \cdot 10^{-17}$)

Задача 3. Широко прилагано лекарствено вещество с болкоуспокояващо и антипиретично действие е 4-ацетиламинофенол (парацетамол). То се получава при ацетилиране на 4-аминофенол с оцетен анхидрид.

Изразете взаимодействието с химично уравнение и посочете предимствата за работа с оцетен анхидрид.

Обяснете защо в условията на реакцията участва ароматната аминогрупа, а не фенолната хидроксилна група.

На кои групи принадлежат следните характеристични ивици в ИЧ-спектр (3450 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 840 cm^{-1})?

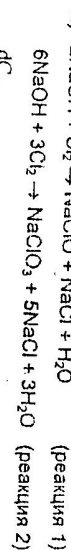
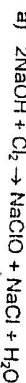
Предложете поне два метода за получаване на 4-аминофенол.

Каква е причината за подвижността на хлорния атом в молекулата на 4-нитрохлоробензена, който е една от суровините за производство на парацетамол?

Стабилен ли е 4-аминофенолът в алкална среда и в присъствие на силни окислители. Обяснението подкрепете с подходящи примери.

Примерни решения и оценка на задачите от Подборно контролно '2000

Задача 1. - 15 точки.



б) $\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1(\text{Cl}_2) \cdot C''(\text{NaOH}) = k_1 C(\text{Cl}_2)$

$\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_1(\text{Cl}_2) \cdot C''(\text{NaOH}) = k_2 C(\text{Cl}_2)$

в) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.001}{0.007} \quad k_1 = 0.14 k_2$

$C_0 = 0.1 \text{ mol/l}, \quad C = 0.1 - (2.001 + 6.0.007)/2 = 0.078$

$\ln \frac{0.1}{0.078} = (0.14k_2 + k_2) t$

$k_2 = 2.2 \cdot 10^2, \quad k_1 = 3.08 \cdot 10^3$

$\omega(\text{ClO}) = 3.08 \cdot 10^3 (0.1 - 0.022) = 2.4 \cdot 10^4 \text{ mol/l min}^{-1}$

$\omega(\text{ClO}_3) = 2.2 \cdot 10^2 (0.1 - 0.022) = 1.7 \cdot 10^3 \text{ mol/l min}^{-1}$

г) $\omega_0 = (2.2 \cdot 10^2 + 3.08 \cdot 10^3) 0.1 = 2.5 \cdot 10^3 \text{ mol/l min}^{-1}$

д) $C(\text{Cl}) = C_1(\text{Cl}) + C_2(\text{Cl}) = C(\text{ClO}) + 5C(\text{ClO}_3) = 0.036 \text{ mol/l}$

$n(\text{Cl}) = 0.036 \text{ mol/l} \times 0.21 = 0.0072 \text{ mol}, \quad n(\text{Cl}_2) = 0.0036 \text{ mol}$

$Q = 0.0036 \times 96500 = 694.8 \text{ A/s} = 0.193 \text{ A/h}$

Задача 2. - 15 точки.

а) $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.005^2 = 2.5 \cdot 10^{-5} \gg K_s$

ще се получи утайка, като утаяването ще продължи докато

$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

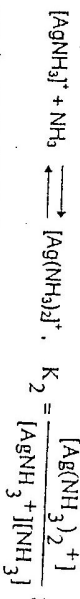
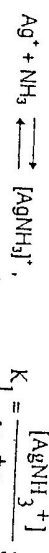
$n(\text{AgCl}_{(s)}) = (0.005 - 1.33 \cdot 10^{-3}) 0.1 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$m(\text{AgCl}_{(s)}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 143.3 \text{ g/mol} = 0.072 \text{ g}$

б) За да не се получи утайка, трябва:

$[\text{Ag}^+] \leq K_s/[\text{Cl}^-] = 1.78 \cdot 10^{-9} / 0.005 = 3.56 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

което ще се постигне чрез свързване на сребро(І) в амонячни комплекси.



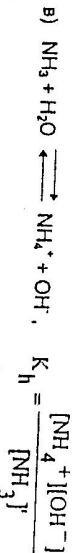
$c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] + K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_2(K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3])[\text{NH}_3]$

$c(\text{Ag}^+)/[\text{Ag}^+] = 0.005/3.56 \cdot 10^{-8} = 1.4 \cdot 10^5 = 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2$

$[\text{NH}_3] = 0.075 \text{ M}$

$c(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{NH}_3](1 + K_1[\text{Ag}^+] + 2K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]) = 0.075(1 + 2.5 \cdot 10^3 \times 3.56 \cdot 10^{-8} + 2 \times 2.5 \cdot 10^3 \times 3.56 \cdot 10^{-8} \times 0.075) = 0.085 \text{ M}$

$c_0(\text{NH}_3) = 2c(\text{NH}_3) = 0.17$



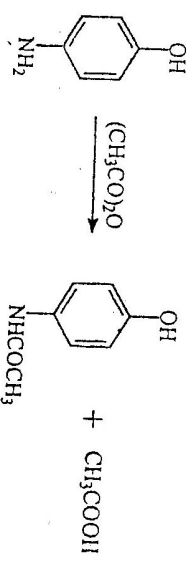
$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-], \quad [\text{NH}_3] = [\text{NH}_3] - [\text{NH}_4^+] = 0.075 - [\text{OH}^-]$

$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.075 - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad [\text{OH}^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = 11.06$

г) Да, защото в резултат на процеса: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, $[\text{NH}_3]$ ще се понижи, а от недостига на амоняк за свързване на сребро(І) в комплекси, $[\text{Ag}^+]$ ще надмине критичната стойност $3.56 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

д) Да, защото $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 3.56 \cdot 10^{-8} \times 0.005 = 1.78 \cdot 10^{-10} \gg K_s(\text{AgI})$

Задача 3. - 15 точки.

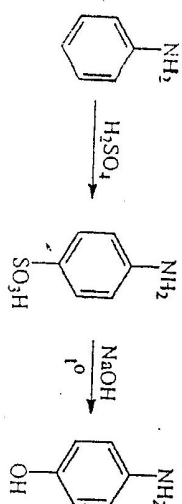
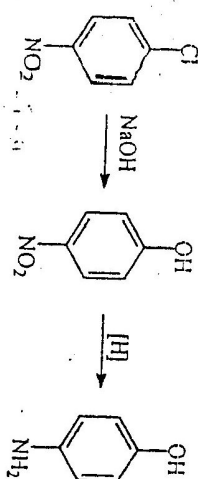
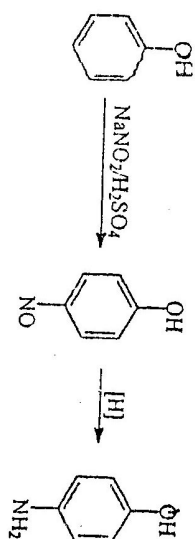


а) Ацилирането може да се осъществи и с оцетна киселина, но в резултат на взаимодействието ще се отдели вода, присъствието на която е предпоставка за протичане на обратния процес - хидролиза. При работа с бцветен анхидрид като страничен продукт се отделя оцетна киселина и хидролиза е невъзможна.

б) Ароматната аминогрупа участва в процеса ацилиране поради по-добрат нуклеофилност на азотния атом в сравнение с кислородния атом (с нарастване на порядния номер на елементите от един период се променя атомен радиус, йонизационна енергия, електронон съдържание, електроотрицателност).

- в) 3450 cm^{-1} е характеристична ивица за N-H – аминна група;
1680 cm^{-1} е характеристична ивица за амидна група;
1580 cm^{-1} е характеристична ивица за вторична амидна група;
1250 cm^{-1} е характеристична ивица за фенолна хидроксилна група;
840 cm^{-1} е характеристична ивица за p-дизаместено ароматно ядро.

- 2 т.



(+ 1 т. бонификация)
- 2+2 т.

- д) Подвижността на хлорния атом в молекулата на 4-нитрохлорбензена се дължи на силното електроноакцепторно влияние на нитрогрупата в p-положение. С отрицателния индукционен и отрицателния мезомерен ефект, нитрогрупата понижава в значителна степен електрофилната плътност в ароматното ядро и поради това значително отслабва връзката въглерод-хлор. Това е причината, при сравнително меки реакционни условия да протича замествателната реакция в ароматното ядро.

- 2 т.

- е) 4-Аминофенолът е нестабилен както в алкална среда, така и в присъствие на силни окислители (вкл. концентрирани оксокиселини). Протичат процеси на неконтролируемо окисление, в резултат на което се получава сложна смесица от продукти. Поради тази причина, напр. нитрирането на ароматни съединения съдържащи аминогрупа и хидроксилна група, се осъществява само в разрежена азотна киселина.

- 2 т.