

Задача 1. Изгарянето на глюкозата е обществен източник на енергия за живите организми.

1. Напишете химичното уравнение на пълното изгаряне на глюкоза във въздух. Обележете дали получените вещества са течни (l), твърди (s) или газове (g) при стандартни условия.
2. Изчислете енталпията на реакцията при стандартни условия.
3. Каква максимална ползана работа може да се извърши при изгаряне на глюкозата при температурата на човешкото тяло?
4. Спонтанен ли е процесът?
5. Какъв обем (в m³) въздух (с обемен състав: 20% O₂ и 80% N₂) е необходим за изгарянето на 1 mol глюкоза?
6. Защо глюкозата може да се съхранява продължително време на въздух без да настъпят изменения?
7. При изгарянето на 1.00 g мазина от пилци (C₂₀H₂₂O₂) в калориметрична бомба (при постоянен обем) се отделят 40000 J топлина при 37 °C.

Напишете химичното уравнение на реакцията и определете калоричността на мазината при посочените условия.

Задача 2. Кинетиката на реакцията



е изучавана чрез определяне на наклоната скорост (i₀) на образуване на йода за смеси с различни начални концентрации на компонентите при 25 °C. Получени са следните резултати:

Опит №	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, mol L ⁻¹	$[\text{I}^-]$, mol L ⁻¹	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, mol L ⁻¹	i_0 , $\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ h ⁻¹
1	1	1	1	1
2	2	1	1	4
3	1	2	2	2
4	2	2	4	16

Кинетичното уравнение на реакцията може да се представи във вида:

$$d[\text{I}_2]/dt = k [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \{[\text{I}^-]\}^x [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \{[\text{I}_2]\}^y$$

1. Определете общия порядък и частните порядъци на тази реакция. Изчислете стойността на скоростната константа k и определете нейната мерна единица.
2. Въз основа на определените частни порядъци на реакцията в даденото кинетично уравнение предложете механизъм за реакцията и докажете, че той е в съответствие с наблюдавания кинетичен закон.

При стандартно налягане и температура 25 °C енергията на Гибс за дадената химична реакция е 75240 J mol⁻¹. Повишаването на температурата на реакцията с 10 °C води до повишение в енергията на Гибс до стойност 76100 J mol⁻¹.

3. Изчислете стойностите на стандартните реакционни енталпия и ентропия.

Задача 3. Неоментилхлорид (A) и ментилхлорид (B) реагират с натриев етоксид в среда от етанол при налягане.

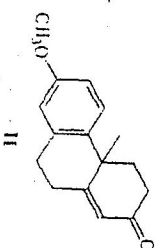
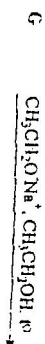
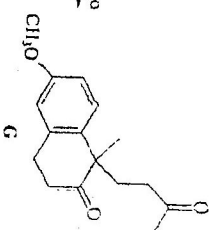
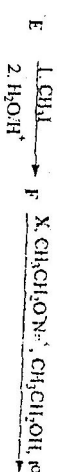
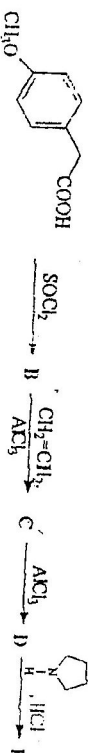


(A)

(B)

Напишете механизмите на протичащите реакции и продуктите, които се получават като изразите изходните съединения в конформация "stol". Обяснете. Определете абсолютната конфигурация на стереогенните центрове в изходните съединения. Какви са ерео-изомери са двете съединения?

Задача 4. Напишете уравненията за протичащите реакции и попълнете реагентите и продуктите в следната реакционна схема:



Примерно решение на задачите от Подборно контролно 2004

Задача 1.

1. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
2. $\Delta H^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{продукти}) - \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{реагенти}) = 6(-393.51) + 6(-285.84) - 1(-1274.45) - 6(0.00) = -2801.65 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. $W_{\text{max}} = \Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_i S^\circ(\text{продукти}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{реагенти}) = 6(213.64) + 6(69.94) - 1(212.13) - 6(205.03) = 0.259 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -2801.65 - 310.15 \times 0.259 = -2881.98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. $\Delta G^\circ < 0$ реакцията е спонтанна

5. Ако се приеме, че азотът и кислородът се отнасят като идеални газове, то

$$p(\text{N}_2) = p(\text{O}_2) \quad [V(\text{N}_2) / V(\text{O}_2)] = 4n(\text{O}_2)$$

За изгаряне на 1 mol глюкоза са необходими 6 mol O_2 и 24 mol N_2 .

$$V_{\text{air}} = nRT/p = (6 + 24) \times 8.314 \times 298.15 / (1.013 \times 10^5) = 0.734 \text{ m}^3$$

6. При стайна температура протекътът на реакцията с извършено малко количество енергия в много висок. Затова глюкозата може да бъде съхранявана продължително време, без да настъпят забележими промени.

7. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 27\text{O}_2 \longrightarrow 20\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$, $\Delta \nu_2 = -7$

$$\Delta U = q_p; q_p = -40 \text{ kJ/g} \quad (q_p < 0, \text{ ако от системата се отнема топлина})$$

$$\Delta U = -40 \times 304.46 = -12178.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Калоричността на мазнината е енталпийна на реакцията при стандартно налягане

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT = -12178.4 - 7 \times 8.314 \times 310.15 = -12196.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Задача 2.

1. $d = 0$, защото в началото ниско от разтворите не съдържа йод.

$$k_1^+ k_1^- = 1 \times 10^{-6} \Rightarrow k_1 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^+ k_2^- = 4 \times 10^{-6} \Rightarrow k_2 = 4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3^+ k_3^- = 16 \times 10^{-6} \Rightarrow k_3 = 16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \Rightarrow a + b + c = 4 \Rightarrow b = 2$$

$$k_4^+ k_4^- = 2 \times 10^{-6} \Rightarrow k_4 = 2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \Rightarrow a + b + c = 1 \Rightarrow c = -1$$

Частни порядъци на реакцията: $a = 2$; $b = 2$; $c = -1$

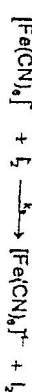
Общ порядък: $a + b + c = 3$

2. Първи етап – бърз:



$$\frac{c(\text{I}_2) c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}{c^2(\text{I}^-) c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})} = \frac{k_2}{k_1}$$

Втори етап – бавен:



$$\frac{d(\text{I}_2)}{dt} = k_3 c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) c(\text{I}_2) = k_3 \frac{k_2}{k_1} \frac{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) c^2(\text{I}^-)}{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}$$

$$\frac{d(\text{I}_2)}{dt} = k_3 K c^2([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) c^2(\text{I}^-) c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$$

3. $\Delta S = (\Delta G_1 - \Delta G_2) / (T_2 - T_1)$

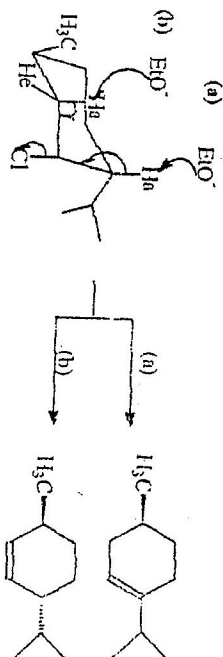
$$\Delta S = (75240 - 76100) / 10 = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G_1 + T_1 \Delta S = 75240 + 298.15 \times (-96) = 49599 \text{ J mol}^{-1}$$

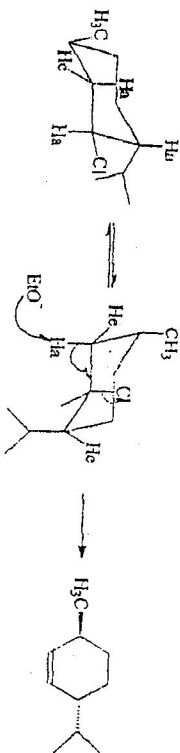
Задача 3

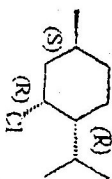
Реакциите протичат като E2 елиминирание. За да протече взаимодействие е необходимо напускащата група (хлорният атом) и β водородният атом да са в анти положение един спрямо друг, т.е. за случая с циклохексанови производни да са аксиално разположени.

В неометилхлорид има два β водородни атома в анти положение спрямо хлорния атом. В резултат на реакцията на елиминирание ще се получат два алкена, като преобладава термодинамично по-стабилният алкен (получен по пътя а).

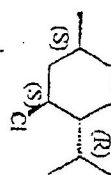


В по-стабилната конформация на метилхлорид всички заместители са в екваториално положение. За да протече реакция на E2 елиминирание е необходимо напускащата група (хлорният атом) и един от β водородните атоми да са в анти положение един спрямо друг, което се реализира в другата конформация (а), в която те са аксиално разположени. Тази конформация има по-висока енергия, тъй като метиловата и изопропиловата групи са в аксиално положение. Метилхлоридът участва по-бавно от неометилхлорид в реакция на E2 елиминирание, защото е необходима енергия за протичащата конформационна промяна.





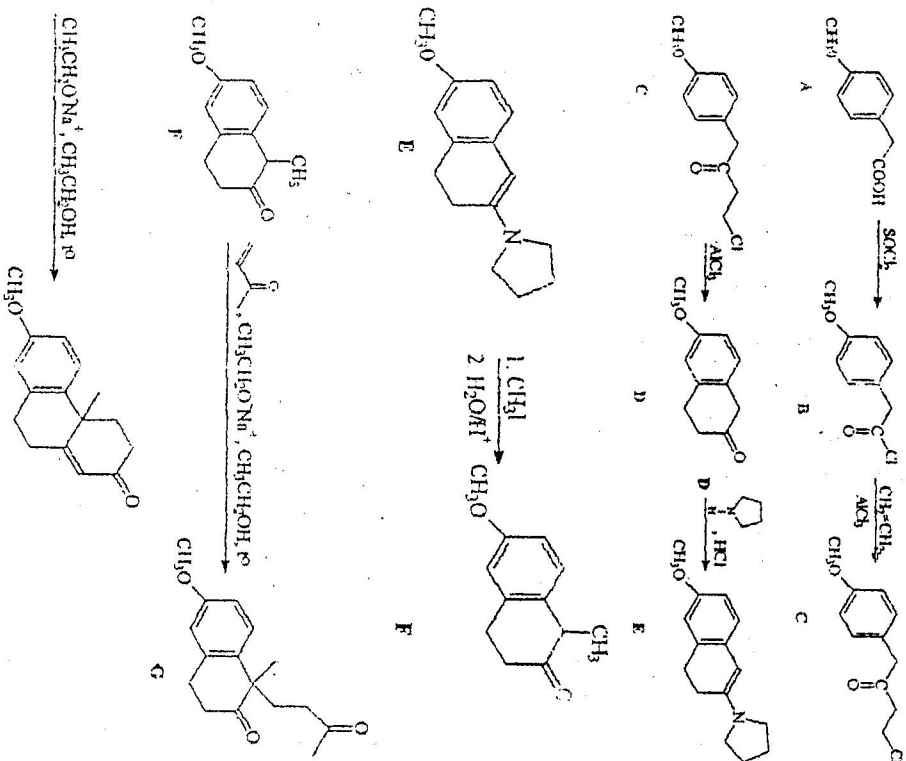
(A)



(B)

Двете съединения са диастереомери.

Задача 4



Съединението H е винилметилкетон.

Задача 5

1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$, $n(\text{KCl}) = n(\text{Cl}) = n(\text{Ag})$
 $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$, $n(\text{K}_2\text{CrO}_4) = n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} n_2(\text{Ag})$
 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{AgSCN} \downarrow$, $n_3(\text{Ag}) = M(\text{NH}_4\text{SCN}) V(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.095 \text{ mol/L} \cdot 12.25 \text{ mL} = 1.176 \text{ mmol}$
 $n_0(\text{Ag}) = M(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) = 0.120 \text{ mol/L} \cdot 25.00 \text{ mL} = 3.000 \text{ mmol}$
 $n_1(\text{Ag}) + n_2(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) - n_3(\text{Ag}) = 3.000 - 1.176 = 1.824 \text{ mmol}$
 $2 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
 $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \longrightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6} M(\text{FeSO}_4) \cdot 22.76 \text{ mL}$
 $M(\text{FeSO}_4) = 6 M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times 10.30 \text{ mL} / 10.00 \text{ mL}$
 $n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = n(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 2 \times (5 / 284.10) \times 1.030 \times 22.76 \text{ mL} = 0.797 \text{ mmol}$
 $n_2(\text{Ag}) = 2 \times 0.797 = 1.594 \text{ mmol}$, $n(\text{KCl}) = 1.824 - 1.594 = 0.230 \text{ mmol}$
 $m(\text{KCl}) : m(\text{K}_2\text{CrO}_4) = (0.230 \times 74.56) : (0.797 \times 194.20) = 17.15 : 154.76 = 1 : 9$
2. $n(\text{K}_2\text{CrO}_4) > n(\text{KCl})$; K_2CrO_4 има основна реакция (сол на силна основна и слаба киселина); следователно и реакцията на разтвор е основна.
3. $K_1(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ и $K_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$
 $[\text{Ag}^+] = K_1(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = (K_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2}$
 $[\text{CrO}_4^{2-}]^{1/2} / [\text{Cl}^-] = K_2^{1/2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_1(\text{AgCl}) = (1.1 \times 10^{-13})^{1/2} / 1.78 \times 10^{-10} = 5892$
Двете утайки ще се утаят едновременно ако $[\text{CrO}_4^{2-}]^{1/2} / [\text{Cl}^-] = 5892$
В изходния разтвор
 $[\text{CrO}_4^{2-}]^{1/2} / [\text{Cl}^-] = n^{1/2}(\text{CrO}_4^{2-}) / n(\text{Cl}) = 0.797^{1/2} / 0.230 = 3.9 < 5892$
— затова първо се утаява AgCl . Утаяването на Ag_2CrO_4 ще започне, когато
 $n^{1/2}(\text{CrO}_4^{2-}) / n(\text{Cl}) \geq 5892$. $n(\text{Cl}) \leq 0.797^{1/2} / 5892 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mmol}$
Това е
 $1.5 \times 10^{-4} / 0.230 = 6.5 \times 10^{-4} = 0.06\%$ ($< 0.1\%$)
от началното количество на хлоридния йон. Следователно, AgCl е практически пълно утаян, когато започва утаяване на Ag_2CrO_4 в този систем.