

Задача 1

Известно е, че при термолиза на амониеви халогениди се получава амоняк и халогеноводород, а при охлаждане протича обратната реакция и солта се възстановява. На практика изглежда, че солта сублимира.

Проба от амониев йодид е нагрята в евакуиран затворен съд. Налягането на парите, измерено непосредствено след бързото нагриване до температура 357°C , е 36.7 kPa . Това налягане е приблизително равно на сумата от парциалните налягания на продуктите на термичната дисоциация. След бързото нагриване пробата е оставена продължително време при постоянна температура. Отчетено е постепенно повишаване на налягането до достигане на постоянна стойност 40.9 kPa .

1. Изразете с химични уравнения процесите, които протичат в затворения съд. Напишете изразите за равновесните константи на термичната дисоциация на амониевия йодид (K_{p1}) и дисоциацията на йодоводорода (K_{p2}).
2. Изчислете стойността на K_{p2} при дадената температура, като приемете, че газовете в системата имат поведение на идеален газ.

За процеса на термичното разлагане на йодоводород скоростната константа на правата реакция при температура 600 K е $5.95 \times 10^{-6}\text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, а скоростните константи на правата и обратната реакция при температура 500°C са съответно $23.3\text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ и $1.05 \times 10^3\text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

3. Изчислете скоростта на реакцията на разлагане на йодоводород (в $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$) при 600 K и налягане на йодоводорода 1 bar , ако знаете, че реакцията е от втори порядък.
4. Изчислете стойността на равновесната константа K_{p2}' при температура 500°C .
5. Дайте обоснован отговор екзо- или ендотермичен е този процес.

При термична дисоциация на амониев хлорид в затворен вакуумиран съд при 427°C налягането на парите е 608 kPa , а при увеличение на температурата до 459°C то нараства до 1115 kPa . Като приемете, че газовете в системата имат поведение на идеален газ и измененията на стандартните реакционна енталпия и ентропия са температурно независими в указания температурен интервал, изчислете за 427°C стойностите на:

6. Термодинамичната равновесна константа на процеса.
7. Изменението на стандартната реакционна енергия на Гибс. Спонтанен ли е процесът при тази температура?
8. Измененията на стандартните реакционна енталпия и ентропия.

Задача 2

Смес от солна, сярна и фосфорна киселина е анализирана по следния начин. Проба от сместа с обем 15 mL е разредена с вода точно до 250 mL и на следваща обработка са подлагани проби от този разтвор, който ще наричаме разтвор за анализ.

Обработка А. Проба от разтвора за анализ с обем 20.00 mL се титрува с 0.100 M разтвор на натриева основа. Когато са добавени 32.76 mL от основата, рН на пробата е 7.20, а като се добавят още 0.40 mL от разтвора на основата, рН на пробата става 7.25.

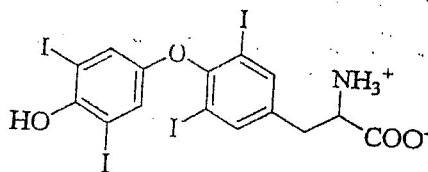
Обработка Б. Към проба от разтвора с обем 50.00 mL се добавя разреден разтвор на бариев нитрат докато се образува утайка. След като утайката се отдели, промие и изсуши (накали), нейната маса е 0.1118 g.

1. Определете моларните концентрации на солната, на сяръната и на фосфорната киселина в изходната киселинна смес.
2. Изчислете рН на разтвора за анализ.
3. Колко милилитра от разтвора на натриева основа трябва да се добавят към разтвора от обработка Б (след отделяне на утайката), за да достигне рН 7.20 и 7.25, съответно?
4. Колко грама утайка ще се получи*):
 - 4.1. Ако за обработка Б се използва не разтвор на бариев, а на оловен нитрат?
 - 4.2. Ако на обработка Б се подложи не проба от разтвора за анализ, а разтворът от обработка А?

*) Ако не сте определили количествата на киселините, формулировката на този въпрос е: Обяснете, повече, по-малко или същото количество утайка ще се получи:

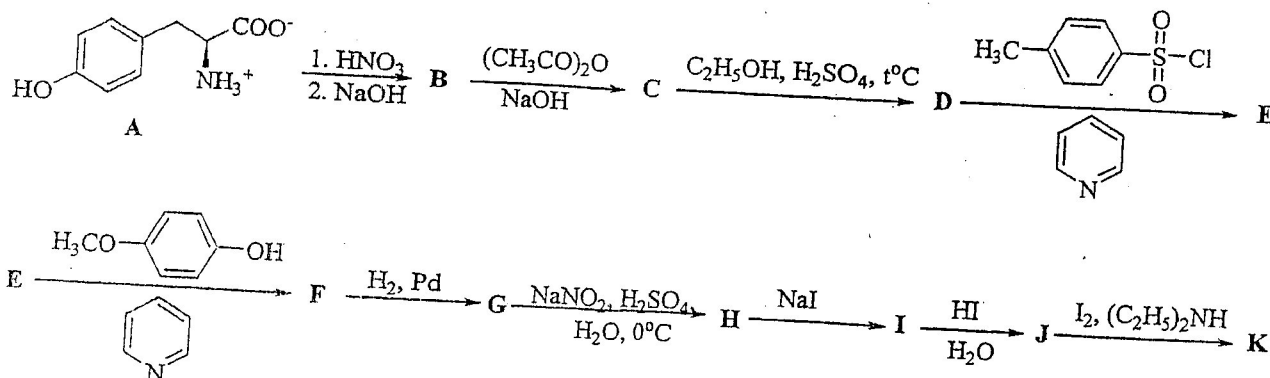
Задача 3

Тироксинът (К) е хормон, който се синтезира в щитовидната жлеза.



К

По-долу е представена схема за синтез на тироксин, като за изходно съединение е използвана α -аминокиселината тирозин (А):



Тирозинът (А) реагира с излишък от азотна киселина. След добавяне на разреден воден разтвор на натриева основа при разработването на реакционната смес, се получава В под формата на цвистерйон (вътрешномолекулна сол). В е динитропроизводно на тирози-

на. Съединението В взаимодейства с оцетен анхидрид в моларно отношение 1:1, при което се получава С, което дава виолетово оцветяване с FeCl_3 . Редукцията на F до G се извършва с излишък от водород. За превръщането $\text{G} \rightarrow \text{H}$ е използван излишък от реагентите. При превръщането $\text{I} \rightarrow \text{J}$ е изразходван излишък от йодоводородна киселина. Съединението J реагира с I_2 в моларно отношение 1:2.

1. Определете абсолютната конфигурация на стереогенния център в съединението А по системата на Кан-Инголд-Прелог.
2. Напишете уравненията на всички протичащи реакции и съединенията В - К, като за всяко от тях използвате клиновидни формули. Напишете с буквени означения механизмите, по които се осъществяват превръщанията $\text{A} \rightarrow \text{B}$, $\text{B} \rightarrow \text{C}$, $\text{C} \rightarrow \text{D}$, $\text{E} \rightarrow \text{F}$.
3. Напишете механизмите на следните взаимодействия:
 - а) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (на един от етапите на нитриране);
 - б) $\text{B} \rightarrow \text{C}$;
 - в) $\text{C} \rightarrow \text{D}$;
4. Каква ще бъде абсолютната конфигурацията на стереогенния център в продукта К и защо?

Необходими данни:

Универсална газова константа $R = 8.314 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$

За фосфорна киселина: $K_{a,1} = 7.52 \times 10^{-3}$; $K_{a,2} = 6.30 \times 10^{-8}$; $K_{a,3} = 1.26 \times 10^{-12}$.

Формули за изчисляване на pH в разтвори на протолити

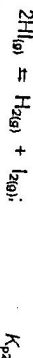
- Силна киселина HA:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(\text{HA}) + \sqrt{c(\text{HA})^2 + 4K_w}}{2}$$
- Слаба киселина HA:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a(\text{HA}) + \sqrt{K_a^2(\text{HA}) + 4K_a(\text{HA})c(\text{HA})}}{2}$$
- Амфолит HA^- :
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{H}_2\text{A})(K_a(\text{HA}^-)c(\text{HA}^-) + K_w)}{K_a(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-)}}$$
- Смес от силна (HA) и слаба (HB) киселина:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(\text{HA}) + \sqrt{c^2(\text{HA}) + 4K_a(\text{HB})c(\text{HB})}}{2}$$
- Смес от слаба киселина HA и спрегнатата ѝ основа A^- :
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{HA}) \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Задача 1

1. Сгъд бързо наляване до 357 °C се достига до равновесието:



Сгъда термична дисоциация на йодоводорода:



При достигане на постоянната стойност на налягането 40.9 kPa се установяват тези две равновесия, които се характеризират със съответните равновесни константи:

$$K_{p1} = \frac{p(\text{NH}_3) \times p(\text{HCl})}{p(\text{NH}_4\text{Cl})} \quad (1)$$

$$K_{p2} = \frac{p(\text{H}_2) \times p(\text{I}_2)}{p^2(\text{HI})} \quad (2)$$

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) \text{ и } p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) \text{ (при идеални газове)}$$

$$\Rightarrow p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = p/2 \quad (3)$$

При достигане на общо налягане $p' = 40.9 \text{ kPa}$:

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) + p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2); \quad p(\text{H}_2) = p(\text{HCl}) \Rightarrow p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) + 2 \times p(\text{H}_2)$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{HCl}) + 2 \times p(\text{H}_2) \quad (4)$$

$$p' = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) + p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2) = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) + 2 \times p(\text{H}_2) \quad (5)$$

$$\text{Изравняваме } p(\text{NH}_3) \text{ от ур. (1):}$$

$$p(\text{NH}_3) = K_{p1}/p(\text{HCl})$$

$$\text{Заместваме } K_{p1} \text{ от ур. (3):}$$

$$p(\text{NH}_3) = p^2/(4 \times p(\text{HCl})) \quad (6)$$

$$\text{Изразяваме } p(\text{H}_2) \text{ от ур. (4):}$$

$$p(\text{H}_2) = (p(\text{NH}_3) - p(\text{HCl}))/2 = (p^2/(4 \times p(\text{HCl})) - p(\text{HCl}))/2 \quad (7)$$

$$\text{Заместваме изразите за } p(\text{NH}_3) \text{ от ур. (6) и } p(\text{H}_2) \text{ от ур. (7) в ур. (5):}$$

$$p' = p^2/(4 \times p(\text{HCl})) + p(\text{HCl}) + p^2/(4 \times p(\text{HCl})) - p(\text{HCl})$$

$$\Rightarrow p(\text{HCl}) = p^2/(2 \times p')$$

$$p(\text{HCl}) = 36.7^2/(2 \times 40.9) = 16.5 \text{ kPa}$$

$$\text{От ур. (6): } p(\text{NH}_3) = 36.7^2/(4 \times 16.5) = 20.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = 20.4 \text{ kPa}$$

$$\text{От ур. (7): } p(\text{H}_2) = (20.4 - 16.5)/2 = 1.95 \text{ kPa}$$

$$p(\text{I}_2) = p(\text{H}_2) = 1.95 \text{ kPa}$$

$$\text{От ур. (2): } K_{p2} = 1.95 \times 1.95 / 16.5^2 = 0.014 = 1.4 \times 10^{-2}$$

3. $v = k \times c^2(\text{HI})$

$$c(\text{HI}) = n(\text{HI})/V = p(\text{HI})/RT$$

$$v = k \times (p(\text{HI})/RT)^2 = (5.95 \times 10^{-5} \times 10^{-3} \times (10^5)^2) / (8.314^2 \times 600^2) = 2.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. $K_{p2} = k^{-1} \cdot K^{\circ} = 23.3 / 1.05 \times 10^3 = 2.2 \times 10^{-2}$

5. При 357 °C $K_{p2} = 1.5 \times 10^{-2}$

При 500 °C $K_{p2} = 2.2 \times 10^{-2} \Rightarrow$ процесът е ендотермичен, защото стойността на K_{p2} расте с увеличаване на температурата.

$$6. \text{NH}_4\text{Clg} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{g} + \text{HClg}, \quad K = \frac{p(\text{NH}_3) \times p(\text{HCl})}{p(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

$$\text{При } 427^\circ\text{C: } p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) = p$$

$$\Rightarrow p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = p/2 = 608/2 = 304 \text{ kPa} = 3.04 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$K_1 = (3.04^2 \times 10^{10}) / (10^5 \times 10^5) = 9.24$$

$$\Delta_r G^{\circ}_{700} = -RT \ln K = -8.314 \times 700 \times \ln 9.24 = -12940.6 \text{ J/mol} = -12.94 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\circ}_{700} < 0, \text{ следователно процесът е спонтанен при дадената температура.}$$

$$\ln(K_2/K_1) = (-\Delta_r H^{\circ}/R) \times (1/T_2 - 1/T_1) = (\ln(31.08/9.24) \times 8.314) / (1/732 - 1/700) =$$

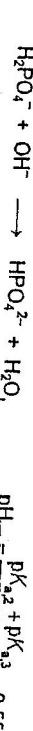
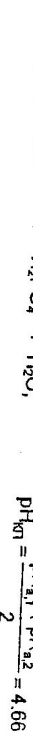
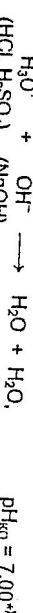
$$= 1.617 \times 10^5 \text{ J/mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^{\circ} = 161.7 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}$$

Задача 2

1. Обработка Δ (кп = край на процеса)



От pH = 7.20 следва, че с 32.76 мл от развора на NaOH се осъществява пълно превръщане на HCl (в NaCl), H₂SO₄ (в Na₂SO₄)¹, H₃PO₄ (в H₂PO₄⁻) и на половината от слаба киселина H₂PO₄⁻ и спрегнатата ѝ основа HPO₄²⁻, за който

$$p\text{H} = pK_{a2} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = pK_{a2} + \lg \frac{n(\text{HPO}_4^{2-})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

¹ Вж. Бележката на стр. 3

При pH 7.20 $\frac{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{n(\text{HPO}_4^{2-})} = 1$; добавената NaOH (+0.40 ml) нарушава това съотношение толкова, че променя pH с 0.05:

$$7.25 = 7.20 + \lg \frac{n(\text{HPO}_4^{2-}) + n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - n(\text{NaOH})} = 7.20 + \lg \frac{x + 0.100 \times 0.40}{x - 0.100 \times 0.40}$$

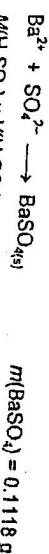
$$10^{0.05} = 1.122 = \frac{x + 0.04}{x - 0.04}; \quad x = \frac{0.08488}{0.122} = 0.696$$

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.696 \text{ mmol}$$

$$\text{В разтвор за анализ: } \frac{M(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{20 \text{ ml}} = \frac{1.392 \text{ mmol}}{20 \text{ ml}} = 0.0696 \text{ mmol/ml} = 0.0696 \text{ mol/L}$$

$$\text{В изходната киселинна смес: } c_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.0696 \frac{250 \text{ ml}}{15 \text{ ml}} = 0.0696/0.06 = 1.16 \text{ mol/L}$$

Обработка Б



$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{H}_2\text{SO}_4) \times Mm(\text{BaSO}_4) = m(\text{BaSO}_4)$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.1118 \text{ g}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 233 \text{ g/mol}} = 0.0096 \text{ mol/L}$$

Бележка: Може да се покаже, че при тези концентрации на H_2SO_4 (0.0096 mol/L), тя е напълно превърната в NaSO_4 преди pH да достигне 7.20

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0096/0.06 = 0.16 \text{ mol/L}$$

Като се имат предвид процесите, протекли при обработка А (до pH 7.20), концентрацията на солна киселина в развора за анализ може да се пресметне от израза:

$$M(\text{NaOH}) \times 32.76 \text{ ml} = (M(\text{HCl}) + 2M(\text{H}_2\text{SO}_4) + 1.5M(\text{H}_3\text{PO}_4)) \times 20.00 \text{ ml}$$

$$M(\text{HCl}) = \frac{0.100 \times 32.76}{20.00} - (1.5 \times 0.0696 + 2 \times 0.0096) = 0.0402 \text{ mol/L}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 0.0402/0.06 = 0.67 \text{ mol/L}$$

$$2. \quad [\text{H}_3\text{O}^+] - (M(\text{HCl}) + 2M(\text{H}_2\text{SO}_4))[\text{H}_3\text{O}^+] - K_2 M(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0$$

$$M(\text{HCl}) + 2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0402 + 0.0096 = 0.0594 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.0594 + \sqrt{0.0594^2 + 4(7.52 \times 10^{-3}) \times 0.0696}}{2} = 0.0672 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = 1.17$$

3.

Същите, защото количеството на киселинният компонент (H_3O^+) не се е променило.

4.1. Ще се утаят оловен хлорид и сулфат, но не и фосфат (средата е силно кисела).

$$m(\text{PbCl}_2) = \frac{1}{2} M(\text{HCl}) V(\text{HCl}) Mm(\text{PbCl}_2) = \frac{1}{2} \times 0.0204 \times 0.020 \times 278 = 0.0567 \text{ g}$$

$$m(\text{PbSO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) V(\text{H}_2\text{SO}_4) Mm(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0252 \times 0.020 \times 303 = 0.1527 \text{ g}$$

$$m(\text{утайка}) = m(\text{PbCl}_2) + m(\text{PbSO}_4) = 0.1527 + 0.0567 = 0.2094 \text{ g}$$

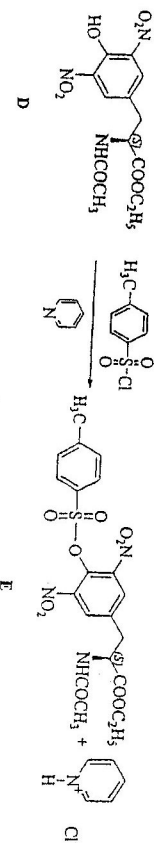
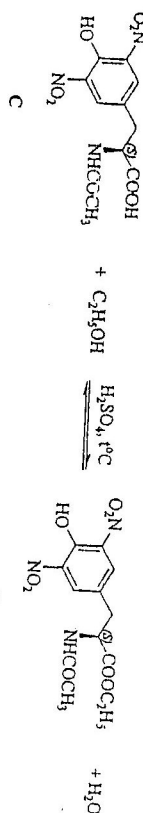
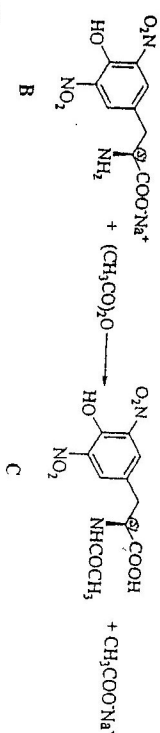
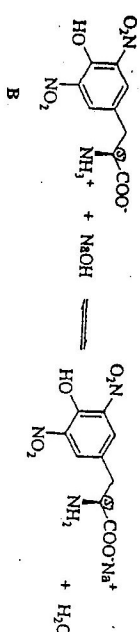
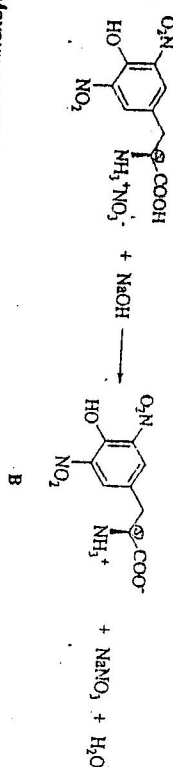
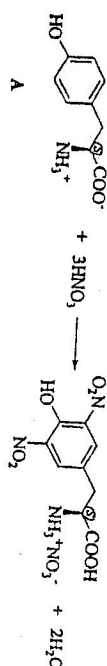
4.2. Освен сулфат, ще се утаят и фосфат (разтворът от обработка А е слабо основен).

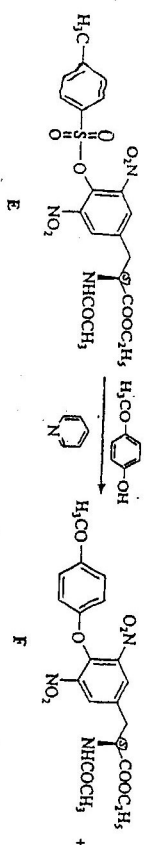
$$m(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{2} Mm(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{2} \times 0.0252 \times 0.020 \times 601 = 0.1515 \text{ g}$$

$$m(\text{утайка}) = m(\text{BaSO}_4) + m(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 0.1174 + 0.1515 = 0.2689 \text{ g}$$

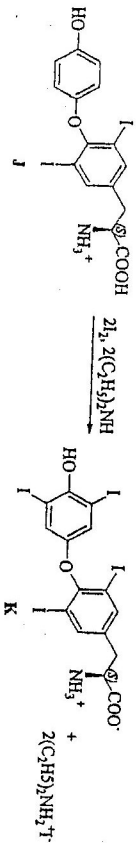
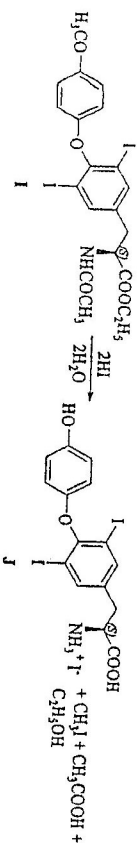
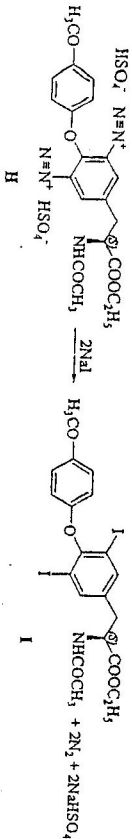
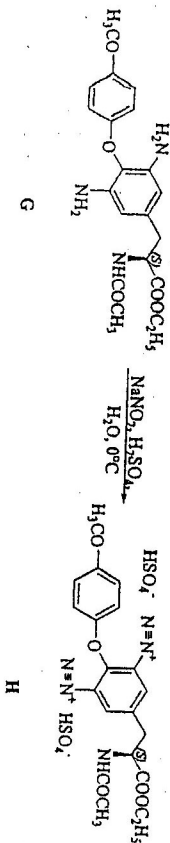
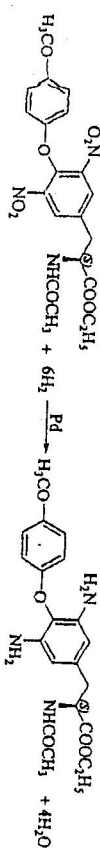
Задача 3

1. Абсолютната конфигурация на стереогенния център в съединението А е (S).
- 2.



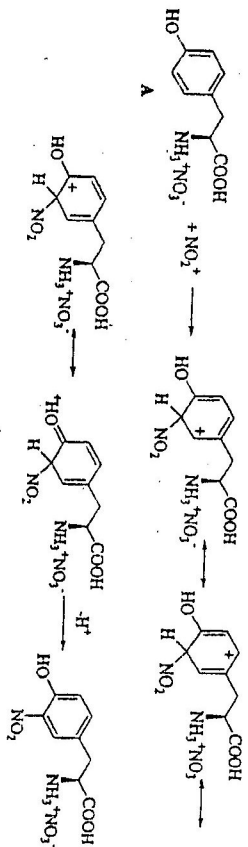


Механизъмът е S_NAr.



Механизъмът е S_NAr.

3. Механизъм за реакцията A → B:



Аналогично противна и вторият етап на нитрирането в ароматното ядро до получаване на съединението B.

б) Механизъм за реакцията B → C:

