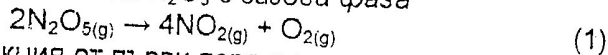
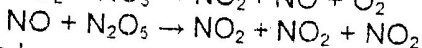
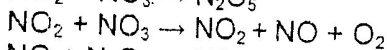
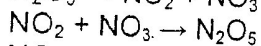
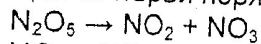


Задача 1

За реакцията на разлагане на N_2O_5 в газова фаза



е известно, че е реакция от първи порядък, протичаща по сложен механизъм:



Скоростна константа k на реакцията при $25^\circ C$ е равна на $3.38 \times 10^{-5} s^{-1}$.

- Изведете израз, показващ как се променя общото налягане в хода на разлагането, ако началното налягане е p_0 , обемът и температурата на реакционната система са постоянни, а газовете имат идеално поведение¹. Какво ще бъде налягането в края на реакцията?
- Като използвате подхода на квазистационарното приближение, изведете кинетичното уравнение за скоростта на разлагане на N_2O_5 в газова фаза по сумарното уравнение (1)².
- Изчислете периода на полуразпад на N_2O_5 в газова фаза при $25^\circ C$.
- Изчислете какво ще бъде налягането
 - 10 s,
 - 10 min

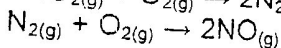
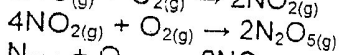
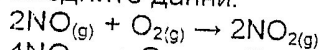
след началото на реакцията, ако началното налягане p_0 е 500 Torr.

За реакцията на разлагане на N_2O_5 в среда на течен бром, протичаща при постоянна температура, е следена промяната на концентрацията на N_2O_5 в хода на разлагането. Данните са представени в таблицата:

t/s	0	200	400	600	1000
c(N_2O_5)/mol/L	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

- Използвайки горните данни, графично потвърдете, че в среда на течен бром реакцията на разлагане на N_2O_5 е от първи порядък.
- От графиката определете стойността на скоростната константа k за реакцията на разлагане на N_2O_5 в среда на течен бром.

използвайте със следните данни:



$$\Delta_r H_{298}^0 = -114.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -110.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = +182.6 \text{ kJ/mol}$$

Изчислете енталпията на образуване на $N_2O_{5(g)}$ при $T=298 \text{ K}$.

изразете развитието (напредването) на реакцията в зависимост от степента на превръщане α на N_2O_5 .
 Интермедиати – NO и NO_3 .

Задача 2

Смес от солна и сярна киселина*) има рН 1.62.

1. Колко може да е максималната концентрация на сярна киселина в тази смес?

Когато към 10.0 mL от киселинната смес се добавят 10.0 mL разтвор на сребърен нитрат с концентрация 0.010 mol/L, се получава утайка.

2. Какво количество (в mg) утайка би се получило:

а) ако молното отношение на киселините в сместа е 1:1?

б) ако това не е смес, а е разтвор със същото рН:

б1) само на солна киселина?

б2) само на сярна киселина?

Минималният обем 0.85 M разтвор на амоняк за пълно разтваряне на получената утайка (след като тя се отдели от разтвора) е 1.80 mL.

3. Колко е молното отношение на киселините в изходната смес?

*) Приемете, че сярна киселина е силна и по двете степени на протолиза.

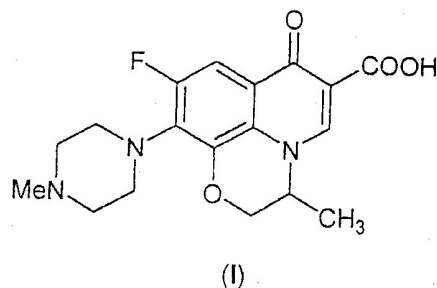
Необходими данни:

$K_s(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10} = 10^{-9.75}$, $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.6 \times 10^{-5} = 10^{-4.80}$; $\lg \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 7.40$;

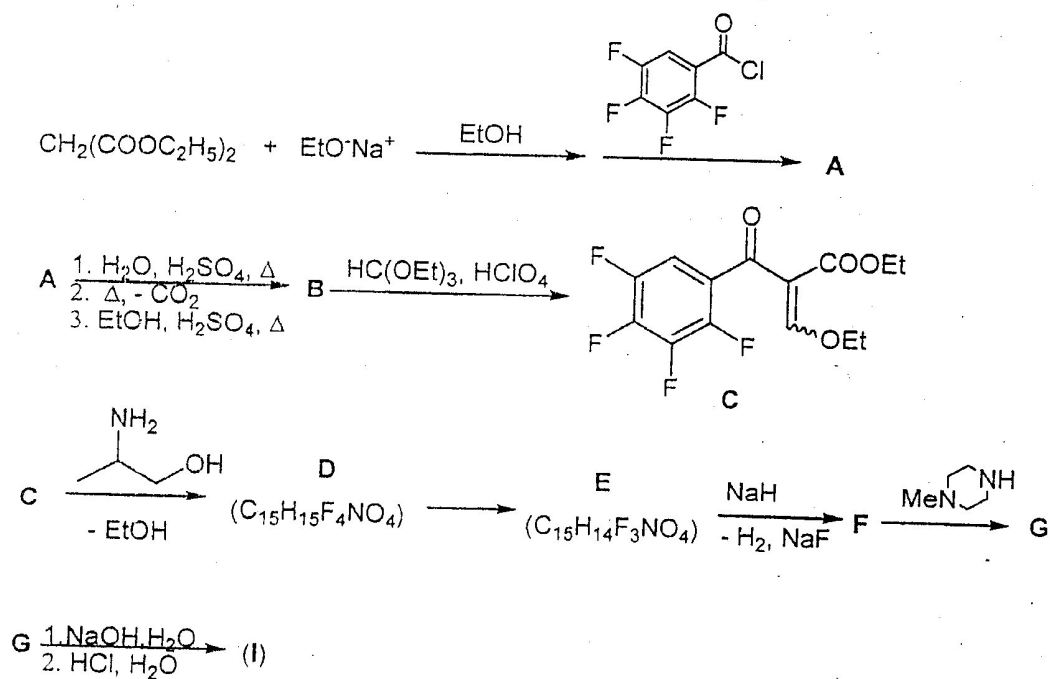
отн. атомни маси: Ag – 108, Cl – 35.5, H – 1.0, N – 14, O – 16, S – 32.

Задача 3

Офлоксацинът (I) е антибиотик, който принадлежи към нов клас антибиотици от хинолонов тип. Използва се в случаи, когато е развита резистентност към пеницилини.



За получаването на Офлоксацин е използвана следната реакционна схема:



1. Напишете уравненията на всички протичащи реакции и формулите на съединенията А–G. Напишете с буквени обозначения механизмите, по които се осъществяват превръщанията А – В (първият етап) и G – (I).
2. Напишете механизма за превръщането на В в С.
3. Напишете механизма за превръщането на F в G.
4. Напишете механизма за превръщането на G в (I).

Задача 1

1. Общото налягане е пропорционално на броя на газовите молекули (уравнение на състоянието на идеалния газ). Нека началното налягане да означим с p_0 , началното количество N_2O_5 молекули – с n , а частта от N_2O_5 молекули, която се е разпаднала до NO_2 и O_2 – с α (степен на превръщане):

	N_2O_5	NO_2	O_2	Общо
Количество:	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$	$0.5\alpha n$	$n(1+1.5\alpha)$

Когато $\alpha = 0$, налягането е p_0 . Въз основа на уравнение на състоянието на идеалния газ можем да запишем:

$$p_0 = n RT/V$$

$$p = n (1+1.5\alpha) RT/V$$

Следователно:

$$p_0/p = 1/(1+1.5\alpha)$$

$$p = (1+1.5\alpha) p_0$$

Когато реакцията завърши ($\alpha=1$), налягането ще нарасне 2.5 пъти спрямо началното налягане.

2. NO и NO_3 са интермедиати и промяната на техните концентрации в хода на процеса е приблизително 0 (квазистационарно приближение):

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \approx 0$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k_a'[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \approx 0$$

Промяната на концентрацията на N_2O_5 в хода на процеса е:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_a'[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

Замествайки в горното уравнение концентрациите на интермедиатите, изразени от първите две уравнения, се получава кинетичното уравнение за скоростта на разлагане на N_2O_5 :

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b [N_2O_5]}{k_a' + k_b}$$

3. За реакция от първи порядък периодът на полуразпад зависи единствено от скоростната константа: $t_{1/2} = \ln 2/k$

$$t_{1/2} = \ln 2 / (3.38 \times 10^{-5}) \text{ s} = 2.05 \times 10^3 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = 5.7 \text{ h}$$

4. Интегралната форма на кинетичното уравнение на реакция от първи порядък е:

$$\ln(c(N_2O_5)/c_0(N_2O_5)) = -kt$$

Тъй като парциалното налягане на газа е пропорционално на неговата концентрация, еквивалентно на горното уравнение е уравнението:

$$\ln(p/p_0) = -kt$$

Следователно:

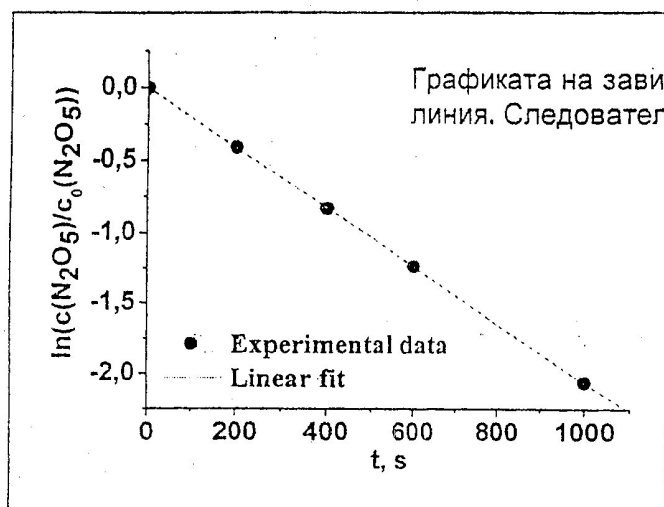
$$p = p_0 e^{-kt}$$

$$p_{10s} = 500 \times e^{-0.000338} ; p_{10s} = 499.8 \text{ Torr}$$

$$p_{10min} = 500 \times e^{-6 \times 0.00338} ; p_{10min} = 490 \text{ Torr}$$

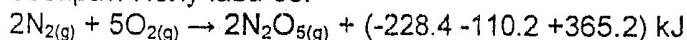
5. Ако графиката на зависимостта на $\ln(c(N_2O_5)/c_0(N_2O_5))$ от времето t е права линия, то реакцията е от първи порядък, а наклонът на правата линия е равен на $-k$. Данните от задачата се представят във вида, даден в таблицата по-долу:

t/s	0	200	400	600	1000
$\ln(c(\text{N}_2\text{O}_5)/c_0(\text{N}_2\text{O}_5))$	0	-0.410	-0.829	-1.235	-2.061



6. Наклонът на правата, определен като $\text{tg}\alpha = \Delta y / \Delta x = (y_1 - y_2) / (x_1 - x_2)$, където y_1 , x_1 и y_2 , x_2 са координатите на две произволни точки от правата линия, е $-2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Следователно скоростната константа на реакцията е $k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

7. Първото уравнение се умножава по 2, третото – по 2 и трите уравнения се събират. Получава се:



$$\Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2}(-228.4 - 110.2 + 365.2) \text{ kJ/mol} = 26.6/2 \text{ kJ/mol} = 13.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_5) = 13.3 \text{ kJ/mol}$$

Задача 2

$$1. \quad c(\text{H}_2\text{SO}_4) < \frac{1}{2} 10^{-\text{pH}} = 0.5 \times 10^{-1.62} = 0.012 \text{ mol/L}$$

$$2. \quad [\text{Ag}^+] = 0.010/2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$a) \quad n(\text{HCl})/n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1 = c(\text{HCl})/c(\text{H}_2\text{SO}_4) \Rightarrow c(\text{HCl}) = c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCl}) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3c(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-1.62}/3 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 8.0 \times 10^{-3}/2 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$3a \text{ AgCl: } (5.0 \times 10^{-3})(4.0 \times 10^{-3}) = 2.0 \times 10^{-5} \gg K_s(\text{AgCl})$$

$$3a \text{ Ag}_2\text{SO}_4: (5.0 \times 10^{-3})^2 (4.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-7} < K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$$

$\Rightarrow$ утайката е само от AgCl и количеството ѝ се определя от $[\text{Cl}^-]$ ($< [\text{Ag}^+]$):

$$m(\text{AgCl}) = n(\text{Cl}^-) M_m(\text{AgCl}) = 4.0 \times 10^{-3} \frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} 143.5 = 5.7 \text{ mg}$$

$$b) \quad c(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1.62} = 0.024 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.024/2 = 0.012 \text{ mol/L} (> [\text{Ag}^+]):$$

$$m(\text{AgCl}) = n(\text{Ag}^+) M_m(\text{AgCl}) = 5.0 \times 10^{-3} \frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} 143.5 = 7.2 \text{ mg}$$

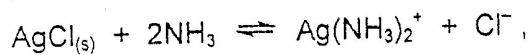
62) $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.012 \text{ mol/L}$ (вж. т.1)

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.012/2 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$:

$[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-3})^2 (6.0 \times 10^{-3}) = 1.5 \times 10^{-7} < K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$

$\Rightarrow$ няма да се получи утайка

Утайката е само от AgCl (вж. т.2, усл. 62)



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = K_s(\text{AgCl}) \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 10^{-9.75+7.40} = 10^{-2.35}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]^2}{K}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] K^{-1/2}$$

$$c(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+](K^{-1/2} + 2) = (10^{1.175} + 2)$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = n(\text{AgCl})/V(\text{NH}_3) = n(\text{HCl})/V(\text{NH}_3)$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{NH}_3)} (K^{-1/2} + 2)$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NH}_3)V(\text{NH}_3)}{K^{-1/2} + 2} = \frac{(0.85 \text{ mol/L})(1.80 \times 10^{-3} \text{ L})}{10^{1.175} + 2} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol (в 10 mL)}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 9.0 \times 10^{-5} \frac{1000 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

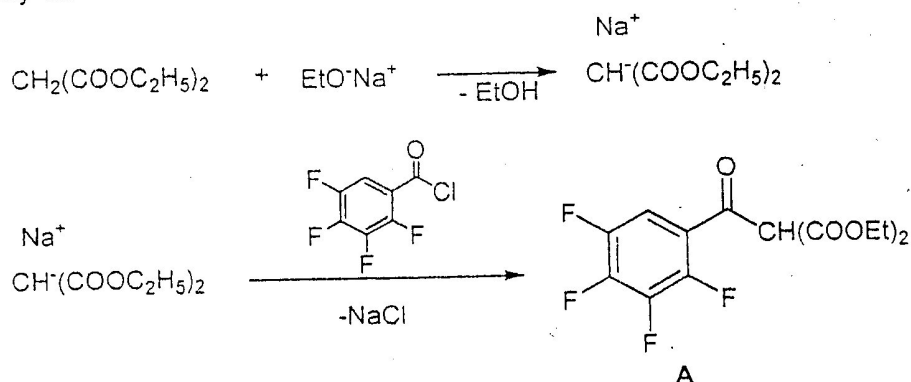
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 9.0 \times 10^{-3} + 2 c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-1.62} \text{ mol/L}$$

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} (10^{-1.62} - 9.0 \times 10^{-3}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

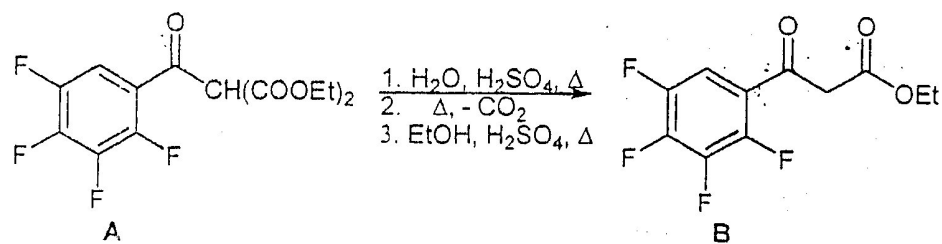
$$\frac{n_0(\text{HCl})}{n_0(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{c_0(\text{HCl})}{c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{9.0}{7.5} = 1.2 : 1$$

Задача 3

1. За получаване на A:

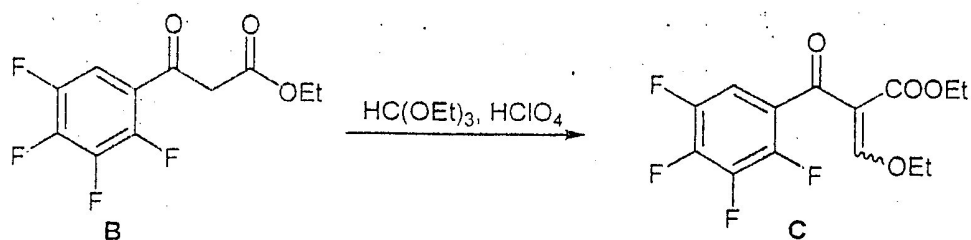


За получаване на B:

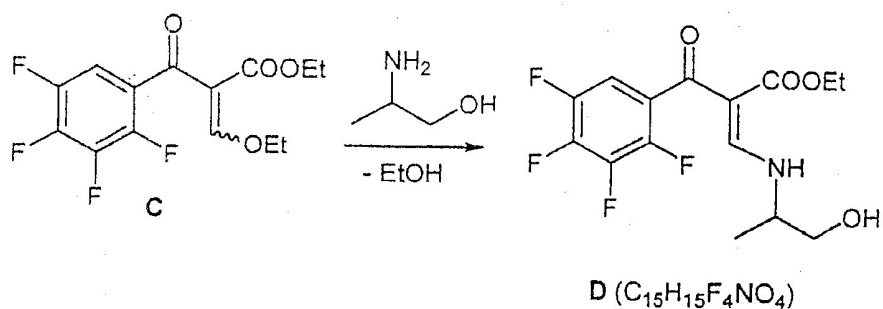


Механизмът на първия етап е A_{AC2} .

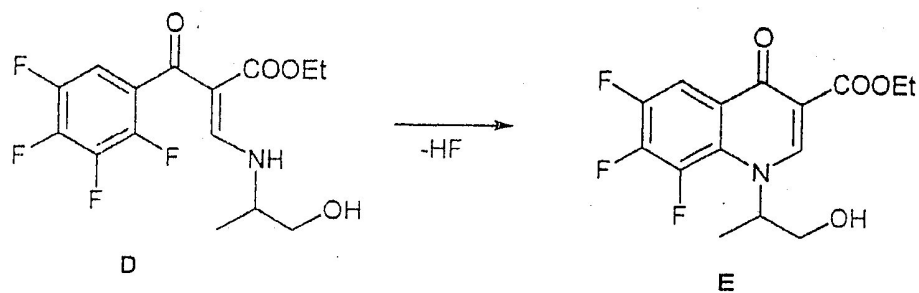
За получаване на C:



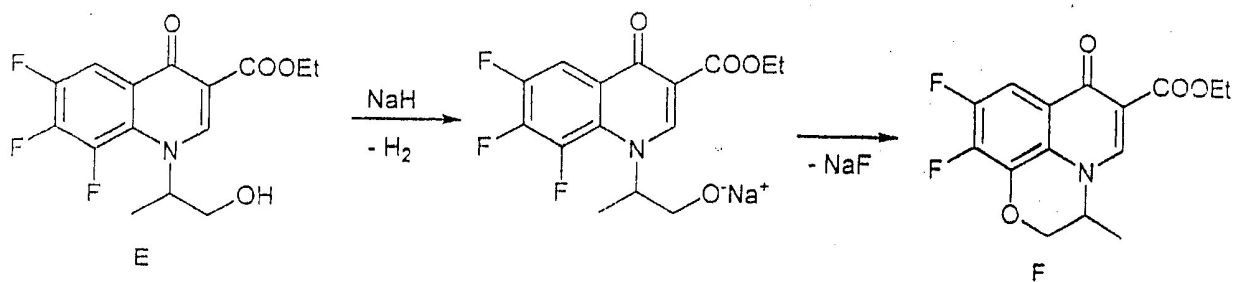
За получаване на D:



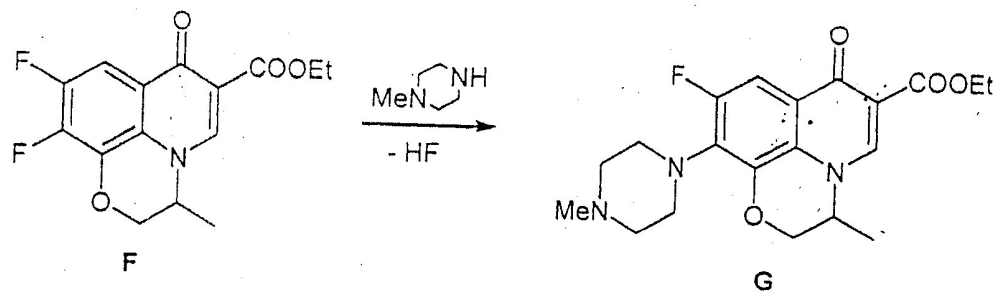
За получаване на E:



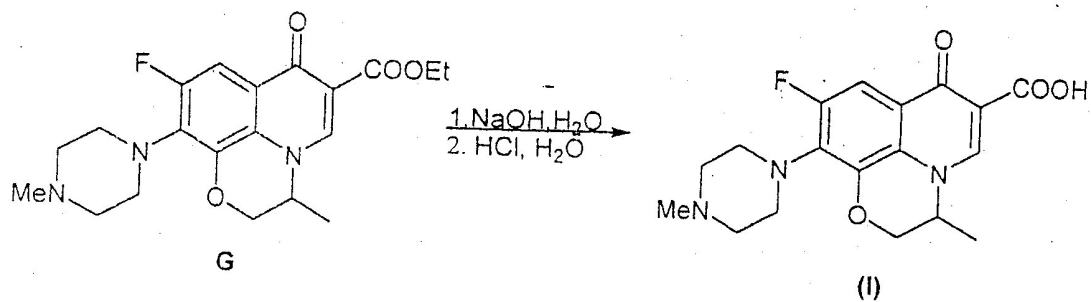
За получаване на F:



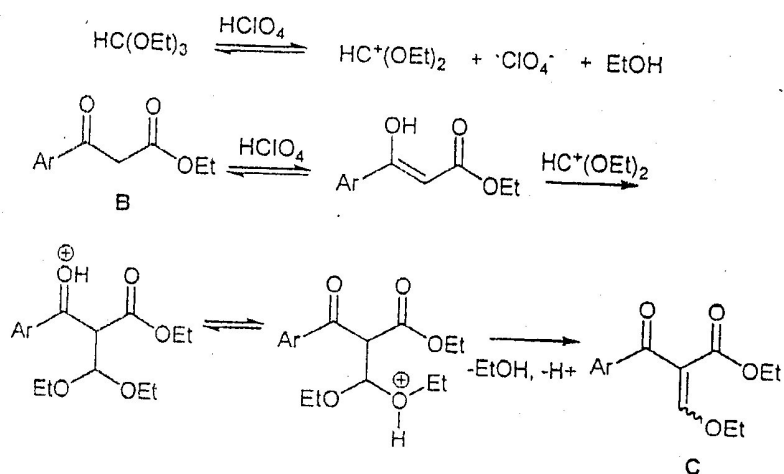
За получаване на G:



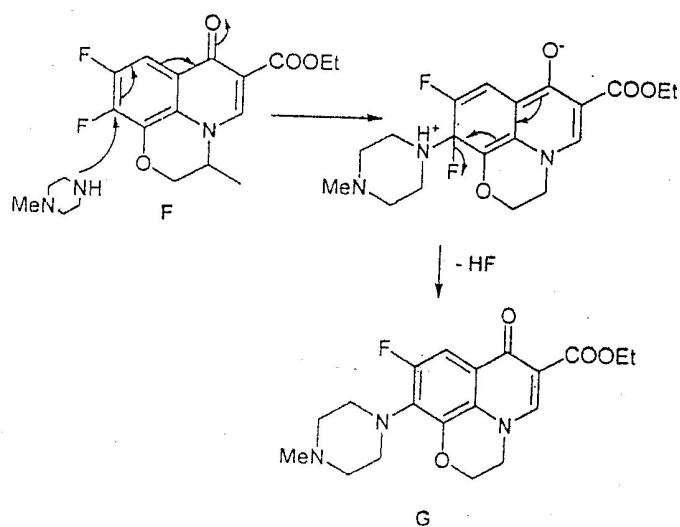
За получаване на (I):



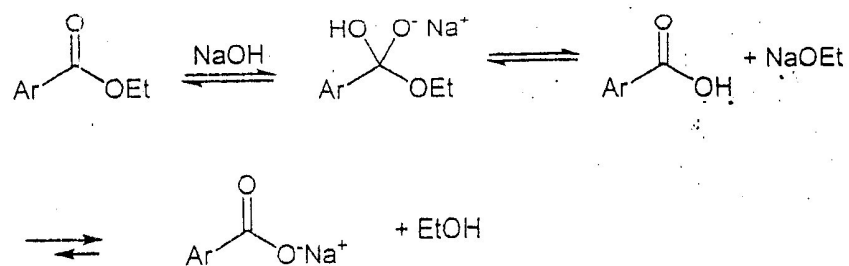
2. Механизъм за получаване на C:



3. Механизъм за получаване на G:



4. Механизмът за превръщането на **G** в (I) е алкална хидролиза на естер:



Механизмът е B_{Ac}2.