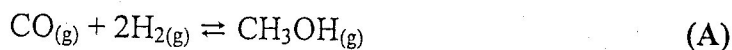


Задача 1

Промислен метод за получаване на метанол е редукция на въглероден оксид с водород в присъствие на смесен катализатор от оксиди на хром и цинк. Двата газа постъпват в обемно отношение 1:2, т.е. в стехиометрични количества (съответно на химичното уравнение):

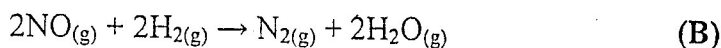


1. Изчислете равновесната константа K_p на реакция (A) при температура 227°C и общо налягане 1 бар. Приемете, че в разглеждания температурен интервал c_p е температурно независима величина.
2. Изчислете общото налягане, при което трябва да се проведе синтеза на метанол при температура 227°C , за да се получи продукт с 90 % добив.
- Нерешилите подусловие (1) да приемат, че стойността на K_p е 6.09×10^{-3} .
3. Като приемете, че газовете са идеални, обяснете как ще повлияят на добива на метанол следните фактори:
 - добавяне към реакционната смес на инертен газ (N_2) при $V = \text{const}$;
 - добавяне към реакционната смес на инертен газ (N_2) при $p = \text{const}$;
 - повишаване на температурата на реакционната смес.

Проба от 2 mol газообразен метанол, $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$, е кондензирана изотермично и обратимо до течност при 64°C . Стандартната енталпия на изпарение на метанол при 64°C е 35.3 kJ/mol .

4. Изчислете: извършената работа w , отделената топлина q , ΔU и ΔH за този процес.

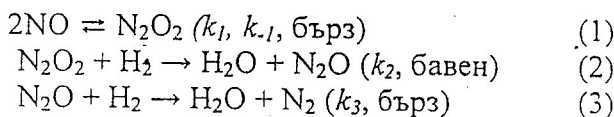
Освен въглероден оксид, водородът редуцира и азотен (II) оксид по уравнението:



За реакция (B) експериментално е получено следното кинетично уравнение:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

и е предложен следният механизъм:



5. В кой от двата случая скоростната константа на правата реакция на процес (A) се увеличава в по-висока степен:
 - при нагряване от 200°C до 250°C ;
 - при нагряване от 250°C до 300°C .

Обосновете отговора си като използвате уравнението на Арениус.

6. Като приложите подхода на квазистационарното приближение, изведете израз за скоростта на образуването на $\text{N}_{2(g)}$.

7. Запишете израз за ефективната скоростна константа k , който поставя в съответствие експерименталното кинетично уравнение с теоретично изведеното.

Необходими данни:

$$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}; \quad R = 8.314 \text{ J/mol.K}$$

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, kJ/mol	S_{298}^0 , J/mol.K	$c_{p,m}^0$, J/mol.K
$\text{CO}_{(g)}$	- 110.53	197.67	29.14
$\text{H}_{2(g)}$	0	130.684	28.824
$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	- 200.66	239.81	43.89

Задача 2

Разполагате с 0.010 M разтвор на $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 0.10 M разтвор на HCOONa .

1 Колко е pH на всеки от двата разтвора?

Ако към 100.0 mL от разтвора на кадмий се добавя от разтвора на натриевата сол, когато се добави обем V_1 , се създават условия за получаване на утайка от $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

2 а) Колко е обемът V_1 ?

б) Колко е pH_1 на смесения разтвор в този момент?

Ако двата разтвора се смесват в обратен ред, т.е. към 100.0 mL от разтвора на натриевата сол се добавя разтвора на кадмиевата сол, условия за получаване на утайка от $\text{Cd}(\text{OH})_2$ се създават, когато добавеният обем е V_2 .

3 Пресметнете колко е обемът V_2 и pH_2 на смесения разтвор.

4 При какво pH на смесения разтвор е възможно пълно извличане на кадмий, чрез утаяване като хидроксид? (Като критерий за пълно извличане на даден компонент от разтвор се приема 1000-кратно намаляване на концентрацията му в разтвора, но не поради разреждане на разтвора.)

5 Обяснете с изчисления, може ли да стане това – да се утаи напълно кадмий, с разтвор на Na-метаноат (не непременно 0.1 M)?

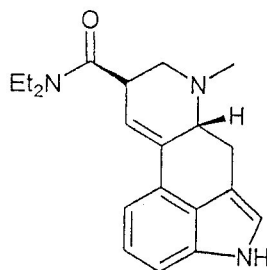
Необходими данни:

$$\lg \beta(\text{Cd}(\text{OH})_i): 4.17, 8.33; \quad K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 5.9 \times 10^{-15} = 10^{-14.23}$$

$$K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4} = 10^{-3.75}; \quad s(\text{HCOONa}) = 97 \text{ g в } 100 \text{ mL}; \quad Mm(\text{HCOONa}) = 68 \text{ g/mol}$$

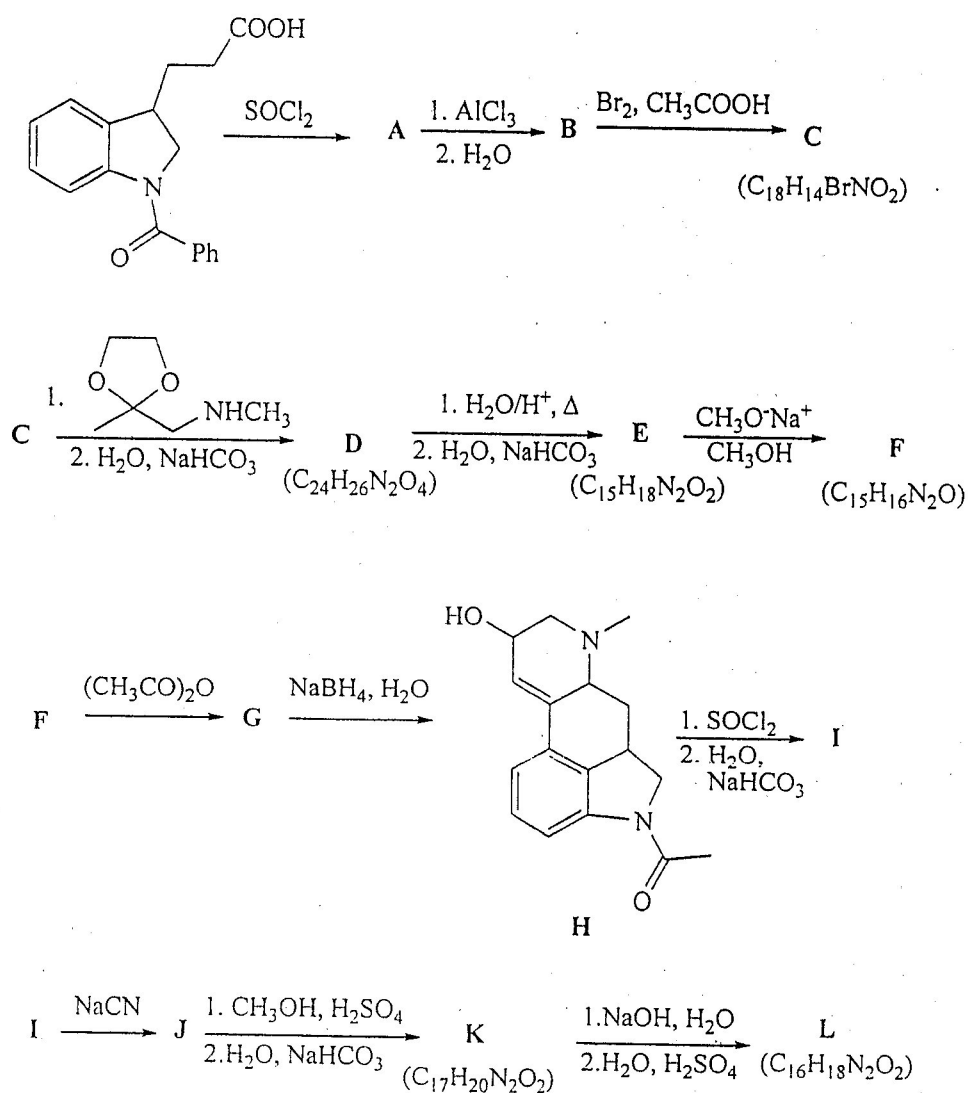
Задача 3

Диетиламидът на лизергиновата киселина (ЛСД) е мощно психоактивно вещество, което спада към групата на халюциногените. ЛСД е получен за първи път в Швейцария от Алберт Хофман по полусинтетичен път от алкалоиди на моравото рогче.



ЛСД

По-долу е представена част от реакционната схема за получаване на ЛСД:



От **L** в няколко стъпки се получава ЛСД.

1. Напишете реакциите за получаване на съединенията **A - L**.
2. Напишете механизмите за превръщанията **B**→**C**; **E**→**F**; **F**→**G** и механизма за получаването на реагента **1**, използван в превръщането **C**→**D**. Като изходно съединение за получаване на **1** използвайте съответния аминокетон.
3. Като използвате клиновидни формули, напишете стереоизомерите на лизергиновата киселина и определете абсолютната конфигурация на стереогенните ѝ центрове. Определете какъв вид изомери са те помежду си.

Примерни решения на задачите от подборно контролно (30/05/2011 г.)

Задача 1

1) От термодинамичните данни за стандартни условия се изчисляват ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 за реакцията на синтез на метанол при стандартни условия:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -200.66 - (-110.53) = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S_{298}^0(\text{CO}) - 2 \times S_{298}^0(\text{H}_2) = 239.81 - 197.67 - 2 \times 130.684 = -219.228 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -90.13 \times 1000 + (-42.898) \times (500 - 298) = -98.795 \text{ kJ/mol}$$

Изменянето на стандартната енергия на Гибс ΔG^0 за реакция (A) при 500 K е:

$$\Delta H_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -90.13 \times 1000 + (-42.898) \times (500 - 298) = -98.795 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{500}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -219.228 + (-42.898) \times \ln \frac{500}{298} = -241.43 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G_{500}^0 = -98.795 - 500 \times (-241.43) = 21.92 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{21920}{8.314 \times 500}\right) = 5.13 \times 10^{-3}$$

2) 90 % добив на CH_3OH означава степен на превръщане $\alpha = 0.9$

в началния момент	CO	+	2H ₂	=	CH ₃ OH
при равновесие	1 mol		2 mol		0 mol
Общ брой молове в системата при равновесие:	1- α mol		2-2 α mol		α mol

$$K_p = \frac{\alpha(3-2\alpha)^3}{(3-2\alpha)(2-2\alpha)^2(1-\alpha)} = \frac{\alpha(3-2\alpha)^3}{(2-2\alpha)^2(1-\alpha)}$$

$$K_p = \frac{K_c}{p^2} = \frac{\alpha(3-2\alpha)^3}{p^2(1-\alpha)(2-2\alpha)^2} = 5.13 \times 10^3$$

По условие: $\alpha = 0.9$. Следователно:

$$p = \sqrt{\frac{0.9 \times (3-2 \times 0.9)^3}{(1-0.9) \times (2-2 \times 0.9)^2 \times 5.13 \times 10^3}} = \frac{\sqrt{0.9 \times (3-2 \times 0.9)}}{\sqrt{0.1 \times (2-2 \times 0.9) \times 5.13 \times 10^3}} = 250.1 \text{ bar}$$

При $K_p = 6.09 \times 10^3$ налягането е: $p = 230.7 \text{ bar}$

3) При $f = \text{const}$ - добивът на CH_3OH няма да се повиши.

При $p = \text{const}$ - добивът ще се намали.
 $\Delta H_{298}^0 < 0 \Rightarrow$ реакцията е екзотермична и повишаване на температурата ще доведе до намаляване добива на продукт.

4)

$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$\Delta V = V_{\text{вг}} - V_{\text{впр}} \approx -V_{\text{впр}} \text{ (защото } V_{\text{вг}} \ll V_{\text{впр}})$$

$$V_{\text{впр}} = nRT/p; \quad p = p_{\text{ext}} \text{ (обратна кондензация)}$$

$$\text{Следователно: } w \approx nRT = 2 \times 8.314 \times (64+273) = 5.60 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta_{\text{cond}} H = -\Delta_{\text{впр}} H = -2 \times 35.3 = -70.6 \text{ kJ}$$

$$q = q_p = \Delta H = -70.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w = (-70.6 + 5.60) \text{ kJ} = -65.0 \text{ kJ}$$

5)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{за } T_1 = 473 \text{ K}, \quad T_2 = 523 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{за } T_1 = 523 \text{ K}, \quad T_2 = 573 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \times 50}{R \times 473 \times 523}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \times 50}{R \times 523 \times 573}$$

$$\Rightarrow \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{573} - \frac{1}{473}} = \frac{573}{473} > 1 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{k_2}{k_1} > \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} > \frac{k_2}{k_1}$$

Може да се направи изводът, че в по-голяма степен ще се увеличи скоростта на реакцията при увеличаване на температурата от 200 °C до 250 °C.

6) Скоростта на образуване на N_2O е равна на скоростта на реакция (3):

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] \quad (\text{a})$$

N_2O се образува бавно по реакция (2) и бързо се изразходва по реакция (3). Следователно към този продукт би могъл да се приложи полхотът на квазистационарно приближение:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = 0$$

$$\Rightarrow k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] \quad (\text{b})$$

$k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2]$ от (b) се замества в (a):

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (\text{c})$$

Равновесното (1), продукт на което е N_2O_2 се установява бързо. Следователно към N_2O_2 може да се приложи квазиравновесното приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{N}_2][\text{O}_2]}{k_{-1}} \quad (\text{d})$$

Като се заместят изразът за $[\text{N}_2\text{O}_2]$ от уравнение (d) в уравнение (c) се получава:

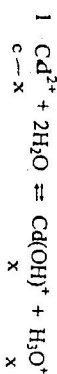
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2][\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (\text{e})$$

7)

Изразът (e) напълно съответства на експерименталното кинетично уравнение

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{N}_2][\text{O}_2][\text{H}_2] \quad \text{Следователно ефективната скоростна константа } k \text{ е: } k = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}}$$

Задача 2



$$K_{a1} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \beta_{011}/K_w = 10^{4.17-14} = 10^{-9.83} = \frac{x^2}{c-x}$$

От много малката стойност на $K_{a1} \Rightarrow c-x \approx c$; $K_{a1} = \frac{x^2}{c}$; $x = \sqrt{K_{a1}c}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-9.83} \times 0.10} = 10^{-5.915} \text{ mol/L};$$

$$\text{pH} = 5.92$$



$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = K_w/K_a = 10^{-(14-3.75)} = 10^{-10.25} = \frac{y^2}{c-y}$$

От $K_b \ll 1 \Rightarrow c-y \approx c$; $K_b = \frac{y^2}{c}$; $y = \sqrt{K_b c}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-10.25} \times 0.10} = 10^{-5.625} \text{ mol/L};$$

$$\text{pH} = 14 - 5.625 = 8.38$$

2 а) Утайка от $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ще се получи, когато:

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{(0.01 \text{ mol/L}) \times (0.1 \text{ L})}{(0.1+V) \text{ L}} = \frac{10^{-3}}{(0.1+V)}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_b \cdot 0.1V}{(0.1+V)} = \frac{10^{-11.25} V}{(0.1+V)}$$

$$\frac{10^{-3}}{(0.1+V)} \times \frac{10^{-11.25} V}{(0.1+V)} = 10^{-14.25}; \quad V^2 - 0.755V + 0.01 = 0;$$

$$V_{1,2} = 0.7415 \text{ L}, 0.0135 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_1 = 13.5 \text{ mL}$$

$$6) c(\text{HCOONa}) = \frac{(0.10 \text{ mol/L}) \times (0.0135 \text{ L})}{(0.1+0.0135) \text{ L}} = \frac{1.35 \times 10^{-3}}{0.1135} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-10.25} \times \frac{1.35 \times 10^{-3}}{0.1135}} = 10^{-6.09} \text{ mol/L};$$

$$\text{pH} = 14 - 6.09 = 7.91$$

3 При обратно смесване на двата разтвора, условия за утаяване ще се създадат, когато:

$$\frac{(0.010 \text{ mol/L}) \times V^*}{(0.1+V^*)} \times \frac{10^{-10.25} \times 0.10 \text{ mol/L} \times 0.1}{(0.1+V^*)} = 10^{-14.25}$$

$$V^2 - 0.755V + 0.01 = 0; \quad V_{1,2} = 0.7415 \text{ L}, 0.0135 \text{ L};$$

$$\Rightarrow V_2 = 13.5 \text{ mL}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14.25}}{0.010 \times 0.0135/0.1135}} = 10^{-5.65} \text{ mol/L}$$



$$\text{pH}_2 = 14 - 5.65 = 8.35$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14.25} \times 0.92}{10^{-4.65}}} = 10^{-4.65} \text{ mol/L}; \quad \text{pH} = 14 - 4.62 = 9.38$$

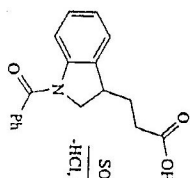
5 $c(\text{HCOONa}) = \sqrt{\frac{[\text{OH}^-]^2}{K_s(\text{HCOO}^-)}} = \sqrt{\frac{10^{-4.65 \times 2}}{10^{-10.25}}} = 10^{1.02} = 10.47 \text{ mol/L}$

$$c_{\text{см}}(\text{HCOONa}) = \frac{970 \text{ g/L}}{68 \text{ g/mol}} = 14.25 \text{ mol/L} (> 10.47 \text{ mol/L})$$

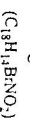
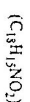
$\Rightarrow \text{Cd}(\text{II})$ може да се утаи напълно с концентриран разтвор на Na-ацетат.

Задача 3

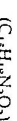
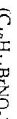
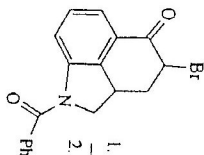
1.



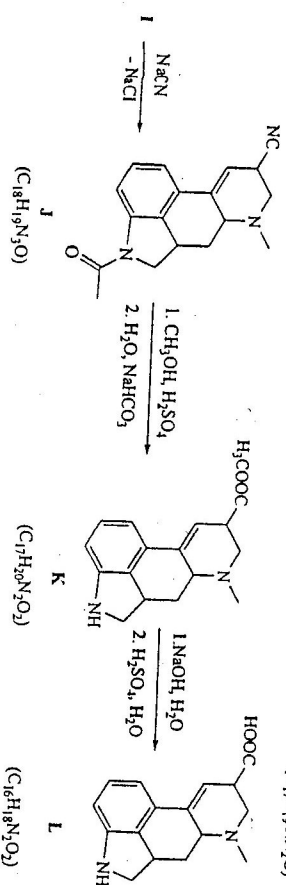
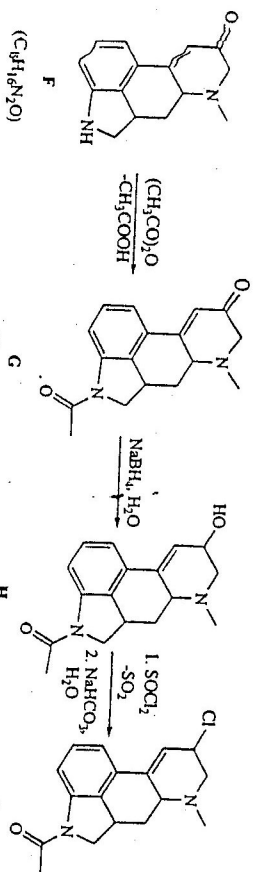
A



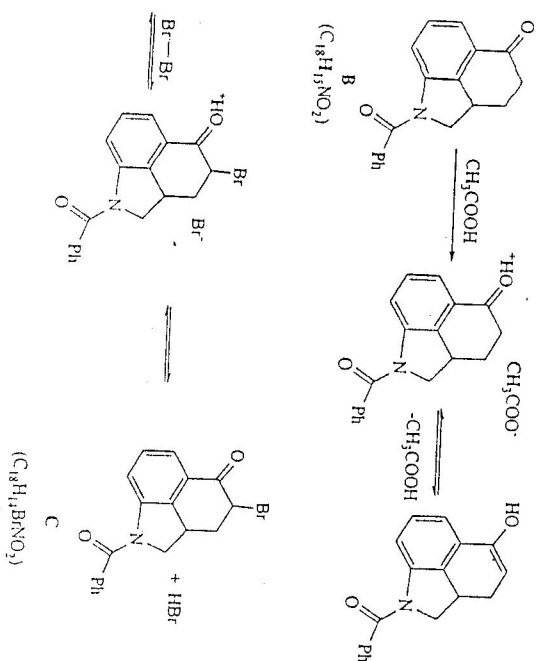
C



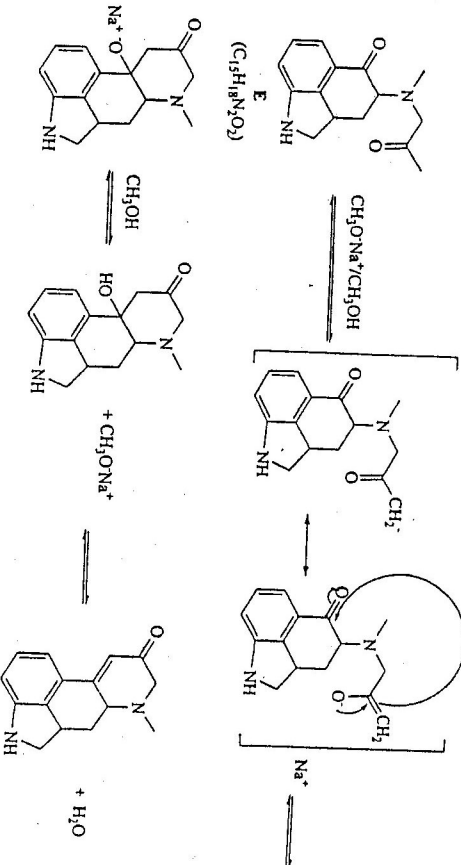
H



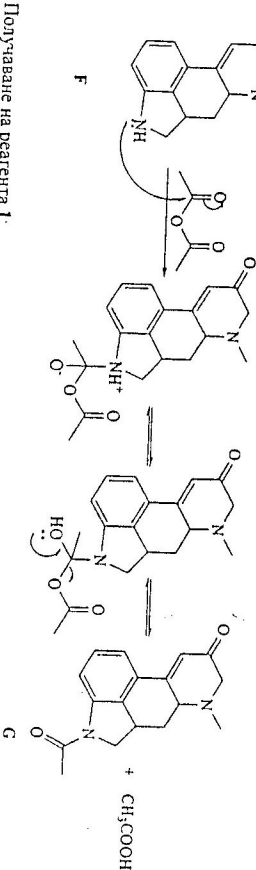
2. Превръщане B → C:



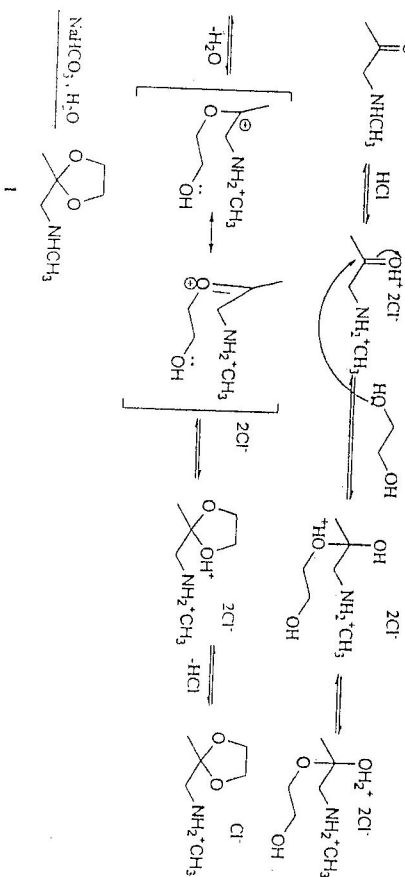
Превръщане E → F:



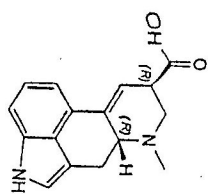
Превръщане F → G:



Получаване на реагента I:

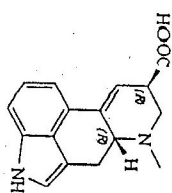


3.

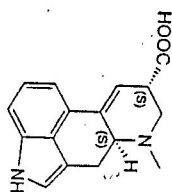


Лизуртинова киселина

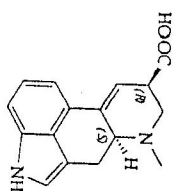
Изомери на лизуртиновата киселина:



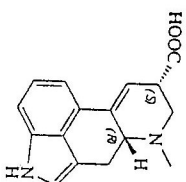
A'



A''



B'



B''

Деоиците A' и A'' и B' и B'' са енантиомери.

Деоиците A' и B', A' и B'', A'' и B', A'' и B'' са диастереомери.