

Задача 1

Кинетичното уравнение на химична реакция, изведено от експериментални кинетични данни, може да следва от няколко различни механизми. За реакцията



която протича в алкализирания воден разтвор, експерименталното кинетично

уравнение е:

$$v = k \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

За тази реакция са предложени три възможни механизми, представени по-долу:

Механизъм I:



бавна

Механизъм II:



бърза



бавна



бърза

Механизъм III:



бърза



бавна



бърза

1. Като приложите подхода на стационарното приближение, определете кой от предложените механизми съответства на експерименталното кинетично уравнение (HOCl – интермедиат).
2. Като имате предвид избора в т. 1 реакционен механизъм, запишете изрази за скоростната константа k , активиращата енергия E_a и предекспоненциалния множител A (от ур. на Арениус) на сумарната (общата) реакция на взаимодействие на йодидни с хипохлоритни йони.
3. Какъв ще бъде общият порядък на реакцията, ако тя протича в среда на буферен разтвор?

Активиращата енергия на химична реакция може да бъде дори отрицателно число. Пример за реакция с отрицателна активираща енергия е рекомбинацията на атоми йод в газова фаза и в присъствие на аргон:



чието активираща енергия е около -6 kJ mol^{-1} .

Един от предложените механизми за тази реакция е следният:



където IAr са химични форми с много слаби връзки.

4. Изразете в диференциална форма кинетичното уравнение на реакцията на образуване на I_2 , като приемете, че вторият етап е скоростопределищ.
 5. Обяснете защо активиращата енергия на реакцията на рекомбинация на йодни атоми в присъствие на аргон е отрицателна.
 6. Изчислете крайната температура, извършената работа и изменението на вътрешната енергия при обратимо обемно разширение на чист аргон с начална температура 25°C от обем 0.50 L до обем 1.00 L .
- Йод има ниска разтворимост в чиста вода, но той може да се разтвори във вода, която съдържа йодидни йони, I^- , поради образуване на комплекса I_3^- :



В таблицата по-долу са представени експериментални данни за температурната зависимост на равновесната константа на тази реакция:

Температура, $^\circ\text{C}$	15.2	25.0	34.9
Равновесна константа	840	690	530

7. Изчислете стойността на реакционната енталпия ΔH° , като използвате уравнение за температурната зависимост на ΔH° .
8. Определете графично стойността на ΔH° . Коментирайте с едно изречение кой от двата метода ще даде по-достоверна експериментална стойност.

Необходими данни:

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$\text{Молният топлинен капацитет на аргон при постоянен обем е } 12.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Задача 2

Гипс (gpr), гайлузит (glu) и шортит (str) са калшеви минерали, със състав: gpr – $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, glu – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{CaSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, str – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 2\text{CaSO}_4$. Скален материал съдържа трите минерала, както и инертни примеси, които не се променят при следващата обработка.

Фино стрита проба от скалата, с маса точно 1 g , е обработена с вода за пълно разтваряне на водоразтворимите компоненти. Получената смес е долията с вода

точно до 100 mL, след което са отделени 50.0 mL от бистрата течност над утайката и е измерено pH – pH = 11.19. Към останалата смес се добавя 0.151 M разтвор на солна киселина при непрекъснато разбъркване докато pH стане 8.34 – добавената киселина е 18.5 mL.

1. Колко е масовата част на тайлусит и на шортит в скалния материал?

Така обработената със солна киселина смес е филтрирана, утайката е отделена и бистратът филтрат е долят с вода до 100.0 mL. Половината от него е смесена с отделения воден извлек (необработван със солна киселина) – при смесването не се получава утайка.

2. а) Колко е pH на получения разтвор?

б) С колко ще се промени pH на този разтвор, ако се разрежи двукратно с вода?

Отделената утайка е изсушена (при стайна температура), след което е печена при 150 °C до постоянна маса – установено е, че след нагряването началната и маса е намаляла с 31.4 mg.

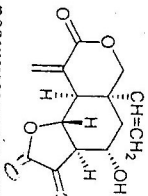
3. Колко е масовата част на гипс и на инертните примеси в скалната проба, ако при 150 °C, гипсът губи ¼ от кристализационната си вода?

Забележка: Да не се отчита разтварянето на гипс във вода.

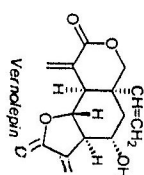
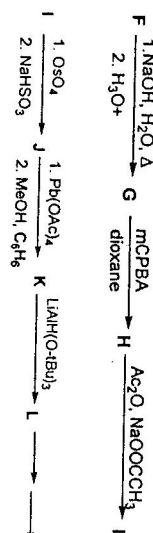
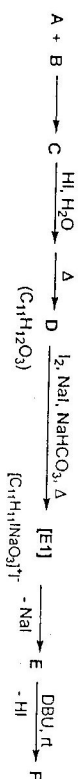
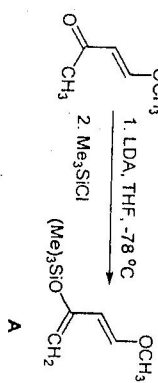
$$(M(g/mol): Na - 23.0, Ca - 40.0, C - 12.0, H - 1.0, O - 16.0, K_2(H_2CO_3) = 4.45 \times 10^{-7}, K_1(H_2CO_3) = 10^{-6.35}, K_2(HCO_3^-) = 4.69 \times 10^{-11} = 10^{-10.33})$$

Задача 3

Verolepin е лекарствен препарат с антитуморно действие.



По-долу е представена част от реакционната схема за синтеза на *Verolepin*:



За съединенията от горната схема е известно, че:

Съединението С е бициклическа система, в която двата пръстена са в *trans*-конфигурация и преобладава стереоизомерът с (4aR,8aS) конфигурация. С 4a и 8a означават общите за двата цикъла атоми. Съединението D съдържа α,β -ненаситена система, а E1 е интермедиат. В съединението H всички заместители са в *cis*-конфигурация.

1. Напишете уравненията на всички протичащи реакции и структурните формули на съединенията A-L. Означете преобладаващите стереоизомери на съединенията C, D, E, F, G, H, I, K, L.

2. Напишете механизма, по който се получава съединението A, както и механизма за взимодействията D $\rightarrow$ E; F $\rightarrow$ G.

Съращения:

DBU – диазабициклоундецен

mCPBA – m-хлорпербензойна киселина

DIBALH – диизобутилалуминиев хидрид

Ac₂O – (CH₃CO)₂O

LDA – литиев диизопропиламид

TfHf – тетрафидрофуран

Примерни решения на задачите от подборно контролно (20/04/2012 г.)

Задача 1

1. Механизъм I:



Механизъм II:



Стационарно приближение (НОСІ – интермедиат):

$$v = \frac{d[\text{HOCl}]}{dt} = k_1[\text{OCl}^-] - k_2[\text{HOCl}][\text{I}^-] = 0$$

Изразява се [НОСІ]:

$$[\text{HOCl}] = k_1[\text{OCl}^-]/k_2[\text{I}^-],$$

и се замества в ур. (1):

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{k_2[\text{I}^-]} = k_1[\text{OCl}^-]$$

не съответства на експ. кин. уравнение

Механизъм III:

Стационарно приближение (НОСІ – интермедиат):

$$v = \frac{d[\text{HOCl}]}{dt} = k_1[\text{OCl}^-] - k_2[\text{HOCl}][\text{OH}^-] - k_3[\text{HOCl}][\text{I}^-] = 0$$

Изразява се [НОСІ]:

$$[\text{HOCl}] = \frac{k_1[\text{OCl}^-]}{k_2[\text{OH}^-] + k_3[\text{I}^-]}$$

и се замества в ур. (1):

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{k_2[\text{OH}^-] + k_3[\text{I}^-]}$$

Ако $k_3 \gg k_2$, $v = k_1[\text{OCl}^-]$

не съответства на експ. кин. уравнение

$$\text{Ако } k_2 \ll k_3, \quad v = \frac{k_1 k_2 [\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{k_3[\text{I}^-]} \quad (2) \quad \text{съответства на експ. кин. уравнение}$$

Следователно Механизъм III е в съответствие с експерименталното кинетично уравнение при условие, че $k_2 \ll k_3$.

2. От сравнението на ур. (2) и експерименталното кинетично уравнение следва, че:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3} \quad (3)$$

От ур. (3), и като се има предвид уравнението на Арениус, може да се заключи, че:

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a3} \quad \text{и} \quad A = \frac{A_1 A_2}{A_3}$$

3. В буферен разтвор стойността на pH е постоянна, следователно $[\text{OH}^-] = \text{const}$. В този случай кинетичното уравнение добива вида:

$$v = k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]$$

Следователно за реакция, която протича в среда на буферен разтвор, общият порядък на реакцията е 2.

4. Вторият стадий е скоростноопределящ, следователно скоростната константа на обратната реакция в първия стадий е много по-голяма от тази на втория стадий - k' . От тук може да се заключи:

- при първия стадий се достига до равновесие, т.е.

$$K = \frac{[\text{Ar}][\text{Ar}]}{[\text{I}][\text{Ar}]^2}$$

- скоростта за скоростноопределящия (втори) стадий на реакцията може да се изрази с кинетично уравнение, в което степенните показатели са стехиометричните коефициенти:

$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k'[\text{Ar}][\text{I}]$$

От изрза за K се изразява $[\text{Ar}]$ и се замества в кинетичното уравнение:

$$[\text{Ar}] = \frac{K[\text{I}][\text{Ar}]^2}{[\text{Ar}]}$$

$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = Kk'[\text{I}]^2[\text{Ar}] = k[\text{I}]^2[\text{Ar}]$$

5. $k = Kk' = e^{-\Delta G^\circ/RT} A' e^{-E_a/RT}$

Знаем, че: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Следователно: $k = A' e^{\Delta S^\circ/RT} e^{-(-\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ)/RT} = A e^{-E_a/RT}$

В този случай активиращата енергия на общата реакция E_a е: $E_a = E_{a1} + \Delta H^\circ$.

Ако $E_{a1} > 0$, $\Delta H^\circ < 0$ и $|\Delta H^\circ| > E_{a1}$, тогава активиращата енергия на общата реакция E_a е отрицателно число.

6. $dw = -pdV$, където p е вътрешното и външното налягане, което е еднакво при всички стъпки на обратното разширение на газа.

За идеален газ:

$$dU = c_v dT$$

Понеже изменението на обема е адиабатично, т.е. $dq = 0$, следва, че:

$$dU = dw + dq = dw \Rightarrow dU = dw, \text{ т.е. } c_v dT = -pdV$$

За идеален газ:

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{c_v dT}{T} = -\frac{nR dV}{V}$$

След интегриране при условие, че c_v не зависи от T , се получава:

$$c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{c_p}{R}} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow T_2 = (298) \times \left(\frac{0.50}{1.00}\right)^{11.50} = 188 \text{ K} \Rightarrow T_2 = 188 \text{ K}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 188 - 298 = -110 \text{ K}$$

$$w = c_p \Delta T = (0.020) \times (12.48) \times (-188) = -271$$

$$\Delta U = w = -271$$

7. От зависимостта $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$, изразена за две температури от дадените в таблицата, напр. за 15,2 °C (288,4 K) и 34,9 °C (308,1 K), изчисляваме стойността на ΔH° .

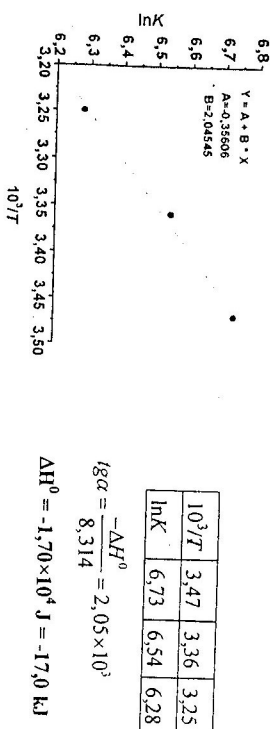
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{530}{840} = \frac{\Delta H^\circ}{8.314} \frac{308,2 - 288,4}{288,4 \times 308,1} \Rightarrow \Delta H^\circ = -1,72 \times 10^4 \text{ J} = -17,2 \text{ kJ}$$

8. От зависимостта $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$ след преобразуване получаваме:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \times \frac{1}{T}, \text{ където за } \Delta H^\circ \text{ и } \Delta S^\circ \text{ се приема, че са температурно независими.}$$

Графиката на зависимостта на $\ln K$ от $1/T$ трябва да бъде права линия, чийто ъглов коефициент или наклон спрямо абсцисата е $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$.



По-достоверни данни се получават в резултат на графично обработване на голям брой експериментални данни, което позволява да се оцени експерименталната грешка.

Задача 2

1. pH на водния извлек е от разтворения Na_2CO_3 – сол на силна основа и слаба киселина:

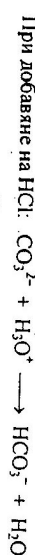
$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14+pH} = 10^{-2.81}, K_{a1} = K_w/K_{a2} = 10^{-14+10.33} = 10^{-3.67}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_{a1}} + [\text{OH}^-] = 10^{-2.81 \times 2 \times 3.67} + 10^{-2.81} = 12.77 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{От скрътената формула: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{a1}c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}; c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10^{2 \times 2.81 + 3.67} = 11,22 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (12\%)$$

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = n_{\text{gu}} + n_{\text{gr}} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3)/10 = 1,277 \text{ mmol}; n_{\text{gu}} = 1,277 - n_{\text{gr}}$$



$$\text{pH: } 11,19$$

$$* \text{ pH} = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) = 18.5 \text{ mL} \times 0.151 \text{ mol/L} = 2.7935 \text{ mmol}$$



и след като е отделена 1/2 от водния извлек:

$$n(\text{HCl}) = 0.5(n_{\text{gu}} + n_{\text{gr}}) + n_{\text{gu}} + 2n_{\text{gr}} = 1.5n_{\text{gu}} + 2.5n_{\text{gr}} = 2.7935 \text{ mmol}$$

$$1.5(1.277 - n_{\text{gr}}) + 2.5n_{\text{gr}} = 2.7935; \Rightarrow n_{\text{gr}} = 0.878 \text{ mmol}; n_{\text{gu}} = 0.399 \text{ mmol}$$

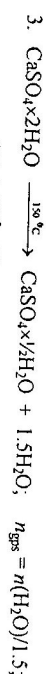
$$w_{\text{gr}} = (0.878 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 306 \text{ g/mol})/(1 \text{ g}) = 0.2687 = 26.9\%$$

$$w_{\text{gu}} = (0.399 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 296 \text{ g/mol})/(1 \text{ g}) = 0.1181 = 11.8\%$$

2. а) Смесват се разтвор на слаба киселина HCO_3^- и нейна спряната основа CO_3^{2-} – получава се буфер

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \text{p}K_{a2} + \lg \frac{0.5n(\text{CO}_3^{2-})/V}{0.5n(\text{HCO}_3^-)/V} = 10.33 + \lg \frac{1.277}{2.7935} = 9.99$$

- б) При (умерено) разреждане на буфер с вода, pH не се променя

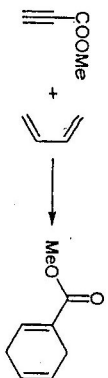
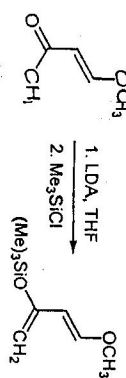


$$m_{\text{grs}} = \frac{(31.4 \times 10^{-3} \text{ g})/1.5}{18 \text{ g/mol}} \times 172 \text{ g/mol} = 0.200 \text{ g}$$

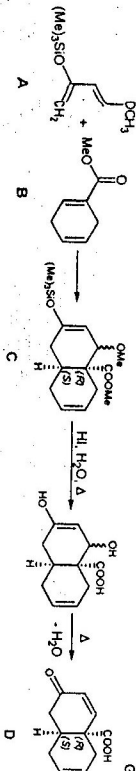
$$w_{\text{grs}} = (0.200 \text{ g})/(1 \text{ g}) = 0.200 = 20.0\%$$

$$w_{\text{imp}} = 100 - (20.0 + 11.8 + 26.9) = 41.3\%$$

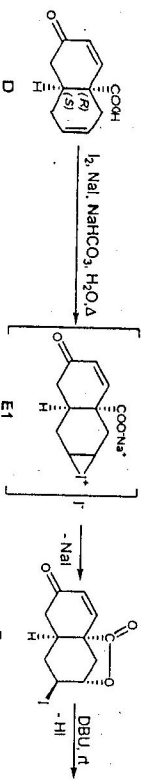
Задача 3



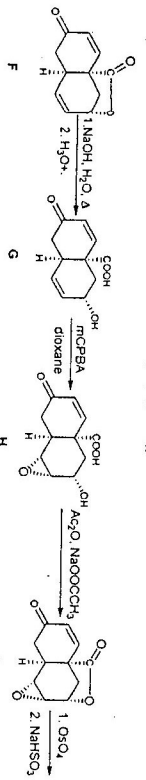
B



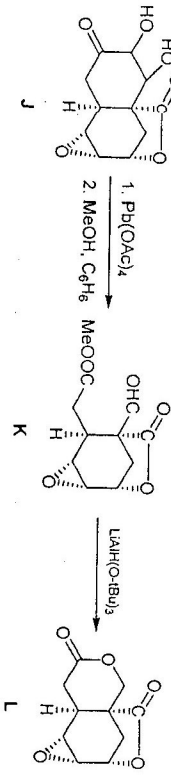
(C₁₁H₁₂O₃)



(C₁₁H₁₂O₃)

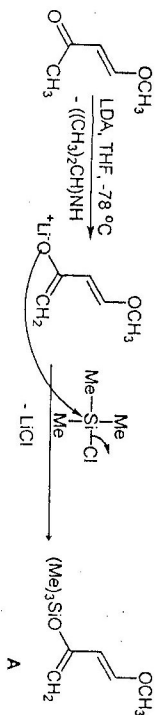


G

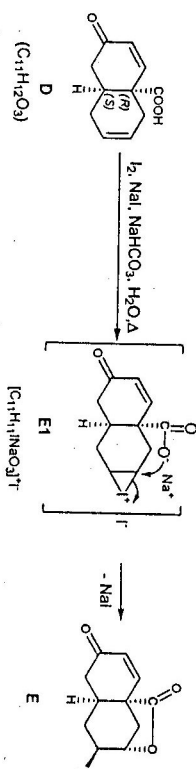


L

Механизъм за получаване на A:



Механизъм за превръщането D → E:

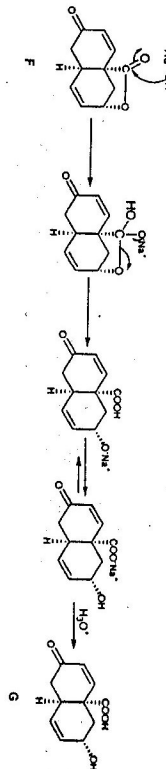


(C₁₁H₁₂O₃)

(C₁₁H₁₂O₃)

E

Механизъм за превръщането F → G:



(C₁₁H₁₂O₃)

G