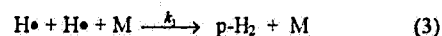
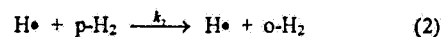
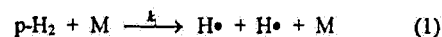


Подборно контролно, 10 май

Теоретични задачи.

Задача 1

Молекулярният водород се среща в две изомерни форми – орто-водород (o-H₂, с паралелни ядрени спинове) и пара-водород (p-H₂, с антипаралелни ядрени спинове). Реакцията на превръщане на пара-водород в орто-водород протича по следния механизъм:



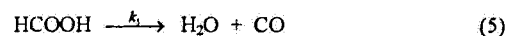
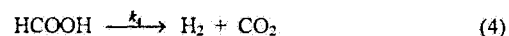
където М е инертна частица.

1. Като приложите подхода на стационарното приближение, изразете в диференциална форма кинетично уравнение на реакцията на образуване на орто-водород (неустойчивите водородни атоми H• – интермедият).

В лабораторни условия газ водород може да се получи при взаимодействие на активен метал с киселина.

2. Изчислете извършената работа (kJ) за получаване на водород при взаимодействието на 50 g желязо със солна киселина в:
 - а) затворен съд с фиксиран обем;
 - б) отворен съд при 25 °C.

Смес от водород и въглероден диоксид се получава при една от паралелните едностайни реакции, които протичат при разлагане на мравчена киселина:



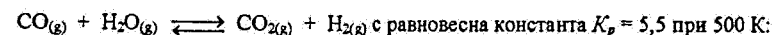
Реакционната смес, получена след 6.93 минути от началото на реакцията на разлагане на мравчената киселина, при което киселината се е разложила наполовина, е пропусната през излишък от разтвор на Ba(OH)₂. Получени са 19,73 g BaCO₃ и 34,05 g Ba(HCOO)₂.

3. Изразете в интегрална форма кинетично уравнение на реакцията на разлагане на мравчената киселина.
4. Изчислете скоростните константи k_1 и k_2 .

Въглеродният оксид – продукт на реакция (5) се окислява до въглероден диоксид при температура 500 K и налягане 1 bar.

5. Изчислете стандартното изменение на реакционната енергия на Гибс при 500 K. Ще протече ли спонтанна реакция на окисление на CO при дадените условия.

Между реакционните продукти на реакции (4) и (5) в газова фаза се установява химично равновесие:

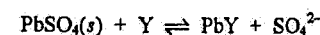


6. Изчислете равновесната молна част на H₂O, ако смес от 1 mol CO и 5 mol H₂O е загрята до 500 K.

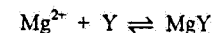
Задача 2

В мерителна колба от 250 mL са разредени 5,00 mL техническа смес от азотна, сярна и фосфорна киселина. От този разтвор са разработени три проби по 20,00 mL.

- Две от пробите са титрувани с 0,112 M разтвор на NaOH, при различни индикатори: при индикатор бромкрезолгрюн (pT 4,5) са изразходвани 15,56 mL от основата, а при индикатор фенолфталеин (pT 9,0) – 17,86 mL от основата.
- Към третата проба са добавени 10,00 mL 0,20 M разтвор на Pb(NO₃)₂, при което се получава утайка от PbSO₄. Утайката е отделена, разтворена е с 10,00 mL 0,0500 M разтвор на ЕДТА (Y):



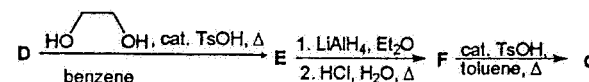
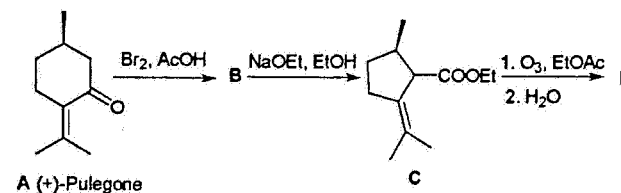
и излишъкът от ЕДТА е изтитруван с 11,52 mL 0,0104 M разтвор на MgSO₄:

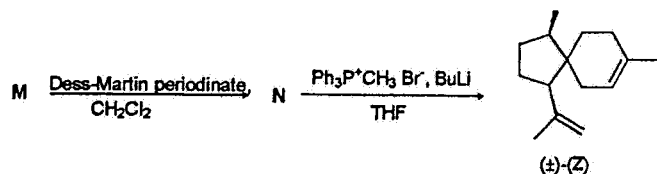
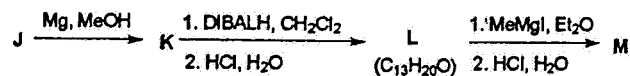
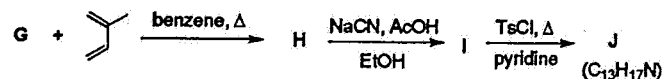


1. Колко е концентрацията (в g/L) на азотна, на сярна и на фосфорна киселина в изходната смес?
2. Колко е pH на приготвения за анализ разтвор?
3. Като използвате изчисления, обяснете:
 - а) защо с оловната сол се утаява PbSO₄, но не се утаява Pb₃(PO₄)₂;
 - б) защо утайката от PbSO₄ се разтваря в ЕДТА.

Задача 3

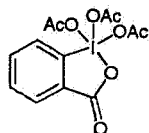
(+)-Acoradiene [(+)-(Z)] е специфичен феромон на брашнестия бръмбар *Gnatocerus cornutus*. По-долу е представена реакционна схема за синтеза на (±)-Acoradiene [(±)-(Z)]:





1. Напишете уравнения на реакциите от схемата (без да отчитате стереохимията на ново-създаваните стереоцентрове) и структурните формули на съединенията от В – N.
2. Определете абсолютната конфигурация на стереогенния център в съединението А.
3. Означете със звездичка стереоцентровете в съединението Z. Колко стереоизомери на Z са възможни?
4. Напишете реакционните механизми за превръщанията D → E и N → (±)-Z.

Реагентът „Dess-Martin periodinate“ се използва за окисление на първични и вторични алкохоли до съответните карбонилни съединения.



Dess-Martin periodinate

Необходими данни

M (g/mol): BaCO_3 – 197,3, $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ – 227,33, Fe – 55,85,

HNO_3 – 63,013, H_2SO_4 – 98,078, H_3PO_4 – 97,995;

K_{a1} за H_3PO_4 : $7,6 \times 10^{-3}$ ($10^{-2,12}$), $6,2 \times 10^{-8}$ ($10^{-7,21}$), $4,4 \times 10^{-13}$ ($10^{-12,36}$);

K_s : на PbSO_4 – $1,6 \times 10^{-8}$ ($10^{-7,80}$), на $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ – $7,9 \times 10^{-43}$ ($10^{-42,10}$);

$\lg \beta(\text{PbY}) = 18,04$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$

Термодинамични данни при 298 K и стандартно налягане 1 bar.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	c_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
CO	-110,5	197,6	29,14
O ₂	0	205,0	29,40
CO ₂	-393,5	213,7	34,57

За разтвор на силна киселина HA^* : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HA})$ (mol/L)

*Сярна киселина да се приеме за силна и по двете степени

За разтвор на средносилна киселина H_mA : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c(\text{H}_m\text{A})}}{2}$ (mol/L)

За утайка: $s(\text{M}_x\text{A}_y) = \sqrt[x+y]{\frac{K_s(\text{M}_x\text{A}_y) \alpha^x(\text{M}) \alpha^y(\text{A})}{x^x y^y}}$ (mol/L)

$$\alpha(\text{M}) = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}]} = 1 + \beta_{L,1}[\text{L}] + \beta_{L,2}[\text{L}]^2 + \dots + \beta_{L,n}[\text{L}]^n$$

$$\alpha(\text{A}) = \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,m}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,m}K_{a(m-1)}} + \dots + \frac{[\text{H}^+]^m}{K_{a,m}K_{a(m-1)} \dots K_{a,1}}$$

Подборно контролно '2013
(Примерно решение на теоретичните задачи)

Задача 1

1) От ур. (2):
$$\frac{d[\text{o-H}_2]}{dt} = k_2[\text{p-H}_2][\text{H}\bullet]$$

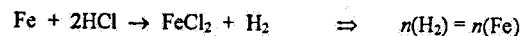
От ур. (1), (2) и (3):
$$\frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = k_1[\text{p-H}_2][\text{M}] - k_2[\text{H}\bullet]^2[\text{M}] \Rightarrow [\text{H}\bullet] = \frac{k_1^{1/2}[\text{p-H}_2]^{1/2}}{k_2^{1/2}}$$

Диференциалното кинетично уравнение на реакцията на образуване на орто-водород е:

$$\frac{d[\text{o-H}_2]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} [\text{p-H}_2]^{1/2}$$

2а) Обемът не се променя, следователно: $w = 0$

б) $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$; $\Delta V = V_f - V_i = nRT/p_{\text{ex}}$; $\Rightarrow w = -nRT$



$$w = -\frac{50}{55,85} \times 8,314 \times 298 = -2,2 \text{ kJ}$$

3) Интегралното кинетично уравнение на реакцията на разлагане на мравчената киселина, което протича в две паралелни едностайни реакции от първи порядък, е:

$$c = c_0 e^{-kt}$$

със скоростна константа $k = k_4 + k_5$

4) За реакция от първи порядък скоростната константа и презполовительното време са свързани в зависимостта:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = k_4 + k_5 = 0,100 \text{ min}^{-1} \quad (1)$$

Тъй като CO не се поглъща от $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{BaCO}_3) = 19,73/197,3 = 0,100 \text{ mol}$$

Отчитайки, че се е разложила половината от мравчената киселина, получаваме:

$$n(\text{CO}) = 2n(\text{Ba}(\text{HCOO})_2) - n(\text{CO}_2) = 2(34,05/227,3) - 0,100$$

$$n(\text{CO}) = 0,300 - 0,100 = 0,200 \text{ mol}$$

Следователно:

$$n(\text{CO}_2) / n(\text{CO}) = 1/2$$

и средните скорости, както и скоростните константи на реакциите, при които се получават CO_2 и CO, са в същото съотношение:

$$k_4/k_5 = 1/2 \quad (2)$$

От ур. (1) и (2) следва: $k_4 = 0,033 \text{ min}^{-1}$ и $k_5 = 0,067 \text{ min}^{-1}$

5) От термодинамичните данни в Таблица 1 и по закона на Хес се изчисляват измененията на термодинамичните функции в резултат на реакцията на окисление на CO:

Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r S_{298}^0$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_r c_p$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283,0	-86,4	-9,27

Приемаме, че $\Delta_r c_p = \text{const}$.

Стандартният топлинен ефект на реакцията при 500 K се изчислява по уравнението на Кирхоф:

$$\Delta_r H_{500}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta_r c_p dT = -283000 + (-9,27) \times (500 - 298) = -284,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Стандартното изменение на ентропията при 500 K се изчислява по уравнението:

$$\Delta_r S_{500}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta_r c_p}{T} dT = -86,4 + (-9,27) \times \ln(500 / 298) = -91,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

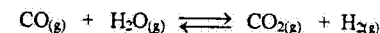
Стандартното изменение на енергията на Гибс при 500 K:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - 500 \times \Delta_r S_{500}^0 = -284900 - 500 \times (-91,2) = -239,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{500}^0 = -239,3 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

$\Rightarrow$ реакцията протича спонтанно при дадените условия.

6) Означаваме реагиралото количество вещество CO с $\alpha \text{ mol}$. Тогава:



Изм. количество:	1	5	0	0
------------------	---	---	---	---

При равновесие:	$1 - \alpha$	$5 - \alpha$	α	α
-----------------	--------------	--------------	----------	----------

Общ брой молове: **6**

Равновесни молни части, χ :	$(1 - \alpha)/6$	$(5 - \alpha)/6$	$\alpha/6$	$\alpha/6$
----------------------------------	------------------	------------------	------------	------------

Реакцията протича без промяна на броя молове:

$$\Rightarrow K_p = K_x = \alpha^2 / (1 - \alpha)(5 - \alpha) = 5,5$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,96$$

Равновесната молна част на водата е:

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = (5 - \alpha)/6 = (5 - 0,960)/6 = 4,04/6 = 0,67$$

Задача 2

1) • $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \Delta V(\text{NaOH})c(\text{NaOH}) = (17.86 - 15.56) \times 0.112 = 0.2576 \text{ mmol}$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.2576 \text{ mmol}}{20.00 \text{ mL}} = 0.0129 \text{ mol/L}$$

$$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = n \frac{250 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{5.00 \text{ mL}} \times M = 2500 n M = 2.5 \times 0.2576 \times 97.995 = 63.11 \text{ g/L}$$

• $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{PbSO}_4) = n(\text{EDTA}) - n(\text{MgSO}_4) = 10.00 \times 0.0500 - 11.52 \times 0.0104 = 0.3802 \text{ mmol}$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.3802 \text{ mmol}}{20.00 \text{ mL}} = 0.0190 \text{ mol/L}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5 n M = 2.5 \times 0.3802 \times 98.078 = 93.22 \text{ g/L}$$

• $n(\text{HNO}_3) = n_1(\text{NaOH}) - 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 15.56 \times 0.112 - 2 \times 0.3802 - 0.2576 = 0.7247 \text{ mmol}$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{0.7247 \text{ mmol}}{20.00 \text{ mL}} = 0.0362 \text{ mol/L}$$

$$\rho(\text{HNO}_3) = 2.5 n M = 2.5 \times 0.7247 \times 63.013 = 114.2 \text{ g/L}$$

2 $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HNO}_3) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{-7.6 \times 10^{-3} + \sqrt{(7.6 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 7.6 \times 10^{-3} \times 0.0129}}{2} = 0.0068 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0362 + 2 \times 0.0190 + 0.0068 = 0.0810 = 10^{-1.09} \text{ mol/L}; \quad \text{pH} = 1.09$$

3а) След добавяне на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{10.00 \text{ mL} \times 0.20 \text{ mol/L}}{30.00 \text{ mL}} = 0.0667 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{20.00 \text{ mL} \times 0.081 \text{ mol/L}}{30.00 \text{ mL}} = 10^{-1.27} \text{ mol/L}$$

$$c' = c \frac{20.00 \text{ mL}}{30.00 \text{ mL}}; \quad c'(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0127 \text{ mol/L}, \quad c'(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.0086 \text{ mol/L}$$

PbSO_4 ще се утаява, ако: $[\text{Pb}^{2+}] > \frac{K_s}{c'(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{0.0127} = 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $(1.3 \times 10^{-6} < 0.0667) \Rightarrow \text{PbSO}_4$ ще се утаява

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ще се утаява, ако: $[\text{Pb}^{2+}] > \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}]}}$

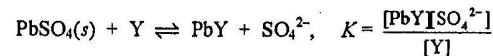
От: $\alpha(\text{PO}_4) = \frac{c'(\text{H}_3\text{PO}_4)}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 1 + 10^{12.36-1.27} + 10^{11.09+7.21-1.27} + 10^{17.03+2.12-1.27} = 8.66 \times 10^{17}$

$$[\text{Pb}^{2+}] > \sqrt[3]{\frac{K_s \alpha^2(\text{PO}_4)}{(c'(\text{H}_3\text{PO}_4))^2}} = \sqrt[3]{\frac{7.9 \times 10^{-43} \times (8.66 \times 10^{17})^2}{0.0086^2}} = 0.20 \text{ mol/L}$$

$$(0.20 > 0.0667^*) \Rightarrow \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ няма да се утаява}$$

* Концентрацията на Pb^{2+} за утаяване на фосфат е дори по-ниска:
 $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) - c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0667 - 0.0127 = 0.054 \text{ mol/L}$

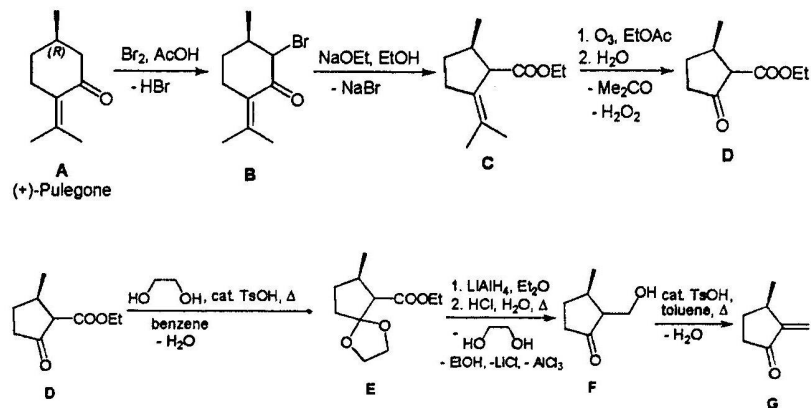
б) PbSO_4 ще се разтвори, ако равновесната константа на реакцията е по-голяма от 1



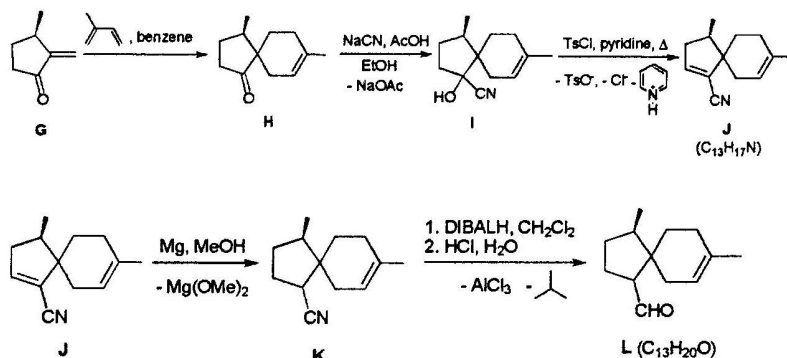
$$\frac{[\text{PbY}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Y}]} \times \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \beta(\text{PbY})K_s(\text{PbSO}_4) = 10^{18.04-7.80} = 10^{10.24} (>> 1)$$

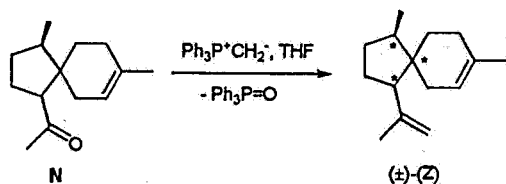
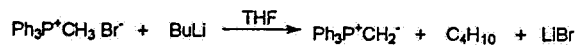
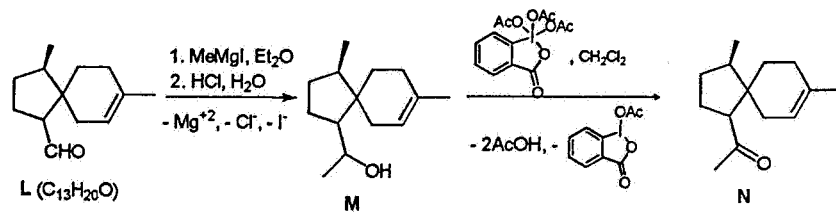
Задача 3

1, 2 и 3)



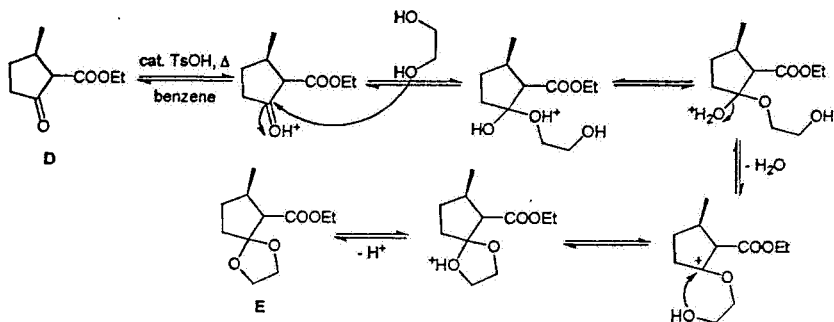
Превръщането $\text{E} \rightarrow \text{F}$ протича на два етапа: редукция на естерната група и хидролиза на ацетала.



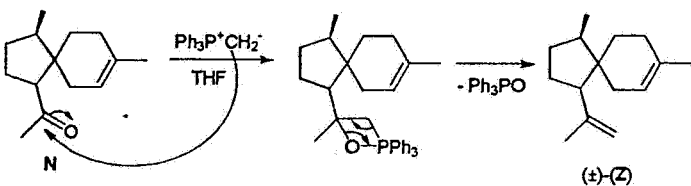
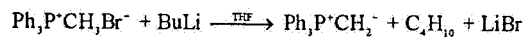


Съединението Z съдържа три стереоцентра и има осем стереоизомери.

4) Реакционен механизъм за превръщането D → E:

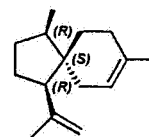


Реакционен механизъм за превръщането N → (±)-Z:



Съединението (+)-Acoradiene е:

(не се присъждат точки)



(+)-(1R,4R,5S)-1,8-диметил-4-(проп-1-ен-2-ил)спиро[4.5]дец-7-ен

Механизъм на окислението с реагента на Dess-Martin:

(не се присъждат точки)

