

ЛІІ НАЦІОНАЛНА ОЛИМПІАДА
ПО ХІМІЯ І ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Націонален кръг, 27 юни 2020 год.

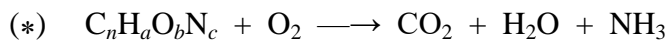
Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

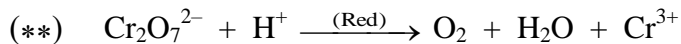
V Група

Задача 1

Химична потребност от кислород (Chemical Oxygen Demand, *COD*) е термин в химията на околната среда. С него се означава количеството на кислород, което може да се усвои от разтвор при химично взаимодействие. Най-често така се определят окислими органични замърсители в повърхностни води (реки, езера) или отпадни води. Това определяне се основава на факта, че почти всички органични вещества могат да бъдат пълно окислени (до въглероден диоксид) със силен окислител:



Кислородът за определяне на *COD* се „доставя“ от дихромат, който в кисела среда е силен окислител:



Или окисляването на органични вещества може да се представи с общата реакция:

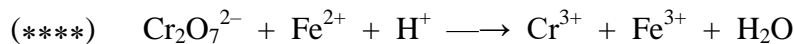


От окисления кисел разтвор се отделя газ, който може да се погълне в разтвор на алкална основа. А ако към кисел разтвор след окислението се добави алкална основа, първо се получава бледозелена утайка, разтворима в излишък от алкалната основа ($Cr(OH)_3 \downarrow \rightarrow Cr(OH)_6^{3-}$), а от разтвора се отделя газ, който променя цвета на навлажнен червен лакмус в син.

1 Запишете уравнението на химичната реакция:

- на поглъщането от алкална основа на газа, който се отделя от окисления кисел разтвор;
- на отделянето на газ от алкализирания след окислението разтвор.

Количеството на дихромата, участвал в окислението се определя чрез титруване с разтвор на железен(II) амониев сулфат ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, FAS):



2 Изравнете реакции (*), (**), (***) и (****). Изразете стехиометричния коефициент *d* в реакция (***) чрез *n*, *a*, *b* и *c*.

A) Определяне на *COD*

За пълното окисляване на всички органични компоненти в изследвания разтвор, дихроматът трябва да е в излишък. Количеството на излишния (добавения в повече от необходимото) дихромат се определя, като от началното му количество се изважда това, което е останало след края на окислителния процес. За тази цел с разтвор на FAS се титруват две проби: едната съдържа само разтвор на дихромат, но толкова, колкото е добавен към пробата за изследване – това е празна проба; другата проба е на изследвания разтвор след края на окислението.

За определяне на *COD* са приготвени разтвор на FAS и разтвор на $K_2Cr_2O_7$. За разтвора на FAS: 25,70 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ са разтворени във вода и разтворът е долят с вода до 500,00 mL; за разтвора на $K_2Cr_2O_7$: 3,5 g $K_2Cr_2O_7$ са разтворени с вода до 500 mL.

Към 20,00 mL водна проба за изследване са добавени 20,00 mL разтвор на $K_2Cr_2O_7$ (и сярна киселина до pH 1). След пълно протичане на окислителния процес, пробата е титрувана с 12,65 mL разтвор на FAS. Празна проба от 20,00 mL разтвор на $K_2Cr_2O_7$ (и сярна киселина), е титрувана с 21,88 mL от разтвора на FAS.

- 3 Определете *COD* на изследваната вода. Представете резултата в милиграми кислород на литър разтвор (mg/L).

Б) Определяне на замърсителя

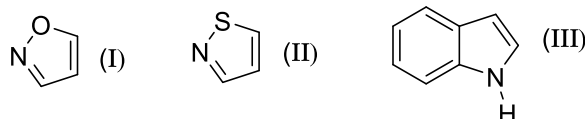
Нека изследваната проба в т. А да е от вода, в която се съдържа само един замърсител – органичното вещество Z. За веществото Z е известно: то е твърдо при стайна температура, малко разтворимо е във вода, оцветява разтвор на железен(III) хлорид във виолетово.

Ако 500 mL от тази вода (замърсена със Z) се окислят (с $K_2Cr_2O_7$) при същите условия, от киселия разтвор могат да се отделят 145,2 mL газ (н.у.), който се поглъща от алкален разтвор. А ако към окисления кисел разтвор се добави алкална основа, се получава бледозелена утайка, която се разтваря в излишък от основата, но не се отделя газ, променящ цвета на лакмуса.

- 4 Определете с изчисления, кое е веществото Z, ако в 3 L от водата за изследване се съдържа по-малко от 0,65 g от Z.

Задача 2

Атипичните антипсихотропни препарати от второ поколение, ефективни в борбата срещу шизофренията и биполярното разстройство, съдържат изоксазолов (I), изотиазолов (II) или индолов (III) пръстен.



Risperidone (1) и *Periperidone* (2) са лекарствени препарати, които съдържат изоксазолов пръстен.

На **схема 1** е описано получаването на съединението **3**, един от реагентите за синтез на *Risperidone* (1). Като изходно вещество се използва пиридин-4-карбоксилната киселина (изоникотинова киселина, **A**):

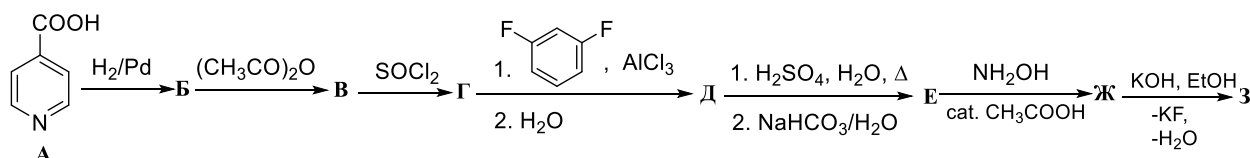


Схема 1

Вторият реагент за получаване на *Risperidone* (1) е съединението **Л**, чието получаване е описано на **схема 2**:

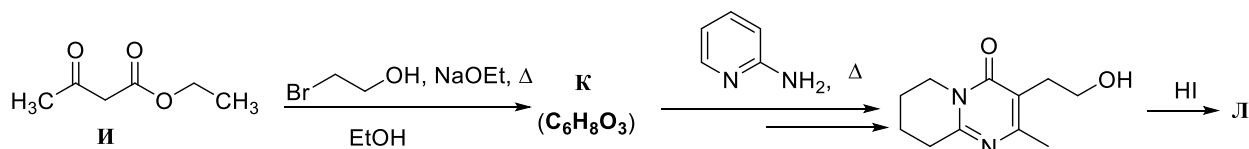


Схема 2

Risperidone (1) се получава при взаимодействие на съединенията **З** и **Л** (схема 3).

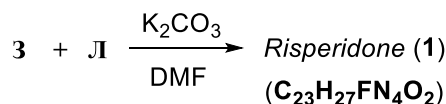


Схема 3

Iloperidone (2) се получава от съединението **З** при взаимодействията от Схема 4:

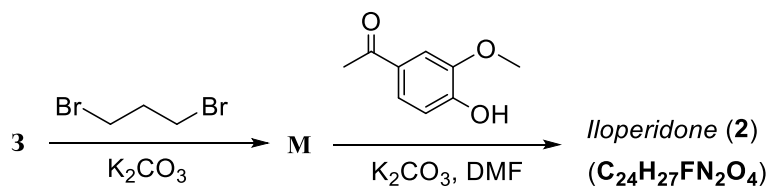
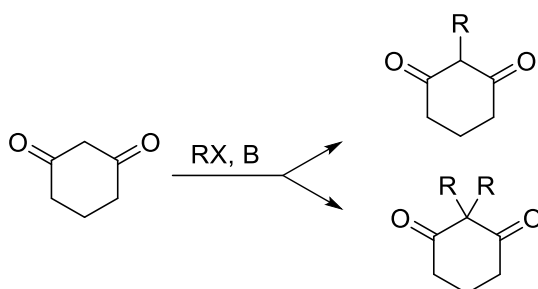


Схема 4

За реакциите и реагентите от схемите е известно, че:

- ✓ Съединенията **А** – **М** и продуктите (1) и (2) са органични.
- ✓ Преходът **А** → **Б** се извършва с излишък от водород.
- ✓ При прехода **Г** → **Д** се получава само по-малко запреченият продукт.
- ✓ Преходът **Ж** → **З** е вътрешномолекулен процес.
- ✓ При прехода **И** → **К** двата реагента са в молно отношение 1:1. Преходът протича на два етапа: междумолекулна реакция между етиловия ацетоацетат (**И**) и бромоетанола и следваща вътрешномолекулна циклизация.
- ✓ DMF – N,N-диметилформаид е разтворител

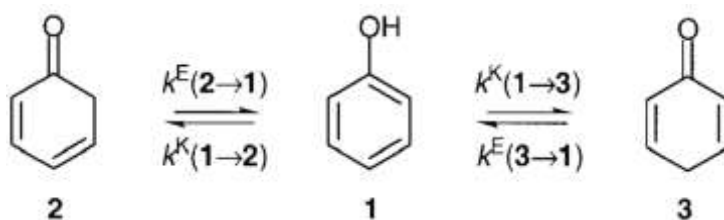
Жокер: Съединенията, които имат структура, близка до структурата на циклохексан-1,3-дион, показан на схемата по-долу, реагират с алкилхалогениди (RX) в присъствие на бази (B), при което се получават продукти на моно- и диалкилиране:



Напишете химичните уравнения от схеми 1 - 4. Напишете структурната формула на продукта, получен при междумолекулната реакция между **И** и бромоетанола. Какви функционални групи се съдържат в съединението **К**?

Задача 3

Кето-енолните равновесия са важен стадий в редица органични синтети. По-долу са показани две такива равновесия във вода при 25°C с участието на фенол:



Стойностите на четирите скоростни константи от схемата по-горе са дадени в таблицата:

$k^K(1 \rightarrow 2), s^{-1}$	$k^E(2 \rightarrow 1), s^{-1}$	$k^K(1 \rightarrow 3), s^{-1}$	$k^E(3 \rightarrow 1), s^{-1}$
$7,6 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^3$	$8,0 \times 10^{-10}$	80

- Изчислете равновесните константи K_{12} и K_{13} за процесите $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$.
- При 25°C фенол е разтворен във вода и се установява химично равновесие. Какъв е равновесният състав (в %) на получената смес? Коментирайте коя е основната форма (кето- или енолна) във воден разтвор и обяснете защо!

Електролитната дисоциация на веществата при тези условия се пренебрегва.

Топлинните ефекти на двата процеса $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$ могат да се изчислят по формулата:

$$Q_i \approx RT \ln K_i, i = 2, 3$$

- Пресметнете топлинните ефекти Q_{12} и Q_{13} . Кой от двата кетона е по-стабилен?

Фенолът е слаба киселина с константа на киселинност $K_{a,1} = 1,6 \times 10^{-10}$ във вода при 25°C .

- Изчислете константите на киселинност на двата кетона **2** и **3** във вода при 25°C . Коментирайте силата на тези киселини в сравнение с фенола!

При дисоциацията на 1, 2 и 3 във вода се получава феноксиден (фенолатен) йон, който за краткост може да означите с Г.

- Пресметнете рН на воден разтвор на фенол с концентрация $0,4 \text{ mol/L}$. Има ли значение дали се отчитат равновесията $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$?

Необходима информация: $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$.

Задача 4

Етеричните масла са сложни смеси от летливи, мастноразтворими, ароматични органични съединения, които се извличат от някои растения. Използват се в ароматерапията, при производството на парфюми и като ароматни добавки към храни и напитки. В тази връзка познаването на състава на тези смеси е от особено значение.

При разработване на етерично-маслен екстракт е изолиран въглеродород (**X**) с молекулна формула $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. За да се установи структурната му формула е използвана следната информация:

- Въглеродородът (**X**) има асиметричен въглероден атом и участва в следните превръщания:

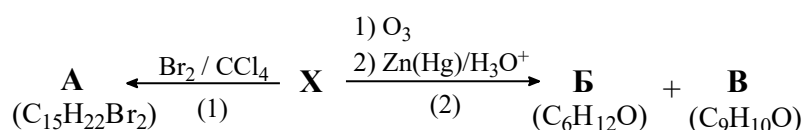
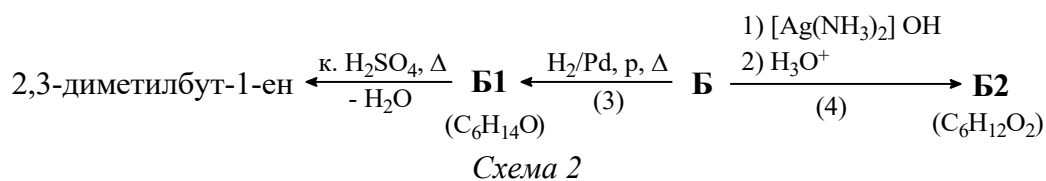


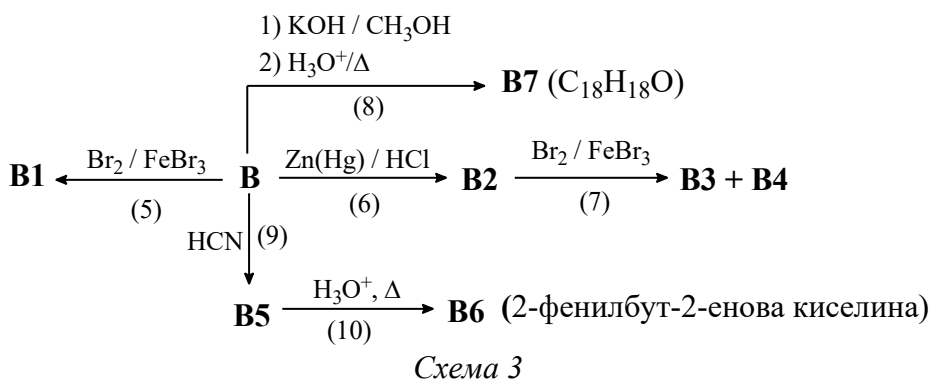
Схема 1

За съединенията **Б** и **В** е установено, че:

- съединението **Б** има асиметричен въглероден атом, взаимодейства с H_2 / Pd , при което се получава **Б1**, и с реактив на Толенс, при което се получава **Б2**.



- съединението **В** не взаимодейства с реактив на Толенс и участва в следните превръщания:



1. Напишете структурната формула на **Б**. Напишете уравненията на реакциите от *Схема 2*. С клиновидни проекционни формули напишете структурите на стереоизмерите на **Б**. Определете и означете абсолютната им конфигурация.
2. Напишете структурната формула на **В**. Напишете уравненията на реакциите от *Схема 3*. Продуктът **В7** (превръщане (8)) се получава при кондензация на два мола **В**, при което на етап 1), катализиран от калиевия хидроксид, протича процес на присъединяване, а на етап 2) (кисела хидролиза) протича дехидратация на продукта на присъединяване.
3. Напишете структурната формула на **Х**, без да отчитате геометричните и оптичните изомери и изразете взаимодействието му с бром (превръщане (1)) от *Схема 1*.

Задача 5

Паладиев(II) хлорид е най-често използваното изходно съединение за синтез на други паладиеви съединения, напр. катализатори за органичния синтез.

1. Изразете със съкратени електронни формули строежа на електронната обвивка на:
 - а) паладиев атом в основно състояние, като имате предвид, че при него се изгражда устойчив *d*-подслой;
 - б) паладиев(II) йон.

Паладиев(II) хлорид е синтезиран при взаимодействие на $1,000 \times 10^{-3}$ mol паладий с хлор. Реакцията се провежда със стехиометрични количества на реагентите при температура 500-550 °С.

2. Изразете химичната реакция с термохимично уравнение и изчислете топлинния ефект на описания синтез (в J, при стандартни условия).

Паладиевият(II) хлорид не е добре разтворим във вода или в некоординиращи разтворители, поради което първата стъпка в неговото използване е получаването на разтворими комплексни съединения. Полученият по-горе паладиев(II) хлорид е разтворен напълно в

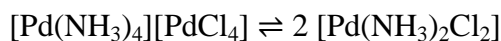
стехиометрично количество солна киселина. Получава се комплексно съединение с координационно число 4. Разтворът е доведен с дестилирана вода до обем 2 dm^3 при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Измереното осмотично налягане (π) на този разтвор е $3412,2 \text{ Pa}$.

- 3 Изразете с химично уравнение получаването на комплексното съединение. Наименувайте по IUPAC неговата натриева сол.
- 4 Изчислете:
 - а) изотоничния коефициент (i) на разтвореното комплексно съединение;
 - б) степента на електролитната му дисоциация (α);
 - в) рН на получения разтвор.

През разтвора, получен по-горе, е пропуснат амоняк при охлаждане до образуване на комплексната сол $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (*приемете, че обемът на разтвора при този процес остава непроменен и взаимодействието с амоняк е пълно*). Комплексната сол е малкоразтворимо във вода съединение с произведение на разтворимост $K_s = 1,2 \times 10^{-7}$.

- 5 Изразете с химично уравнение получаването на комплексната сол $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и я наименувайте по IUPAC.
- 6 Ще се образува ли утайка от солта $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$? Обяснете отговора си с изчисления.

При нагряване на разтвора протича процесът:



При температура $90 \text{ }^\circ\text{C}$ стойността на скоростната константа на правата реакция е 30 s^{-1} . При температура $80 \text{ }^\circ\text{C}$ стойностите на скоростните константи на правата и обратната реакции са съответно 10 s^{-1} и $6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- 7 Изчислете активиращата енергия E_a на правата реакция на процеса.
- 8 Изчислете равновесната константа K_c на процеса при температура $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и равновесните концентрации на веществата в системата при тази температура.

Допълнителна информация и справочни данни:

$i-1 = \alpha(n-1)$, където n е мола йони, получени при дисоциация на 1 мол електролит

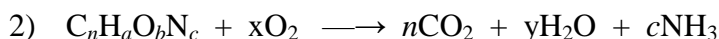
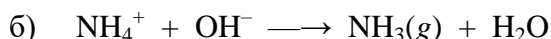
Стандартна топлина на образуване ($Q_{\text{обр}}^0$) на твърд паладиев(II) хлорид: $171,54 \text{ kJ mol}^{-1}$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

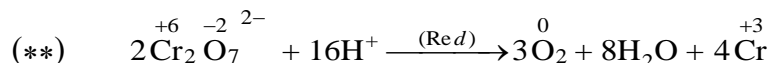
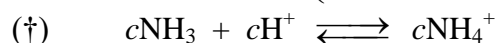
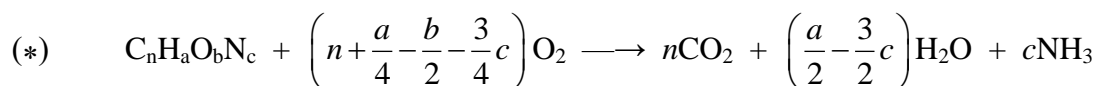
ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

V Група

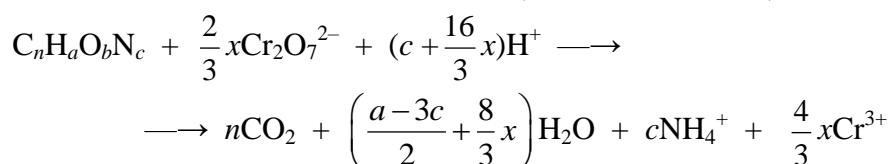
Задача 1



$$\begin{cases} a = 2y + 3c & y = \frac{a}{2} - \frac{3}{2}c \\ b = 2n + y - 2x & b = 2n + \frac{a}{2} - \frac{3}{2}c - 2x; \Rightarrow x = n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4}c \end{cases}$$

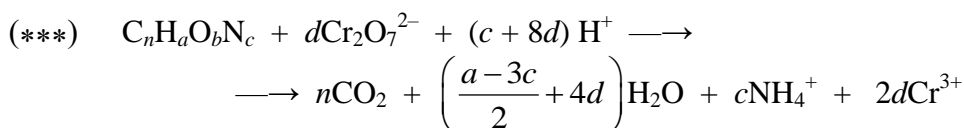


Сумират се уравнения (*), (†) + $\frac{x}{3} \times (**)$ $\left(x = n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4}c\right)$;



Нека $d = \frac{2}{3}x = \frac{2}{3}\left(n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4}c\right)$; $\Rightarrow d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$

$$\frac{16}{3}x = 8d, \quad \frac{8}{3}x = 4d, \quad \frac{4}{3}x = 2d$$



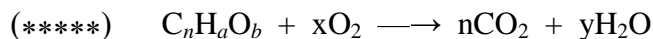
3) $c(\text{FAS}) = \frac{25,70 \text{ g}}{392,13 \text{ g/mol}} \times \frac{1000 \text{ mL/L}}{500 \text{ mL}} = 0,1311 \text{ mol/L}$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{3,5 \text{ g}}{294,18 \text{ g/mol}} \times \frac{1000 \text{ mL/L}}{500 \text{ mL}} = 0,024 \text{ mol/L}$$

От (**): $\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{n(\text{O}_2)} = \frac{2}{3}$ и от (****): $\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1}{6}$; $\Rightarrow n(\text{O}_2) = \frac{1}{4}n(\text{Fe}^{2+})$

$$\begin{aligned}
 COD &= n(\text{O}_2) \times \frac{1000 \text{ mL/L}}{20 \text{ mL}} \times M(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times (\Delta V \times c)_{\text{FAS}} \times 50 \times 31,998 \text{ g/mol} = \\
 &= \frac{1}{4} \times (21,88 - 12,65) \text{ mL} \times 0,1311 \text{ mol/L} \times 50 \times 31,998 \text{ g/mol} = 484,0 \text{ mg/L}
 \end{aligned}$$

- 4) Веществото Z не съдържа азот – в алкална среда не се отделя газ (NH_3), а газът, който се отделя в кисела среда е CO_2 : Z е $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b$ ($c = 0$) и се окислява по реакцията:



$$c(\text{O}_2) = \frac{484,0 \text{ mg/L}}{31,998 \text{ mg/mmol}} = 15,12 \text{ mmol/L}$$

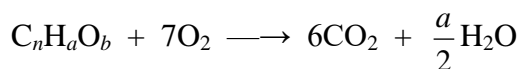
$$c(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} \times \frac{1000 \text{ mL/L}}{500 \text{ mL}} = \frac{(2 \times 145,2) \text{ mL/L}}{22,4 \text{ mL/mmol}} = 12,964 \text{ mmol/L}$$

За 1 L от замърсената вода: $n(\text{O}_2) = 15,126 \text{ mmol}$, $c(\text{CO}_2) = 12,964 \text{ mmol}$

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CO}_2)} = \frac{15,126 \text{ mmol}}{12,964 \text{ mmol}} = \frac{1,1668}{1} \times \frac{6}{6} = \frac{7}{6}$$

– Стехиометричните коефициенти в химичното уравнение са най-малките цели числа, които удовлетворяват равенството.

Уравнение (*****) става:



От изравненото уравнение (*) при $x = 7$ и $n = 6$:

$$x = n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} = 6 + \frac{a}{4} - \frac{b}{2}; \quad 1 = \frac{a}{4} - \frac{b}{2}; \quad a = 4 + 2b$$

Ако: $b = 1$: $a = 6$ и Z е $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$

$b = 2$: $a = 8$ и Z е $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$

От уравнение (*****) : $\frac{n(\text{Z})}{n(\text{O}_2)} = \frac{1}{7}$

За 3 L вода: $m(\text{Z}) = \frac{1}{7} c(\text{O}_2) \times 3 \text{ L} \times M(\text{Z})$

- Ако Z е $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ($M = 94,113 \text{ g/mol}$):

$$m(\text{Z}) = \frac{1}{7} \times 15,12 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 3 \text{ L} \times 94,113 \text{ g/mol} = 0,61 \text{ g} (< 0,65 \text{ g})$$

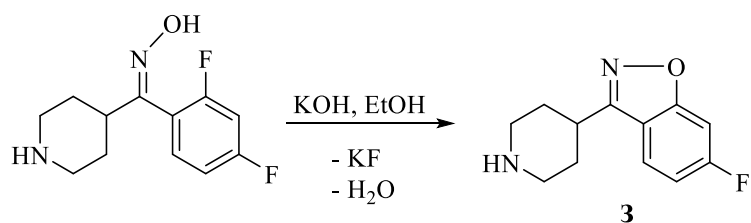
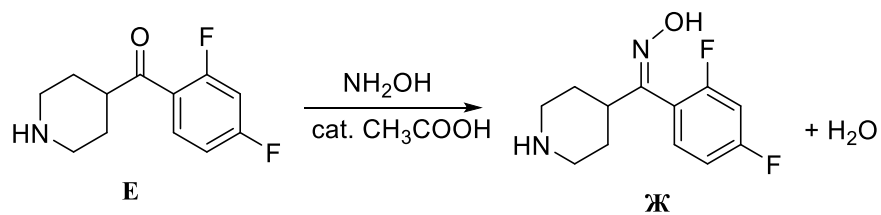
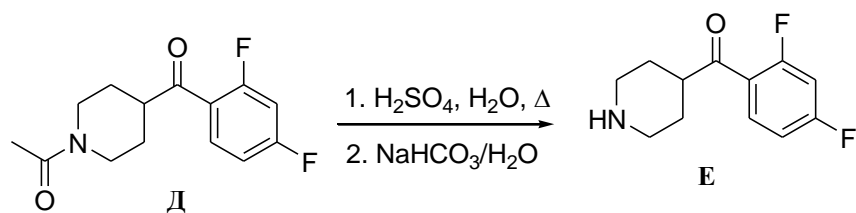
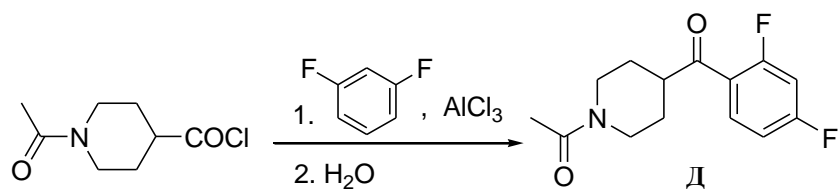
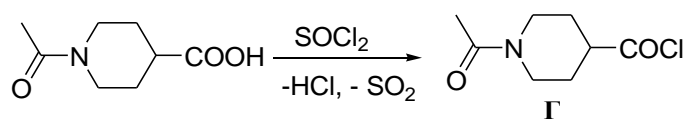
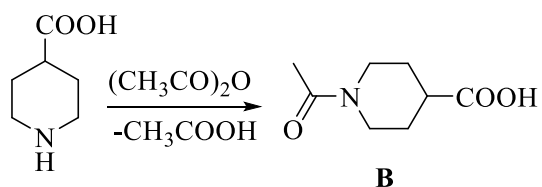
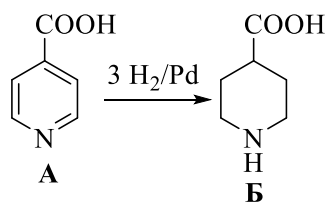
- Ако Z е $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = 112,13 \text{ g/mol}$):

$$m(\text{Z}) = \frac{1}{7} \times 15,12 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 3 \text{ L} \times 112,13 \text{ g/mol} = 0,73 \text{ g} (> 0,65 \text{ g})$$

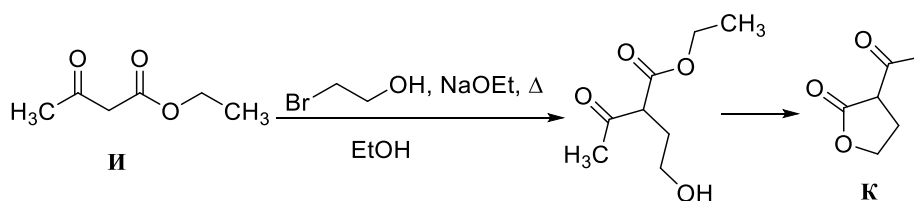
\Rightarrow Z е $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – фенол (променя FeCl_3)

Задача 2

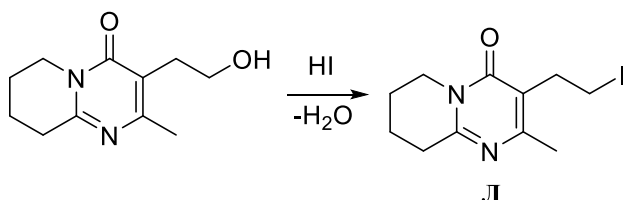
Получаване на 3:



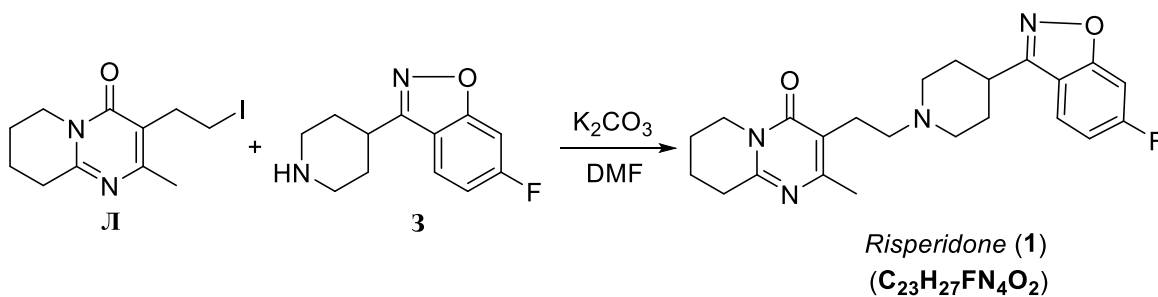
Получаване на **Л**:



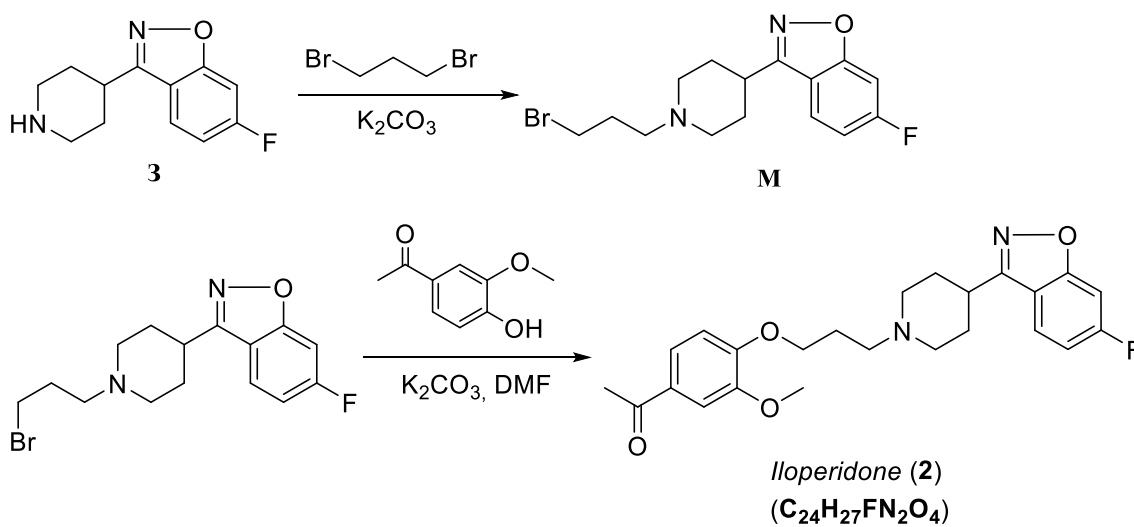
В съединението **К** има карбонилна и естерна групи.



Получаване на *Risperidone* (**1**)



Получаване на *Iloperidone* (**2**), схема 4:



Задача 3

1) Равновесните константи K_{12} и K_{13} за процесите $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$ са, както следва:

$$K_{12} = \frac{k^K(1 \rightarrow 2)}{k^E(2 \rightarrow 1)} = \frac{7,6 \times 10^{-10}}{3,8 \times 10^3} = 2,0 \times 10^{-13}$$

$$K_{13} = \frac{k^K(1 \rightarrow 3)}{k^E(3 \rightarrow 1)} = \frac{8,0 \times 10^{-10}}{80} = 1,0 \times 10^{-11}$$

2) След установяване на химичните равновесия $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$:

$$K_{12} = \frac{c_{\text{eq}}(2)}{c_{\text{eq}}(1)} \Rightarrow c_{\text{eq}}(2) = K_{12}c_{\text{eq}}(1) \quad \text{и} \quad K_{13} = \frac{c_{\text{eq}}(3)}{c_{\text{eq}}(1)} \Rightarrow c_{\text{eq}}(3) = K_{13}c_{\text{eq}}(1)$$

$$c_0(1) = c_{\text{eq}}(1) + K_{12}c_{\text{eq}}(1) + K_{13}c_{\text{eq}}(1) = c_{\text{eq}}(1)(1 + K_{12} + K_{13})$$

$$\frac{c_{\text{eq}}(1)}{c_0(1)} = \frac{1}{1 + K_{12} + K_{13}} \approx 100\% \quad (\text{от енола } 1)$$

$$\frac{c_{\text{eq}}(2)}{c_0(1)} = \frac{K_{12}}{1 + K_{12} + K_{13}} \approx 2,0 \times 10^{-11}\% \quad (\text{от кетона } 2)$$

$$\frac{c_{\text{eq}}(3)}{c_0(1)} = \frac{K_{13}}{1 + K_{12} + K_{13}} \approx 1,0 \times 10^{-9}\% \quad (\text{от кетона } 3)$$

Основната форма във воден разтвор е енолната (фенол), тъй като тя съдържа ароматен пръстен и е по-стабилна химически от кето-формите.

3) Топлинните ефекти Q_{12} и Q_{13} са, както следва:

$$Q_{12} \approx RT \ln K_{12} = 8,314 \times 298 \times \ln(2,0 \times 10^{-13}) = -72,4 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{13} \approx RT \ln K_{13} = 8,314 \times 298 \times \ln(1,0 \times 10^{-11}) = -62,8 \text{ kJ/mol}$$

По-стабилен (с около 9,6 kJ/mol) е симетричният кетон **3**.

4) Константите на киселинност на двата кетона **2** и **3** във вода при 25°C са:

$$K_{a,2} = \frac{c_{\text{eq}}(\Gamma^-)c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(2)} = \frac{c_{\text{eq}}(\Gamma^-)c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(1)} \frac{c_{\text{eq}}(1)}{c_{\text{eq}}(2)} = \frac{K_{a,1}}{K_{12}} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{2,0 \times 10^{-13}} = 8,0 \times 10^2$$

$$K_{a,3} = \frac{c_{\text{eq}}(\Gamma^-)c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(3)} = \frac{c_{\text{eq}}(\Gamma^-)c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(1)} \frac{c_{\text{eq}}(1)}{c_{\text{eq}}(3)} = \frac{K_{a,1}}{K_{13}} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-11}} = 16$$

Двата кетона **2** и **3** са много по-силни киселини от фенола.

5) Фенолът е много слаба киселина и се дисоциира в незначителна степен:

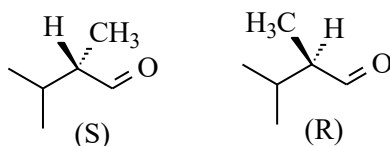
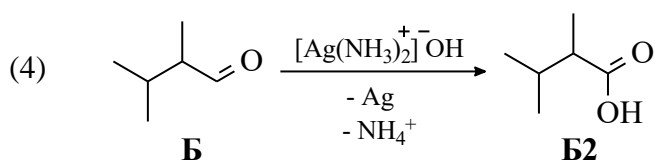
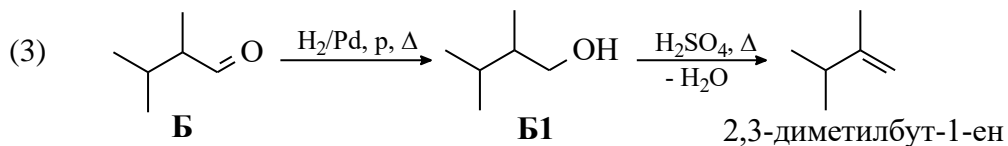
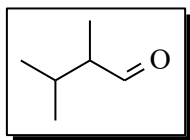
$$K_{a,1} \approx \frac{[c_{\text{eq}}(\text{H}^+)]^2}{c_0(1)} \Rightarrow c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a,1}c_0(1)} = \sqrt{1,6 \times 10^{-10} \times 0,4} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = -\lg(8,0 \times 10^{-6}) = 5,10$$

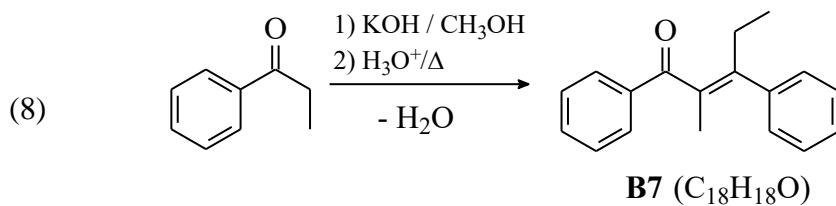
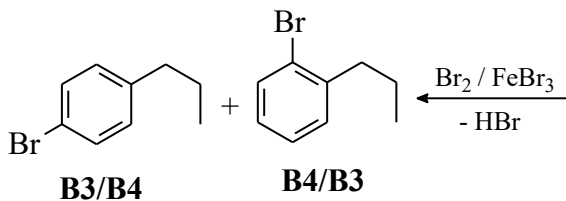
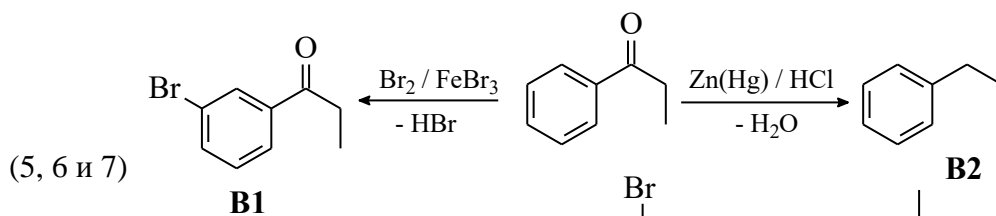
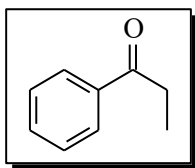
За pH няма значение дали се отчитат равновесията $1 \rightleftharpoons 2$ и $1 \rightleftharpoons 3$.

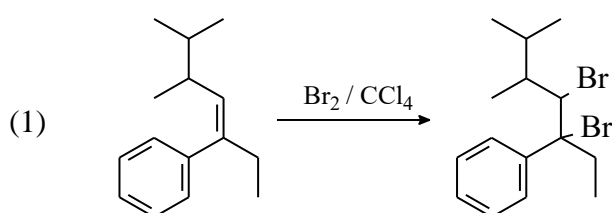
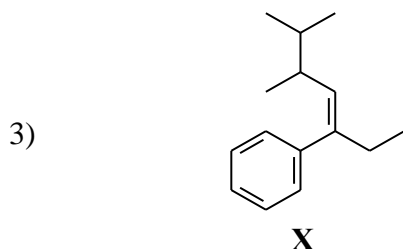
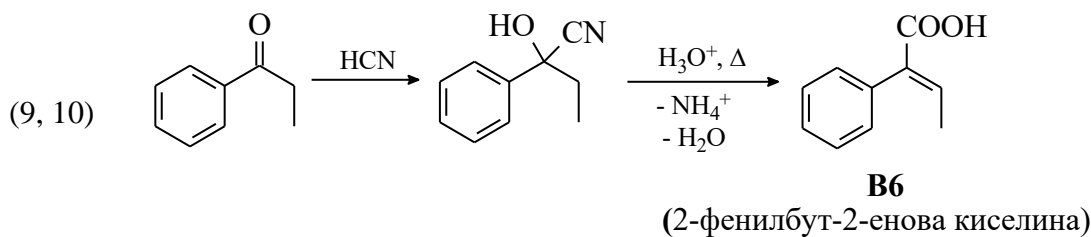
Задача 4

- 1) Взаимодействията от схемата, в които участва съединението **Б**, показват, че е алдехид. Въз основа на тях може да се запише следната структурна формула за **Б**:

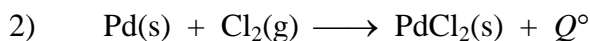


- 2) Взаимодействията, в които участва съединението **В**, показват, че е ароматен кетон. Въз основа на това, може да се запише следната структурна формула за **В**:





Задача 5



$$Q^\circ = Q_{\text{обп}}^\circ(\text{PdCl}_2(\text{s})) \times 1,000 \times 10^{-3} = 171,54 \times 1,000 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 171,5 \text{ J}$$



4) От стехиометрията на горното уравнение следва:

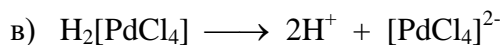
$$\text{а) } n(\text{PdCl}_2) = n(\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad V(\text{sol}) = 2 \text{ L}$$

$$c(\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) = 1,000 \times 10^{-3} / 2 = 5,000 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) = 0,5000 \text{ mol/m}^3$$

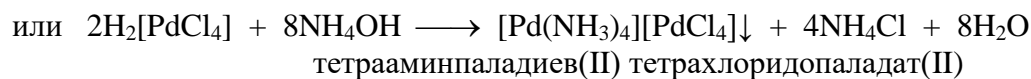
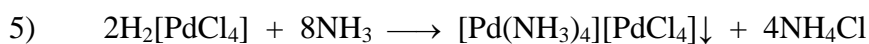
$$\text{От } \pi = icRT: \quad i = \frac{\pi}{cRT} = \frac{3412,2}{0,500 \times 8,314 \times 298,15} = 2,753$$

$$\text{б) } \alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,753}{2} = 0,877$$



$$[\text{H}^+] = 2\alpha c(\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) = 2 \times 0,877 \times 5,000 \times 10^{-4} = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(8,77 \times 10^{-4}) = 3,06$$



б) Налични концентрации на йоните в разтвора:

$$c_0([\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = c_0([\text{PdCl}_4]^{2-}) = \frac{1}{2} c(\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) = 2,500 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow c_0([\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \times c_0([\text{PdCl}_4]^{2-}) = (2,500 \times 10^{-4})^2 = 6,250 \times 10^{-8} < K_s$$

– няма да се образува утайка

- 7) От уравнението на Арениус за двете температури се изчислява активиращата енергия на правата реакция:

$$\ln \frac{\vec{k}(T_1)}{\vec{k}(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = R \ln \frac{\vec{k}(T_1)}{\vec{k}(T_2)} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{8,314 \ln(30/10)}{1/353,15 - 1/363,15} = 117138,5 \text{ J/mol} = 117 \text{ kJ/mol}$$

8) $K_{c80} = \vec{k}_{80} / \tilde{k}_{80} = 10/6 = 1,667$

	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$	\square	$2 [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
В началния момент:	$2,500 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$		0 mol/L
В хода на реакцията:	$-x \text{ mol/L}$		$+ 2x \text{ mol/L}$
При равновесие:	$(2,500 \times 10^{-4} - x) \text{ mol/L}$		$2x \text{ mol/L}$

$$K_c = \frac{c_{\text{eq}}^2 [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]}{c_{\text{eq}}^2 [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]} = \frac{2x^2}{2,500 \times 10^{-4} - x} = 1,667$$

$$x = 2,498(5) \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]) = 2x = 4,997 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]) = 2,500 \times 10^{-4} - x = 2,500 \times 10^{-4} - 2,498 \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$