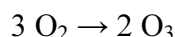


Задатак 1

Неколико једноставних огледа

1. Наравно, кисеоник и аргон нису способни да међусобно реагују. Оно што се заправо дешава је стварање извесне количине озона из кисеоника. Означимо са x и y запреминске (а уједно и количинске) уделе аргона и кисеоника, редом. Просечна моларна маса ове смеше је $17,33 \cdot 2 \text{ g/mol} = 34,66 \text{ g/mol}$, а важи $34,66 \text{ g/mol} = 40x + 32y$ и $x + y = 1$, одакле се добија да је кисеоника 66,75%, а аргона 33,25%. Узмимо ове количине као апсолутне вредности тренутно. Реакција превођења кисеоника у озон је:



Рецимо да је z кисеоника преведено у озон, што значи да је настало $(2/3)z$ озона.

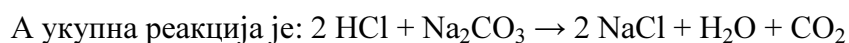
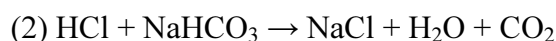
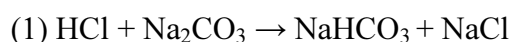
Просечна моларна маса крајње смеше је $19,47 \cdot 2 \text{ g/mol} = 38,94 \text{ g/mol}$. Може се поставити једначина:

$$\overline{M} = M(\text{O}_2) \times \varphi(\text{O}_2) + M(\text{O}_3) \times \varphi(\text{O}_3) + M(\text{Ar}) \times \varphi(\text{Ar})$$

$$38,94 = 32 \frac{66,75 - z}{66,75 - z + \frac{2}{3}z + 33,25} + 48 \frac{\frac{2}{3}z}{66,75 - z + \frac{2}{3}z + 33,25} + 40 \frac{33,25}{66,75 - z + \frac{2}{3}z + 33,25}$$

одакле се добија $z = 33,05$. Апсолутне количине у добијеној смеси су $66,75 - 33,05 = 33,70 \text{ O}_2$, $(2/3)33,05 = 22,03 \text{ O}_3$ и $33,25 \text{ Ar}$. Прерачунавањем на 100% добија се: **37,87% O₂, 24,76% O₃ и 37,37% Ar.**

2. Смањење масе потиче од издвајања угљен-диоксида: у првом случају је то 1,1 g, а у другом 2,2 g. Количину угљен-диоксида одређује она супстанца која је у потпуности изреаговала. С обзиром да реакција иде ступњевито, тј.



У првом случају где се издвојило мање гаса натријум-карбонат је у почетку био у вишку, те је прво сав карбонат прешао у хидрогенкарбонат, а затим је тек преостала количина додаване хлороводоничне киселине доводила до издвајања угљен-диоксида. У другом случају, хлороводонична киселина је преводила сав карбонат у CO_2 . Лако се добија да је за 2,2 g CO_2 потребно 3,65 g HCl , а за 1,1 g CO_2 0,91 g HCl . Ово значи да је у првом случају $3,65 - 0,91 = 2,74 \text{ g HCl}$ било утрошено на превођење свог карбоната прво у хидрогенкарбонат, те одакле следи да је карбоната у раствору било 7,95 g. Масени удели су $\omega(\text{HCl}) = 3,65 \text{ g/100 g} = \mathbf{3,65\%}$ и $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,95 \text{ g/100 g} = \mathbf{7,95\%}$.

3. Лако се добија да је емпиријска формула једињења А AgO . Међутим, како је конфигурација сребра $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$, $\text{Ag}^{2+}\text{O}^{2-}$ никако не би могло да буде дијамагнетично једињење. Случај који је могућ додуше је да то буде мешовити оксид са Ag^+ и Ag^{3+}

центрама, односно $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$ (Ag_4O_4). Овим одговором испуњени су сви услови задатка. Једињење А не може да буде $\text{Ag}^+_2\text{O}_2^-$ (пероксид сребра) иако би ово једињење било дијамагнетично јер се у том случају сребро налази само у једном координационом окружењу (видети кристалну структуру Na_2O_2 и BaO_2).

4. Киселина А, по аналогији са киселином која се добија растварањем злата у царској води, вероватно је хлорида-комплекс платине са водоником као контра-јоном. Претпоставимо да киселина А садржи један атом платине. У том случају, исто важи и за соли Б и В. Моларне масе Б и В у том случају су:

$$M_B = \frac{195,08}{0,3371} = 578,7 \text{ g/mol} \quad M_B = \frac{195,08}{0,290} = 672,7 \text{ g/mol}$$

Може се приметити да је:

$$\frac{M_B - M_{\text{Pt}}}{M_{\text{Cs}} - M_{\text{Rb}}} = \frac{672,7 - 195,08}{132,91 - 85,47} = 2$$

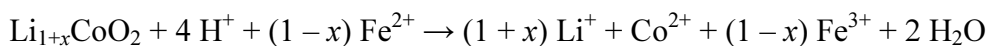
што указује на присуство два атома рубидијума, односно цезијума. Остатак моларне масе соли би требало да отпада на масу хлоридних лиганда, а ако се то претпостави, њихов број се добија као:

$$\frac{M_B - M_{\text{Pt}} - 2M_{\text{Rb}}}{M_{\text{Cl}}} = \frac{672,7 - 195,08 - 2 \cdot 85,47}{35,45} = 6$$

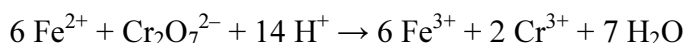
тако да услове задатка задовољавају **А = $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, Б = $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и В = $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$.**

5. Из једначине види се да је корозија врло фаворизована у базним условима. У случају Fe^{2+} соли јаких киселина, као што су а) и б), средина би услед хидролизе Fe^{2+} била благо кисела. Исто међутим не важи за соли ђ) и е) које су соли слабих киселина. Оксид в) као нестехиометријско једињење није погодан јер би чак и након растварања дао извесну количину Fe^{3+} . Стипса д) не садржи Fe^{2+} јон. Морова со г) услед амонијум јона ипак по растварању даје киселину средину од соли а) и б), те тачан одговор г).

6. Како литијум не гради стабилна једињења осим са оксидационим бројем +1, дати материјал очигледно садржи и Co^{2+} и Co^{3+} . Приликом растварања у FeCl_2 , Co^{3+} оксидује Fe^{2+} до Fe^{3+} , а сам се редукује до Co^{2+} . Ова реакција може бити представљена као:



Дихроматом се титрује Fe^{2+} који није оксидован:



Укупна количина Fe^{2+} била је $(5,00/1000) \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ M} = 0,500 \text{ mmol}$, а дихроматом је иститровано $(3,23/1000) \text{ L} \cdot 0,01593 \text{ M} \cdot 6 = 0,3087 \text{ mmol}$. Количина Co^{3+} је била дакле $0,500 - 0,3087 = 0,1913 \text{ mmol}$. Количина укупног кобалта у узорку била је $25,00 \text{ mg} \cdot 0,5640/58,93 = 0,2393 \text{ mmol}$. Дакле, узорак садржи $0,1913 \text{ mmol Co}^{3+}$ и $0,048 \text{ mmol Co}^{2+}$,

тј. 79,95% Co^{3+} и 20,05% Co^{2+} . Просечно оксидационо стање кобалта је $2 \cdot 0,2005 + 3 \cdot 0,7995 = +2,80$. Коначно се добија да је $x = 4 - 1 - 2,8 = 0,2$.

7. Раствор садржи 230 g NaCl. Електролиза се одвија по следећој реакцији:



и одатле следи да би тражени однос морао бити 1:1. Међутим, крзо раствор је пропуштено $q = 96,5 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 347400 \text{ C}$. То би требало да узрокује да $\frac{347400 \text{ C}}{96500 \text{ C/mol}} =$

3,6 mol NaCl буде електролизован, уз издвајање 1,8 mol H_2 и 1,8 mol Cl_2 , односно преведено у масе: 210,6 g NaCl, 3,6 g H_2 и 127,8 g Cl_2 . Након електролизе, у раствору је остало $230 - 210,6 = 19,4 \text{ g}$, а маса раствора је била $1000 - 3,6 - 127,8 = 868,6 \text{ g}$, одакле следи масени удео соли од $19,4/868,6 = 2,2\%$, а по условима задатка био је 3,4%. Све што је до сада изнето јесте тачно, али треба узети у обзир још и чињеницу да извесна количина хлора може да ступи у реакцију са награвљеним натријум-хидроксидом:



Означимо изреаговалу масу хлора са x . У том случају, маса раствора је нешто већа, $(868,6 + x) \text{ g}$. Добија се $58,5x/71 = 0,824x \text{ g NaCl}$, па је укупна маса натријум-хлорида $(19,4 + 0,824x) \text{ g}$. Из једначине:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{19,4 + 0,824x}{868,6 + x} = 0,034$$

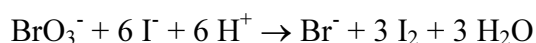
добија се $x = 12,8 \text{ g}$. Дакле, на аноди се издвојило $127,8 - 12,8 = 115,0 \text{ g Cl}_2$, тј. 1,62 mol. Однос издвојених запремина је $V(\text{катода}):V(\text{анода}) = V(\text{H}_2):V(\text{Cl}_2) = 1$,

Задатак 2

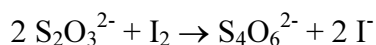
1. Према условима задатка једињење A представља бинарно једињење брома и кисеоника, тј. оксид брома. A можемо најопштије да представимо као Br_xO_y . Приликом базне хидролизе долази до диспропорције Br_xO_y на бромате и бромиде, тј. одвија се следећа реакција:



При обради добијене смеше киселим раствором јодида долази до њихове оксидације броматима до јода према једначини реакције:



Издвојени јод реагује (титрује се) са тиосулфатом:



Дакле, диспропорцијом једног мола A добија се $[(x/2)+y]/3$ молова бромата. Како се за сваки мол бромата, према једначинама, утроши $3 \cdot 2 = 6$ молова тиосулфата онда, из услова задатка, $6 \cdot [(x/2)+y]/3 = 5$, тј. $x + 2y = 5$. Ово је Диофантска једначина (чија су решења цели бројеви), која има два позитивна (физички смисаона) решења, и то: $x = 1$, $y = 2$ и $x = 3$, $y = 1$. Друго решење (тј. Br_3O) не изгледа хемијски реално. Прво решење, тј. да је A BrO_2 , у слози је са реактивношћу каква је дата у задатку, тј. са диспропорцијом:



Реакција BrO_2 са флуором представља даљу оксидацију која даје једињење B , а које можемо представити формулама BrO_aF_b или BrF_z , која би настала у реакцијама:

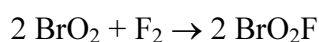


где a може бити 1 или 2, а b је ≥ 1 , ако је $a = 2$, тј. $b \geq 2$, за $a = 2$, и



Како, према условима задатка, у B има 61,1% брома, онда следа да је:

$80/(80+16a+19b) = 0,611$, тј. $16a + 19b = 50,93 \approx 51$. Како је 51 прост број, то значи да не постоји решење где је $a = 0$, тј. није настало једињење BrF_z . Ова једначина је тачна за $a = 2$ и $b = 1$, односно једињење B је BrO_2F , а оно настаје у реакцији:



При загревању B , долази до разградње овог једињења и настанка елементарног кисеоника и брома (1 mol кисеоника и трећина мола брома по молу B), као и поларне течности B (коју опет можемо уопштено да прикажемо као BrO_aF_b):

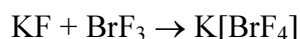


Следи да $a = 0$ и $b = 3$, тј. да B представља BrF_3 . Геометрија овог молекула (Т-облик) је одговорна за велику вредност диполног момента овог молекула. Једначина реакције у којој настаје ово једињење је:

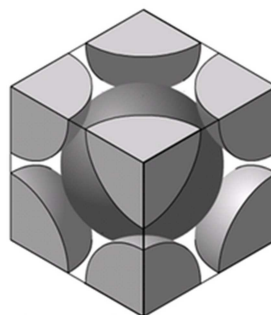
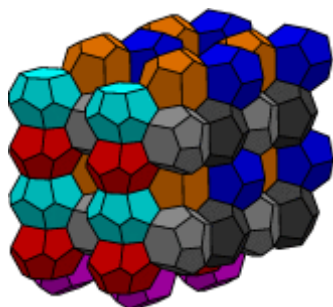


У реакцији BrF_3 и калијум-флуорида настаје јонско једињење Γ , чија је формула на основу масених процената:

калијум, $20,0 : 39 = 0,5128 \text{ mol}$, бром, $41,0 : 80 = 0,5125 \text{ mol}$, и флуор, $39,1 : 19 = 2,0579 \text{ mol}$, односно молски однос $\text{K} : \text{Br} : \text{F} = 1 : 1 : 4$. Дакле, једињење Γ је $\text{K}[\text{BrF}_4]$, настало у реакцији:

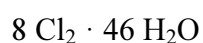


2. а) Шупљина A има онолико колико има додекаедара који припадају само једној јединичној ћелији (види слике доле). Како у просторно центрираној кубној ћелији има један додекаедар у центру коцке који пропада само тој ћелији и осам додекаедара који се налазе на теменима коцке, па припадају једнако по осам јединичних ћелија, то укупно једној јединичној ћелији припада $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$ додекаедра. Односно, у свакој јединичној ћелији се налазе 2 шупљине типа A .



Поред додекаедара, према условима задатка, постоје још по два молекула воде на свакој страни јединичне ћелије (коцке). Како има 6 страна коцке, које су дељене између две јединичне ћелије, и 2 додекаедра (по 20 молекула воде), онда укупно по јединичној ћелији има $(6 \cdot 2)/2 + 2 \cdot 20 = 46$ молекула воде.

б) Укупан број шупљина по јединичној ћелији, тј. $A + B$, је $2 + 6 = 8$. Ако би све шупљине биле попуњене молекулима хлора, онда би на 46 молекула воде који припадају једној ћелији дошло 8 молекула хлора, тј. молекулска формула оваквог хипотетичког клатрата би била:



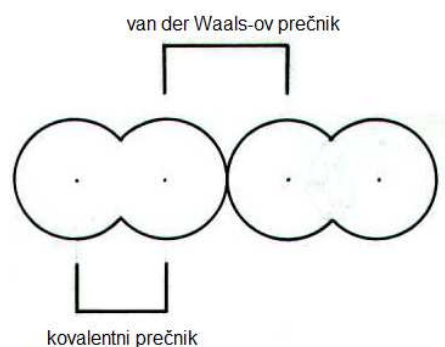
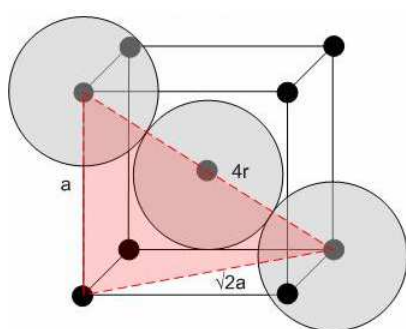
в) Маса јединичне ћелије, на основу података о густини и дужини ивице ћелије, износи:

$$(1,182 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3 \cdot 1,26 \text{ g cm}^{-3} = 2,081 \cdot 10^{-21} \text{ g}.$$

Како је у јединичној ћелији сталан број молекула воде, маса ћелије која отпада на масу молекула воде износи $(18 \text{ g mol}^{-1} \cdot 46) / (6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1,38 \cdot 10^{-21} \text{ g}$, тј. по јединичној ћелији има $2,081 \cdot 10^{-21} - 1,38 \cdot 10^{-21} = 7,01 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ хлора. По јединичној ћелији има $7,01 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 71 \text{ g mol}^{-1} = 9,873 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ хлора, односно $9,873 \cdot 10^{-24} \text{ mol} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5,92 \approx 6$ молекула хлора. Очекујемо да се свих шест молекула налази у већим шупљинама типа *B*.

з) На основу дужине ивице јединичне ћелије може се проценити величина мање шупљине, типа *A*. Како у просторно центрираној јединичној ћелији дужина дијагонале ($a\sqrt{3}$, где је a дужина ивице) коцке одговара дужини четири полупречника (r) идеализованих сфера (додекаедара) које сачињавају ту ћелију (види слику доле лево), следи да је пречник шупљине, тј. идеализованих сфера, једнак $2r = (a\sqrt{3})/2 = 1,02364 \text{ nm} = 1023,64 \text{ pm}$. Шупљине типа *B* су, према условима задатке, још пространије.

Проценимо, сада, величину молекула хлора. Његова највећа димензија се може израчунати као збир два ковалентна полупречника и два невезивна полупречника (слика доле десно), односно, $2 \cdot 99 + 2 \cdot 180 = 558 \text{ pm}$.



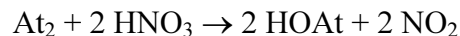
Како је су обе шупљине (*A* и *B*) значајно веће од димензија молекула хлора, могли би да очекујемо да се молекули хлора могу смештати у оба типа шупљина, и то прво веће шупљине *B*, па затим мање шупљине типа *A*.

Овај модел је јако поједностављен, што се може видети из чињенице да реално не постоје клатрати хлора у којима су попуњене шупљине у додекаедрима, тј. типа *A*.

3. Како је астат халогени елемент, очекујемо да његово понашање буде најсличније његовом најближем суседу јоду. Према условима задатка следи да је астат испарљив, па по аналогији са јодом, елементарни астат је највероватније молекул формуле At_2 који при загревању сублимује.

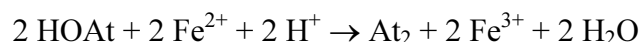
При растварању у азотној киселини астат се попут јода оксидује до неке хемијске врсте (кисеоничне киселине астата) за позитивним оксидационим бројем астата. Можемо да очекујемо да се у том раствору астат налази, по аналогији са јодом, у оксидационом стању +1, +3, +5 или +7. Јод се под овим условим оксидује до јодатне киселине.

а) Свака коректна једначина у којој се аstat оксидује азотном киселином до неке кисеоничне киселине, при чему се азотна киселина редукује до NO₂. Како је аstat неметал, очекујемо да он буде слабо редукционо средство, па стога настанак NO₂, а не једињења са нижим оксидационим стањима азота. Нпр:



Кисеоничне киселине астата не очекујемо да буду лако испарљиве као елементарни аstat.

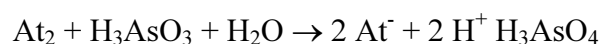
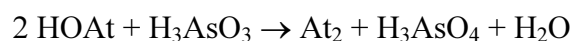
б) Јони Fe²⁺, у киселој средини, редукују позитивне врсте астата до испарљивог елементарног астата:



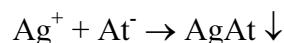
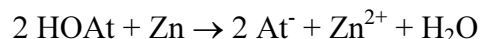
в) Елементарни аstat је неполаран, као елементарни јод, и добро се раствара у неполаном угљен-тетрахлориду. Као већина халогена, сем флуора, у алкалној средини, аstat диспропорционише на јонске врсте, астатиде (At⁻) и неку врсту са позитивним оксидациони стањем астата (нпр. хипоастатит, AtO⁻) које се не растварају у CCl₄, већ остају у воденом слоју:



г) Арсенаста киселина је редукционо средство које постепено редукује HOAt, прво до елементарног астата (за краћи временски период, елементарни аstat прелази у неполарни бензен), а затим до јонских астатида (после 20 мин, елементарни аstat је даље редукван до астатида). Када се аstat нађе у бензенском слоју, у коме није растворна арсенаста киселина, његова редукција се зауставља.



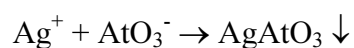
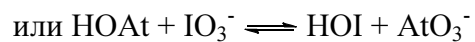
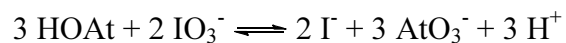
д) Редукција хипоастатасте киселине цинком (јаким редукциони средством) иде до астатида. На основу аналогије са халогенима, очекивали би да астатид сребра такође буде нерастворан у води. Како је количина астата у раствору мала, па се можда не би ни опазило издвајање талога или би га било тешко довојити од раствора, извршено је заједничко таложење сребро-јодида и сребро-астатида. Манипулација са већом количином талога је лакша, а приство астата се лако утврђује праћењем радијације.



ђ) На аналоган начин, очекивали би да је и сребро-астатат нерастворан у води као сребро-јодат. Како не долази до копреципитације, као у претходном случају, највероватније да се у раствору азотне киселине аstat налази не у облику астатне киселине (HAtO₃), већ неке са аstatом у нижем, али позитивном оксидационом стању.

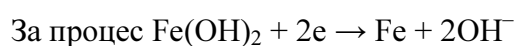
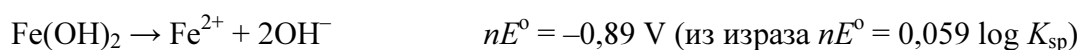
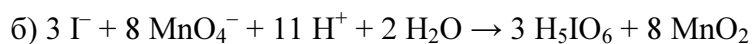
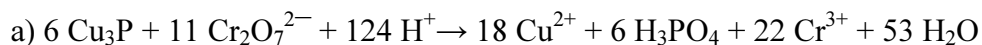
По аналогји са јодом, то би највероватније била HOAt, чија среброва со (сребро-хипоастатит, AgOAt) је растворна у води.

е) Могло би се очекивати да јодна и хипоастатитна киселина (раствор у азотној киселини) међусобно реагују. Тачније, јодатна киселина оксидује HOAt до астатата AtO_3^- , барем у оној количини која је довољна да се копреципитован AgAtO_3 са AgIO_3 може детектовати. Није могуће тврдити до ког нивоа се редукује јодна киселина/јодати.



Задатак 3

Редокс-хемија



$$nE^\circ = -0,82 \text{ V} - 0,89 \text{ V} = -1,71 \text{ V}$$

Дакле, за дати процес $E^\circ = -1,71/2 \text{ V} = -0,86 \text{ V}$

д) $\Delta G^\circ = -nF(E^\circ_1 - E^\circ_2) = -2 \times 96500 \text{ C} (0,536 \text{ V} - 0,559 \text{ V}) = 4,44 \times 10^3 \text{ J/mol}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = 0,167$$

ђ) $[\text{I}^-]^3 [\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{I}_3^-][\text{H}_3\text{AsO}_3] = 0,167/(1,00 \times 10^{-7})^2 = 1,67 \times 10^{13}$

е) Концентрације на завршној тачки титрације су:

$$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

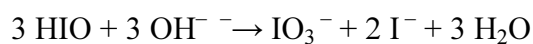
$$[\text{I}_3^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ (због двоструког разблажења услед додавања титрационог средства)

$$[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol/dm}^3 ((0,15 \text{ mol/dm}^3 + 0,25 \text{ mol/dm}^3)/2)$$

Из константе онда следи да је концентрација водоникових јона $1,29 \times 10^{-4}$

$$\text{pH} = 3,9$$

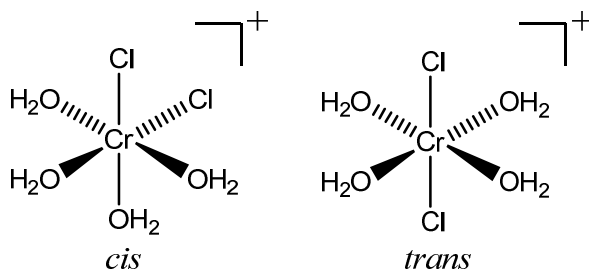


Задатак 4

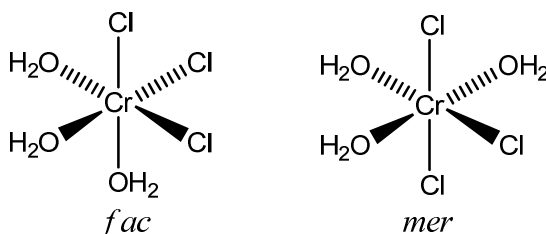
Координациона хемија хрома

1. Преостали су још комплекси са једним, односно ни једним молекулом кристалне воде: $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

2. Комплекс $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ припада октаедарским комплексима типа MA_2B_4 , те постоје само два стереоизомера: један у коме су два Cl лиганда *cis* и један у коме су *trans*:



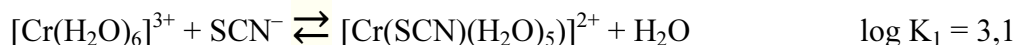
У случају комплекса $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ који припада октаедарским комплексима типа MA_3B_3 такође постоје два стереоизомера: један у коме лиганди исте врсте чине теме на једнакостраничног троугла октаедра и један у коме лиганди исте врсте леже на равни у којој се налази и централни јон. Први изомер зове се још и фацијални (*fac*), а други меридионални (*mer*) изомер:



3. Једноставности ради, уместо $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ коришћен је симбол Cr^{3+} . Аналитичка (укупна) концентрација хрома, $c(\text{Cr})$, у раствору је $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, а за њу важи једначина:

$$c(\text{Cr}) = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + [\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3] + [\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- + [\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$$

Дате константе стабилности (односно њихови логаритми) описују следеће равнотеже:



итд. Одавде је јасно да се концентрације хромових комплекса могу заменити у горњу једначину, а при том се добија:

$$c(\text{Cr}) = [\text{Cr}^{3+}] + K_1[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-] + K_1K_2[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^4 + K_1K_2K_3K_4K_5[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^6$$

Везаног тиоцијанатног јона може бити највише у случају да је сав хром у облику хексатиоцијанато комплекса, а тада би то било $6,0 \cdot 10^{-3}$ М, што је и даље занемарљиво мало наспрам 1,0 М тиоцијаната који је растворен, тако да је сасвим оправдана апроксимација $[\text{SCN}^-] = 1,0$ М. Преуређивањем горње једначине:

$$c(\text{Cr}) = [\text{Cr}^{3+}](1 + K_1[\text{SCN}^-] + K_1K_2[\text{SCN}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{SCN}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{SCN}^-]^4 + K_1K_2K_3K_4K_5[\text{SCN}^-]^5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6[\text{SCN}^-]^6)$$

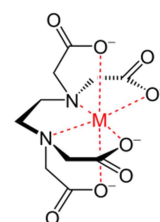
добија се једначина која се може решити по $[\text{Cr}^{3+}]$:

$$\begin{aligned} [\text{Cr}^{3+}] &= \frac{c(\text{Cr})}{1 + K_1[\text{SCN}^-] + K_1K_2[\text{SCN}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{SCN}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{SCN}^-]^4 + K_1K_2K_3K_4K_5[\text{SCN}^-]^5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6[\text{SCN}^-]^6} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 + 10^{3,1} + 10^{3,1+1,7} + 10^{3,1+1,7+1,0} + 10^{3,1+1,7+1,0+0,3} + 10^{3,1+1,7+1,0+0,3+0,7} + 10^{3,1+1,7+1,0+0,3+0,7+1,6}} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 + 10^{3,1} + 10^{4,8} + 10^{5,8} + 10^{6,1} + 10^{5,4} + 10^{3,8}} = \boxed{4,52 \cdot 10^{-10} \text{ М}} \end{aligned}$$

Концентрација осталих комплексних врста добија се лако:

$$\begin{aligned} [\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} &= K_1[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-] = 10^{3,1} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{5,69 \cdot 10^{-7} \text{ М}} \\ [\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ &= K_1K_2[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^2 = 10^{4,8} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{2,85 \cdot 10^{-5} \text{ М}} \\ [\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3] &= K_1K_2K_3[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^3 = 10^{5,8} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{2,85 \cdot 10^{-4} \text{ М}} \\ [\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- &= K_1K_2K_3K_4[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^4 = 10^{6,1} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{5,69 \cdot 10^{-4} \text{ М}} \\ [\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} &= K_1K_2K_3K_4K_5[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^5 = 10^{5,4} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{1,14 \cdot 10^{-4} \text{ М}} \\ [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} &= K_1K_2K_3K_4K_5K_6[\text{Cr}^{3+}][\text{SCN}^-]^6 = 10^{3,8} \cdot 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot 1 = \boxed{2,85 \cdot 10^{-6} \text{ М}} \end{aligned}$$

4. EDTA се иначе као хексадентатни лиганд везује за централни јон преко два азотова атома и четири кисеоникова атома карбоксилне групе (у потпуности је депротонувана као лиганд, види слику). Међутим, у овом комплексу може се везивати само преко пет атома. Пошто је наглашено да је лиганд облика HY^{3-} , један од атома који неће градити координативно ковалентну везу биће кисеоников атом једне карбоксилне групе, те је тачан одговор онај где су заокружена три кисеоника карбоксилних група и два азота.



5. Како је EDTA хексидентатни лиганд, стехиометрија титрационе реакције је увек 1:1. У случају гвожђа, 8,72 mL одговара количини цинка у узорку од:

$$n(\text{Fe}) = 8,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0250 \text{ M} \cdot \frac{100}{10,0} \cdot \frac{1000}{10,0} = 0,218 \text{ mol}$$

За цинк важи исто, с тим да је запремина титрационог средства утрошеног $V_{2, \text{ средње}} - V_{1, \text{ средње}} = 4,98 \text{ mL}$, па је:

$$n(\text{Zn}) = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0250 \text{ M} \cdot \frac{100}{10,0} \cdot \frac{1000}{10,0} = 0,125 \text{ mol}$$

У случају хрома, с обзиром да су стандарди CuSO_4 и EDTA исте концентрације, 8,68 mL представља вишак раствора EDTA, па је запремина EDTA потрошена на титровање хрома $20,00 - 8,68 = 11,32 \text{ mL}$, и:

$$n(\text{Cr}) = 11,32 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0250 \text{ M} \cdot \frac{100}{10,0} \cdot \frac{1000}{10,0} = 0,283 \text{ mol}$$

Масе одговарајућих метала су $m(\text{Fe}) = 12,18 \text{ g}$, $m(\text{Zn}) = 8,17 \text{ g}$ и $m(\text{Cr}) = 14,72 \text{ g}$, а одговарајући удели **$\omega(\text{Fe}) = 33,8\%$** , **$\omega(\text{Zn}) = 22,7\%$** и **$\omega(\text{Cr}) = 40,9\%$** .

6. Време до појаве тамнољубичасте боје је обрнуто пропорционално брзини. Делењем одговарајућих израза за брзину добијају се тражени редови:

$$\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]_2}{[\text{Cr}^{3+}]_1} \right)^x = \frac{\frac{1}{10,0}}{\frac{1}{20,1}} \Rightarrow \left(\frac{0,012}{0,006} \right)^x = 2,01, \boxed{x=1}$$

$$\left(\frac{[\text{EDTA}^{2-}]_4}{[\text{EDTA}^{2-}]_1} \right)^y = \frac{\frac{1}{20,3}}{\frac{1}{20,1}} \Rightarrow \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^y = 0,99, \boxed{y=0}$$

$$\left(\frac{[\text{H}^+]_3}{[\text{H}^+]_1} \right)^z = \frac{\frac{1}{12,4}}{\frac{1}{20,1}} \Rightarrow \left(\frac{10^{-4,43}}{10^{-4,22}} \right)^z = 1,62, \boxed{z=-1}$$

7. Ово није могуће, јер моменат у коме се јавља тамнољубичаста боја није и моменат у коме се реакција завршила, те $\Delta c / \Delta t$ не може бити израчунато.

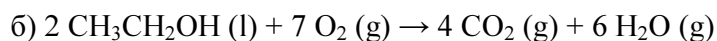
Задатак 5

„Знање енергије“

а) Количина топлоте која се ослободи хлађењем злата до температуре t једнака је количини топлоте коју апсорбује вода грејући се до температуре t . Из једначине:

$$m(\text{Au}) \cdot c(\text{Au}_{(s)}) \cdot (t_{\text{Au}} - t) = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \cdot (t - t_{\text{H}_2\text{O}})$$

Добија се $t = 23,75^\circ\text{C}$.



По молу етанола добијају се два мола угљен-диоксида и 3 мола воде.

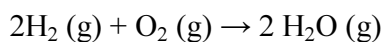
ΔH° за сагоревање једног мола алкохола је

$$2 \times (-393,5 \text{ kJ}) + 3 \times (-241,8 \text{ kJ}) - (-277,7 \text{ kJ}) = -1235 \text{ kJ}$$

У 1 dm^3 етанола има $1000 \times 0,785/46 \text{ mol} = 17,1 \text{ mol}$

$$17,1 \text{ mol/dm}^3 \times 1235 \text{ kJ/mol} = 2,11 \times 10^4 \text{ kJ/dm}^3$$

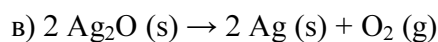
За водоник:



ΔH° за сагоревање једног мола водоника износи $-241,8 \text{ kJ}$.

Из израза $pV = nRT$ следи да је запремина једног мола водоника на 25°C $24,46 \text{ dm}^3$.

$$241,8 \text{ kJ mol}^{-1}/24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 9,89 \text{ kJ dm}^{-3}$$

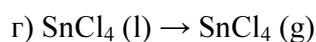


$$\Delta_r H^\circ = -2 \times (-31,05 \text{ kJ/mol}) = 62,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 4 \times (42,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + 205,138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \times 121,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 132,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = T \Delta S^\circ$$

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta S^\circ = 62,1 \text{ kJ mol}^{-1} / 0,132 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 470 \text{ K}, \text{ односно } 197^\circ\text{C}.$$

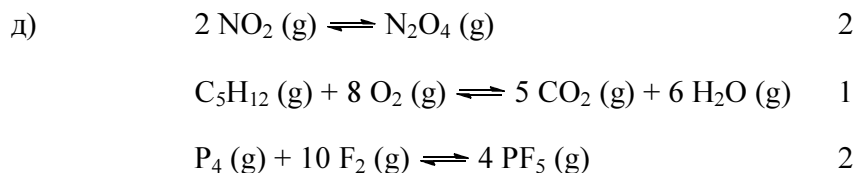


$$\Delta H^{\circ} = -471,5 \text{ kJ/mol} - (-511,3 \text{ kJ/mol}) = 39,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = 365,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 258,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 107,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = T \Delta S^{\circ}$$

$$T = 39,8 \text{ kJ mol}^{-1} / 0,1072 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 371 \text{ K, односно } 98^{\circ}\text{C}$$



У све три реакције промена енталпије је негативна – већи број веза у производима него у реактантима (први случај) или јаче везе у производима него у реактантима (други и трећи случај). Међутим, промена ентропије ће бити негативна у првој и трећој реакцији услед мањег броја молекула са десне стране. Стога ће фактор $T \Delta S$, будући да је директно пропорционалан температури, учинити да на високим температурама промена слободне енергије постане позитивна.

ђ) У случају дефиниције А, елемент са великим афинитетом према електрону имао би позитивну вредност E_a и обрнуто. У случају дефиниције Б, елемент са великим афинитетом према електрону имао би негативну вредност E_a и обрнуто. У случају дефиниције В, елемент са великим афинитетом према електрону имао би позитивну вредност E_a и обрнуто. Како је флуор елемент са великим афинитетом према електрону, у случају дефиниција А и В очекује се позитивна вредност, а у случају дефиниције Б негативна. Неон је елемент са негативним афинитетом према електрону, тако да се у случају дефиниција А и В очекује негативна вредност, а у случају дефиниције Б позитивна. Тачан одговор је дакле:

	извор А	извор Б
Елемент	F	Ne
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	-328	<0
коришћена дефиниција (коришћене дефиниције)	Б	А и В

е) За реакцију дисоцијације бинарног хидрида на протон и анјон другог елемента, енергија се може разложити у енергије следећих процеса:



Одавде за дисоцијацију натријум-хидрида се добија вредност од + 1460 kJ/mol, а за дисоцијацију флуороводоника од +1553 kJ/mol. Према томе, јача киселина је натријум-хидрид.

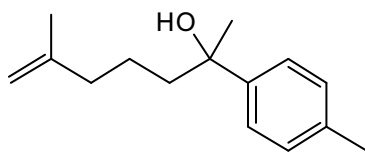
ж) Поред дисоцијације на протон и анјон, могућа је дисоцијација на хидрид и позитивни јон елемента X. Енергија тог процеса се може разложити у енергије следећих процеса



Одавде се може израчунати да је одговарајућа енергија за натријум-хидрид 624 kJ/mol, тако да је дисоцијација на $\text{H}^- (\text{g})$ и $\text{Na}^+ (\text{g})$ фаворизован процес. Код флуороводоника, енергија дисоцијације при којој се добија катјон флуора износи 2177 kJ/mol, тако да је фаворизована дисоцијација на $\text{H}^+ (\text{g})$ и $\text{F}^- (\text{g})$.

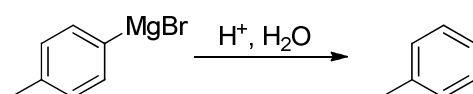
Задатак 6 – "Хватачи нуклеофила"

1.1)

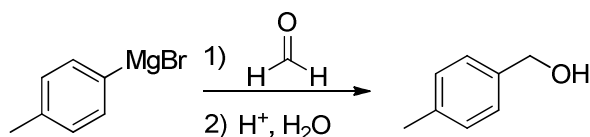


6-метил-2-(4-метилфенил)хепт-6-ен-2-ол (или 6-метил-2-(*p*-толил)хепт-6-ен-2-ол)

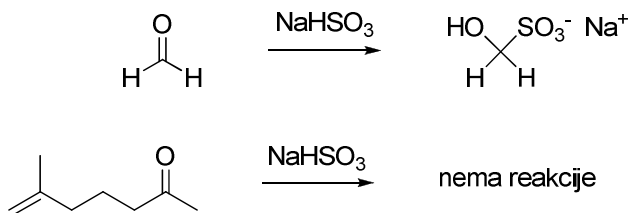
1.2) Како је у овом синтетском кораку коришћен вишак *Grignard*-ов реагенса (4-метилфенилмагнезијум-бромида), при киселој обради реакционе смеше (веома често се то врши засићеним воденим раствором амонијум-хлорида) вишак *Grignard*-ов реагенса је реаговао је са додатом киселином (тј. испољио своја јако базна својства) при чему је настао толуен.



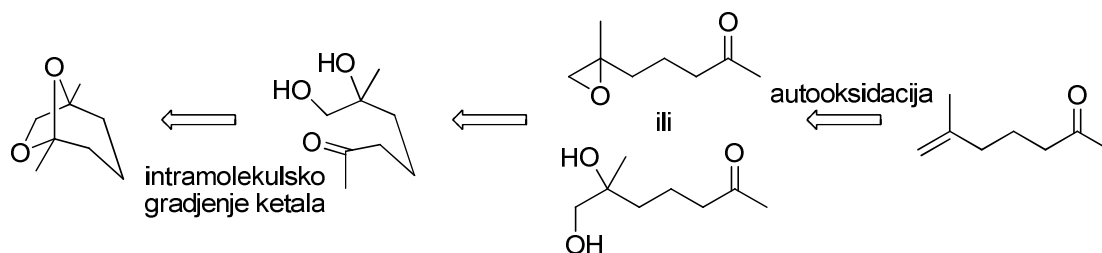
p-Толилметанол је при датим реакционим условима једино могао да настане у реакцији *Grignard*-ов реагенса (4-метилфенилмагнезијум-бромид) са формалдехидом, што значи да је главно запрљање у узорку кетона био управо формалдехид.



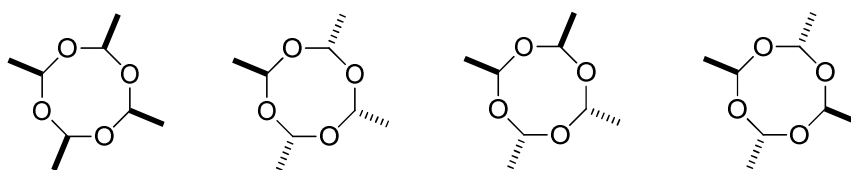
1.3) За разлику од алдехида, кетони, због мање електрофилности и стерне заклоњености карбонилне групе, или уопште не граде бисулфитне адукте, или то чине знатно спорије у односу на алдехиде. Управо је ова разлика у реактивности између алдехида и кетона искоришћена за раздвајање 6-метил-6-хептен-2-он од формалдехида. Наиме, при третирању узорка кетона засићеним воденим раствором натријум-хидрогенсулфита дошло је до адисије натријум-хидрогенсулфита на карбонилну групу формалдехида при чему је настао одговарајући бисулфитни адукт који је растворан у води (јонско једињење). Како 6-метил-6-хептен-2-он не реагује са натријум-хидрогенсулфитом, он је остао у органском слоју, док је сав формалдехид преведен у водени слој у облику бисулфитног адукта.



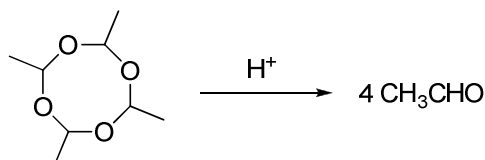
1.4) Дато бициклично једињење представља циклични кетал који може да настане из 6,7-дихидрокси-6-метилхептан-2-она, док управо поменути вицинални диол може да настане из 6-метил-6-хептен-2-она оксидацијом двогубе везе (аутооксидација, тј. спора оксидација ваздушним кисеоником).



2.1) Постоји укупно 4 стереоизомера овог једињења. Сви стереоизомери металдехида имају раван симетрије (мезо једињења), па нису оптички активни. Ови стереоизомери су међусобно дијастереоизомери, па се могу међусобно разликовати по физичким особинама тј. могу да имају међусобно различите тачке кључања. Тако, ако би смо покушали да извршимо њихово раздвајање на основу различите испарљивости, могли бисмо да добијемо највише четири фракције.

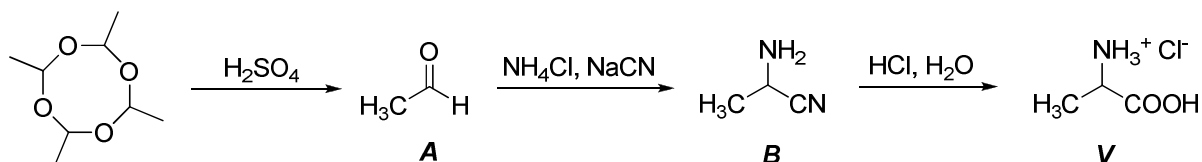


2.2) Металдехид представља тетрамер ацеталдехида и то тетраацетал. Уколико дође до тровања гутањем, у желуцу, где је јако кисела средина (pH вредност је између 1,5 и 3,5), долази до раградње овог тетрамера на мономер ацеталдехида (ацетали су нестабилни у киселој средини; протоновањем једног од кисеоника добија се потенцијална одлазећа група-полуацетална алкохолна група), који је јако електрофилан и као такав може реагује за различитим нуклеофима (нпр. ензимима) у организму, тј. да испољи своју токсичност.



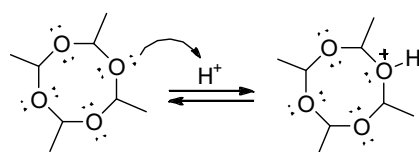
Узимање раствора натријум-хидрогенкарбоната доводи по повећања pH вредности у желуцу, па се самим тим и успорава (или спречава) реакција деолигомеризације металдехида до ацеталдехида.

2.3) У току ове синтезе се одвијају следеће реакције:



Механизам киселе хидролизе металдехида до ацеталдехида (**A**) је:

Корак I:



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}^-
 \end{array}$$
CC(C)OC1OC(C(C)O)OC(C(C)O)O1.[H+]>>CC(C)OC1OC(C(C)O)OC(C(C)O)O1.[H+]

nakon protonovanja
 ponavlja se korak V

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+\text{H}=\text{O} + \text{H}-\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{H}_3\text{O}^+$$

The reaction scheme shows the following steps:

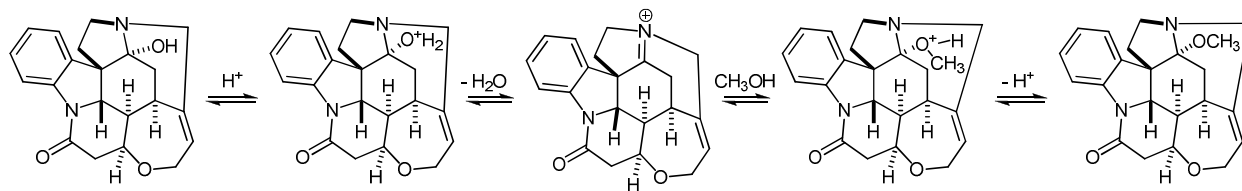
- Acetaldehyde (CH_3CHO) reacts with trimethylamine ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$). The lone pair on the nitrogen of trimethylamine attacks the carbonyl carbon of acetaldehyde, while the π electrons of the $\text{C}=\text{O}$ bond move to the oxygen atom. This forms a tetrahedral intermediate: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{H})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.
- The tetrahedral intermediate loses a proton (H^+) from the nitrogen atom. The lone pair on the nitrogen reforms the $\text{C}=\text{N}^+$ double bond, and the $\text{C}-\text{O}$ single bond breaks, with the electrons moving to the oxygen atom. This results in the formation of the nitrilium ion intermediate ($\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}=\text{N}(\text{CH}_3)_3$) and a hydroxide ion (OH^-).

$$\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{N}-\text{C}\equiv\text{N} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{H} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{NH} \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{NH}^+ \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{NH}_2 \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{NH}_3^+$$

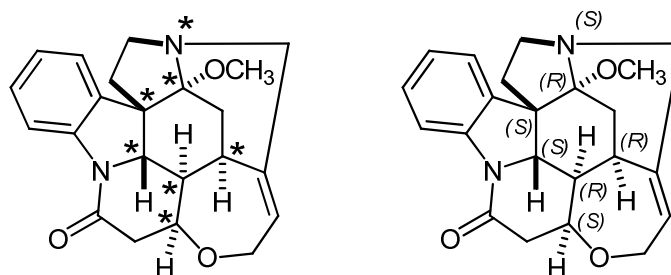
$$\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}^+$$

$$\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^- + \text{NH}_3$$

3.1)



3.2)

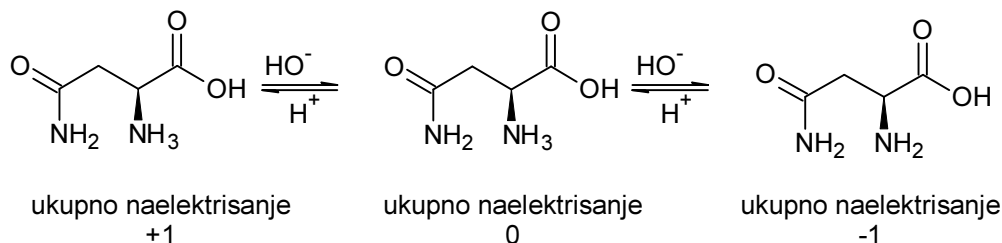


3.3) Како има седам хиралних центара, и како молекул није симетрично грађен, у општем случају највише би могло да буде 2^7 комбинација конфигурација, тј. 128 потенцијалних стереоизомера. Међутим, велики број тих конфигурација не би било геометријски могућ јер једна конфигурација хиралног центра диктира стереохемију неког или неких других центара. Ово је чест случај са јако ригидним, премошћеним-полицикличним једињењима.

Задатак 7

Луј Никола Воклен

1.1. У зависности од рН, аспарагин постоји у три облика:



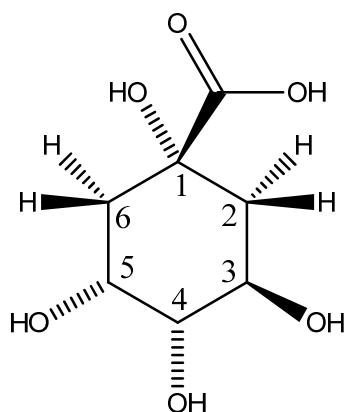
На ниским рН вредностима, амино група као слаба протонована је, као и карбоксилна група која је слаба киселина. На нешто вишем рН, карбоксилна група се депротонује, а на још вишем рН, карбоксилна група се депротонује. Амидна група представља и врло слабу базу и врло слабу киселину, тако да она остаје непромењена у рН опсегу 1–14. Из титрационе криве дакле могуће је одредити константе киселости карбоксилне и амино групе, али не и амидне групе. У титрацији, један еквивалент калијум хидроксида додат је када је $\frac{100,0 \times 0,1}{0,5} = 20 \text{ mL}$ титрационог средства додато. При $V = 20 \text{ mL}$, највећи део

врста аспарагина присутан је као врста са укупним наелектрисањем 0 (цвтерјонска форма). Равнотежи између једанпут позитивне и цвтерјонске форме одговара константа киселости карбоксилне групе. У складу са Хендерсон-Хаселбалховом једначином, $\text{pH} = \text{pK}_a$ када су ове две врсте једнаке концентрације, а то је када је додата половина еквивалента титрационог средства, тј. 10 mL. Са титрационе криве може се очитати вредност од $\approx 2,2$, што је уједно и pK_a карбоксилне групе. Аналогно, pK_a за NH_3^+ може се очитати при запремини од једног и по еквивалента, тј. 30 mL и добија се $\approx 8,9$. pK_b амино групе добија се као $14 - 8,9 = 5,5$.

Група	Да ли је могуће одредити константу киселости/базности?	Одређена вредност
–COOH	ДА / НЕ	$\text{pK}_a = \mathbf{2,2}$
–NH ₂	ДА / НЕ	$\text{pK}_b = \mathbf{5,1}$
–CONH ₂	ДА / НЕ	$\text{pK}_b =$

1.2. Као што је већ претходно речено, ово је случај при 20 mL. Тада је $\text{pH} \approx \mathbf{5,4} = \text{pI}$. Такође, могућа је и употреба обрасца $\text{pI} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2}$, и у том случају се добија $\approx \mathbf{5,5}$.

2. Нумеришимо угљенике ради јасноће:



Очигледно, угљеникови атоми 2 и 6 нису хирални. То није случај ни са угљеницима 1 и 4, јер су оба „дела“ циклохексановог прстена конституционо једнака. Хирални су само **C5 и C3, и њихова апсолутна конфигурација је R**. Напомена: Иако C1 и C4 нису хирални, као последица асиметричности остатка молекула, могу се окарактерисати као хиротропни и стереогени; видети: Eliel, E.L., Ramirez, M.B. (1997): (–)-Quinic acid: configurational (stereochemical) descriptors, *Tetrahedron: Asymmetry*, **8(21)**, pp. 3551–3554

3. Узмимо прво у обзир да је коначно једињење бициклично. Први корак лако може бити грађење интрамолекулског анхидрида, а његова формула биће $C_{10}H_{14}O_3$. Једињење Б садржи један мање степен незасићења, те је дошло до редукције једне карбонилне групе до метиленске. Са калијум-цијанидом долази до стварања цијанокиселине у облику калијумове соли. У следећем кораку врши се њена хидролиза, као и хидролиза цијано групе до карбоксилне. Са калцијум-хидроксидом добија се калцијумова со. Загревањем се врши кетонизација (попут термичке конверзије калцијум-ацетата у ацетон).

А	Б
В	Г

4. Опис филтрата одговара силикатном анјону, где је H_2SiO_3 желатинозни талог а описани оглед тзв. «хемијска башта». Силицијум је други најзаступљенији елемент у земљиној кори, те су силикатни минерали врло чести. Пошто знамо да берил садржи берилијум, један од описаних белих талоба мора бити BeO . Врло сличне хемијске особине има и Al_2O_3 услед дијагоналне сродности. Ови талози морају бити оксиди, а не хидроксиди, јер је средина у раствору изразито базна – хидроксиди би се растворили.

Овако, дошло је до термичке дехидратације, а они се могу поново растворити у бази тек на температури растоп алкалија. Стипсе, поред алкалних метала и амонијум јона као једнопозитивних катјона, могу да граде још алуминијум, хром и гвожђе (и још неки метали у оксидационом броју +3), тако да је једињење Д засигурно Al_2O_3 , а једињење Ђ BeO . Дакле, овај минерал садржи алуминијум, берилијум, силицијум и кисеоник, што следи из услова задатка. Означимо масени удео силицијума у берилу са x . Тада следи да је масени удео алуминијума $100 - 5,03 - 53,58 - x = 41,39 - x$. Количински састав овог једињења је:

Al	Be	Si	O
$\frac{41,39 - x}{26,98}$	$\frac{5,03}{9,01}$	$\frac{x}{28,085}$	$\frac{53,58}{16}$

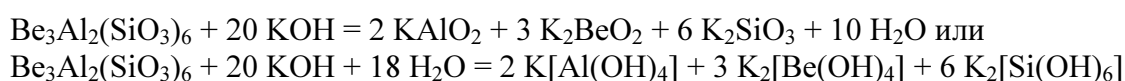
Може се засигурно рећи да су оксидациони бројеви ових елемената +3, +2, +4 и -2, редом. Из тога следи да мора да важи:

$$\frac{41,39 - x}{26,98} (+3) + \frac{5,03}{9,01} (+2) + \frac{x}{28,085} (+4) + \frac{53,58}{16} (-2) = 0$$

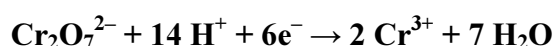
Одакле следи да је $x = 31,34\%$, тј. силицијума је 31,34%, а алуминијума 10,05%. Емпиријска формула се добија као:

$$\frac{10,05}{26,98} : \frac{5,03}{9,01} : \frac{31,34}{28,085} : \frac{53,58}{16} = 1 : 1,5 : 3 : 9, \text{ тј. } \text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}.$$

Дакле, реакција стапања са калијум-хидроксидом може се представити као:

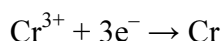


5.1. Треба имати у виду да електродни потенцијали нису адитивни, већ се морају превести у ΔG° , која јесте адитивна величина, и то релацијом $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Вредност x , тј. електродни потенцијал $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ представља полуреакцију која се може добити сабирањем полуреакција које представљају потенцијали $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{5+})$, $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+})$ и $E^\circ(\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+})$:



ΔG° збирне реакције добија се као $\Delta G^\circ = -1 \cdot F \cdot 0,55 - 1 \cdot F \cdot 1,34 - 1 \cdot F \cdot 2,10 = -3,99F$. Електродни потенцијал добија се као $E^\circ = \Delta G^\circ / (-nF) = 3,99F / (-3F) = 1,33 \text{ V} = x$

Слично је и за другу полуреакцију:



где се y може добити из једначине:

$$-3F(-0,74) = -1F(-0,424) - 2Fy$$

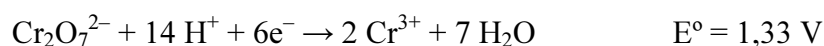
$$y = \frac{-3F(-0,74) + F(-0,424)}{-2F} = \boxed{-0,90 \text{ V}}$$

5.2. Ћелијски потенцијал реакције диспропорције Cr^{5+} на Cr^{3+} добија се као $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{5+})$. Неопходно је дакле прво израчунати $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+})$ по поступку сличном оном описаном у 5.1., којим се добија $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$. Дакле, $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{5+}) = 1,72 - 0,55 = \mathbf{1,17 \text{ V}}$. Како је ова вредност позитивна, ова реакција је **спонтана** при стандардним условима. Слично, за диспропорцију Cr^{2+} потребно је израчунати $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) - E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,90 - (-0,424) = \mathbf{-0,476 \text{ V}}$. Како је ова вредност негативна, ова реакција **није спонтана** при стандардним условима.

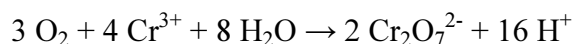
У случају коришћења алтернативних података, добија се $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}^{5+}) = 2,52 - 0,55 = 1,97$ (спонтано) и $V E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) - E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -1,15 - (-0,424) = -0,726 \text{ V}$ (није спонтано).

5.3.

Реакција процеса добија се сабирањем две полуреакције:



Сређена збирна реакција је:



а ћелијски потенцијал (ЕМС) је $E^\circ = 1,229 - 1,33 = -0,101 \text{ V}$. Очигледно, при стандардним условима (када су активитети свих врста једнаки јединици) ова реакција није спонтана. За случај када је активитет водоникових јона различит од јединице, неопходно је применити Нернстову једначину која гласи:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{59,2 \text{ mV}}{n} \log Q$$

Уколико се реакција напише тако да настаје 16H^+ , број измењених електрона је 12. ЕМС се може дакле изразити у зависности од активитета водоникових јона:

$$E = -0,101 - \frac{59,2 \text{ mV}}{12} \log a(\text{H}^+)^{16}$$

Ова једначина се може преуредити тако да у њој фигурише рН:

$$E = -0,101 - 16 \frac{5,92 \cdot 10^{-2}}{12} \log a(\text{H}^+)$$

$$E = -0,101 + 16 \frac{5,92 \cdot 10^{-2}}{12} (-\log a(\text{H}^+))$$

$$E = -0,101 + 16 \frac{5,92 \cdot 10^{-2}}{12} \text{pH}$$

Да би реакција била спонтана, $E > 0$, па мора да важи:

$$-0,101 + 16 \frac{5,92 \cdot 10^{-2}}{12} \text{pH} > 0$$

$$16 \frac{5,92 \cdot 10^{-2}}{12} \text{pH} > 0,101$$

$$\text{pH} > 1,28$$

Дакле, минимална вредност је **1,28**.

Уколико је искоришћена алтернативна вредност за $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,48 \text{ V}$ добија се услов $\text{pH} > 3,19$.

Задатак 8

Примена изотопа

- а) 94 50,7 %
 96 49,3 %
- б) јон који потиче од $\text{CH}^{79}\text{Br}_3$ релативна заступљеност $(0,507)^3$
 јон који потиче од $\text{CH}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$ релативна заступљеност $(0,507)^2 \times 0,493 \times 3$
 јон који потиче од $\text{CH}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ релативна заступљеност $(0,493)^2 \times 0,507 \times 3$
 јон који потиче од $\text{CH}^{81}\text{Br}_3$ релативна заступљеност $(0,493)^3$

маса 250 релативна заступљеност 0,130

маса 252 релативна заступљеност 0,380

маса 254 релативна заступљеност 0,370

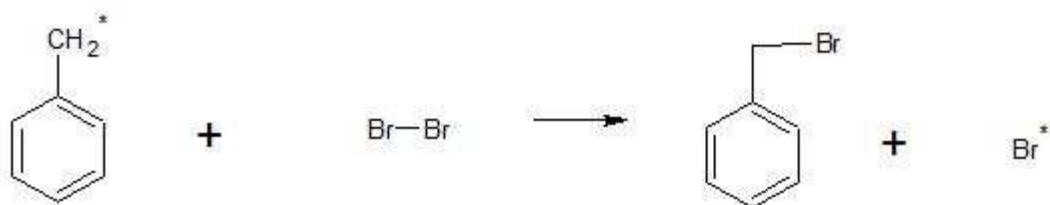
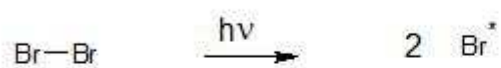
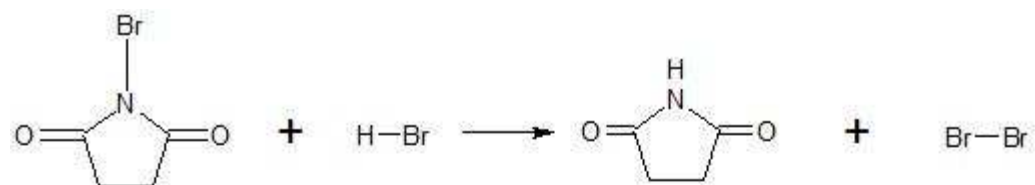
маса 256 релативна заступљеност 0,120

в) Монодеутерисани толуен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ има у метил групи две везе C–H и једну везу

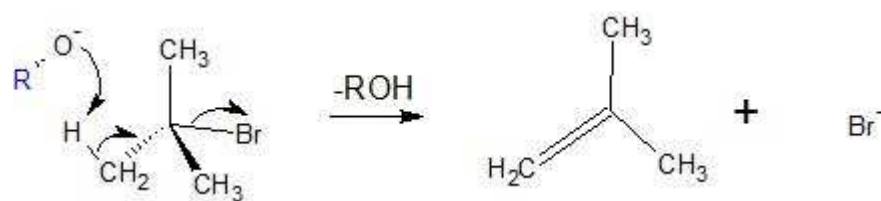
C–D. Из масеног спектра се види да има 90,67 % монобромтолуена са деутеријумом и 9,33 % монобромтолуена без деутеријума. Како је двапут већа статистичка вероватноћа да ће се раскинути веза према протијуму него према деутеријуму, то значи да кинетички изотопски ефекат износи

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 90,67/9,33 \times 2 = 4,86$$

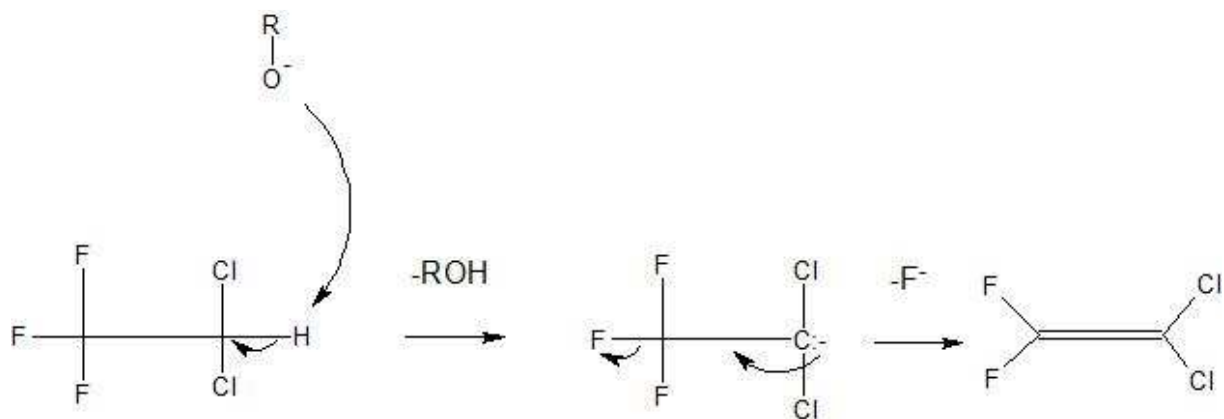
г)



д)



ђ)



е) $\delta^{13}\text{C} = 0$

ж) $\delta^{13}\text{C} = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{узорак}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандард}}) / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандард}} = -0,013$

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{узорак}} = 0,01109$ за C_3 биљке

$\delta^{13}\text{C} = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{узорак}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандард}}) / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандард}} = -0,028$

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{узорак}} = 0,01092$ за C_4 биљке

з) Види се да C_4 биљке садрже релативно већу количину ^{12}C . То значи да је фотосинтеза ефикаснија код ових биљака, тако да, ако се узме у обзир да чине 5 % биомасе, морају да фиксирају већи удео угљен-диоксида од те вредности, дакле 25 %.

и) Најпре се из кинетичког израза нађе константа брзине:

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

$$k = 1,210 \times 10^{-4} \text{ година}^{-1}$$

Затим се применом ове константе одреди старост скелета

$$t = 1,33 \times 10^4 \text{ година}$$