

29. 5 – 1. 6. 2015. године

Београд



NIS
GAZPROM NEFT

II Српска хемијска олимпијада

Non est ad astra mollis e terris via.

Сенека



Name:

Code:

1																	18															
1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40															
2																	13	14	15	16	17											
3 6.941 Li	4 9.01218 Be											5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50															
11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg											13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80															
19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90															
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 (97.905) Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10															
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 (208.98) Po 1.67	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn 2.20															
87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo															
																		57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
																		89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06)) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

Atomic number →

← Atomic weight

← Atomic symbol

← Covalent radius, Å

Atomic number → 1
Atomic weight ← 1.00794
Atomic symbol ← **H**
Covalent radius, Å ← 0.28

Задатак 1

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	7,5 %
5	5	5	5	4	5	5	34

Неколико једноставних огледа

1. Нека смеша аргона и кисеоника има густину према парама водоника од 17,33. Након што је кроз ову смешу пропуштена електрична варница, густина ове гасне смеше према парама водоника порасла је на 19,47. Одредити квалитативан и квантитативан садржај гасне смеше у запреминским процентима после пропуштања варнице.

$\varphi(\text{---}) = \text{---}$ $\varphi(\text{---}) = \text{---}$ $\varphi(\text{---}) = \text{---}$

2. При постепеном додавању 100 g раствора хлороводоничне киселине у 100 g раствора натријум-карбоната уз мешање, добијено је 198,9 g раствора. Када су раствори помешани обрнутим редоследом, маса добијеног раствора износила је 197,8 g. Одредите масене уделе почетних раствора.

$\omega(\text{HCl}) = \text{---}$ $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{---}$

3. Благим докапавањем сребро-нитрата у раствор натријум-пероксодисулфата, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, пада сиви талог А. Елементарна анализа показала је да се састоји из 87,08% сребра и 12,92% кисеоника (по маси). Такође је утврђено је да је добијени талог дијамагнетичан, а кристалографском анализом постало је јасно да се јони сребра у кристалној решетци јављају у два различита координациона окружења. Написати формулу једињења А која најбоље описује његову јединичну ћелију.

4. Приликом растварања спрашене платине у царској води добијена је киселина А. Приликом додатка соли рубидијума и цезијума добијене су анхидроване соли Б и В које садрже 33,71% и 28,96% платине (по маси) редом. Утврдити молекулске формуле А, Б и В.

5. За оглед вам је неопходан извор Fe^{2+} јона незапрљан Fe^{3+} јонима. У воденом раствору, Fe^{2+} јони се постепено оксидују до Fe^{3+} јона ваздушним кисеоником. Следећа кинетичка једначина описује брзину овог процеса:

$$\frac{-d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2}$$

Имајући ово у виду, коју од следећих хемикалија лако доступних у чврстом стању бисте искористили као најчистији извор Fe^{2+} јона?

а) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

б) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

в) $\text{Fe}_{0,84-0,95}\text{O}$

г) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

д) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

ђ) FeF_2

е) $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

6. Састав анода литијумских батерија може се представити као $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$. Ради одређивања формуле конкретног анодног материјала, прво је атомском апсорпционом спектроскопијом утврђено да кобалт чини 56,40% масе узорка. Познато је такође да је материјал онечишћен инертним солима литијума и влагом, па овај податак није могао бити довољан. Под азотом растворено је 25,00 mg анодног материјала у 5,00 cm^3 раствора 0,1000 М гвожђе(II)-сулфата закисељеног сумпорном и фосфорном киселином. Добијени раствор је титрован потенциометријски са калијум-дихроматом, за шта је потрошено 3,23 cm^3 0,01593 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Која вредност x одговара испитиваном анодном материјалу?

$x =$ _____

7. Приликом електролизе 1000 g 23% раствора натријум-хлорида струјом јачине 96,5 А у току 1 часа (степен искоришћења је 100%), добијен је 3,4% раствор натријум-хлорида. Колики је однос запремина издвојеног водоника на катоди и хлора на аноди? Чаша у којој је вршена електролиза је константно хлађена у леденом купатилу.

$V(\text{катода}) : V(\text{анода}) = \underline{\hspace{2cm}} : \underline{\hspace{2cm}}$

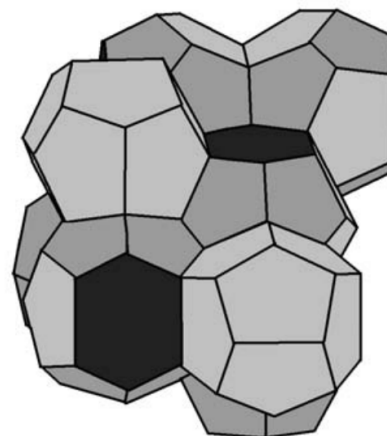
Задатак 2

1. <i>A</i>	1. <i>B</i>	1. <i>B</i>	1. <i>Г</i>	2. <i>a</i>	2. <i>б</i>	2. <i>в</i>	2. <i>г</i>	3. <i>a</i>	3. <i>б</i>	3. <i>в</i>	3. <i>г</i>	3. <i>д</i>	3. <i>ђ</i>	3. <i>e</i>	7,5 %
9	5	3	2	6	2	3	5	2	2	2	3	2	2	3	51

Тећи-зеленакстожута-смрад-љубичасто-нестабилно = *fluere-chloros-bromos-ioeides-astatos*

1. У перфлуорпентанском раствору на 220 К, бром реагује са озоном дајући чврсто једињење *A*. Ако се *A* третира воденим раствором натријум-хидроксида оно хидролизује дајући бромиде и бромате. Раствор добијен хидролизом, третиран вишком калијум-јодида и хлороводоничне киселине, издваја јод за чију титрацију је потребно 5 mol натријум-тиосулфата на сваки мол *A*. *A* реагује са флуором у перфлуорпентану дајући безбојне кристале *B* који садрже 61,1% брома. Када се *B* загрева, оно отпушта 1 mol кисеоника и трећину мола брома по молу *B*, при чему заостаје *B*, жута течност са великим диполним моментом. *B* реагује са калијум-флуоридом дајући кристале *Г*, који садрже 20,0% калијума, 41,0% брома и 39,1% флуора. Предложите структуре за једињења *A-Г*. Напишите једначине свих реакција које су поменуте у задатку.

2. Паперјаста, зелена чврста супстанца, хлорни лед, гради се када се гасовити хлор продувава кроз воду која је охлађена до близу тачке мржњења. Молекули воде при овим условима граде водонично-везане структуре које стабилизују молекули хлора попуњавајући велике шупљине у њима. На овај начин се граде нестехиометријска једињења – клатратни хидрати – чија је главна карактеристика постојање додекаедара наgraђених од 20 молекула воде (слика десно). Структура ових кристалних супстанци се може представити као просторно центрирана кубна решетка



састављена од додекаедара који се могу сматрати идеалним сферама. Додекаедри су повезани додатним молекулима воде на странама јединичне ћелије. Два молекула воде се могу наћи на свакој страни јединичне ћелије. Ивица јединичне ћелије је дужине 1,182 nm. Постоје две врсте шупљина у овој структури. Један тип шупљина је унутрашњи простор у додекаедрима (A). Шупљине A су нешто мање од другог типа шупљина (B), којих има по шест у свакој јединичној ћелији.

а) Колико шупљина типа A има у јединичној ћелији? Колико молекула воде има у јединичној ћелији?

б) Ако би све шупљине биле попуњене молекулима хлора, који би био однос молекула воде према молекулима хлора?

в) Ако је густина клатрата хлора $1,26 \text{ g cm}^{-3}$, колико износи однос броја молекула воде и хлора у кристалу?

2) Ковалентни полупречници представљају формални допринос сваког атома укупном међуатомском растојању између два ковалентно везана атома. Ван дер Валсов или невезни полупречник представља меру величине атома који није ковалентно везан за суседа од кога се мери растојање (узимајући да су атоми чврсте сфере). Атомски ковалентни и невезивни полупречници (pm) за неке атоме су дати у табlici доле. На основу ових вредности процените које шупљине би могао молекул хлора да запоседа. Само *A*, само *B*, или *A* и *B*? Образложите одговор прорачуном.

Атом	Ковалентни полупречник (pm)	Невезивни полупречник (pm)
H	37	120
O	73	140
Cl	99	180

3. Веома мала количина елемента астата, која се гради нуклеарним бомбардовањем бизмута, може се одвојити од бизмута дестилацијом, при чему се сакупља у раствору азотне киселине. Понашање овог елемента у неким реакцијама одређено је обрадом раствора и праћењем радијације карактеристичне за овај елемент. Доле су наведени типични експерименти. Протумачити све горе наведене експерименте, где год је то могуће пишући одговарајуће једначине реакција, и извести сопствени закључак о оксидационим стањима астата.

а) Када се раствор у азотној киселини загрева до кључања, аstat не испарава.

б) Када се раствор у азотној киселини третира помоћу Fe^{2+} , и тада загреје до кључања, аstat испарава.

в) Када се раствор у азотној киселини третира помоћу Fe^{2+} и екстрахује помоћу угљен-тетрахлорида, активност астата јавља се у CCl_4 -слоју. Међутим, када се раствор заалкали после третирања Fe^{2+} , аstat не прелази у CCl_4 -слој.

г) Када се раствор у азотној киселини третира раствором H_3AsO_3 и екстрахује бенzenом, после 5 минута, највећи део астата прелази у бензенски слој. Насупрот томе, када се екстрахује бенzenом после 20 мин, највећи део астата остаје у воденом слоју.

д) Раствор At у азотној киселини третира се металним цинком и цеди. У филтрат се дода сребро-нитрат и калијум-јодид; аstat се таложи заједно са сребро-јодидом.

ђ) У раствор At у азотној киселини прво се дода сребро-нитрат, а затим калијум-јодат. Практично, активност астата није копреципитована (талози се заједно) са награђеним сребро-јодатом.

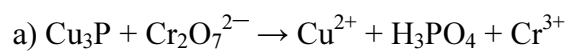
е) Када се редослед додавања сребро-нитрата и калијум-јодата у *ђ)* измени, награђени сребро-јодат копреципитује много више астата.

Задатак 3

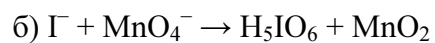
а	б	в	г	д	ђ	е	ж	7,5 %
3	3	3	5	5	4	6	3	32

Редокс-хемија

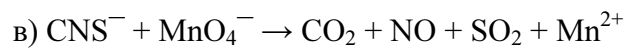
1. Средите коефицијенте у наведеном оксидо-редукционим реакцијама. Додајте воденикове јоне, хидроксидне јоне и молекуле воде, ако је потребно.



Реакција се одвија у киселој средини.

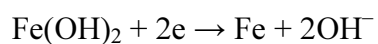


Реакција се одвија у киселој средини



Реакција се одвија у киселој средини.

2. г) Израчунајте стандардни потенцијал, E° , за полуреакцију

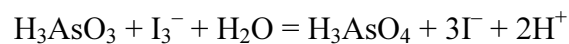


ако је за полуреакцију



а производ растворљивости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ износи $8,0 \times 10^{-16}$.

3. Под одређеним условима арсенаста киселина се може титровати тријодидом, а под другим условима арсенова киселина се може квантитативно редуковати јодидом. Оба одређивања се заснивају на равнотежи:



д) Израчунајте константу равнотеже на 25°C за ову реакцију, ако су стандардни редокс-потенцијали за полуреакције:



ђ) Колики је однос $\frac{[\Gamma]^3}{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}_3^-][\text{H}_3\text{AsO}_3]}$ на pH 7,0. Уколико нисте решили део под д), узмите вредност 1,0 за овај прорачун.

е) Титрује се 50,0 cm³ раствора у којем је концентрација арсенасте киселине приближно 0,05 mol/dm³ раствором тријодида концентрације 0,050 mol/dm³, уз скроб као индикатор. У раствору тријодида је концентрација слободног јодида 0,25 mol/dm³. Скроб је изузетно осетљив индикатор и даје приметну плаву боју већ при концентрацији тријодида од 2×10^{-5} mol/dm³. Који је минимални pH на којем је могуће извести ову реакцију. Услов који мора бити испуњен је да на завршној тачки титрације концентрација арсенасте киселине буде испод 1×10^{-6} mol/dm³. Уколико нисте решили део под д), узмите вредност 1,0 за овај прорачун.

ж) Кад се титрује арсенаста киселина раствором тријодида, рН средине може бити висок, чак 11, без штетних ефеката на ток титрације. Међутим, кад се титрује раствор тријодида раствором арсенасте киселине до нестанка плаве боје комплекса скроб – јод, рН мора бити нижи од 9. Напишите нежељене реакције на рН изнад 9.

Задатак 4

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	7,5 %
2	4	6	2	5	3	2	24

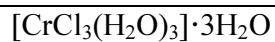
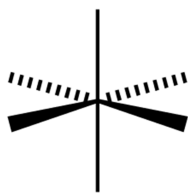
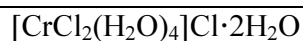
Координациона хемија хрома

Велика већина комплекса хексакоордованог хрома су октаедарске геометрије. Хром(III)-хлорид „хексахидрат“, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, заправо је врло неодређен назив који обухвата четири различита октаедарска комплекса који су међусобно конституциони изомери. Комерцијално доступан је $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а најнестабилнији је $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1. Напишите молекулске формуле преостала два једињења која овај назив обухвата.

Оба поменута комплекса, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, јављају се у облику два или више стереоизомера

2. Напишите све стереоизомере ова два једињења (довољне су структуре катјонске комплексне сфере). Као помоћ вам је у првом случају дат скелет октаедарске структуре.

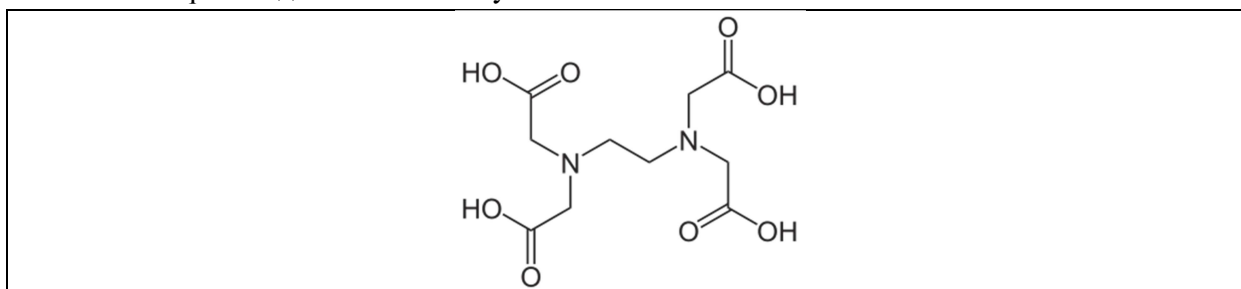


3. Хром са тиоцијанатним јонима у воденом раствору гради комплексе типа $[\text{Cr}(\text{SCN})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$. Логаритми константи стабилности ових комплекса ($\log K_n$) износе: $\log K_1 = 3,1$; $\log K_2 = 1,7$; $\log K_3 = 1,0$; $\log K_4 = 0,3$; $\log K_5 = -0,7$ и $\log K_6 = -1,6$. Колика је концентрација комплексних врста које садрже хром у раствору који је припремљен мешањем раствора који су садржали $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $1,0 \text{ mol KSCN}$, а затим разблажен до запремине од $1,00 \text{ L}$? Занемарити равнотеже хидролизе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и јонску јачину.

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

Етилендиаминтетрасирћетна киселина (EDTA) је хексадентатни лиганд који гради врло стабилне комплексе са великим бројем прелазних метала. Један комплекс који овај лиганд гради са хромом је $[\text{Cr}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})]$, где је $\text{Y} = \text{EDTA}^{4-}$.

4. Испод је дата структура молекула EDTA. Заокружите оне атоме преко којих су успостављене координативно ковалентне везе са централним јоном у горенаведеном комплексу.



Комплексометријске титрације представљају једноставну аналитичку технику за одређивање великог броја металних јона. Тако се оне могу искористити за узастопно одређивање гвожђа, цинка и хрома у узорку галванизованог челика без претходног одвајања.

Одмерено је 36,00 g узорка галванизованог челика који садржи гвожђе, цинк, хром и инертне примесе. Тај узорак је затим растворен употребом погодне смеше концентрованих киселина, филтрат је пренет у нормлани суд од 1000 mL и допуњено до црте. Затим је пренето 10,00 mL овако добијеног раствора у нормални суд од 100,0 mL и допуњено до црте. Из овако добијеног раствора узет је аликвот од 10,00 mL који је онда пренет у ерленмајер, подешена је pH вредност и додат одговарајући индикатор (сулфосалицилна киселина). Садржај ерленмајера титрован је стандардним раствором EDTA концентрације 0,0250 M док се није уочила одговарајућа промена боје. На овај начин је иститрован Fe^{3+} и очитана је запремина на бирети V_1 . Затим је у истом ерленмајеру поново подешена pH вредност, додат одговарајући индикатор (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, PAN) и мало етанола. Титрација је настављена са истим стандардним раствором; када се уочила одговарајућа промена боје, а очитана је запремина на бирети V_2 – на овај начин је иститрован Zn^{2+} . Затим је у исти ерленмајер додато 20,00 mL 0,0250 M стандардног раствора EDTA, а смеша је загревана тако да кључа 5 min. Након хлађења до собне температуре додат је одговарајући индикатор (PAN), а садржина ерленмајера је титрована стандардним раствором CuSO_4 концентрације 0,0250 M. Када се уочила одговарајућа промена боје очитана је запремина на бирети V_3 . Очигледно, на овај начин (индиректном титрацијом) одређен је Cr^{3+} . Приложен поступак поновљен је још три пута, а средње запремине износиле су: $V_{1, \text{средње}} = 8,72 \text{ mL}$, $V_{2, \text{средње}} = 13,70 \text{ mL}$ и $V_{3, \text{средње}} = 8,68 \text{ mL}$.

5. Одредити масени удео гвожђа, цинка и хрома у легури.

$\omega(\text{Fe}) =$	$\omega(\text{Zn}) =$	$\omega(\text{Cr}) =$
-----------------------	-----------------------	-----------------------

Иако је константа стабилности претходно поменутог комплекса $[\text{Cr}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})]^-$ велика ($\log K = 23$), брзина настајања тог комплекса је мала, те није могуће хром одређивати директном комплексометријском титрацијом. Међутим, ова особина омогућава релативно лако испитивање кинетике те реакције: када се раствор соли хрома(III) дода у раствор који садржи EDTA у рН интервалу 3,5–5,5 испрва се наочиглед ништа не дешава (боја раствора је светлозелена), али убрзо се нагло појављује тамнољубичаста боја $[\text{Cr}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})]^-$ која наставља да добија на интензитету.

Припремљена је серија раствора 1–4 тако да су почетне концентрације Cr^{3+} , EDTA^{2-} и рН вредности једнаке онима датим у табели испод. Време потребно до појављивања тамнољубичасте боје такође је дато.

раствор	$[\text{Cr}^{3+}] / \text{M}$	$[\text{EDTA}^{2-}] / \text{M}$	pH /	t / s
1	0,006	0,1	4,22	20,1
2	0,012	0,1	4,22	10,0
3	0,006	0,1	4,43	12,4
4	0,006	0,2	4,22	20,3

6. Претпостављајући да важе претпоставке методе почетних брзина, одредите ред реакције у односу на Cr^{3+} x , EDTA^{2-} y и H^+ z .

$x =$ _____	$y =$ _____	$z =$ _____
-------------	-------------	-------------

7. Може ли се помоћу приложених података израчунати константа брзине стварања комплекса за услове при којима је извршен оглед? Ако може, израчунајте је.

Задатак 5

а	б	в	г	д	ђ	е	ж	7,5 %
4	6	6	6	3	2	6	6	39

„Знање енергије“

а) Ако се у 106,4 g воде температуре 21,4 °C дода 84,12 g злата температуре 120,1 °C, колико износи коначна температура овог система? $c(\text{Au}_{(s)}) = 0,129 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ $c(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

б) При избору горива важан параметар је енергетска густина, која се дефинише као количина енергије ослобођена по јединичној запремини горива. Обично се изражава у kJ/dm^3 . Гориво мора да има високу енергетску густину.

Израчунајте енергетску густину на 25 °C и притиску од 101,3 kPa

1) етанола

2) водоника

Стандардне енталпије настајања су: за угљен-диоксид $-393,5 \text{ kJ/mol}$, за воду у гасовитом стању $-241,8 \text{ kJ/mol}$, а за етанол у течном стању $-277,7 \text{ kJ/mol}$. Густина етанола је $0,785 \text{ g/cm}^3$.

в) Израчунајте температуру (у °C) на коју треба загрејати чврст сребро(I)-оксид да би се он разложио у метално сребро и кисеоник. Стандардна енталпија настајања чврстог сребро(I)-оксида износи $-31,05 \text{ kJ/mol}$. Стандардне ентропије су: за чврст сребро(I)-оксид $121,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, за сребро у чврстом стању $42,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, а за гасовити кисеоник $205,138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

г) Колико износи тачка кључања (у °C) калај(IV)-хлорида, на основу следећих података:

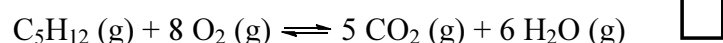
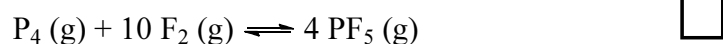
за $\text{SnCl}_4 (\text{l})$ $\Delta_f H^\circ = -511,3 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 258,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

за $\text{SnCl}_4 (\text{g})$ $\Delta_f H^\circ = -471,5 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 365,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

д) Предвидите за следеће реакције да ли:

- 1) су на свим температурама оријентисане ка настајању производа
- 2) су оријентисане ка настајању производа на ниским температурама, али не на високим температурама
- 3) су оријентисане ка настајању производа на високим температурама, али не на ниским температурама
- 4) ни на једној температури нису оријентисане ка настајању производа.

Упишите одговарајући број у квадрат

☐☐☐

ђ) Енергија афинитета према електрону може се дефинисати на неколико начина што понекад може довести до забуна. Изложене су три дефиниције, А, Б и В.

А) Енергија афинитета према електрону је количина енергије која се ослобађа када неутрални атом у гасовитом стању прими један електрон.

Б) Енергија афинитета према електрону је енергетска промена која се дешава када неутрални атом у гасовитом стању прими један електрон.

В) Енергија афинитета према електрону је количина енергије неопходна да се електрон одведе од једанпут негативног јона атома у гасовитом стању.

У два одвојена извора нађени су следећи подаци у вези са моларним енергијама афинитета према електрону флуора и неона.

Које дефиниције су коришћене у овим изворима, ако су вредности дате испод?

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

е) Шта је јача киселина у гасовитом стању: натријум-хидрид или флуороводоник? Закључак изведите на основу прорачуна. Доле су наведене енергије јонизације, афинитети према електрону и енергије дисоцијације (у kJ/mol).

	H	Na	F	Na-H	H-F
E_i	1312	496	1681		
E_a	-73	-53	-328		
D				201	569

ж) На основу података из табеле под е) предложите најповољнију хетеролитичку дисоцијацију у гасовитом стању (закључак изведите на основу прорачуна):

1) натријум-хидрида

2) флуороводоника.

Задатак 6

1.1)	1.2)	1.3)	1.4)	2.1)	2.2)	2.3)	3.1)	3.2)	3.3)	7,5 %
2	3	4	3	5	3	12	3	7	4	46

Хватачи нуклеофила

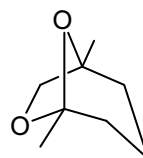
1. У току синтезе сесквитерпенског етра куркумен-оксида било је потребно извршити реакцију између 6-метил-6-хептен-2-она и вишка реагенса који је настао у реакцији 1-бром-4-метилбензена и струготина магнезијума у сувом етру. Нажалост, доступни узорак кетона је био веома стар, а у синтезу се кренуло пре неког претходног пречишћавања.

1) Написати структуру и именовати жељени производ овог корака синтезе куркумен-оксида.

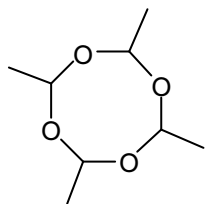
2) Реакциона смеша је, после одговарајуће обраде, садржавала и значајне количине толуена и *p*-толилметанола. Како су настала ова два једињења? Шта је главно запрљање у узорку кетона?

3) Када је реакција поновљена са узорком кетона који је претходно третиран zasiћеним воденим раствором натријум-хидрогенсулфита, у реакционој смеси није детектован *p*-толилметанол. На ком принципу је извршено пречишћавање узорка кетона? Одговор поткрепите одговарајућим структурама и кратким објашњењем поступка и његове успешности.

4) Накнадно је анализиран узорак полазног кетона, а међу запрањима, у малој количини, пронађено је бициклично једињење приказано десно. На који начин је ово једињење у вези са кетоном, односно главним запрањем полазног старог узорка кетона?



2. Доле је представљена структура металдехида (без стереохемије) који се користи као отров за пужеве и друге гастроподе под различитим комерцијалним именима (нпр. "Snail-tox").

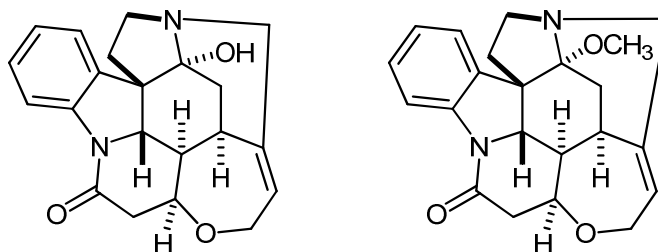


1) Колико различитих стереоизомера може да постоји овог једињења? Прикажите њихове структуре. Колико од њих је оптички активно? У ком међусобном стереохемијском односу се они налазе? Ако би смо покушали да извршимо њихово раздвајање на основу различите испарљивости (нпр. гасном хроматографијом) колико би највише фракција различите тачке кључања (ретенционог времена) могли да добијемо?

2) Ово једињење је токсично и за сисаре, а у случају тровања путем гутања, као прва мера предострожности се препоручује узимање раствора натријум-хидрогенкарбоната. Објасните хемијски принцип који стоји иза овакве мере прве помоћи.

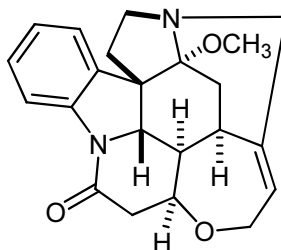
3) Металдехид може да се искористи као полазни материјал у великом броју синтеза. Ево једног примера. Металдехид се прво помеша са мало сумпорне киселине, а затим се из те смеше дестилацијом издваја једињење *A* (тачка кључања овог једињења је 20 °C). Једињење *A* се третира прво амонијум-хлоридом, а затим натријум-цијанидом. Након додатка NaCN, реакциона смеша је мешана неколико сати (при чему настаје супстанца *B*), па је у њу додат вишак концентроване хлороводоничне киселине, а овај раствор загреван на рефлукусу. Након хлађења и додатка 95%-ног етанола, издвојила се бела кристална супстанца *B*. Напишите реакције које се одвијају у току ове синтезе. Представите механизам три корака синтезе (настајање једињења *A-B*).

3. Приказане су структуре псеудострихнина (доле лево) и 16-метоксистрихнина (доле десно). За 16-метоксистрихнин се сматра да је артефакт процеса пречишћавања, тј. да га изворно нема у биљци (*Strychnos nux-vomica* L.) из које се изолује, већ да настаје у процесу пречишћавања, при коришћењу метанола као растварача.



1) Предложите механизам како би настао 16-метоксистрихнин из псеудострихнина под овим условима.

2) Означите астериском (*) све хиралне центре у 16-метоксистрихнину и одредите њихову конфигурацију.



3) Колико би потенцијално различитих стереоизомера овог једињења могло да постоји? Да ли очекујете (и зашто) да могу да постоје сви стереоизомери?

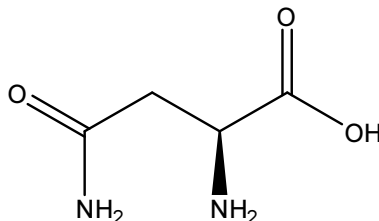
Задатак 7

1.1.	1.2.	2.	3.	4.	5.1.	5.2.	5.3.	7,5 %
3	2	3	6	6	3	4	5	32

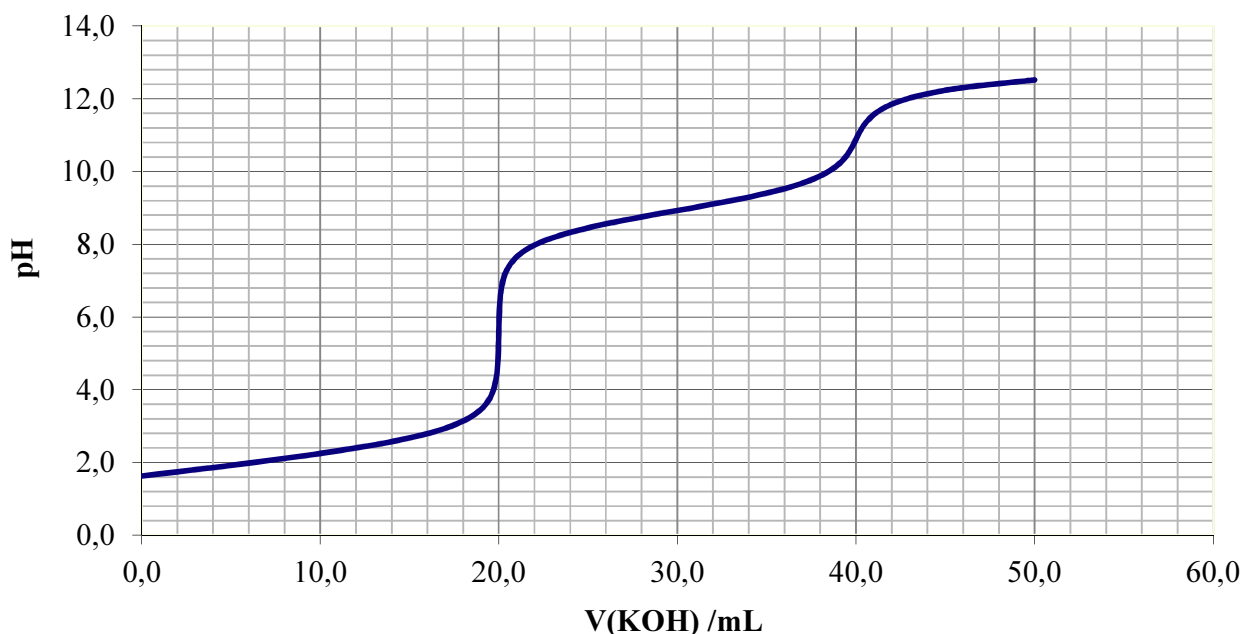
Луј Никола Воклен

Луј Никола Воклен (1763–1829) био је француски хемичар. Иако се његово име ретко помиње у уџбеницима, врло значајно је допринео развоју хемијске науке. Као син земљорадника, млади Воклен радио је у апотеци. Ту упознаје и спријатељује се са хемичаром Антоаном Франсоаом де Фуркроа, а убрзо постаје његов лаборант. Креће да објављује своје радове од 1790, а о чему су неки од њих били научићете у овом задатку.

Радећи заједно са Пјером Жаном Робикеом, Воклен је 1806. први изоловао из шпаргле (*Asparagus officinalis* L.) једну од двадесет основних аминокиселина – аспарагин. Структура ове аминокиселине дата је испод. У зависности од pH ова аминокиселина може бити у три различита облика.



Када се 100,0 mL 0,100 M раствора једног од облика аспарагина титрује 0,500 M раствором калијум-хидроксида, добија се следећа титрациона крива:



Напомена: За следећа два питања потребно је очитати одговарајуће вредности са претходне титрационе криве. Можете апроксимирати вредности на једно децимално место.

- 1.1.** За коју групу (које групе) аспарагина је могуће одредити константе киселости/базности? Где је то могуће, одредите ове вредности.

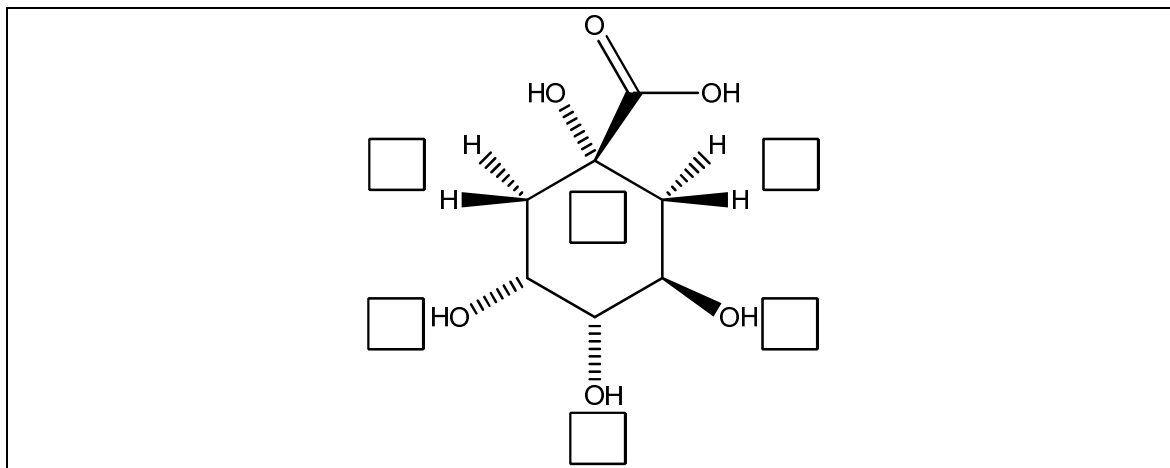
Група	Да ли је могуће одредити константу киселости/базности?	Одређена вредност
-COOH	ДА / НЕ	$pK_a =$
-NH ₂	ДА / НЕ	$pK_b =$
-CONH ₂	ДА / НЕ	$pK_b =$

- 1.2.** Изоелектричном тачком неког молекула (pI) сматра се она pH вредност при којој је највећа концентрација оне његове врсте чије је укупно наелектрисање једнако нули. Одредите pI вредност аспарагина.

pI = _____

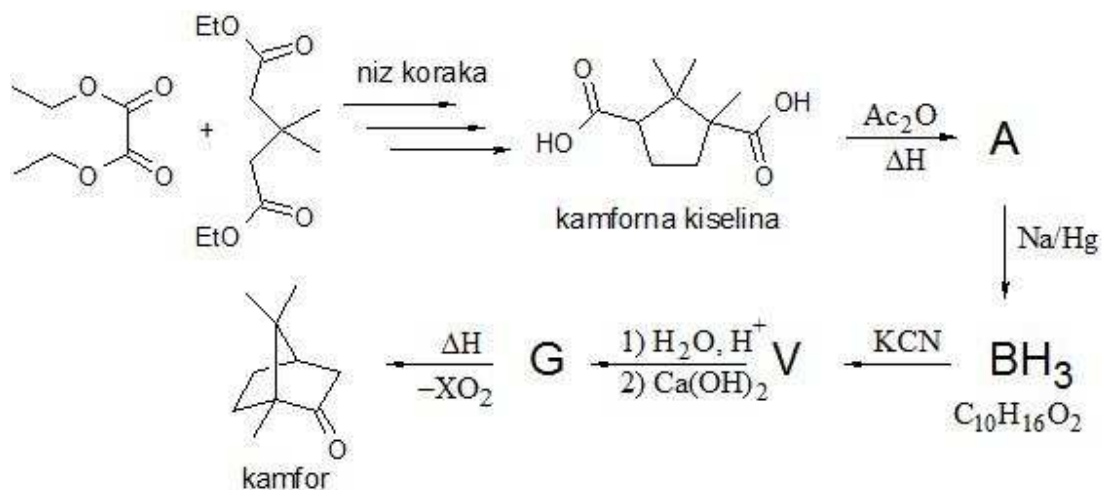
Исте године Воклен је по први пут изоловао хининску киселину, чија је структура приказана испод.

2. У празне квадрате поред угљеникових атома упишите њихове апсолутне конфигурације уколико је тај угљеников атом хиралан. (Имајте у виду да хирални угљеников атом мора поседовати четири конституционо (структурно) различита супституента.)



Камфорна киселина је такође једињење чија се изолација приписује Воклену. Може се добити оксидацијом камфора азотном киселином. Међутим, њена тотална синтеза из диетил-оксалата и диетил-естра 3,3-диметилпентанске киселине (Компа, 1904.) била је кључна у развоју тоталне синтезе камфора.

3. Помоћу упрошћене шеме тоталне синтезе камфора која је приказана испод одредите структурне формуле једињења А–Г. Занемарите стереохемију.



A	Б
В	Г

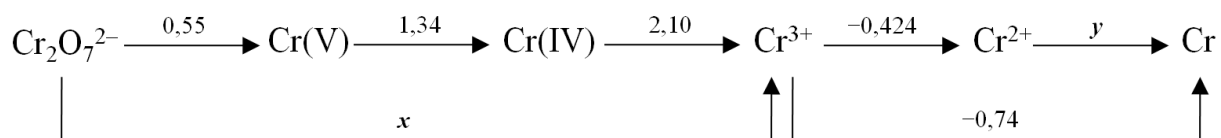
Ипак, Воклен је можда најпознатији по открићу два нова елемента – берилијума и хрома. Минералолог Рене Жист Аиј приметио је 1789. године изузетну сличност кристалне структуре, тврдоће и густине узорака минерала берила и смарагда. Предложио је Воклену да их анализира како би утврдио јесу ли хемијски исти. Испоставило се да то јесте случај, с тим да је смарагд имао око 2% хрома, чему је дуговао своју зелену боју.

Воклен је стопио узорак берила са вишком калијум-хидроксида, а затим добијени растоп растворио у води, при чему је уочио потпуно растварање. Затим је загревао добијени раствор до кључања, што је било праћено издвајањем белог талог. У раствору се налазило растворено само још једно једињење; додатком разблажене хлороводоничне киселине у овај раствор издваја се желатинозни бели талог, а додатком неких растворних соли прелазних метала (нпр. FeCl_3 , NiCl_2 , CuSO_4 итд.) дошло би до стварања кристалних структура налик травкама. Испитивањем својстава талогa закључио је да га чине два различита једињења, оба врло сличних хемијских особина; нпр. оба су се растварала у растопу јаких база. Међутим, прво, претходно познато једињење Д могло је да гради стипсе, док друго, до сада неоткривено једињење Ћ није. Такође, једињење Д имало је једак укус, а једињење Ћ слаткаст укус (*пажња*: испитивање укуса је врло застарела и опасна аналитичка техника). Ово је уједно и разлог зашто је берилијум некада био називан и „глуцинијум“. Берил садржи 5,03% берилијума и 53,58% кисеоника по маси, као и још два елемента. *Помоћ*: користити што тачније вредности за атомске масе.

4. Написати емпиријске формуле једињења Д, Ђ и берил.

Д	Ђ	берил
---	---	-------

Хром, други елемент који је Воклен открио, гради врло разноврсна једињења, и то са оксидационим бројевима од -2 до $+6$. Код таквих елемената врло су корисни Латимерови дијаграми. Они представљају резиме вредности стандардних електродних потенцијала (у V) за неки елемент: вредност стандардног електродног потенцијала неке полуреакције којом се једна врста преводи у другу приказана је на хоризонталној стрелици која спаја те две врсте. Такође, често за неки елемент постоји више Латимерових дијаграма, где је сваки дат за различиту рН вредност. Испод се налази Латимеров дијаграм за хром у киселој средини ($\text{pH} = 0$).



5.1. Израчунати недостајуће вредности електродних потенцијала x и y и приказати сређене полуреакције на које се односе.

$x =$ _____

$y =$ _____

5.2. Израчунати вредност стандардног ћелијског потенцијала (стандардне електромоторне силе) за реакције: (1) диспропорције Cr^{5+} на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} ; и (2) диспропорције Cr^{2+} на Cr^{3+} и Cr . Да ли су ове реакције спонтане при стандардним условима? Уколико нисте одредили вредности у 5.1, можете користити $E^\circ(\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}) = 2,52 \text{ V}$ и $y = -1,15 \text{ V}$.

		Да ли је реакција спонтана при стандардним условима?
(1)	$E^\circ =$	ДА / НЕ
(2)	$E^\circ =$	ДА / НЕ

5.3. Колико износи минимална pH вредност при којој се Cr^{3+} може у киселој средини оксидовати до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ помоћу гасовитог кисеоника ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,229 \text{ V}$) на 25°C и 1 atm ? Узети да су концентрације свих јона изузев H^+ једнаке јединици. Уколико нисте одредили вредности у 5.1, можете користити $x = 1,48 \text{ V}$. Можете користити $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 59,2 \text{ mV}$.

Задатак 8

а	б	в	г	д	ђ	е	ж	з	и	7,5 %
2	4	4	4	4	4	3	4	3	4	36

Примена изотопа

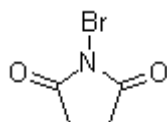
- 1) Изотопски однос може бити врло користан у утврђивању елементалног састава молекула масеном спектрометријом. Бром има два главна изотопа: ^{79}Br (50,7 %) и ^{81}Br (49,3 %). Предвидите релативне молекулске масе молекулских јона и њихове релативне заступљености (у процентима) у масеним спектрима:

а) бромметана

б) трибромметана

- 2) Кинетички изотопски ефекат се односи на промену брзине реакције када се један изотоп у молекулу замени другим. Представља однос константи брзине реакције када је присутан лакши изотоп и када је присутан тежи изотоп: k_L/k_T . У задацима који следе сретаћете се са примарним кинетичким изотопским ефектом, где се директно раскида или гради веза са изотопски обележеним атомом. Овај ефекат се јавља уколико се та веза раскида или ствара у кораку који одређује брзину реакције. Има вредности веће од један.

У реакцији бромавања толуена који је монодеутерисан у метил-групи *N*-бромсукцинимидом (формула је дата доле) уз озрачивање ултраљубичастим зрацима и загревање, добија се монобромтолуен (бензеново језгро није модификовано), при чему се у масеном спектру производа јављају четири молекулска јона, следећих маса: 170 (4,74 %), 171 (46,0 %), 172 (4,60 %) и 173 (44,7 %).



в) Одредите кинетички изотопски ефекат k_H/k_D у овој реакцији. Занемарите кинетички изотопски ефекат брома.

г) Предложите механизам бромавања толуена *N*-бромсукцинимидом.

3) 2-Бром-2-метилпропан је загреван са натријум-етоксидом у етанолу. Смеси производа чинило је 97 % 2-метилпропена и 3 % 2-етокси-2-метилпропана. Код потпуно деутерисаног 2-бром-2-метилпропана повећан је удео етра у смеси производа.

д) Предложите механизам реакције добијања 2-метилпропена из 2-бром-2-метилпропана.

4) Кад се 1,1,1-трифлуор-2,2-дихлоретан загрева са натријум-метоксидом у метанолу добија се 1,1-дифлуор-2,2-дихлоретен у високом приносу. Ако се пође од деутерисаног 1,1,1-трифлуор-2,2-дихлоретана, брзина реакције се не мења. Ако се пође од недеутерисаног 1,1,1-трифлуор-2,2-дихлоретана и реакција изводи са натријум-метоксидом у потпуно деутерисаном метанолу, CD_3OD , из реакционе смесе се може изоловати и деутерисан 1,1,1-трифлуор-2,2-дихлоретан.

ђ) Предложите механизам за ову реакцију.

- 5) Изотопски потпис, $\delta^{13}\text{C}$, представља меру за однос стабилних изотопа угљеника, $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$, изражен у промилима (‰). По дефиницији, $\delta^{13}\text{C}$ је количник, изражен у промилима, разлике односа $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ у узорку и у стандарду и односа $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ у стандарду. Као стандард се обично користи минерал белемнит са $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$.

У зависности од начина фиксације угљен-диоксида фотосинтезом копнене биљке се деле у две главне групе: C_3 биљке и C_4 биљке. За C_3 биљке $\delta^{13}\text{C}$ износи $-13,00$ ‰, а за C_4 биљке је $-28,00$ ‰. C_4 биљке чине 5 % биљне биомасе на копну.

е) Израчунајте изотопски потпис, $\delta^{13}\text{C}$, за белемнит.

ж) Израчунајте односе $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ у биомаси C_3 биљака и у биомаси C_4 биљака.

з) Узимајући у обзир кинетички изотопски ефекат за грађење органских једињења полазећи од угљен-диоксида, процените удео C_4 биљака у фиксацији угљен-диоксида од стране копнених биљака.

1) 25 %

2) 5 %

3) 3 %

4) 0 %

- 6) Старост фосила и других материјала органског порекла као што су кости, дрво или чак, влакна старих књига и уметничких слика, одређује се врло популарном методом датирања помоћу радиоактивног угљеника C14. Ову технику открио је 1946. године амерички физичар Вилард Либи (1908–1980), а метода се од тада непрестано развија и усавршава, тако да се лако и релативно јефтино може применити у многим приликама. Метода се заснива на чињеници да се угљеник-14 константно формира у атмосфери интеракцијом атмосферског азота са космичким зрацима. Настали угљеник реагује са кисеоником и гради радиоактивни угљен-диоксид који се фотосинтезом инкорпорира у биљке, а затим, кроз исхрану, и животиње. Концентрација угљеника-14 је у свим живим бићима иста, али када животиња или биљка умре, она престаје да измењује угљеник са околином и од тог тренутка количина угљеника-14 почиње да опада услед β -распада (прати кинетику првог реда). Полувреме распада угљеника-14 износи 5730 година.

Недавно је у Мексику, у једној подводној пећини, пронађен скелет за који се верује да је најстарији икад пронађен у Северној или Јужној Америци. Старост скелета утврђена је методом датирања помоћу радиоактивног угљеника. Установљено је да остаци садрже 20% угљеника-14 у односу на почетну количину. Интеграљени израз за константу брзине реакције првог реда је:

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

и) Одредите приближну старост овог скелета.