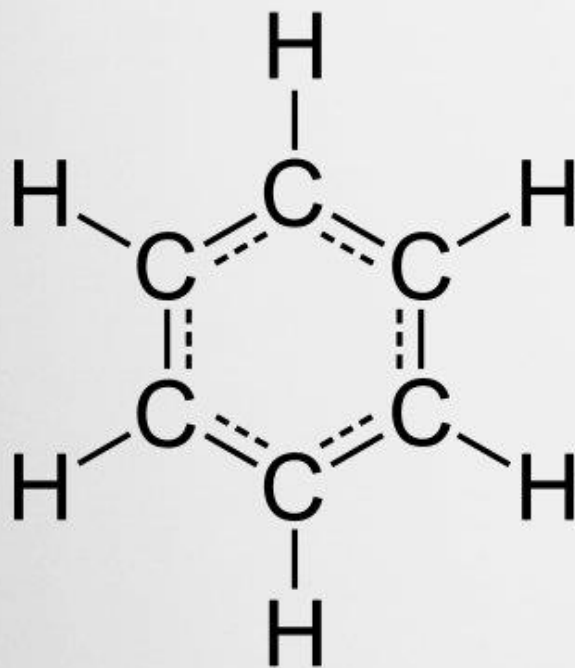


Шеста Српска хемијска олимпијада



NIS
GAZPROM NEFT



ONE RING TO RULE THEM ALL.

Београд, 23-25. маја 2019.

Физичке константе

Авогадрова константа, $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Болцманова константа, $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

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

Фарадејева константа, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Брзина светлости, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Планкова константа, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Маса електрона, $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Нормални услови: притисак, $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, температура, $T = 273,15 \text{ K}$

Стандардни услови: притисак, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, температура, $T = 298,15 \text{ K}$

Атмосферски притисак, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

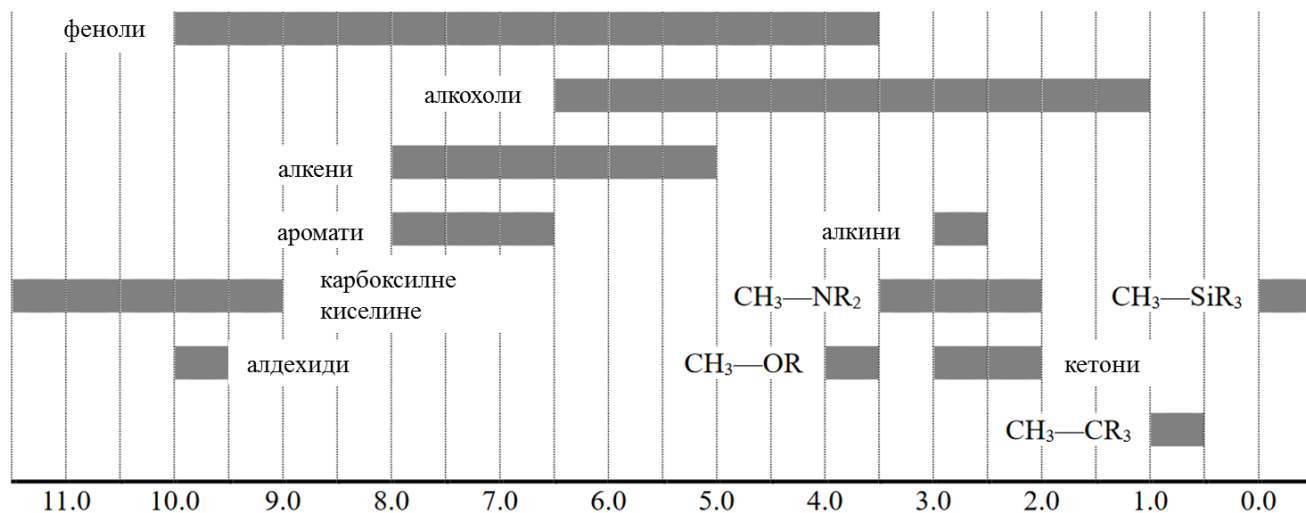
Нула Целзијусове скале, $273,15 \text{ K}$

Интегрални облик кинетичке једначине за реакције првог реда:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$[A]$ – концентрација реактанта А након времена t ,
 $[A]_0$ – почетна концентрација реактанта А, k – константа брзине реакције

Хемијска померања у ^1H NMR спектрима (у ppm у односу на тетраметилсилан)



1																	18
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40
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) Nh	114 (289) Fl	115 (288) Mc	116 (292) Lv	117 (294) Ts	118 (294) Og
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			

Задатак 1

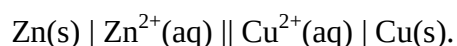
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	7,5%
1	1	1	5	3	3	4	2	20

Данијелов елемент

1. Заокружити слово (слова) испред тачне тврдње (тачних тврдњи).

- а) Свака полућелија галванског елемента састављена је од раствора електролита и електроде изграђене од инертног изолатора.
- б) Супстанца од које је изграђена електрода неке полућелије галванског елемента мора у свакој полућелији или да подлеже редукцији, или да подлеже оксидацији, јер се тиме затвара електрично коло.
- в) Како би галвански елемент функционисао, раствори полућелија морају бити повезани на начин који омогућава размену јона. Ово се може постићи коришћењем „соног моста”.
- г) Када се једна оксидоредукциона реакција искористи за добијање електричне енергије, тада се таква електрохемијска ћелија зове електролитичка ћелија.
- д) На катодама галванских елемената се одвија редукција. На катодама електролитичких ћелија се одвија оксидација.

Размотримо следећи галвански елемент:



Овај галвански елемент данас је познат и као Данијелов елемент, по енглеском хемичару Џону Фредерику Данијелу који га је изумео 1836. године.

2. Написати сређену једначину реакције која се одвија у овом галванском елементу.

3. Написати сређене једначине полуреакција које се одвијају у овом галванском елементу.

катода:

анода:

4. Израчунати стандардни ћелијски потенцијал Данијеловог елемента E° користећи термодинамичке податке дате у табели испод.

	$\Delta_f H^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	$S^\circ, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Zn(s)	0	41,6
Zn ²⁺ (aq)	-153,4	-112,1
Cu(s)	0	33,2
Cu ²⁺ (aq)	+64,8	-99,6

$$E^\circ = \text{_____ V}$$

5. Израчунати електромоторну силу (ћелијски потенцијал, E) Данијеловог елемента у чијим полућелијама се налази 0,010 М раствор цинк-сулфата и 0,050 М раствор бакар(II)-сулфата. Уколико нисте израчунали стандардни ћелијски потенцијал елемента, користити вредност $E^\circ = 2,2 \text{ V}$.

$$E = \text{_____ V}$$

6. Састављен је Данијелов елемент са по 50,0 mL раствора у полућелијама. Када је у раствор који је садржао јоне бакра(II) додато 5,00 mL 0,100 М раствора бакар(II)-сулфата, електромоторна сила повећала се за 0,0077 V. Када је у раствор који је садржао јоне цинка додато 5,00 mL 0,100 М раствора цинк-сулфата, електромоторна сила смањила се за 0,0012 V. Израчунати почетне концентрације јона бакра(II) и цинка.

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \text{_____ M} \quad [\text{Zn}^{2+}]_0 = \text{_____ M}$$

7. У полућелији једног Данијеловог елемента налази се 50,0 mL раствора бакар(II)-сулфата концентрације 9,94 mM. Када се у овај раствор дода 25,0 mL амонијака концентрације 0,24 M, електромоторна сила елемента смањује се за 0,229 V. Израчунати константу стабилности комплексног јона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Константа стабилности неког комплекса (β) је равнотежна константа која одговара једначини хемијске реакције у којој се тај комплекс добија из металног јона и лиганата.

$$\beta = \underline{\hspace{2cm}}$$

8. Заокружити слово (слова) испред тачног одговора (тачних одговора).

- а) С порастом температуре електромоторна сила Данијеловог елемента расте.
- б) С порастом температуре електромоторна сила свих галванских елемената расте.
- в) С порастом температуре електромоторна сила Данијеловог елемента опада.
- г) С порастом температуре електромоторна сила свих галванских елемената опада.

Задатак 2

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	7,5 %
4	7	4	4	6	4	4	7	40

Енергија живих система

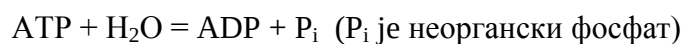
У биохемији се, за разлику од хемијске термодинамике, за стандардно стање узима рН 7,0 у воденом раствору. Физичке константе засноване на биохемијском стандардном стању се називају стандардне трансформисане константе, и означавају се примовима (нпр. $\Delta G'^0$, K').

1. За реакцију



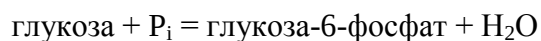
$$K' = 1,3 \times 10^{-3}$$

За реакцију хидролизе АТФ:



$$\Delta G'^0 = -30,5 \text{ kJ/mol}$$

Израчунајте K' за реакцију



$$K' = \underline{\hspace{2cm}}$$

2. Човек масе 70 kg дневно уноси храну енергетског садржаја 8610 kJ. Храна се метаболише и слободна енергија користи за синтезу АТР-а, који онда обезбеђује енергију за хемијском процесу и механички рад. Ако је ефикасност превођења енергије из хране у АТР 50 %, израчунајте масу АТР-а коју човек синтетише током 24 часа. Узмите да се АТР синтетише у хепатоцитима (ћелије јетре) у којима је физиолошка концентрација АТР $3,50 \text{ mmol/dm}^3$, ADP $1,50 \text{ mmol/dm}^3$, а P_i $5,0 \text{ mmol/dm}^3$. Узмите да је рН 7,0. Молекулска формула АТР-а је $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$.

$m = \text{_____} \text{ kg}$

3. Стандардни редокс-потенцијал за систем ацеталдехид/етанол износи $E^{\circ} = -0,197 \text{ V}$. Стандардни редокс-потенцијал за систем NAD^+/NADH износи $E^{\circ} = -0,320 \text{ V}$. Израчунајте промену слободне енергије ΔG за реакцију $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+$ у квасцу, ако су $c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 230 \text{ mM}$, $c(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,12 \text{ mM}$, а $c(\text{NAD}^+)/c(\text{NADH}) = 2,4$. pH износи 7,0, а температура је 28°C .

$\Delta G =$ _____ kJ/mol

4. Израчунајте промену слободне енергије при транспорту ненаелектрисане растворене супстанце из унутрашњости ћелије, где је концентрација те супстанце $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ у спољашњи, екстрацелуларни простор, где је њена концентрација $1,0 \text{ mmol/dm}^3$. Потенцијал ћелијске мембране је -50 mV (унутрашњост је негативнија од спољашњости). Температура је 25°C .

$$\Delta G = \text{_____ kJ/mol}$$

5. Потенцијал мировања ($\Delta\psi$) неурона износи -60 mV на 37°C . Ако је промена слободне енергије при транспорту јона Ca^{2+} из екстрацелуларног простора у ћелију $-35,8\text{ kJ/mol}$, а концентрација јона Ca^{2+} у екстрацелуларном простору $1,2\text{ mmol/dm}^3$, колико износи концентрација јона Ca^{2+} унутар ћелије?

$$c = \text{_____ mol/dm}^3$$

За грађење комплекса пептида L са протеином P, $\Delta G'^0$ износи $-30,2\text{ kJ/mol}$.

6. При којој концентрацији лиганда ће половина везивних места на протеину бити заузета?

$$c = \text{_____}$$

7. Колики удео везивних места на протеину је заузет при концентрацији лиганда од $1,25 \mu\text{mol/dm}^3$?

$$\theta = \underline{\hspace{2cm}}$$

8. Неки протеин је димер састављен од две идентичне подјединице. Свака има једно место везивања за лиганд. Везивање лиганда за једну подјединицу не изазива такву конформациону промену која утиче на везивање лиганда за другу подјединицу. Уколико је $\Delta G'^0$ за везивање лиганда за протеин, при чему долази до везивања за обе подјединице $-71,2 \text{ kJ/mol}$, одредите прву константу стабилности комплекса протеина и лиганда.

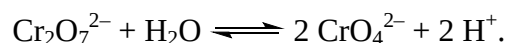
$$K = \underline{\hspace{10cm}}$$

Задатак 3

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	7,5%
2	1	3	3	4	1,5	1	1	1,5	2	30

Не зове се „обојени” без разлога

У свим школским уџбеницима пише да су водени раствори дихромата наранџасти. Међутим, ако се припреми раствор дихромата довољно ниске концентрације, такав раствор има жуту боју. Ово се дешава због равнотеже:



Константа ове равнотеже (у воденом раствору) износи:

$$K_1 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2} = 2,4 \cdot 10^{14}$$

1. Израчунати константу равнотеже K_2 (у воденом раствору).



$$K_2 = \underline{\hspace{2cm}}$$

2. На којој таласној дужини се налази апсорпциони максимум дихромата који узрокује наранџасту боју његових водених раствора? Заокружити тачан одговор.

260 nm	410 nm	740 nm	1050 nm
--------	--------	--------	---------

Утврђено је да је нека смеша хромата и дихромата жута уколико је молски удео хромата у њој већи од 90%.

3. Неки водени раствор хромата и дихромата садржи $9,9 \cdot 10^{22}$ атома хрома по литри раствора. Колико износи минимална рН вредност при којој је боја овог раствора жута?

$\text{pH}_{\min} = \underline{\hspace{2cm}}$

4. Одредити максималну масу калијум-дихромата која растварањем у 1 L инертног пуфера на $\text{pH} = 6$ даје жути раствор.

$$m_{\max}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

У неки раствор калијум-дихромата који је закишељен сумпорном кисеоном додати су водоник-пероксид и диетил-етар. Етарски слој попримио је плаву боју јер је диетил-етар из воденог раствора екстраховао једињење **X**. У етарском раствору оно постоји у облику једињења **Y** које садржи 25,2% хрома и 23,3% угљеника (по маси).

5. Написати структурне формуле једињења **X** и **Y**.

X =

Y =

6. Написати сређену једначину реакције која приказује стварање једињења X.

7. Колико износи оксидациони број хрома у ова два једињења?

оксидациони број Cr у X: _____	оксидациони број Cr у Y: _____
--------------------------------	--------------------------------

8. Које (која) од наведених једињења може (могу) да замени диетил-стар у изведеном огледу? Заокружити тачан одговор (тачне одговоре).

метанол	етанол	1-пентанол
---------	--------	------------

8. Концентрација Y у диетил-етру смањује се четири пута након сваког минута. Израчунати време полураспада Y у диетил-етру.

$t_{1/2} =$ _____ (јединица)

Када се у хладан базни раствор калијум-хромата дода водоник-пероксид, могуће је изоловати црвено-мрку со **Z**. Установљено је да је њена моларна маса 297 g/mol, а магнетни момент 1,73 Борових магнетона.

9. Напишите структурну формулу анјона соли **Z**.

Магнетни момент (у Боровим магнетнонима): $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, где је n број неспарених електрона.

1. (15)	2. (29)	3. (17,5)	4. (46,5)	5. (41)	Укупно поена (149)
					7,5 %

Задатак 4

S(e)

1. Чиста анхидрована сумпорна киселина на 25 °C садржи у равнотежи седам доминантних хемијских врста које у потпуности потичу од самодисоцијације киселине. У доле датој табели наведене су количине (у mmol) четири хемијске врсте које се налазе у 1 kg киселине. Колико износи садржај HS_2O_7^- и H_2O у овој количини киселине?

HSO_4^-	H_3SO_4^+	H_3O^+	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
14,8	11,3	7,9	3,6

$n(\text{HS}_2\text{O}_7^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ mmol и $n(\text{H}_2\text{O}) = \underline{\hspace{2cm}}$ mmol у 1 kg киселине
(једна децимала)

2. Раствор 430 g плаве кристалне супстанце формуле $\text{MXO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 1,7 L воде подвргнут је електролизи. Анода је била плочица од платине док је катода представљала бакарну мрежицу. У току електролизе раствор је интензивно мешан, а јачина струје је одржавана на 1,5 A. Пред крај електролизе, да би се уклониле последње количине јона метала М из раствора, мрежица од бакра је извађена, а као катода коришћен је цилиндар од платине, те је електролиза настављена при јачини струје од 0,08 A да би се избегле споредне електродне реакције. Било је укупно потребно 75 h да се заврши електролиза. Однос маса издвојеног метала на бакарној мрежици и платинском цилиндру је био 2061 : 50. Раствор добијен после електролизе је представљао 10,42% (масени проценти) раствор чисте јаке киселине, а који је давао бели талог са раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Колико износе релативне атомске масе М и X? Напишите једначине свих поменутих реакција у задатку.

Ag (M) = _____ и Ag (X) = _____
(цео број)

3. Раствори тиосулфата се могу добити провођењем водоник-сулфида кроз водене растворе сулфита. Сматра се да прво долази до грађења елементарног сумпора (S), а који се затим уравнотежава са хидрогенсулфитом дајући циљне соли. Написати једначине наведених корака механизма ове реакције. Изведена је синтеза тиосулфата полазећи од HS⁻ обележеног са ³⁵S. Који део радиоактивности ће се налазити у елементарном сумпору изложеном закишељавањем добијеног тиосулфата ако је овај механизам тачан?

_____ радиоактивности
(разломак)

4. Селен-сулфид (Se_xS_y) је супстанца која се додаје у већи број комерицијалних производа против настанка перути. Може се добити у реакцији селен(IV)-хлорида и натријум-сулфида, или у реакцији селенасте киселине и водоник-сулфида. У тим синтезама не настају друга једињења која садрже сумпор или селен.

Која је емпиријска формула селен-сулфида (Se_xS_y)? Напишите једначине поменутих реакција.

_____ (емпиријска формула селен-сулфида)

Анализом селен-сулфида је утврђено да он представља цикличне молекуле који су настали заменом неких атома сумпора атомима селена у елементарном S_8 . Колико различитих молекула селен-сулфида може да постоји у горе добијеној супстанци? Прикажите њихове структуре и предложите њихов могући релативни садржај у масеним процентима (једна децимала). Ако нисте одредили формулу селен-сулфида узмите да је његова формула SeS_4 .

_____ различитих молекула

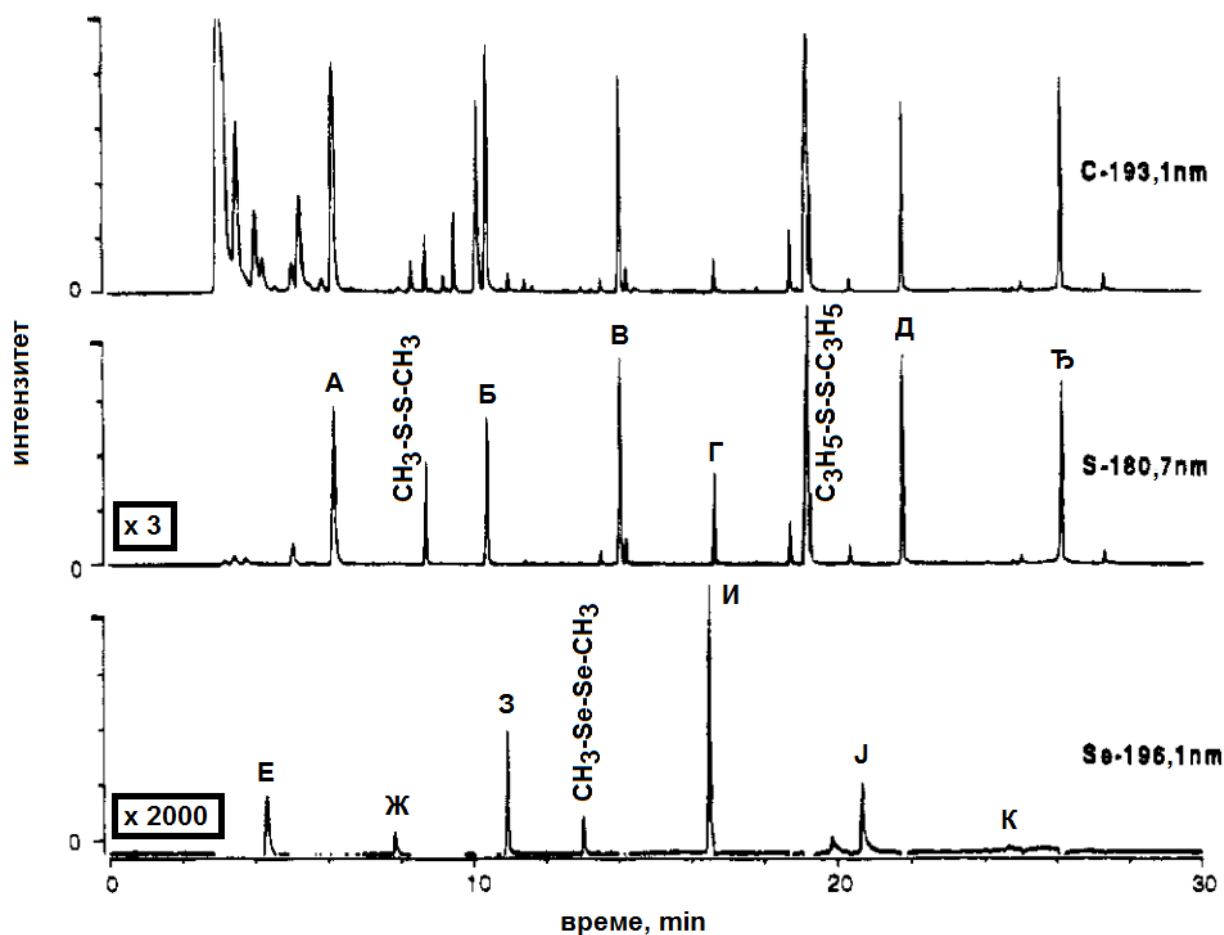
Елементарни селен постоји у више алотропских модификација од којих су најстабилније оне које садрже Se_8 . Могуће је добити Se_7 у реакцији комплекса титаноцен-пентаселенида $[Ti(C_5H_5)_2Se_5]$ и Se_2Cl_2 . Предложити реагенс који у реакцији са овим металоценом даје Se_5S . Стајањем угљен-дисулфидног раствора Se_5S на собној температури долази до његовог разлагања. Одређено је да иницијално настају Se_7S , Se_6S и селен-сулфид Y , а тек дужим стајањем граде се Se_8 и Se_6S_2 . Предложите идентитет сулфида Y .

Реагенс _____

Сулфид Y _____

5. Различите врсте лукова продукују велику количину испарљивих сумпорних једињења, карактеристичног мириса, међу којима су најзаступљенији метил-, 1-пропенил- и/или алил- (C_3H_5) сулфиди и полисулфиди. Обично заједно са сумпорним дериватима, у значајно мањим количинама, јављају се и испарљива селенова једињења у којима је атом селена заменио атом(е) сумпора. За анализу ових једињења користи се гасна хроматографија помоћу које се састојци тих испарљивих смеша раздвајају на основу њихове различите испарљивости (једињења више тачке кључања се дуже задржавају на колони хроматографа). Уобичајени детектори који се користе приликом оваквих хроматографских анализа нису довољно осетљиви, па се за детекцију јако малих количина селенових једињења употребљава атомски емисиони детектор. У случају овог детектора, једињења која излазе са колоне хроматографа бивају атомизована и побуђена плазмом, а бележе се карактеристична зрачења блиских таласних дужина из атомских емисионих спектра, тј. присутни елементи понаособ.

Доле су дата три хроматограма која одговарају симултаној анализи угљеника, сумпора и селена на наведеним таласним дужинама узорка испарљивих једињења слоновског белог лука (*Allium ampeloprasum* L.) помоћу гасне хроматографије са атомским емисионим детектором.



Помоћ: користите милиметарски папир за мерење ретенционих времена у хроматограмима.

Повежите пикове означене са **А-Ђ** на другом хроматограму са структурама сумпорних једињења:

$\text{CH}_3\text{-S-S-S-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-S-C}_3\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_3\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-S-S-S-C}_3\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{-S-C}_3\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{-S-S-S-C}_3\text{H}_5$.

А = _____ **Б** = _____

В = _____ **Г** = _____

Д = _____ **Ђ** = _____

Предложите структуре једињења селена чији су пикови означених словима **Е-К** на трећем хроматограму.

Е = _____ **Ж** = _____

З = _____ **И** = _____

Ј = _____ **К** = _____

Задатак 5

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	7,5 %
4	4	7	2	6	5	8	36

Анализе за медаљу (сребрну)

Сребро-нитрат је реагенс који, упркос цени, има широку примену у аналитичкој хемији.

Волуметријско одређивање халогенида по Мору се заснива на титровању стандардним раствором сребро-нитрата, при чему настаје талог. На завршној тачки титрације вишак јона сребра реагује са хроматним јоном, који се користи као индикатор, дајући црвени талог. Концентрација хромата не сме бити виша од $0,005 \text{ mol/dm}^3$, како жута боја хромата не би замаскирала црвенкасту боју талога.

1. Неки узорак садржи око 10 % калијум-хлорида. Остале компоненте не садрже халогениде. Одмери се нека маса тог узорка, раствори у води и разблажи до $100,00 \text{ cm}^3$. Одмери се $20,00 \text{ cm}^3$ тог раствора и титрује раствором сребро-нитрата концентрације $0,1014 \text{ mol/dm}^3$. Колику масу узорка треба одмерити да би утрошак титрационог средства био око 20 cm^3 ?

$m = \text{_____ g}$

2. Узорак који се састоји само од баријум-хлорида и калијум-бромида троши $21,8 \text{ cm}^3$ раствора сребро-нитрата концентрације $0,0994 \text{ mol/dm}^3$. Израчунајте масене проценте ове две компоненте у узорку.

_____ % BaCl_2	_____ % KBr
-------------------------	----------------------

3. Претпоставимо да се титрује узорак од $50,00 \text{ cm}^3$ раствора хлорида концентрације $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ раствором сребро-нитрата концентрације $0,1000 \text{ mol/dm}^3$. Узмимо да грешка која потиче од индикатора (хромата) не сме бити већа од $0,1 \%$. У ком опсегу се мора наћи концентрација хромата у раствору у близини тачке еквиваленције да би ово било испуњено?

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,82 \times 10^{-10} \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$$

$$\text{_____ mol/dm}^3 < c < \text{_____ mol/dm}^3$$

Морова метода се не може користити ако се титрација изводи у киселој средини. Стога се користи титрација по Волхарду, где се додаје вишак сребро-нитрата, процеди талог сребро-халогенида, а неизреаговали јони сребра титрују раствором амонијум-тиоцијаната. Као индикатор се користи Fe^{3+} .

4. Напишите једначину реакције која спречава примену Морове методе у киселој средини.

5. Хлорсирћетна киселина, ClCH_2COOH , била је коришћена као конзерванс у воћним соковима, али је сада забрањена у многим земљама. Она реагује квантитативно са сребро-нитратом, градећи сребро-хлорид. Узорак од $200,00 \text{ cm}^3$ воћног сока, за који се сумња да садржи хлорсирћетну киселину, закисељен је сумпорном киселином, па је хлорсирћетна киселина екстрахована диетил-етром. Из етарског раствора, хлорсирћетна киселина је, у виду соли, екстрахована воденим раствором натријум-хидроксида концентрације 1 mol/dm^3 . Овај раствор је закисељен и додато му је $50,0 \text{ cm}^3$ раствора сребро-нитрата. Појавио се талог, који је процеђен и испран, а сви филтрати су сакупљени у ерленмајеру и титровани раствором амонијум-тиоцијаната концентрације $0,0495 \text{ mol/dm}^3$. Утрошена су $24,4 \text{ cm}^3$ овог раствора. Урађена је и слепа проба, без узорка сока. За ову титрацију је било потребно $39,5 \text{ cm}^3$ раствора амонијум-тиоцијаната. Израчунајте колико mg хлорсирћетне киселине садржи 100 cm^3 сока.

$$m = \text{_____} \text{ mg}$$

Цијаниди се титрују раствором сребро-нитрата, методом по Либигу.

6. Узорак цијанида неког метала, масе 0,7326 g, чистоће око 90 %, растворен је у води и титрован раствором сребро-нитрата концентрације $0,1023 \text{ mol/dm}^3$ до појаве талоба. Емпиријска формула талоба је AgCN. Запремина утрошеног раствора је $34,1 \text{ cm}^3$. Који метал је у питању?

Сребро-нитрат се може користити и за гравиметријско одређивање халогенида.

7. Смеса три халогенида једног алкалног метала, масе 153,2 mg третирана је вишком раствора сребро-нитрата концентрације $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Настао је талог, који је процеђен, испран и осушен. Маса талоба је била 153,2 mg. Талог је третиран вишком разблаженог амонијака, процеђен, испран и осушен. Маса тако обрађеног талоба је била 105,8 mg. Талог је затим третиран концентрованим амонијаком, процеђен, испран и осушен. Маса је била 105,8 mg. Који халогениди су били присутни у полазној смеси и колике су им биле масе?

_____ mg _____ mg

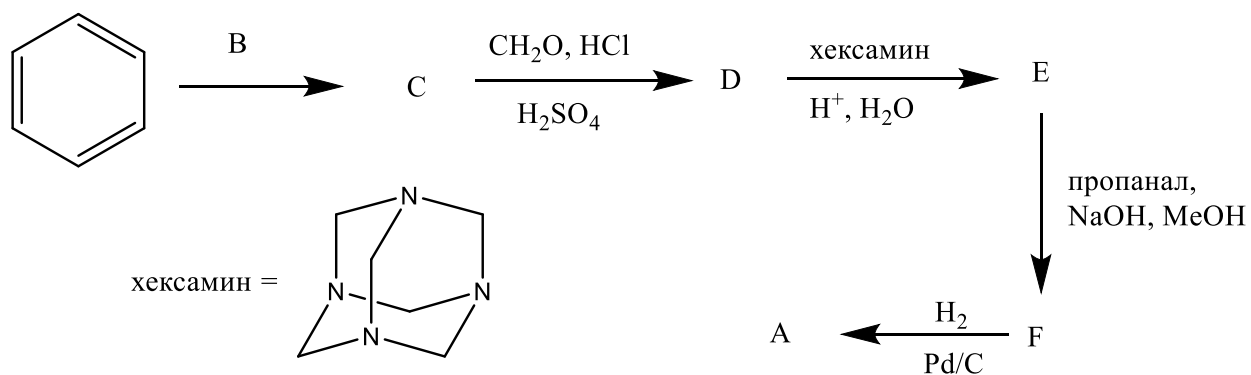
_____ mg

Задатак 6

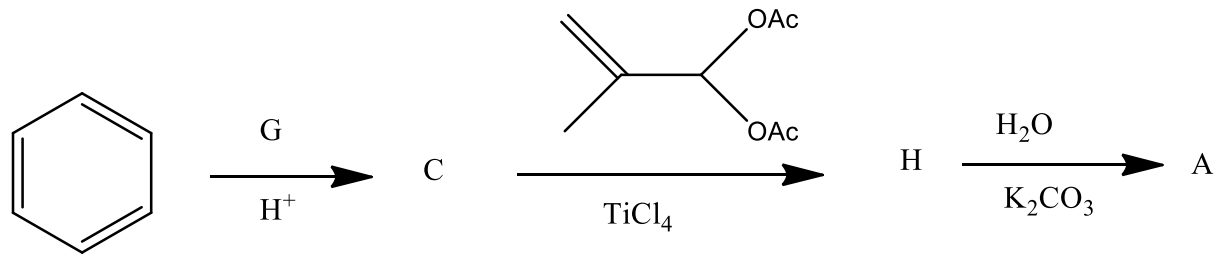
1.	2.	3.	7,5%
44	4	2	50

Од парфема до фунгицида

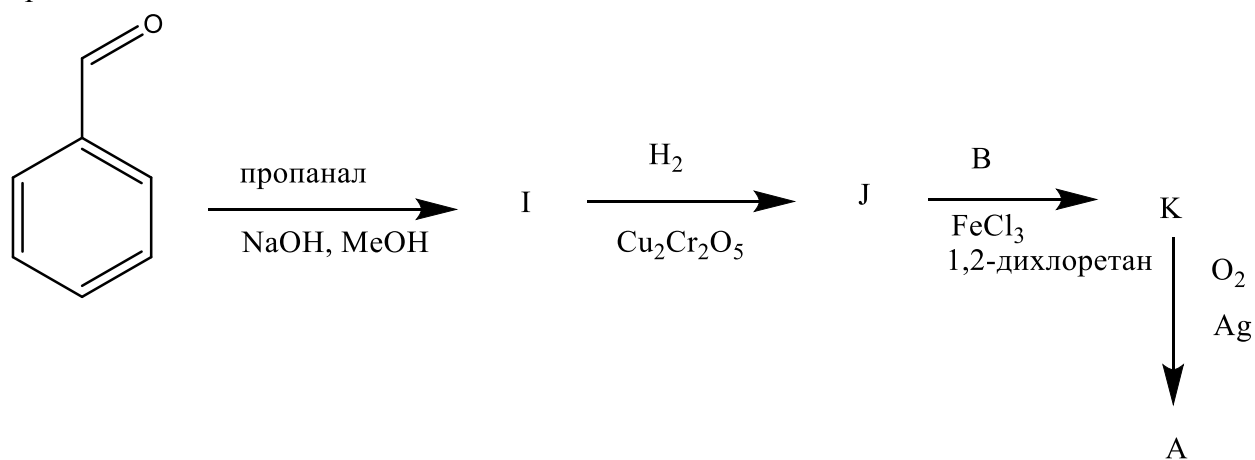
Непознато једињење А има мирис ђурђевка. Добија се полазећи од бензена следећом секвенцијом реакција:



Алтернативна синтеза укључује следеће кораке:



Трећа синтеза полази од бензалдехида:



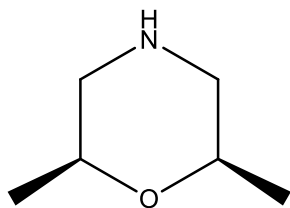
У ^1H NMR спектру једињења С јавља се синглет на 1,31 ppm и мултиплет у интервалу 7,11-7,42 ppm. Однос интензитета првог и другог сигнала је 9:5. Једињење В садржи хлор. Једињење D у ^{13}C NMR спектру даје седам сигнала. Садржи 72,3 % С и 8,2 % Н. У ^1H NMR спектру једињења Е јављају се следећи сигнали: синглет на 1,35 ppm, дублет на 7,54 ppm, дублет на 7,82 ppm и синглет на 9,98 ppm. Релативни интензитети ова четири сигнала су 9:2:2:1. Једињење G је угљоводоник. Једињење Н има молекулску формулу $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$.

1. Напишите структуре једињења А–К.

A =	B =
C =	D =
E =	F =

G =	H =
I =	J =
K =	

Једињење А може послужити и као полазно једињење за синтезу фунгицида L. У тој реакцији А реагује са 2,6-диметилморфолином и мрављом киселином. Мравља киселина се у тој реакцији понаша као редукционо средство.

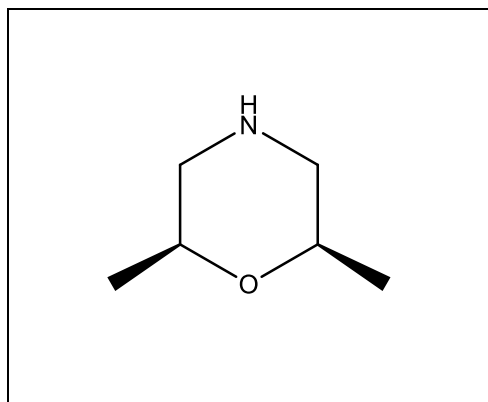


2,6-диметилморфолин

2. Напишите структуру једињења L.

L =

3. Одредите апсолутне конфигурације хиралних центара 2,6-диметилморфолина и упишите их у формулу.

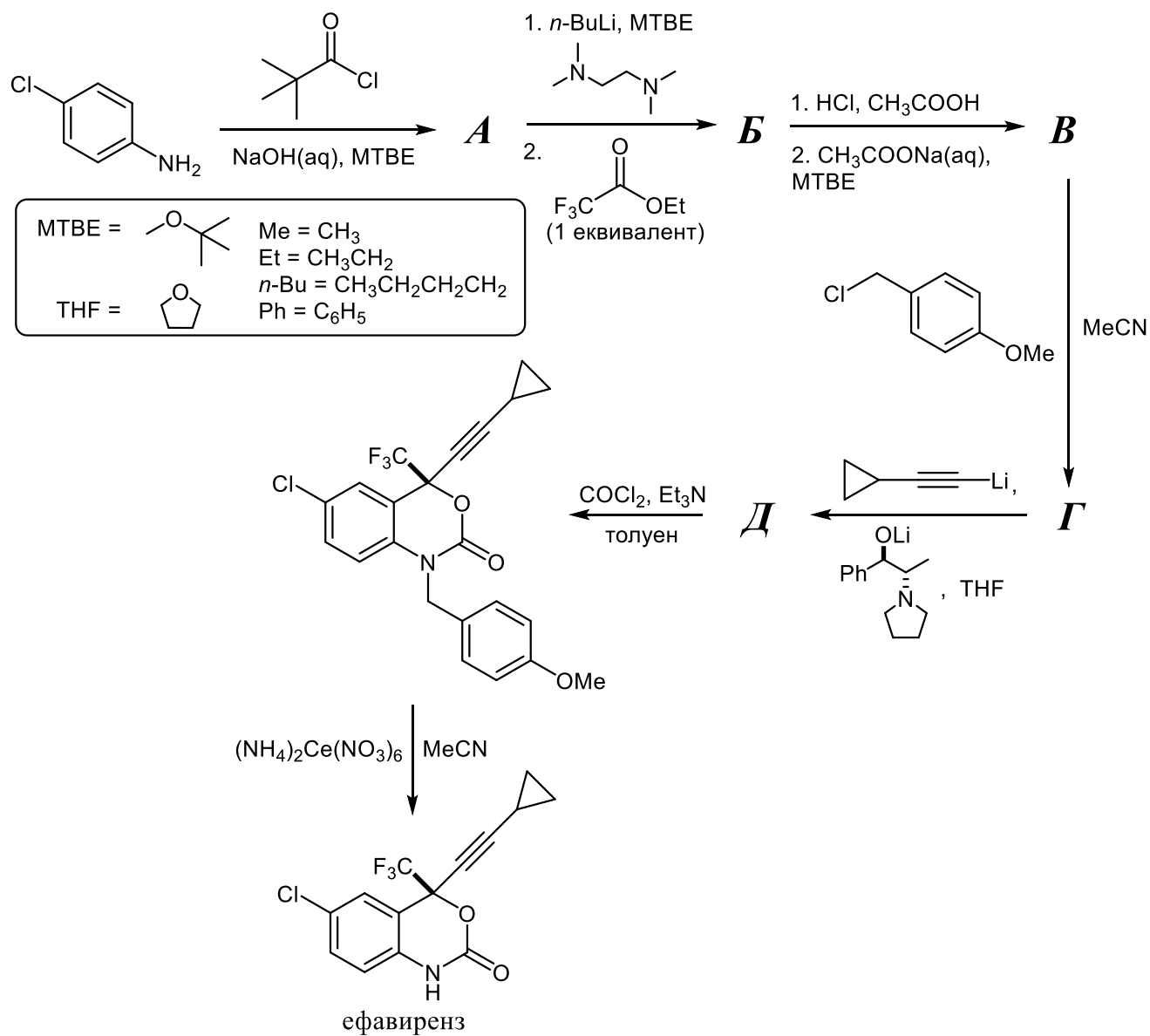


Задатак 7

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7,5%
10	2	2	4	6	2	26

Синтеза ефавиренза

Ефавиренз је један од најважнијих лекова за третман и превенцију сиде. Он инхибира један вирусни ензим који је кључан за транскрипцију вирусне РНК и тиме успорава прогресију ове болести. Испод је дата схема синтезе ефавиренза.



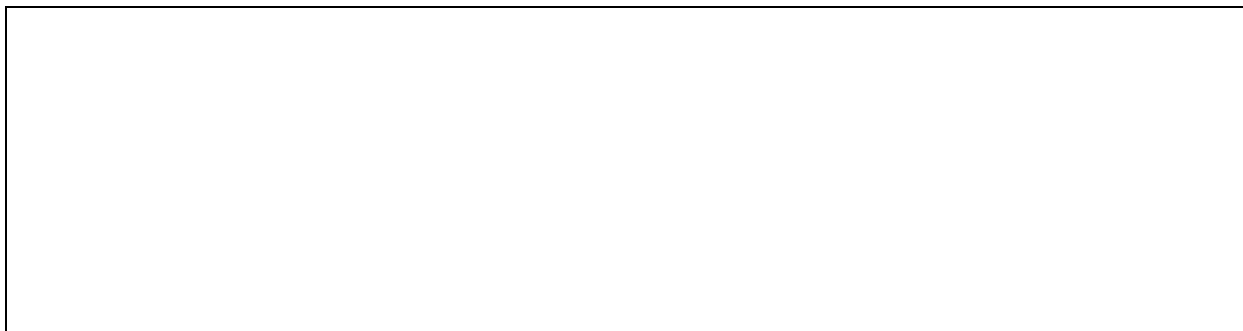
Напомене:

- Метил-*терц*-бутил-етар (МТВЕ) и тетраhydroфуран (THF) често се користе као апротични растварачи.
- У првом кораку трансформације $A \rightarrow B$ *n*-бутил-литијум гради са тетраметилетилендиамином координационо једињење довољне базности да депротонује ароматично језгро у *орто*-положају у односу на диригујућу групу. Интеракција литијумових јона из реагенса и базног атома супстрата одређује који ће водоник бити депротонован.
- У кораку $G \rightarrow D$ једина улога хиралног пиролидинског алкоксидног деривата је да обезбеди стереоселективност реакције; производ D се добија у изузетно великом енантиомерном вишку.
- Амонијум-церијум-нитрат је умерено јако оксидационо средство.

1. Написати структуре једињења *A–D*. Ова једињења су неутрални молекули и могу се изоловати.

<i>A</i> =	<i>B</i> =
<i>B</i> =	<i>Г</i> =
<i>Д</i> =	

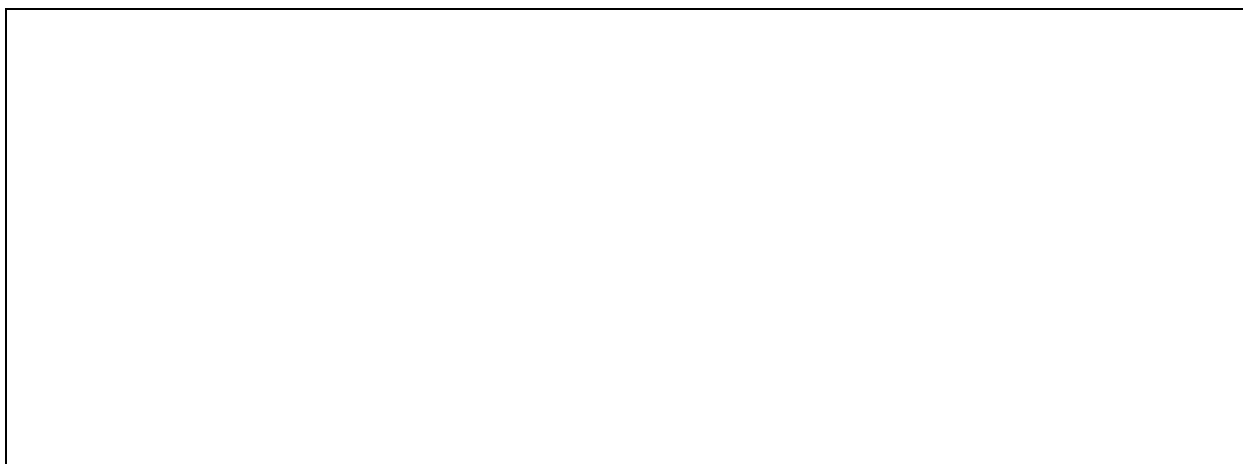
2. У првом кораку трансформације $A \rightarrow B$, неопходно је користити најмање два еквивалента n -бутил-литијума. Написати структуру производа који настаје у реакцији супстрата са једним еквивалентом n -бутил-литијума.

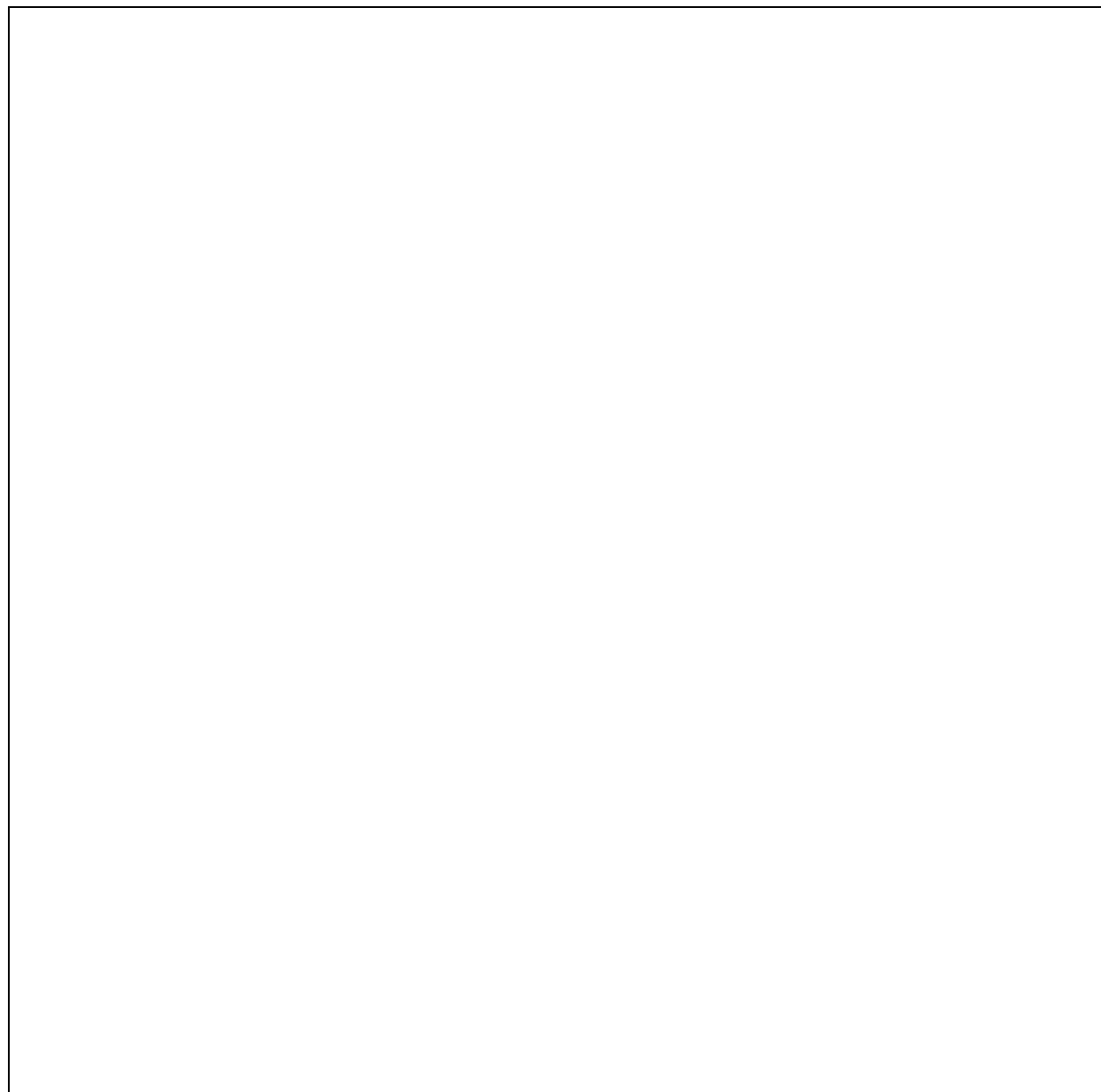


3. Из реакционе смеше добијене рефлуковањем једињења **Б** у раствору HCl у глацијалној сирћетној киселини изоловано је једињење молекулске формуле $\text{C}_8\text{H}_8\text{NCl}_2\text{O}_2\text{F}_3$. Написати структурну формулу овог једињења.

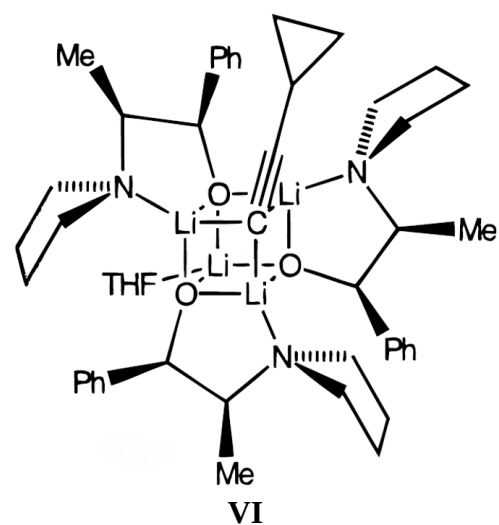
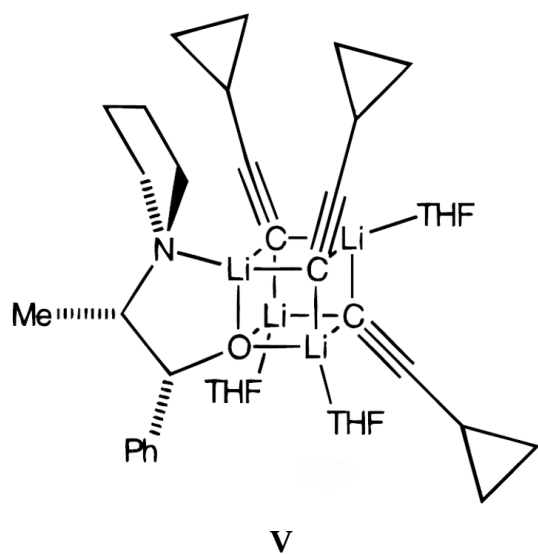
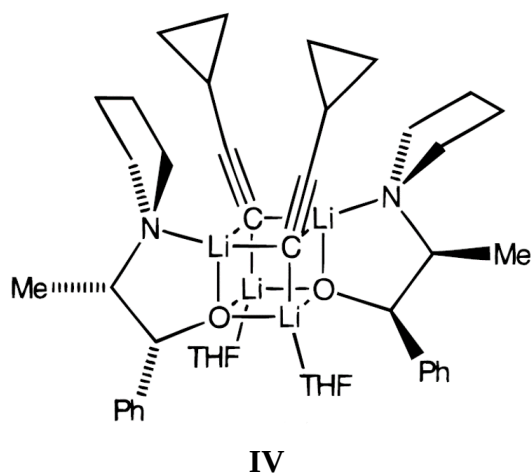
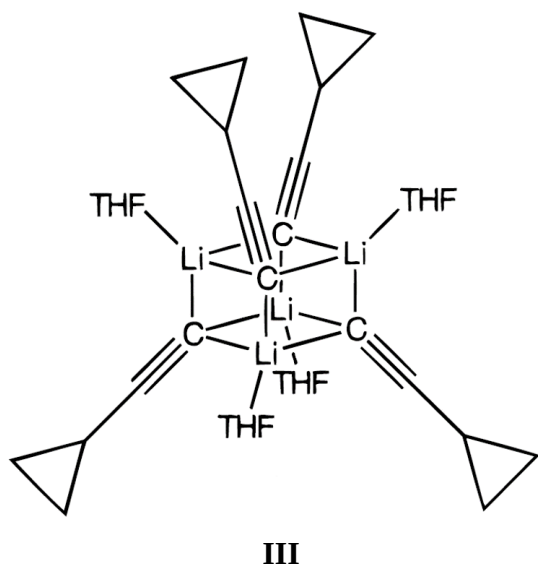
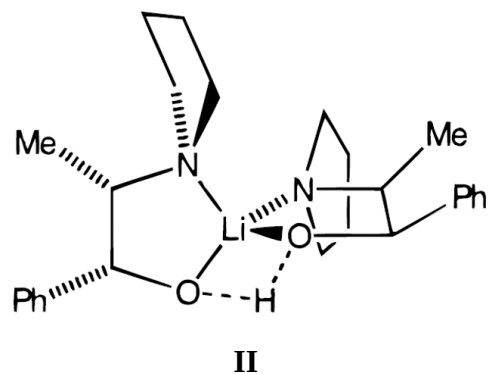
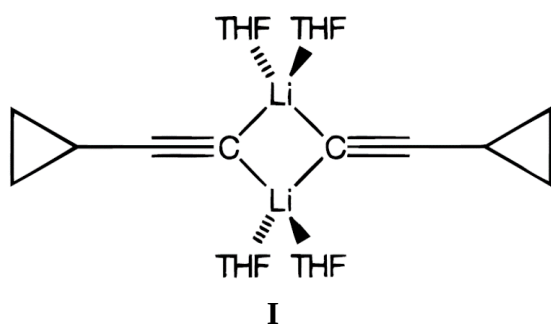


4. У кораку $B \rightarrow G$ могуће је уместо одговарајућег бензил-хорида користити комбинацију бензил-алкохола и неке сулфонске киселине. Написати механизам који објашњава овакву реактивност алкохола, уз исправно нацртане стрелице које показују смер кретања електрона и исправно назначена формална наелектрисања.





Показано је да је за најбољу стереоселективност реакције $\Gamma \rightarrow D$ смешу реагенаса извесно време неопходно држати на температурама од -20 до 0 °C. Опсежним NMR испитивањима раствора различитих састава литијум-алкоксида и литијум-ацетилида на различитим температурама установљено је да ова два једињења граде сложену смешу молекулских агрегата на нижим температурама, али изнад -40 °C равнотежним процесима прелазе у једну доминантну врсту, уједно одговорну за испољену стереоселективност. Неке од идентификованих врста у раствору (**I–VI**) приказане су на следећој страни.



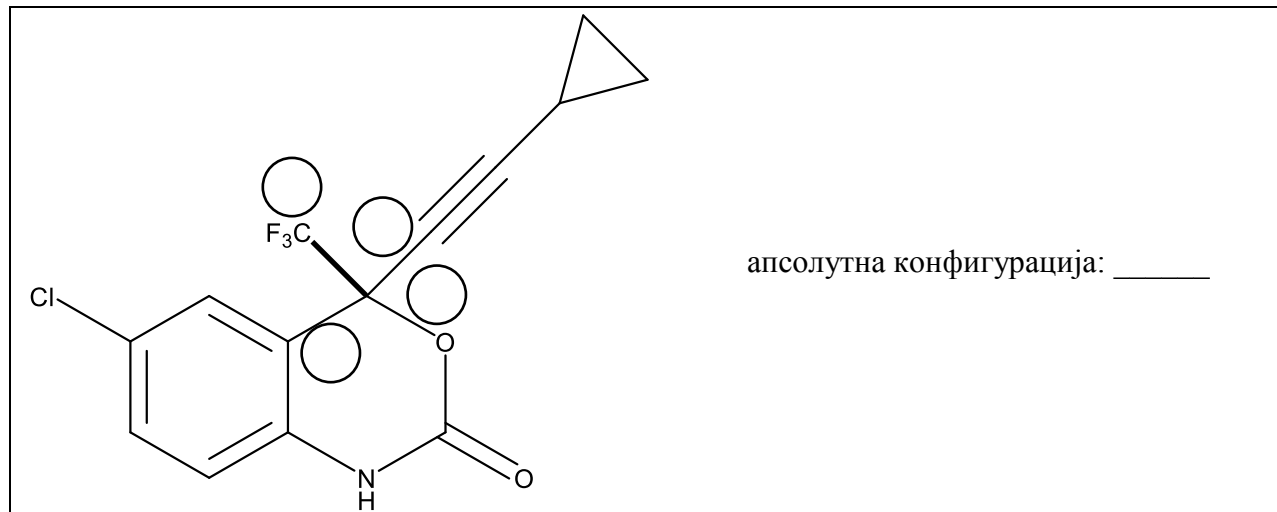
(тетрахидрофуран је у свим врстама координан за литијум преко кисеоника)

5. За потребу ових истраживања припремљени су молекули обогаћени изотопима ^6Li и ^{13}C . Испод су дати ^6Li NMR спектрални подаци за ових шест врста: сваки сигнал означен је одговарајућим хемијским померањем (исказаним у ppm у односу на стандард, 0,1 M LiCl) и мултиплетношћу. Уписујући одговарајуће римске бројеве означити која врста одговара ком ^6Li NMR спектру.

^6Li NMR	Врста
1,10 (синглет)	
1,36 (дублет), 0,51 (синглет)	
1,19 (триплет), 0,45 (дублет)	
0,07 (триплет)	
1,08 (дублет дублета), 0,30 (мултиплет), 0,21 (мултиплет), 0,00 (мултиплет)	
0,05 (квартет)	

Помоћ: Мултиплетност (фину структуру) сигнала у NMR спектрима одређује спрезање са суседним атомима чије језгро поседује спин, I . Језгра се не спрежу са себи еквивалентним језгрима. Спин језгара важних изотопа елемената у овим молекулима је $I(^1\text{H}) = 1/2$, $I(^{12}\text{C}) = 0$, $I(^{13}\text{C}) = 1/2$, $I(^{14}\text{N}) = 1$ и $I(^{16}\text{O}) = 0$. У овим спектрима све облике сигнала одређују спрезања преко једне хемијске везе, а не виде се спрезања $^6\text{Li}-^{14}\text{N}$. Мултиплетност неког сигнала начелно даје израз $2nI + 1$, где је n број суседних међусобно еквивалентних атома, а I спин њиховог језгра. Када неки атом у свом суседству има више од једне врсте еквивалентних спин-активних ($I \neq 0$) језгара, свака врста спреже се засебно с тим језгром по $2nI + 1$ обрасцу дајући сигнал у којем се виде обе врсте спрезања. На пример, ако би мултиплетност језгра А услед спрезања само са језгром Б била 2, а услед спрезања само са језгром В била 3, а језгро А се спреже и са Б и са В, сигнал језгра А назвали бисмо „дублет триплета”. Понекад је фина структура сигнала толико компликована услед ефеката комплексније природе да је немогуће интерпретирати облик сигнала, а ови сигнали се обично називају мултиплетима.

6. Користећи Кан-Инголд-Прелогов систем, одредити редослед приоритета атомских група на једином стереоцентру ефавиренза уписујући бројеве 1–4 (1 = највећи приоритет, 4 = најмањи приоритет) у одговарајуће кругове. Након тога, одредити апсолутну конфигурацију тог стереоцентра уписујући одговарајући стереодескриптор у предвиђено поље.

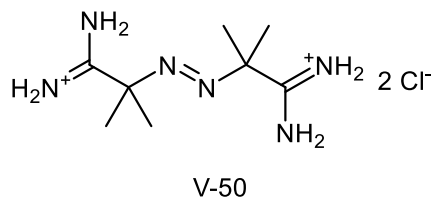
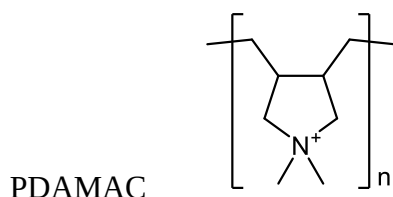


1.a 4	б 6	в 5	г 3	д 2	ђ 9	е 8	ж 5	з 9	и 8	ј 8	2.a 18	б 21	в 44	Укупно поена (150)
														7,5 %

Задатак 8

Зрно по зрно...

1. Полимер PDAMAC, чија је структура приказана доле лево, може се добити пратећи наведени поступак. Око 5 ml 65%-ног воденог раствора диалилдиметиламонијум-хлорида $((\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}^-)$ се дода у реакциони суд заједно са 0,05 g V-50 (структура приказана доле десно). Суд се затвори, евакуише, а садржај продува струјом N_2 . Након тога, суд се стави у уљано купатило које је загрејано на 60-65 °C. Септум којим је затворен суд треба да је пробушен танком иглом да током реакције постоји одушак за издвојени гас. Убрзо раствор постаје вискозан, а након 1-2 h добија се гел или реакциона маса очвршћава. Након тога реакциона смеша се при брзом мешању додаје у 100 ml етанола при чему се издваја талог. Могуће је пречистити талог PDAMAC-а поновним растварањем у води и изливањем тог раствора у етанол.



а) Шта је(су) мономер(и) у овој реакцији? Којим механизмом се одвија ова реакција полимеризације (анјонским, катјонским, слободно-радикалским или неким другим)? Да ли је у питању хомогена или хетерогена полимеризација? Да ли се добија хомополимер или кополимер?

б) Приказати корак механизма у коме учествује V-50. Шта се налази на почетку полимера PDAMAC? Који гас се издваја приликом реакције?

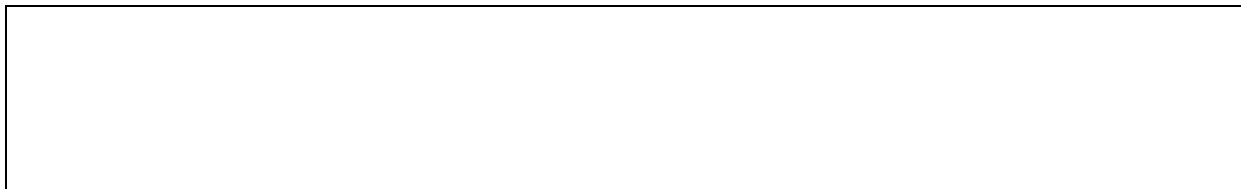
в) Приказати кораке пропагације који објашњавају настајање петочланих прстенова.

г) Првобитно се сматрало да приликом ове полимеризације настаје полимер са пиперидинским прстеном (засићени шесточлани са азотом). Прикажите кораке механизма којима би такав прстен настајао.

д) Како би се променила брзина реакције ако би се она изводила без заштитне атмосфере (убрзала, успорила, остала исте брзине)? Како би се мењала дужина ланца у полимерима ако би се реакција изводила без заштитне атмосфере?

ђ) Дата структура полимера PDAMAC није потпуна (не узимајући у обзир стереохемију). Шта недостаје? Добијени полимер је растворан у води. Које интеракције (водоничне везе, јон-дипол привлачење, јон-јон привлачење, индуковани дипол-дипол привлачење, Вандервалсове силе) су одговорне за његову растворљивост у води, а смањену растворљивост у етанолу? Наведите и, ако је то одговарајуће, прикажите цртежом те интеракције. PDAMAC се може користити за пречишћавање отпадних вода где би он изазивао таложење макромолекула који граде стабилне наелектрисане мицеле, а пре третмана хлором или озоном. Које интеракције су одговорне за овакву његову примену (водоничне везе, јон-дипол привлачење, јон-јон привлачење, индуковани дипол-дипол привлачење, Вандервалсове силе)?

е) Квантитативна хидрогенизација је показала да се у узорку полимера PDAMAC налази једна двогуба веза на сваких 5 мономера у полимерном ланцу. Приказати како изгледа тај начин везивања мономерне јединице који дозвољава постојање двогубих веза у полимерном ланцу.



ж) Ако се реакција одвија без контроле температуре добија се производ који је само делимично растворан у води услед умрежавања структуре (међусобног повезивања полимерних ланаца). Прикажите онај део структуре добијеног материјала који га разликује од горе наведене структуре PDAMAC.



з) Прикажите крајеве полимера PDAMAC који су настали конкретним реакцијама терминације (рекомбинација, диспропорција или пренос ланца) и прокоментаришите како дотична терминација утиче на дужину ланца (тим типом терминације је добија краћи или дужи полимерни ланац).



и) Ако се горе описана синтеза изводи тако што се V-50 замени са амонијум-персулфатом, а заједно са диалилдиметиламонијум-хлоридом дода и 1,4-дивинилбензен добија се полимер који није растворан у води. Која врста полимера је настала (хомополимер или кополимер, линеаран или умрежен)? Која је улога амонијум-персулфата (мономер, иницијатор, растварач, терминатор)? Која је улога дивинилбензена (мономер, иницијатор, растварач, терминатор)? Прикажите део структуре добијеног материјала.

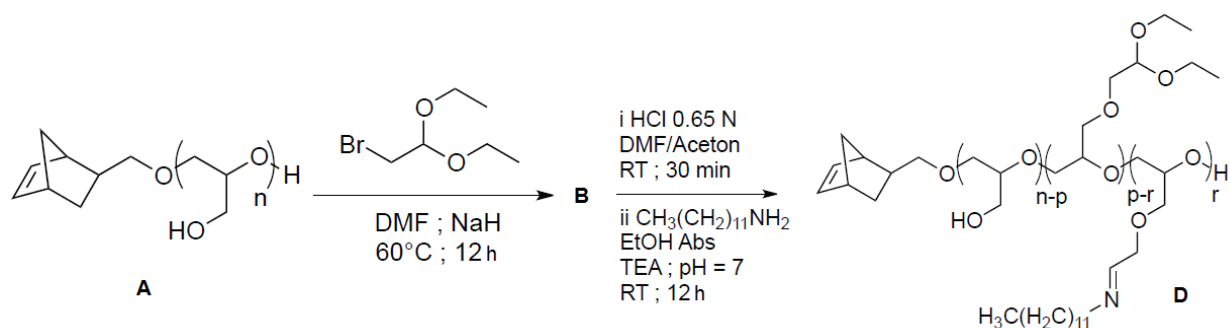


--

The chemical structure shows a dendritic polymer with a norbornene end group (labeled **a**), a repeating unit (labeled **c**, **d**, **e**), and a terminal unit (labeled **f**, **g**, **h**). The ¹H NMR spectrum (CDCl₃) shows peaks corresponding to these labels: **a** (6.0-6.2 ppm), **b** (4.8 ppm), **c; d; e; f** (3.2-3.8 ppm), **g** (1.2 ppm), and **h** (0.8 ppm). An inset shows a zoomed-in view of the aromatic region (6.0-6.2 ppm) with peaks labeled **a**.



б) Овај макромономер је у једном кораку преведен у макромономер **A**, а који је низом трансформација приказаним на доле датој шеми преведен у полимер **D**. Под којим условима је из макромономера из дела *a*) добијен **A**? Прикажите структуре полимера **B** и **C** (**C** је интермедијер који настаје после корака *i* из **B**). Да ли су полимери **B**, **C** и **D** правилне архитектуре, тј. да ли су они блок, алтернирајући или насумични тип хетерополимера? (DMF = диметилформамид, TEA = триетиламин, RT = собна температура)



в) Приказан је ^1H NMR спектар полимера **D**. Израчунајте просечну молекулску масу узорка овог полимера ако однос интеграла протона **j** : **b** : (**c**+**d**+**e**+**f**+**g**) : **a**, износи 7,5 : 11 : 84 : 1.

