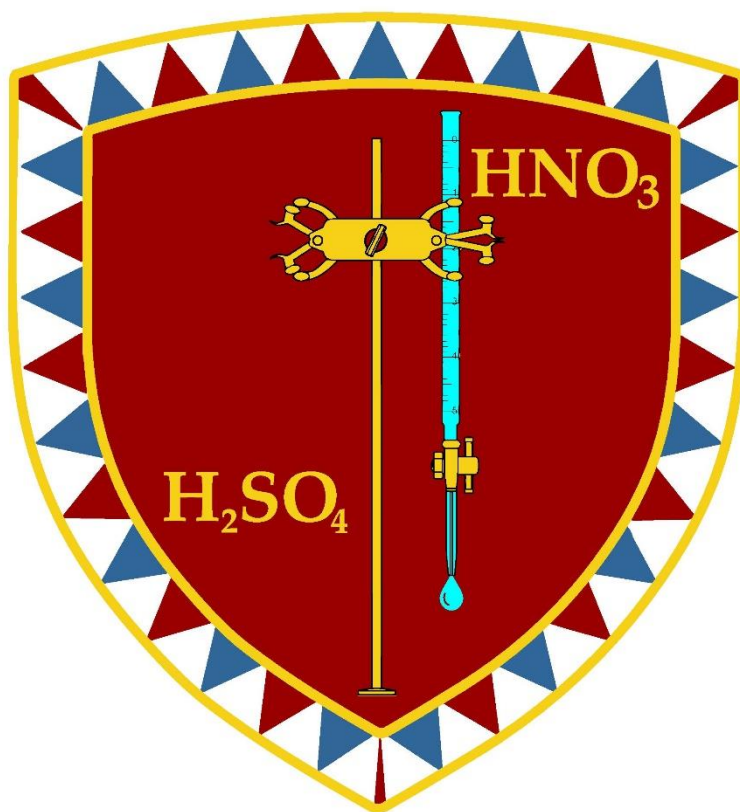


Седма Српска хемијска олимпијада



NIS
GAZPROM NEFT



Београд, 4. јун 2021.

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, $273,15 \text{ K}$

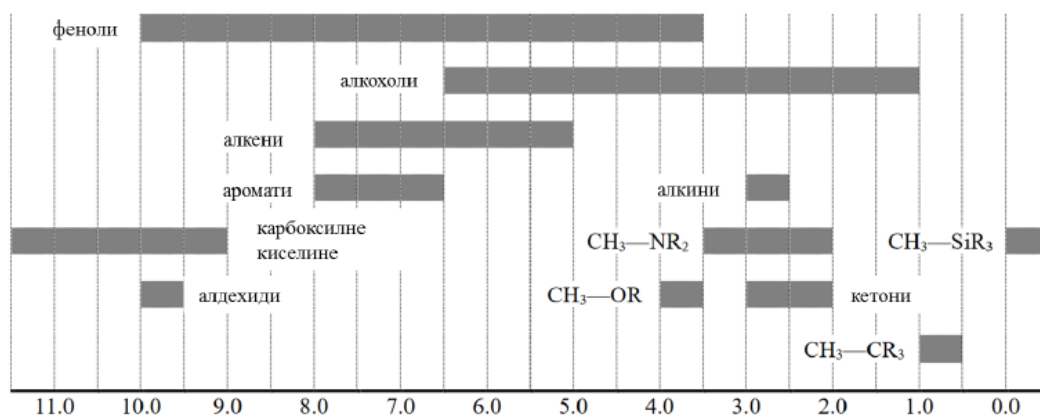
Интеграљени облик кинетичке једначине за реакције првог реда:

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

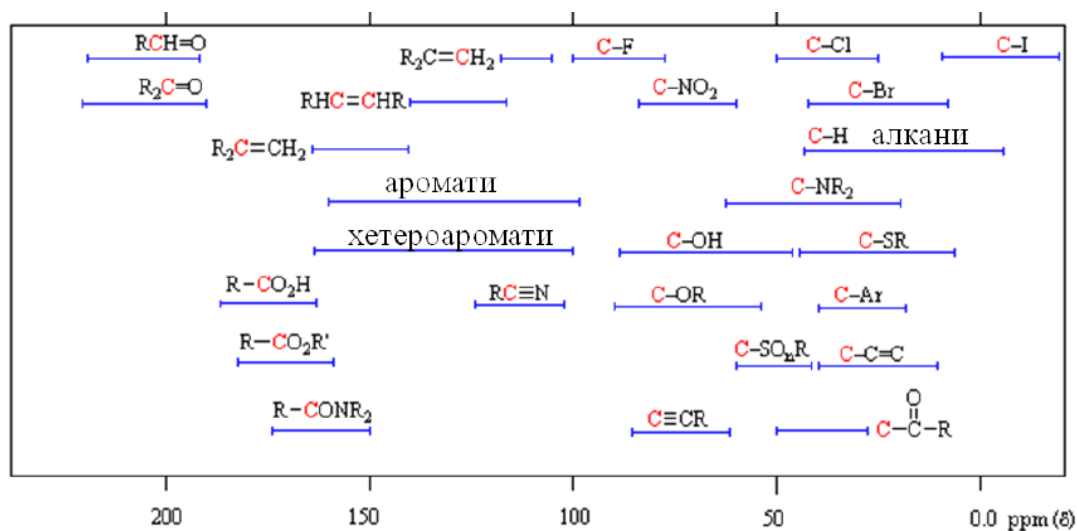
$[A]$ – концентрација реактанта А после времена t ,
 $[A]_0$ – почетна концентрација реактанта А,
 k – константа брзине реакције.

Промена ентропије: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, где је q_{rev} топлота реверзибилног процеса.

Типични опсези хемијских померања протона у ^1H NMR спектрима



Типични опсези хемијских померања угљеникових језгара у ^{13}C NMR спектрима



1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	12,5%
5	5	15	7	3	10	7	52

Задатак 1: „Титровала, нитровала...”

Фосфорна киселина, H_3PO_4 , позната још и као ортофосфорна киселина, врло је индустријски важно једињење. Око 90% фосфорне киселине која се произведе користи се за производњу минералних ђубрива, неопходних у модерној пољопривреди. Фосфорна киселина се користи и у прехранбеној индустрији (адитив E338), где игра улогу регулатора киселости, најчешће у газираним пићима. Иако се не сматра отровном, временом може довести до ерозије зуба и допринети стварању камена у бубрегу.

1. Израчунати pH вредност 0,0500 M раствора фосфорне киселине. $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,15$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 7,20$; $\text{p}K_{\text{a}3} = 12,15$.

pH = _____

2. Извести једначину која описује зависност концентрације хидрогенфосфатног јона од концентрације водоникових јона. Означити аналитичку концентрацију фосфорне киселине са c .

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \underline{\hspace{10cm}}$$

Фосфорна киселина се најчешће одређује титрацијом натријум-хидроксидом у присуству индикатора бромкрезол-зелено (рН интервал промене боје: 3,8–5,4) или тимолфталейна (рН интервал промене боје: 9,3–10,5).

3. Израчунати рН вредност раствора добијеног титрацијом 20,00 mL 0,0500 M фосфорне киселине 0,100 M раствором натријум-хидроксида у тренутку када је:

- а) утрошено 5,00 mL титрационог средства,
- б) утрошено 15,00 mL титрационог средства,
- в) утрошено 20,00 mL титрационог средства,
- г) утрошено 25,00 mL титрационог средства,
- д) утрошено 35,00 mL титрационог средства.

а) рН = _____

б) рН = _____

в) рН = _____

г) рН = _____

д) рН = _____

4. Грешка титрације (ГТ) се често дефинише као:

$$\text{ГТ} = \frac{V_{\text{ЗТТ}} - V_{\text{ТЕ}}}{V_{\text{ТЕ}}}$$

где је $V_{\text{ТЕ}}$ запремина титрационог средства утрошена за постизање тачке еквиваленције, а $V_{\text{ЗТТ}}$ за постизање завршне тачке титрације. Колико износи грешка титрације 20,00 mL 0,0500 M фосфорне киселине 0,100 M раствором натријум-хидроксида ако се као индикатор користи фенолфталеин? Узети да фенолфталеин креће да мења боју на pH = 8,2.

ГТ = _____ %

Као реагенс за нитровање ароматичних једињења често се користи смеша азотне и сумпорне киселине (тзв. смеша за нитровање). За потребе нитровања *пара*-цимена (1-изопропил-4-метилбензена), овај реагенс припрема се мешањем 26,2 mL концентроване азотне киселине ($\omega = 71,6\%$; $\rho = 1,42 \text{ g/mL}$) и 54,4 mL концентроване сумпорне киселине ($\omega = 98,0\%$; $\rho = 1,84 \text{ g/mL}$).

5. Написати структуру главног производа реакције 50,0 g *пара*-цимена целокупном количином смеше за нитровање припремљене на овај начин.

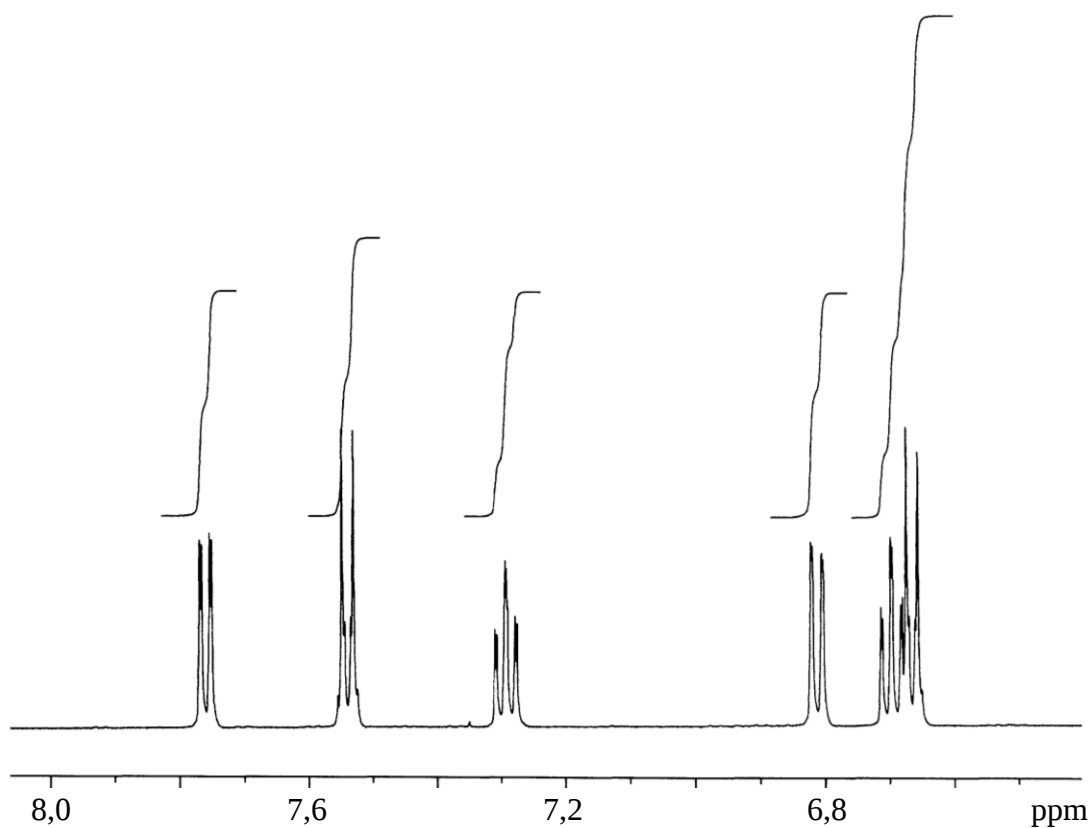
6. Израчунајте концентрацију свих јона у раствору који би се добио разблаживањем овако припремљене смеше за нитровање дестилованом водом до укупне запремине од 1,00 L.
 $pK_a(\text{HSO}_4^-) = 1,99$

$[\text{H}^+] = \text{_____ M}$ $[\text{OH}^-] = \text{_____ M}$

$[\text{HSO}_4^-] = \text{_____ M}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{_____ M}$

$[\text{NO}_3^-] = \text{_____ M}$

Када се анизол (метоксибензен) нитрује раствором пушљиве азотне киселине у метилен-хлориду добија се смеша *орто*- и *пара*-нитроанизола. Квантитативна природа ^1H NMR сигнала може се искористити за одређивања релативног односа ова два изомера у смеши производа. Приказан је ^1H NMR спектар смеше производа ове реакције са истакнутим интеграционим кривама. Висина интеграционе криве пропорционална је површини испод одговарајућег сигнала.



7. Израчунај однос *орто*- и *пара*-нитроанизола у добијеној смеши производа.

$$\frac{\text{орто-нитроанизол}}{\text{пара-нитроанизол}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

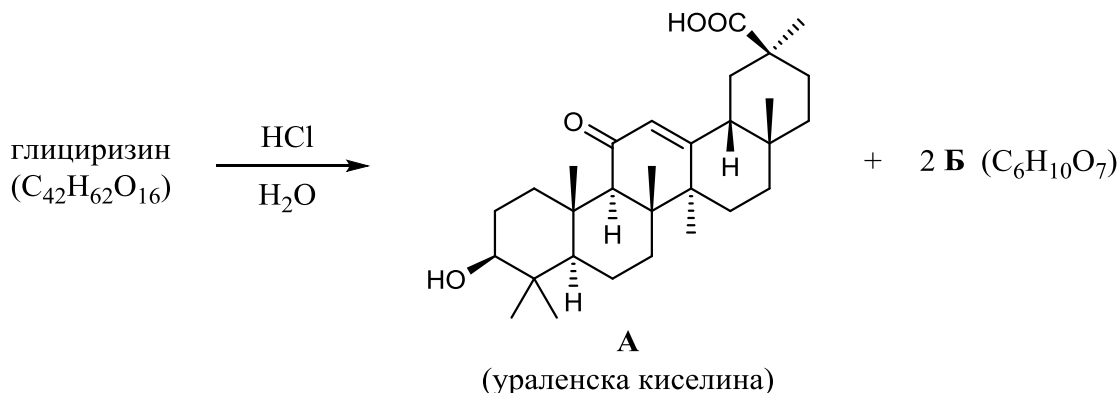
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	12,5%
6	6	6	3	9	3	3	36

Задатак 2: Сладић

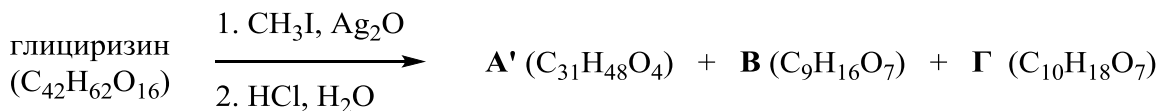
Сладић (*Glycyrrhiza glabra* L.) је биљка из породице махунарки, позната у нашем народу још и под називом слатки корен. Код нас се самоникао најчешће среће у Војводини, али се у остатку света узгаја на велико. Екстракт који се добија из ризома сладића је око 50 до 150 пута слађи од сахарозе. Једињење које у највећој мери доприноси овоме је глициризин ($C_{42}H_{62}O_{16}$). За потпуну неутрализацију глициризина неопходна су три еквивалента натријум-хидроксида. Када се глициризин подвргне киселој хидролизи, добијају се ураленска киселина (**A**) и једињење **B** ($C_6H_{10}O_7$) у молском односу 1:2.



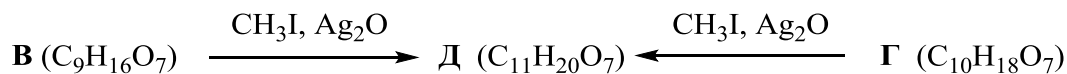
Осушени ризом сладића



Када се глициризин потпуно метилује метил-јодидом, а затим подвргне киселој хидролизи, добија се једињење **A'** (метил-ураленат), **B** и **Г**. **B**, **B** и **Г** јављају се као смеше аномера.

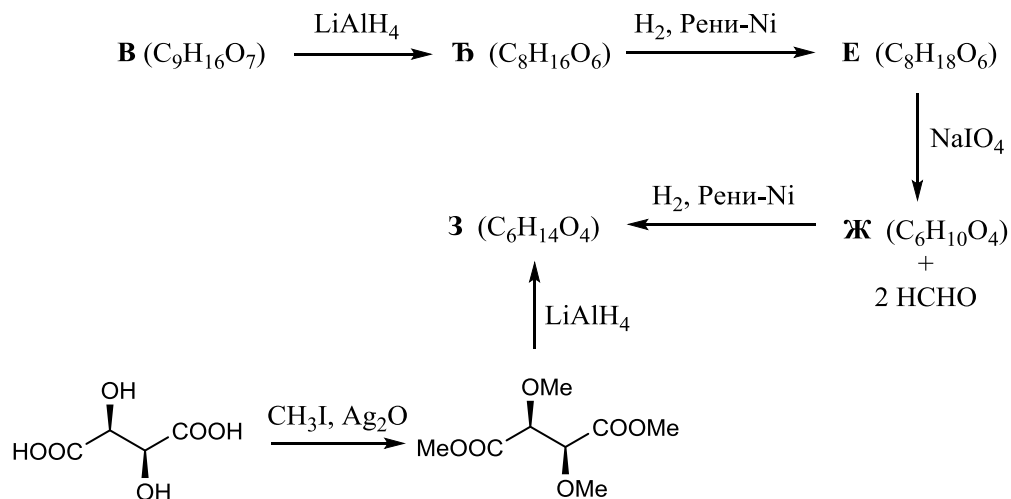


Метиловање **B** и **Г** даје исту смешу аномера, **Д**.



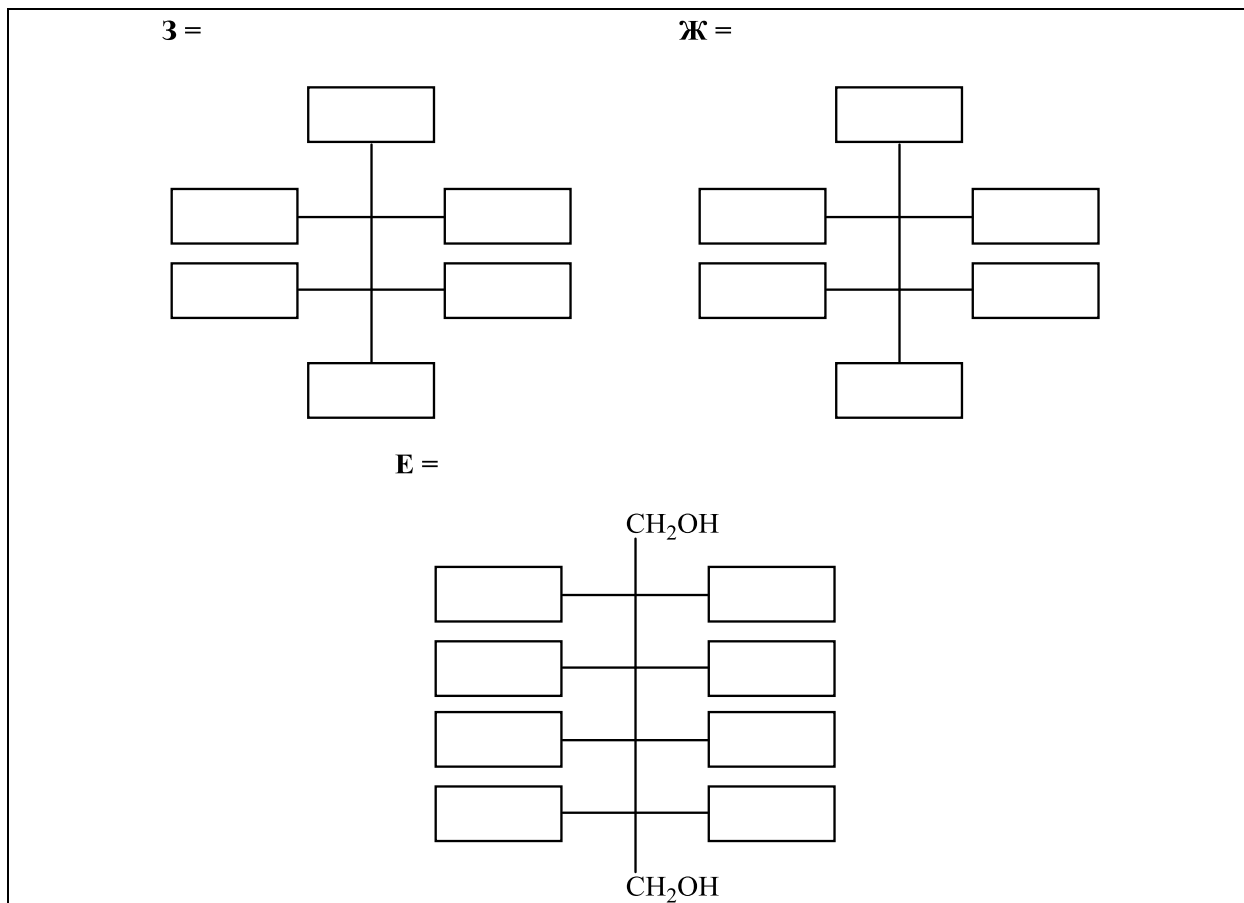
Једињење **Б** се добија када се једињење **B** редукује литијум-алуминијум-хидридом, а једињење **Е** када се једињење **Б** подвргне каталитичком хидрогеновању. Једињење **Б**

садржи вицинални диол који се перјодатном оксидацијом разлаже на једињење **Ж** и два еквивалента формалдехида. Каталитичко хидрогеновање једињења **Ж** даје **З**. Једињење **З** се такође добија када се производ метиловања D-(-)-винске киселине редукује литијум-алуминијум-хидридом. У ^1H NMR спектру једињења **Ђ** виде се два сигнала метил-група.

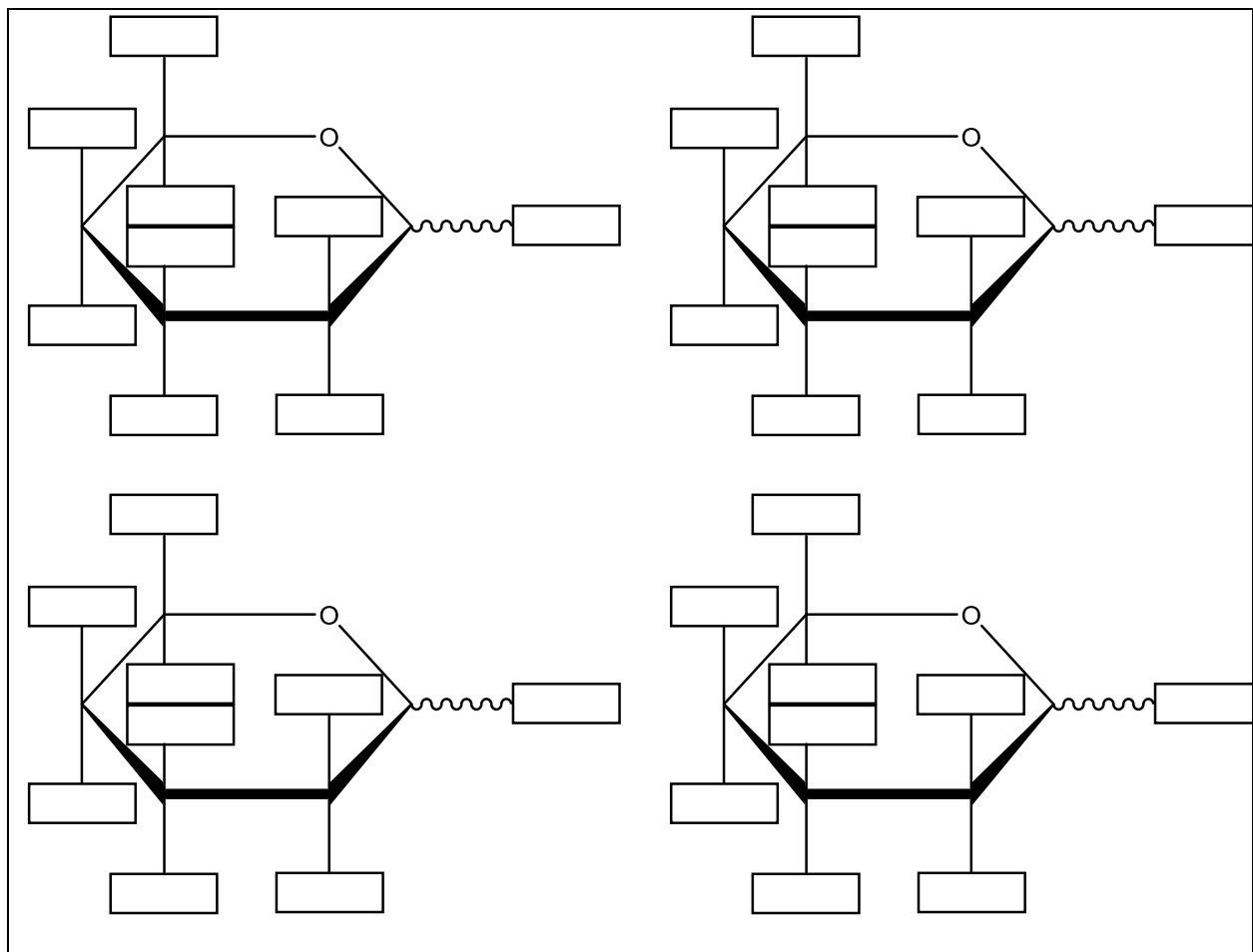


D-(-)-винска киселина

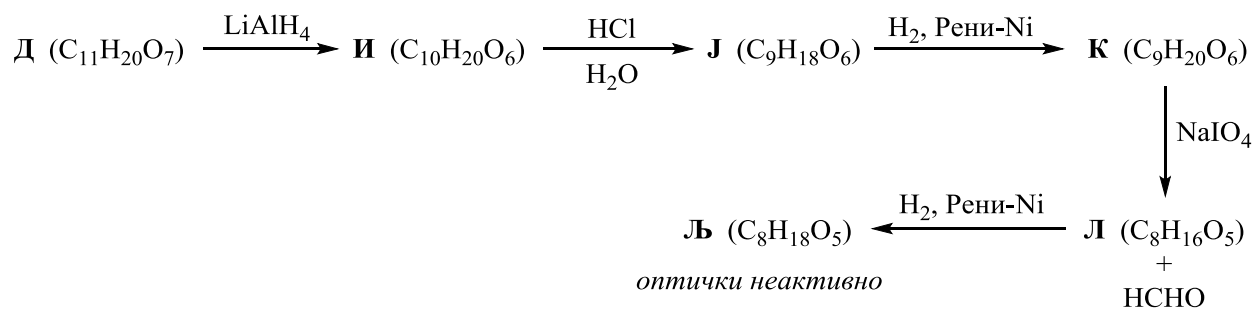
1. Написати Фишерове пројекционе формуле једињења **З**, **Ж** и **Е** допуњавањем празних поља.



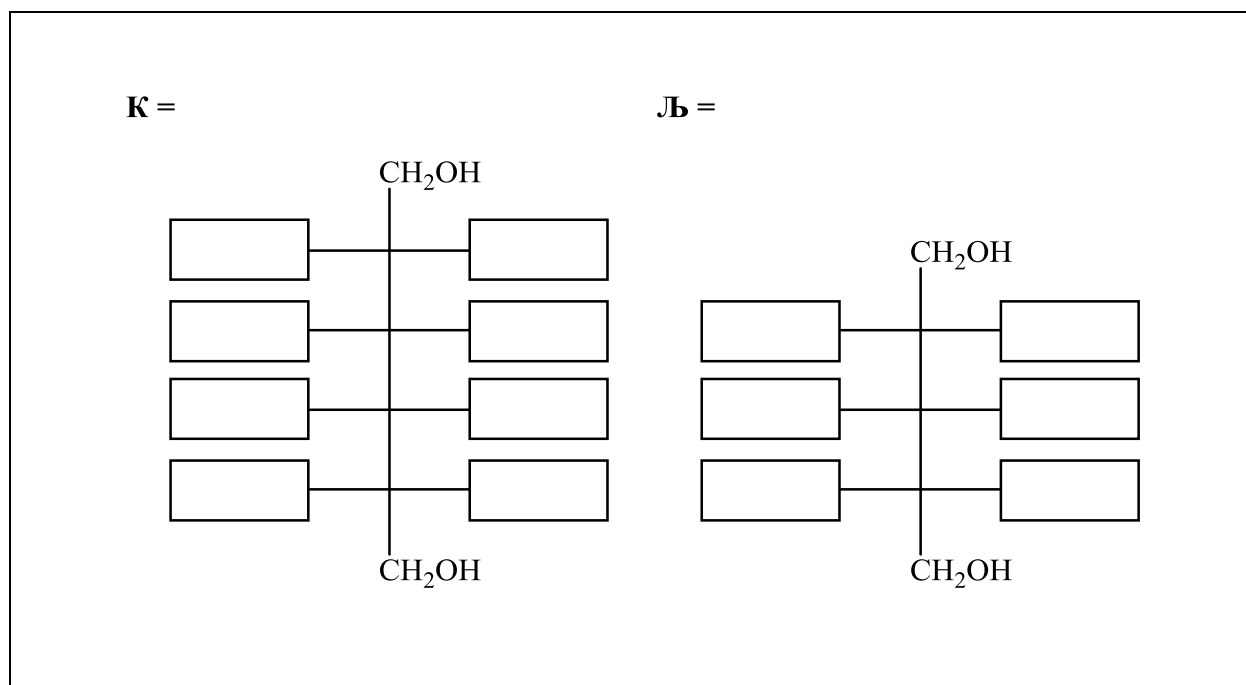
2. Према подацима изнетим до сада, колико различитих изомера могу представљати једињење **В**? Допуњавањем празних поља написати онолико Хавортових формула колико сматрате да постоји изомера **В** који одговарају условима задатка.



Изведене су следеће реакције да би се одредила тачна структура једињења **В**. **Д** је редуковано у **И**, а то једињење је киселом хидролизом дало **Ј**, а каталитичко хидрогеновање **Ј** је дало **К**. Перјодатна оксидација **К** даје **Л** и један еквивалент формалдехида. Коначно, из **Л** се хидрогеновањем добија једињење **Љ** које није оптички активно.



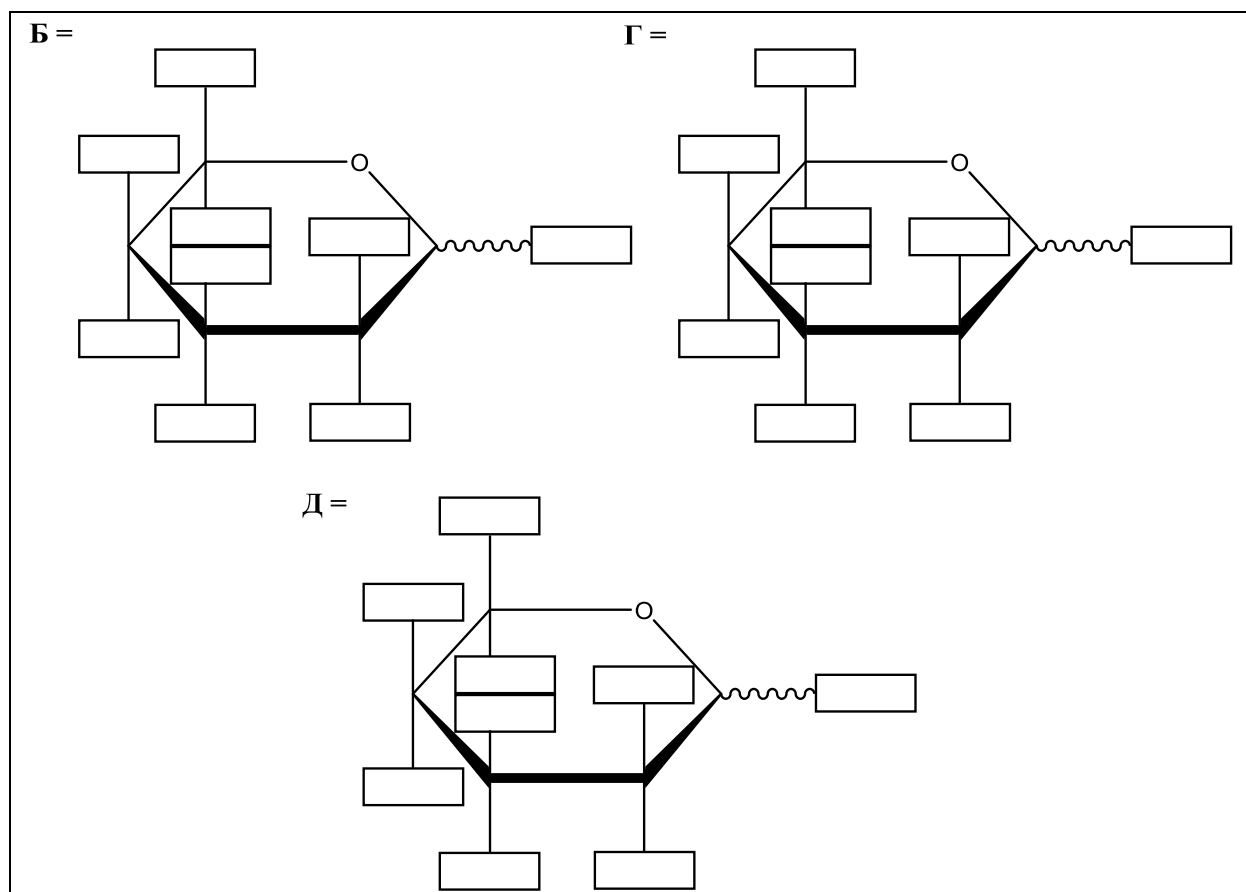
3. Написати Фишерові формули једињења **К** и **Л** допуњавањем празних поља.



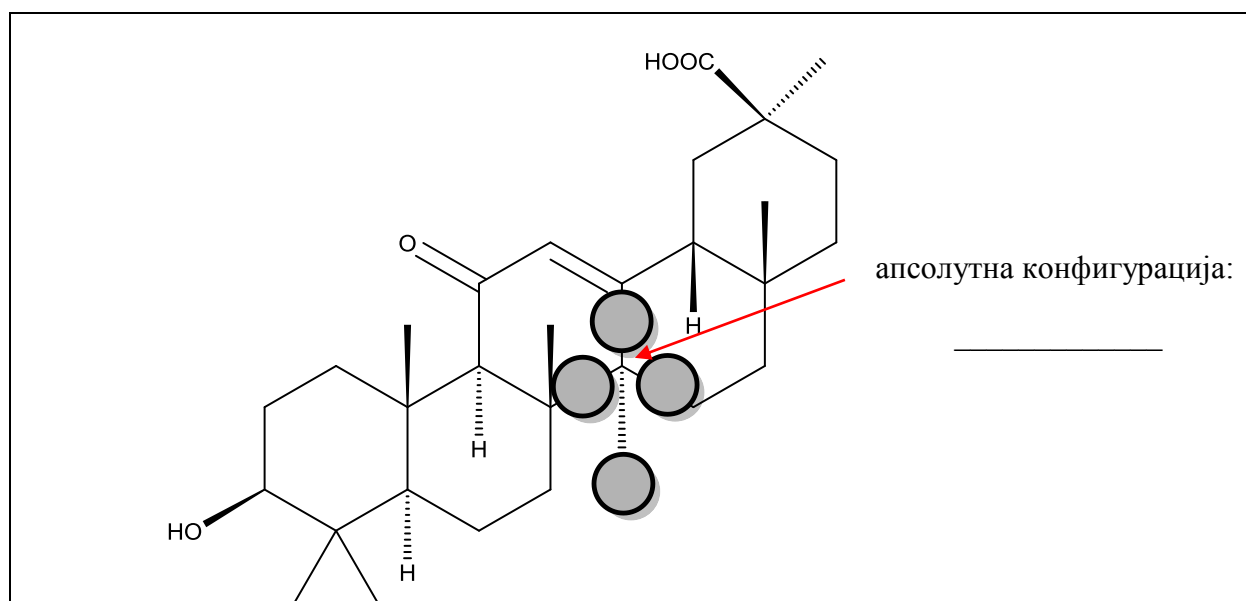
4. Написати Хавортову формулу једињења **В**.



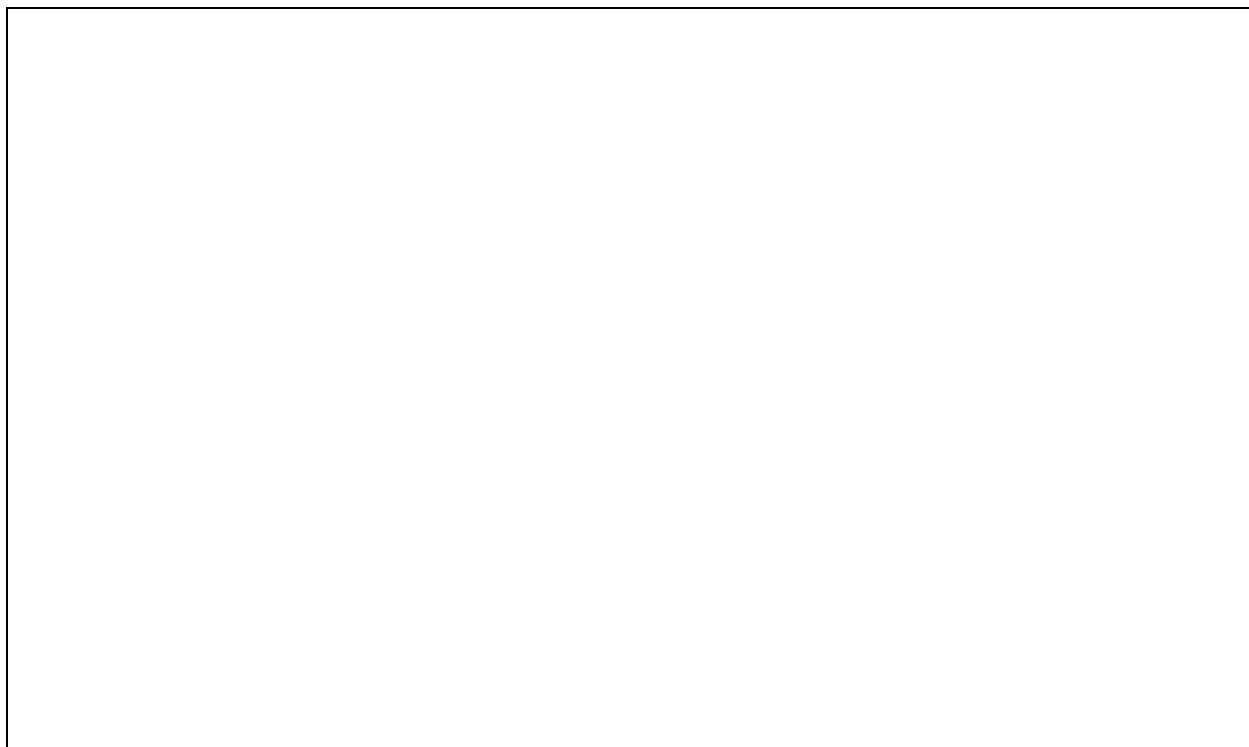
5. Написати Хавортове формуле Б, Г и Д.



6. Одредити апсолутну конфигурацију означеног стереоцентра ураленске киселине, уписујући при том редослед приоритета супституената (1 – највећи приоритет, 4 – најмањи приоритет).



7. Написати структурну формулу глициризина.



1.	2.	3.1.	3.2.	3.3.	4.1	4.2.	4.3.	5.1.	5.2.	6.	7.	12,5 %
3	3	5	3	3	4	4	4	4	7	5	6	51

Задатак 3: Етанол

Једно од најбољих дезинфекционих средстава за вирус SARS-CoV-2 је етанол масеног удела 70 %. У овом задатку размотрићемо особине и примену етанола. Густина 70 % етанола је $0,870 \text{ g/cm}^3$, а 95,6 % етанола $0,800 \text{ g/cm}^3$.

1. Полазећи од етанола масеног удела 95,6 % треба припремити $1,00 \text{ dm}^3$ етанола масеног удела 70,0 %. Колико cm^3 95,6 % етанола (V_1) и воде (V_2) треба одмерити?

$V_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cm}^3$ $V_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cm}^3$

2. Етанол се користи за одмрзавање аутомобилских стакала. Колико cm^3 70 % етанола (V_1) и воде (V_2) треба узети да бисте направили 2,00 kg раствора етанола чија тачка мржњења би била $-20,0\text{ }^\circ\text{C}$. Криоскопска константа воде је $1,85\text{ K kg mol}^{-1}$.

$V_1 = \text{_____ cm}^3$ $V_2 = \text{_____ cm}^3$

Етанол се може користити као аутомобилско гориво. Топлота сагоревања се мери у калориметарској бомби. Узорак се сипа у ћелију која је уроњена у воду у калориметру и ћелија се затвори. Измери се температура воде. Узорак се запали и измери температура воде после сагоревања. При сагоревању 68,7 mg етанола, температура воде се променила са 22,00 °C на 24,05 °C. Кад се кроз грејач наведеног калориметра пропусти струја јачине 1,50 A при напону од 6,00 V током 1,00 min, температура воде се повиси за 0,55 °C.

3.1. Израчунајте енталпију сагоревања етанола.

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

Ако се сагоревању у овом калориметру подвргне $27,1 \text{ cm}^3$ метана на $22 \text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферском притиску, температура се повиси са $22,00 \text{ }^\circ\text{C}$ на $23,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Израчунајте енталпију сагоревања метана.

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

3.3. На основу добијених података, шта представља боље гориво за аутомобиле, етанол или метан (заокружите слово испред тачног одговора)? Уколико нисте решили претходни задатак, узмите да је енталпија реакције сагоревања етанола -1500 kJ/mol , а метана -1100 kJ/mol .

а) етанол

б) метан

У директном етанолном горивном елементу, хемијска енергија оксидације етанола кисеоником до угљен-диоксида, на погодном катализатору у киселој средини, претвара се у електричну енергију.

4.1. Напишите једначине реакција на катоди и аноди.

а) катода:

б) анода:

4.2. Електромоторна сила неког етанолног горивног елемента је 1,00 V. Ако је pH 0,3 а притисак 1 bar, колики је потенцијал етанолске електроде?

$$E_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

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

4.3. Претпоставите да имате 50 dm³ 95,6 % етанола, који се континуално уводи у ћелију, и неограничен доток кисеоника. Колико сати ће моћи да ради овај горивни елемент, ако је јачина струје коју даје 1,5 A.

$$t = \text{_____ h}$$

Етанол у вину се, после дестилације, одређује волуметријски. У балон за дестилацију се одмери $10,0 \text{ cm}^3$ узорка вина и разблажи са 125 cm^3 дестиловане воде, па се раствор неутралише раствором натријум-хидроксида концентрације $0,1 \text{ mol/dm}^3$, уз фенолфталеин као индикатор. Склопи се апаратура за дестилацију и дестилат сакупља у нормалном суду од 100 cm^3 , у коме се налази 5 cm^3 дестиловане воде. Дестилација се прекида када се предестилује 75 cm^3 дестилата. Допуни се дестилованом водом до црте. У ерленмајер од 300 cm^3 са брушеним грлићем сипа се $10,00 \text{ cm}^3$ раствора калијум-дихромата концентрације $0,165 \text{ mol/dm}^3$ и 5 cm^3 концентроване сумпорне киселине, па се кап по кап дода $10,00 \text{ cm}^3$ дестилата. Ерленмајер се поклопи сахатним стаклом и загрева 30 min на воденом купатилу. Притом се етанол оксидује у сирћетну киселину. Смеса се охлади и разблажи са 20 cm^3 дестиловане воде. Дода се 1 g калијум-јодида и ерленмајер добро затвори. Остави се да стоји у мраку 2 min , па се раствор титрује раствором натријум-тиосулфата концентрације $0,0937 \text{ mol/dm}^3$ уз скроб као индикатор. За пробу је утрошено $13,00 \text{ cm}^3$ овог раствора.

5.1. Напишите у молекулском облику једначине реакција које се дешавају током ове анализе после дестилације.

5.2. Израчунајте масени проценат етанола у овом вину. Густина вина је $0,990 \text{ g/cm}^3$.

$\omega(\text{етанол}) = \underline{\hspace{2cm}} \%$

Етанол и концентрована сумпорна киселина реагују на различите начине у зависности од услова. Напишите главне производе њихових реакција под следећим условима.

6.1. собна температура (брза реакција)

6.2. загревање етанола са вишком сумпорне киселине

6.3. укапавање под вакуумом смесе етанола и концентроване сумпорне киселине у загрејани балон са анхидрованим натријум-сулфатом, уз континуалну вакуум-дестилацију производа

6.4. загревање смесе етанола и концентроване сумпорне киселине на 140°C ; по завршетку реакције, садржај реакционог балона се неутралише, па се производ предестилује

6.5. загревање етанола са концентрованом сумпорном киселином на 170°C .

7. Многи етил-естри се могу користити као вештачке ароме. Етил-пропаноат има мирис ананаса. Константа равнотеже на 50 °C за реакцију етанола и пропанске киселине износи 7,36. Треба добити 200 g чистог етил-пропаноата. Уколико се реакција 95,6 % етанола и 250 g пропанске киселине изводи на наведеној температури, у присуству каталитичке количине концентроване сумпорне киселине, колико cm^3 95,6 % етанола је потребно да се добије ова маса производа. Имати на уму да се при пречишћавању губи 8 % добијеног естра. Густина пропанске киселине је $0,988 \text{ g/cm}^3$.

$$V = \text{_____} \text{ cm}^3$$

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	12,5%
5	7,5	4	5	16	8	6	51,5

Задатак 4: Twenty-mule team

Бор је елемент 13. групе Периодног система елемената, који је добио име по минералу бораксу, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, из кога се данас добијају готово све количине бора и његових једињења. Овај неметал и његова једињења имају многе важне улоге: у производњи бор-силикатног стакла, фармацији, производњи челика, за израду тврдых материјала за бушилице, производима за чишћење, у производњи магнета итд. Хемија бора је врло сложена и разнолика, због чега се најчешће само површно проучава на основним курсевима неорганске хемије. За бор је карактеристично формирање кластерних једињења са водоником, кисеоником, халогенима и металима која су предмет многих актуелних истраживања. У овом задатку разматраћете неке занимљиве видове хемије овог елемента и његових једноставнијих једињења.

Борна киселина је основно једињење из кога се добијају сва остала једињења бора.

1. Написати:

- Луисову формулу борне киселине;
- једначину хемијске реакције која приказује добијање борне киселине из боракса;
- једначину реакције која показује киселост борне киселине у води.

а)

б)

в)

Наведена формула боракса не одражава његову структуру, па би много прикладнија формула била $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Поред овог минерала постоји још преко стотину минерала бора, на пример: амегинит, $\text{Na}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]$, и зборгит, $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Осим у кондензованој фази, наведени анјони су регистровани и у концентрованим растворима борне киселине и њихов удео зависи од рН средине.

2. Написати структурне формуле сва три анјона и предложити реакције њиховог настајања у раствору. Испод сваке структуре написати у којој средини, киселој или базној, се очекује присуство значајних количина те врсте. *Помоћ:* Један анјон садржи осмочлани прстен, а један анјон садржи два *спиро*-повезана прстена.

3. Најједноставнији хидрид бора је диборан, B_2H_6 . Написати његову структурну формулу водећи рачуна о геометрији и заокружити слово (слова) испред тачног (тачних) одговора.

- а) Сви водоници у диборану су еквивалентни.
- б) Све везе бор-водоник су исте дужине.
- в) Веза бор-бор у диборану је краћа од везе N-N у молекулу хидразина.
- г) Диборан је парамагнетан.
- д) Диборан реагује са водом.

4. Једињење BN је изоелектронско графиту. Једна од сличности са графитом јесте кристална структура α -BN која се састоји од паралелних слојева. Међутим, постоје значајне разлике између ове две структуре. За разлику од графита, ово једињење не проводи струју и беле је боје, што се може објаснити у оквиру модела проводних трака поларношћу B–N веза. Загревањем на 2000 K и притиску од 50 kbar BN прелази у β -облик који се користи за израду брусница. Нацртати структуру једног слоја овог једињења и заоружите слово/слова испред тачног одговора/тачних одговора:

- а) Слојеви су поређани на АА начин, односно изнад сваког атома бора се налази атом бора из другог слоја, а изнад сваког атома азота се налази атом азота из другог слоја.
- б) Растојање B-N између атома у истом слоју мање је од одговарајућег растојања између слојева.
- в) Веза B-N између атома у истом слоју краћа је од везе B-N у адиционом производу $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$.
- г) β -BN има кристалну структуру аналогну структури дијаманта.
- д) α -BN има примену као средство за подмазивање.

Структура:

5. Посебно занимљиво једињење бора је једињење **X** познато и као „неоргански бензен”. Једињење **X** може се добити у реакцији диборана и амонијака (реакција 1), при чему настаје једињење **A** чијим загревањем се добија **X** (реакција 2). Алтернативна синтеза би укључивала реакцију амонијум-хлорида и бор-хлорида уз загревање при чему настаје **B** (реакција 3), који реагује са натријум-бор-хидридом и даје једињење **X** (реакција 4). За разлику од органског аналога, **B** реагује са HCl у односу 1:3 и даје једињење **B** (реакција 5). У реакцији диборана са триметиламиноном настаје једињење **Г** које није структурно аналогно једињењу **A** (реакција 6). Једињење **Д** је неоргански аналог 1,3,5-триметилбензена.

Написати структурне формуле једињења **A**, **B**, **В**, **Г** и структурну формулу једињења **X** са свим резонантним структурама. Написати једначине свих хемијских реакција означених бројевима (1–6).

Предложите начин за синтезу једињења **Д**.

A =

B =

B =

Г =

X =

1:

2:

3:

4:

5:

6:

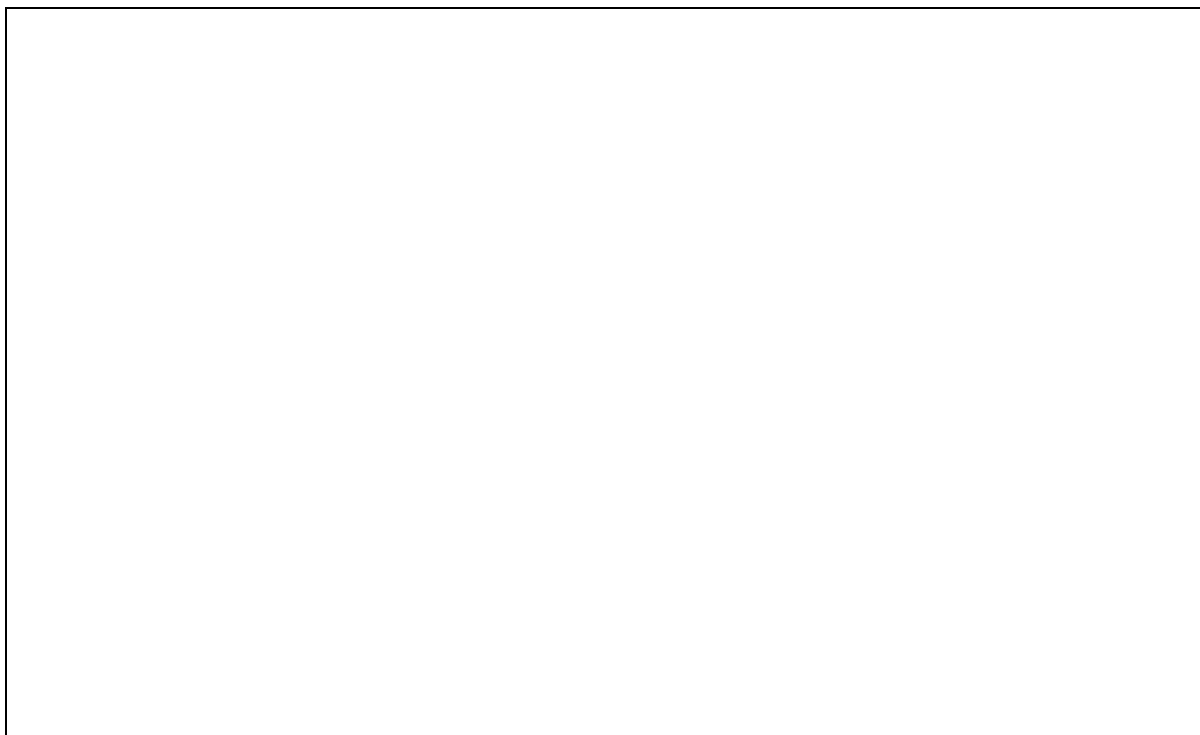
Синтеза Д:

6. Одредити рН раствора који је добијен растварањем 0,0200 g Na_3BO_3 у 50,0 cm^3 воде.

$$K_1(\text{H}_3\text{BO}_3) = 5,8 \cdot 10^{-10}, K_2(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1,8 \cdot 10^{-13}, K_3(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3,0 \cdot 10^{-14}.$$

7. Елементна анализа непознатог једињења дала је следеће податке: 15,2% В, 75,0% Cl, 4,2% С, 5,6% О (масених). ^{11}B спектар тог једињења састоји се од два синглета ($-20,7$ и $68,9$ ppm) чији се интеграл односе као 1:3. Инфрацрвени спектар истог једињења показује траку на 2176 cm^{-1} (поређења ради, карактеристична трака нитрила јавља се на око 2200 cm^{-1}). Предложити структуру једињења.

Помоћ: Сигнал на $-20,7$ ppm одговара тетраедарском окружењу бора, док сигнал на $68,9$ ppm одговара тригонално-планарном окружењу. Суседни атоми бора се међусобно не спрежу (не куплују).



1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	12,5%
6	6	4	4	6	6	6	8	12	58

Задатак 5: (Затворене) границе фаза

Појам фазе у хемији је од великог практичног и теоријског значаја. Процеси на граници фаза, као и међуфазни процеси су тема многих актуелних истраживања. У овом задатку сусрешћете се са пар једноставних теоријских разматрања и неколико проблема који илуструју практичну примену знања из области фазних прелаза.

Напомена: Уколико није другачије наглашено, сви подаци се односе на стандардне услове. Податке дате у једном делу задатка треба користи током решавања целог задатка. Вредности међузорака израчунате у једном делу задатка можете користити током решавања целог задатка.

Тачка топљења T чисте супстанце на притиску p дата је следећом релацијом:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^* \Delta_{fus}V} (T - T^*) \quad (1)$$

Где је T^* тачка топљења чисте супстанце на притиску p^* , $\Delta_{fus}H$ стандардна моларна енталпија топљења, а $\Delta_{fus}V$ је моларна промена запремине приликом топљења. Занемарити зависност $\Delta_{fus}H$ и $\Delta_{fus}V$ од притиска и температуре.

Познато је да се при замрзавању 1,00 kg воде на 0,00 °C ослободи 333,55 kJ топлоте, а промена енталпије сублимације леда на истој температури је 2834,4 kJ/kg. Густине воде и леда на 0,00 °C су: $\rho(\text{вода}) = 0,9999 \text{ g cm}^{-3}$ и $\rho(\text{лед}) = 0,9167 \text{ g cm}^{-3}$.

1. Израчунати тачку топљења воде на притиску од $p = 100 \text{ bar}$.

$T_{fus}(\text{H}_2\text{O}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ K}$

Размотрити вредности дате у следећој табели.

	Тачка топљења [°C]	Тачка кључања [°C]	$\Delta_{fus}H$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	$\Delta_{fus}V$ [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]
Br ₂	-7,15	58,8	10,57	0,37

2. Одредити при којим условима у равнотежи могу истовремено постојати чврст бром, течан бром, лед и вода.

$T =$ _____ К $p =$ _____ МПа

3. Заокружити слова испред тачног тврђења/тачних тврђења.

- а) Тачка топљења галијума на 10 kbar је 270 К , што значи да течни галијум има већу густину од чврстог галијума.
- б) Тачка топљења свих супстанци расте са повећањем притиска.
- в) Тачка топљења неке супстанце на датом притиску зависи само од енталпије топљења.
- г) Тачка топљења онечишћене супстанце је увек нижа од тачке топљења чисте супстанце.
- д) Тачка топљења *о*-ксилена је виша од тачке топљења *р*-ксилена.
- ђ) Елементарни силицијум има вишу тачку топљења од елементарног олова.

Зависност напона паре (парцијалног притиска паре те супстанце изнад течне фазе) од температуре дата је једначином:

$$p = p^* \cdot e^{-\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)} \quad (2)$$

Где је p^* напон паре на температури T^* , а $\Delta_{vap}H$ је стандардна моларна промена енталпије испаравања. Сматрати да $\Delta_{vap}H$ не зависи од температуре.

Посебно занимљиво правило је емпиријским путем добио Трутон, и оно гласи: *Моларне ентропије испаравања свих течности на температури кључања течности су приближно једнаке и износе око $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.*

Треба напоменути да наведено правило важи за већину течности, а већа одступања се јављају код оних течности које у течном стању имају изражене међумолекулске интеракције.

4. Заокружити слова испред тачних тврђења:

- а) Од две течности, она са нижом тачком кључања има мању енталпију испаравања.
- б) Етанол показује негативно одступање од Трутоновог правила.
- в) Утицај притиска на температуру кључања мањи је од утицаја притиска на температуру топљења.
- г) Моларне ентропије испаравања су увек веће од моларних ентропија топљења исте супстанце.
- д) Температура кључања свих течности опада са смањењем притиска.
- ђ) Чист растварач има нижу тачку кључања од свих његових раствора.

5. Одредити стандардни напон паре брома.

$p^* = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$

6. За колико се смањи тачка кључања воде ако се за дестилацију под сниженим притиском искористи вакуум пумпа која смањује притисак на десетину атмосферског притиска?

Уколико нисте решили питање 1, можете користити $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Тачка кључања се смањује за _____ К.

До сада смо посматрали једнокомпонентне системе, сада ћемо посматрати неке једноставније случајеве двокомпонентних течних смеша. Идеални раствори упрошћено се могу дефинисати као раствори у којима су интеракције растварач-растворак приближно исте као и растварач-растварач и растворак-растворак. За овакве системе важи Раулов закон: *Парцијални притисак сваке компоненте која се налази у раствору једнак је производу напона паре чисте компоненте и количинском уделу те компоненте у раствору.*

7. Нека се раствор састоји од две компоненте, А и В чији су напони паре у чистом стању p_A^* и p_B^* . Нека су течна и парна фаза у равнотежи. Одредити зависност укупног притиска од:

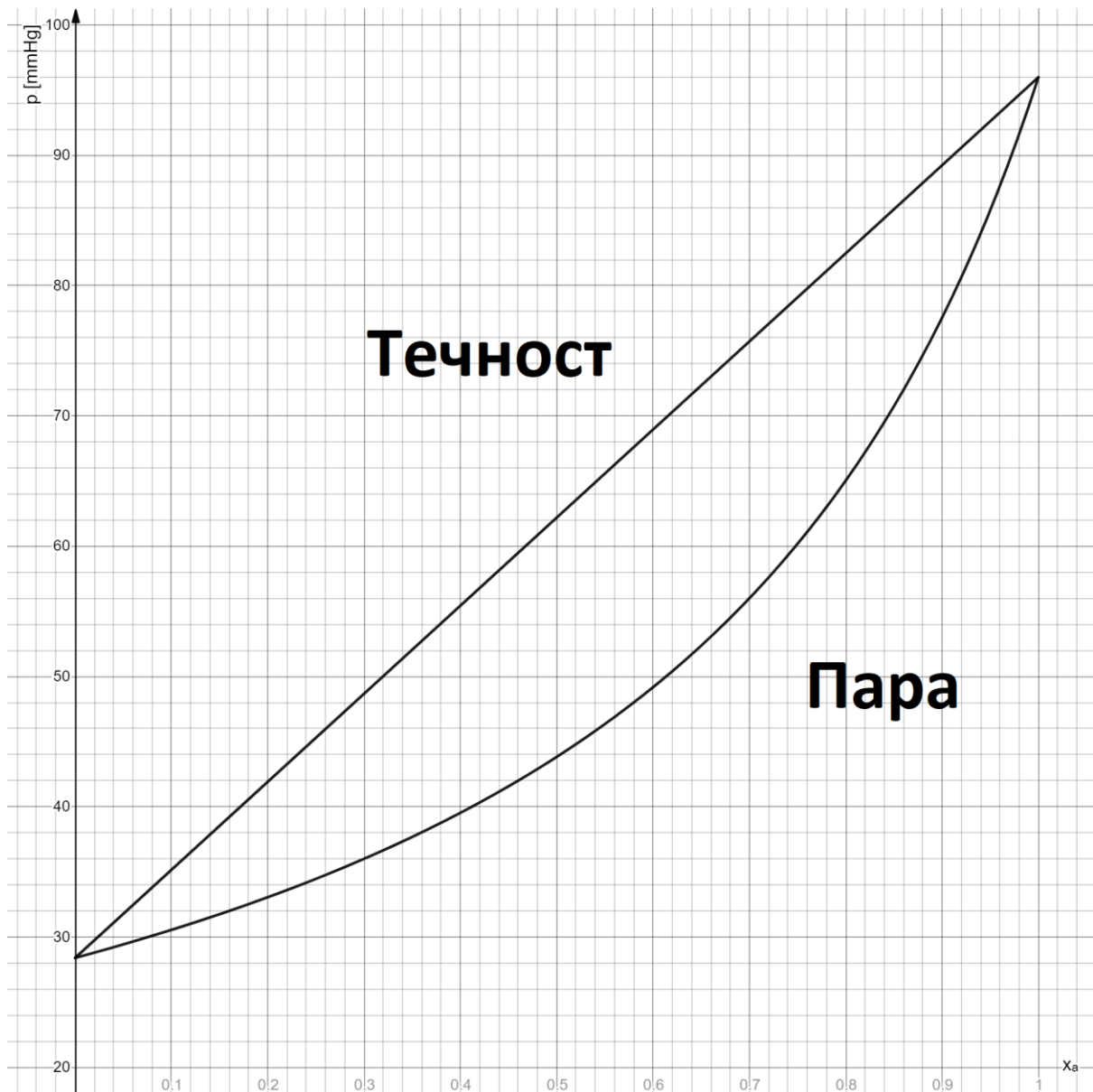
а) састава течне фазе (молског удела компоненте А);

$p =$ _____

б) састава парне фазе (молског удела компоненте А).

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

Овакви двокомпонентни двофазни системи имају два степена слободe, али се због једноставности приказивања и дискусије најчешће разматрају системи на константом притиску или константој температури. На слици је приказан типични фазни дијаграм идеалног раствора који приказује зависност притиска од састава система на 25 °С.



Са x_a (x -оса) означен је количински удео бензена у систему. Линије на графику представљају зависност укупног напона паре од састава течне, односно парне фазе.

8. Помешано је 662,4 mg толуена и 374,4 mg бензена у затвореном суду. Када се успоставила равнотежа, измерени притисак у суду био је 50 mmHg. Одредити:

- а) масени удео бензена у течној фази,
- б) количински удео парне фазе у систему.

Помоћ: На графику можете нацртати тачку којом је одређен систем и очитати количински удео бензена у свакој фази и количински удео бензена у систему.

а) $\omega_l(\text{бензен}) = \underline{\hspace{2cm}}$ б) $\chi_{vap} = \underline{\hspace{2cm}}$

Раулов закон у потпуности важи само за системе који се састоје од хемијски врло сличних компонената. Другу крајност представљају системи чије се компоненте толико разликују да се компоненте у потпуности не мешају.

9. У нормалном суду од 50 cm^3 одмерено је 10 cm^3 толуена и допуњен је водом до црте. Из разлике масе пуног и празног нормалног суда одређена је маса смеше која износи $48,67 \text{ g}$. Узети $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ као гусину воде.

а) Одредити притисак на коме дата смеша кључа на $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Уколико нисте решили питање **1**, можете користити $\Delta_{vap}H(\text{H}_2\text{O}) = 47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Уколико нисте решили питање **7**, можете користити следећу вредност за стандардни напон паре толуена: $p^*(\text{толуен}) = 26 \text{ mmHg}$.

$p = \text{_____ mmHg}$

б) Одредити колико ће и које супстанце остати у суду ако се са дестилацијом прекине истог тренутка када температура крене да расте изнад 80 °C.

Заостаје _____ mol _____.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	12,5%
9	8	4	2	4	5	32

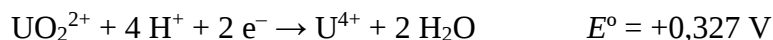
Задатак 6: Target

НАТО агресија на Савезну Републику Југославију трајала је од 24. марта до 10. јуна 1999. године. Тринаест земаља НАТО пакта је без одобрења Савета безбедности изводило ваздушне нападе у којима је тешко оштећена инфраструктура, привредни објекти, школе, здравствене установе, медијске куће, споменици културе, цркве и манастири; живот је изгубило око 250 војника и чак 2500 цивила, док је њих 6000 рањено. Материјална штета изазвана НАТО бомбардовањем процењена је на око 100 милијарди долара.

Поред касетних бомби за бомбардовање цивилних циљева, НАТО авијација користила је и муницију пуњену осиромашеним уранијумом, материјалом у којем је удео изотопа ^{235}U смањен у односу на природну изотопску смешу. Процењује се да је током рата у животну средину овим путем дисперговано око 11 тона осиромашеног уранијума.

Приликом испаливања овакве муниције, мања количина претвара се у аеросол, а приликом удара у мету, један део се запали и оксидује и фрагменти депонују по површини земљишта у виду финих честица. Уколико муниција промаши циљ, 90% се депонује у земљишту. Пројектили у земљишту кородирају у уранијум(VI)-оксид, једињење које је веома растворно у води, и које гради јон који је лако покретљив у животној средини, UO_2^{2+} . Значајан део честица аеросола који настаје из ове муниције је такође растворан у води и може бити извор UO_2^{2+} .

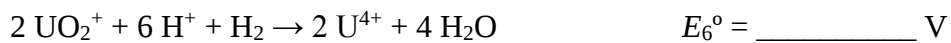
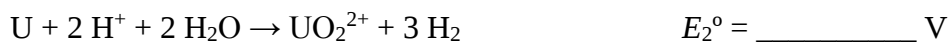
Дати су следећи стандардни електродни потенцијали ($\text{pH} = 0$) за полуреакције уранијумових врста у воденом раствору:



Поштанска марка СРЈ
1999. године

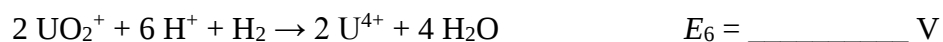
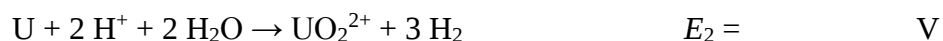
Када се парче металног уранијума стави у вишак раствора јаке једнобазне киселине НА при стандардним условима (концентрације по 1 М, парцијални притисак водоника од 1 bar), после извесног времена већина уранијума налазиће се у облику једне врсте.

1. Израчунати стандардне ћелијске потенцијале за дате реакције и заокружити слово испред врсте која ће по успостављању равнотеже доминирати у раствору.



a) U^{3+} б) U^{4+} в) UO_2^+ г) UO_2^{2+}

2. Израчунати ћелијске потенцијале за дате реакције на $\text{pH} = 6$ и заокружити слово испред врсте која ће на тој pH вредности бити најстабилнија (односно, у коју ће све остале врсте спонтанно прелазити). Уколико нисте решили питање 1, можете користити: $E_1^\circ = +0,988 \text{ V}$, $E_2^\circ = +0,344 \text{ V}$, $E_3^\circ = +0,504 \text{ V}$, $E_4^\circ = +0,172 \text{ V}$, $E_5^\circ = +0,642 \text{ V}$, $E_6^\circ = -0,110 \text{ V}$.



a) U^{3+} б) U^{4+} в) UO_2^+ г) UO_2^{2+}

3. Израчунати минималну pH вредност при којој се UO_2^+ не може спонтано оксидовати до UO_2^{2+} при $p(\text{H}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$.

$\text{pH}_{\min} =$ _____

4. Заокружити слово испред тачног одговора.

- а) За разматрање уранијумових врста у загађеној води важнији су закључци који се доносе на основу прорачуна који се заснивају на стандардним условима.
б) За разматрање уранијумових врста у загађеној води важнији су закључци који се доносе на основу прорачуна који се заснивају на вредности $p(\text{H}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$.

Састав природне изотопске смеше уранијума ($Z = 92$) је 99,3% ^{238}U и 0,7% ^{235}U . Оба изотопа се низом α - и β -распада преводе у стабилне изотопе олова ($Z = 82$), ^{206}Pb и ^{207}Pb . Док α -честице саме по себи нису толико штетне по здравље, β -честице које емитују нека од језгара настала из ^{238}U и ^{235}U су много опасније.

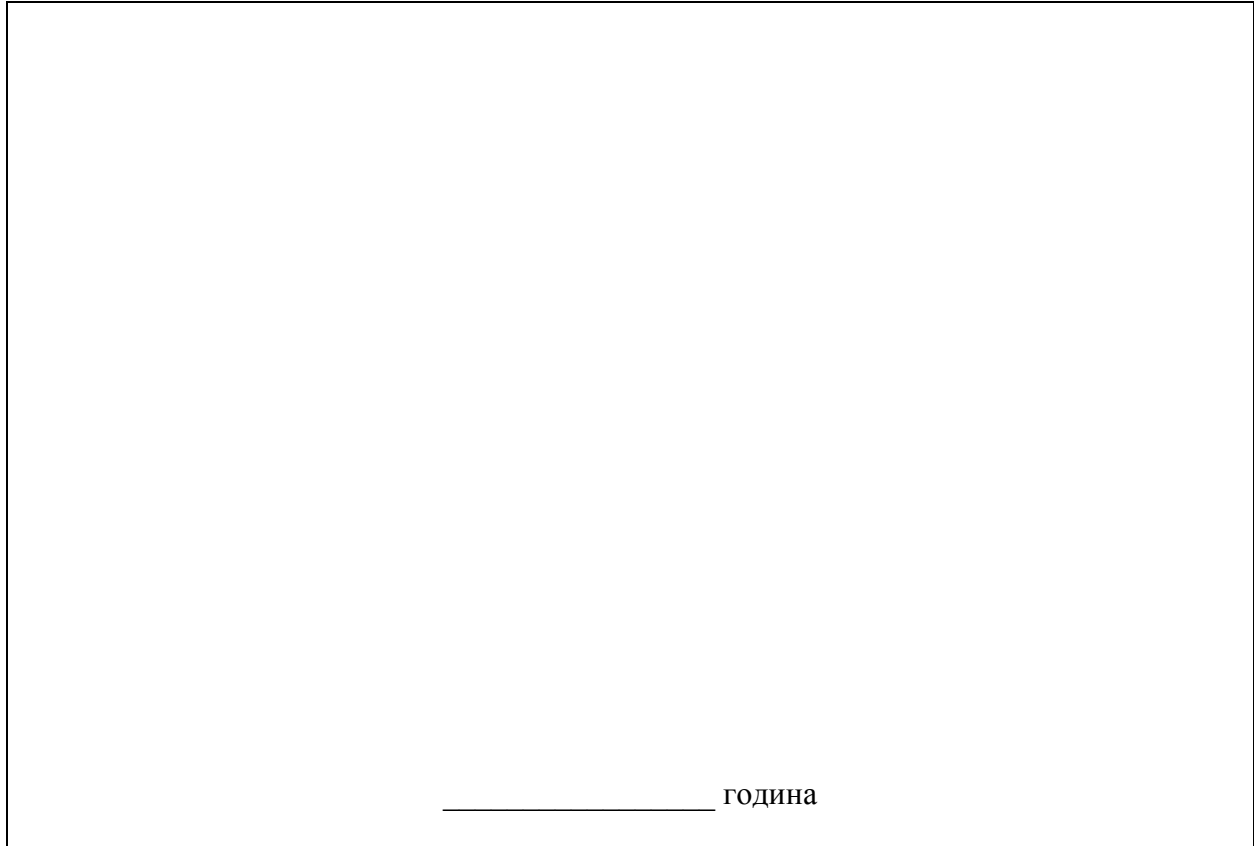
5. Израчунати број α - и β -распада неопходан да се, полазећи од изотопа уранијума, дође до стабилних атомских језгара олова.

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ број α -распада: _____, број β -распада: _____.

$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ број α -распада: _____, број β -распада: _____.

И ^{238}U и ^{235}U су α -емитери, а времена њихових полураспада су $t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4,47 \cdot 10^9$ година и $t_{1/2}(^{235}\text{U}) = 7,04 \cdot 10^8$ година.

6. Полазећи од претпоставке да су у раном универзуму оба изотопа била једнако заступљена, израчунати старост Земље.



1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	12,5%
2	3	2	8	2	3	2	4	3	2	6	3	4	4	3	4	4	59

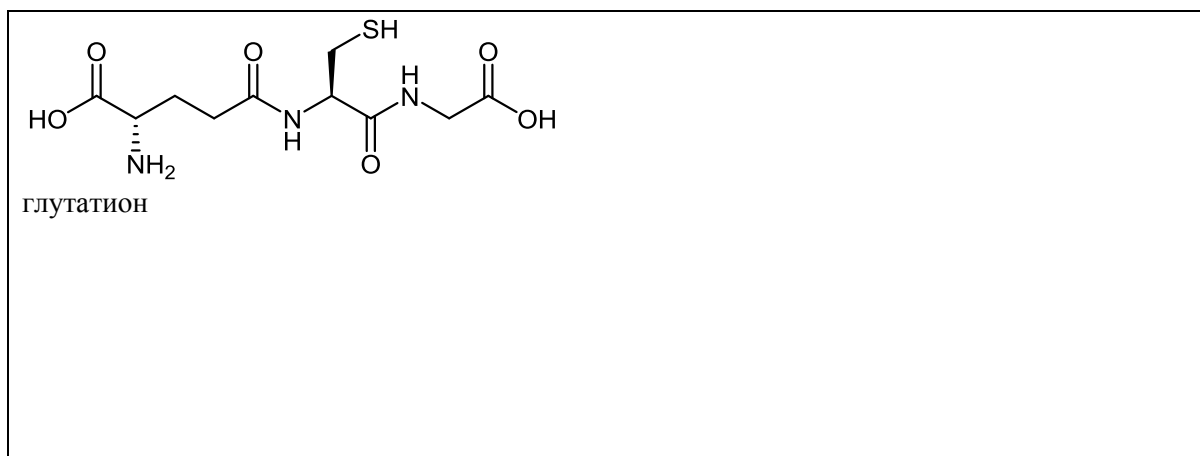
Задатак 7: Кошење траве, напад патогена и мирис јасмина

Оксипипини су производи ензимске оксидације масних киселина и метаболити добијени из тих производа оксидације. Ови метаболити су бројни код сисара, биљака, бактерија и гљива. Они често играју сигналну улогу (молекули весници) када у организму преносе информације о нападу патогена, оштећењу ткива или регулишу процесе као што је развој полена и друго. Биосинтеза оксипипина може започети на полинезасићеним масним киселинама које су везане у облику ацилглицерола или чешће на слободним киселинама ослобођеним из мембранских липида од стране липаза. Надаље, у задатку подразумевати да су супстрати биле слободне масне киселине. Заједнички корак грађења свих оксипипина је иницијална оксидација масних киселина до органских хидропероксида различитим ензимима и на различитим супстратима.

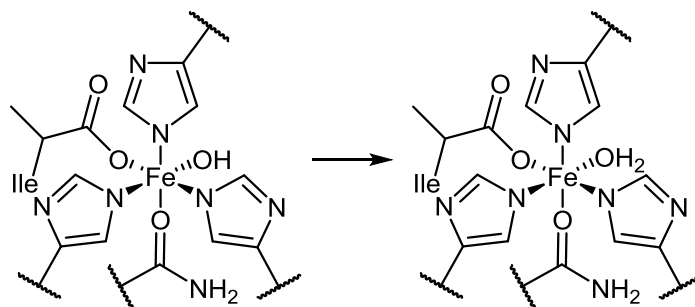
Ако се оксидација врши у α -положају у односу на карбоксилну групу, помоћу α -диоксигеназа, настају нестабилни интермедијери који се или спонтано распадају на угљен-диоксид, воду и оксипипине типа **A**, или редукују до α -хидрокси-киселина нпр. помоћу глутатиона.

1. Користећи општу формулу RCH_2COOH , написати формулу оксипипина **A**.

2. Написати стереохемијски потпуну формулу производа који настаје из глутатиона при настајању α -хидрокси-киселина.



Липоксигеназе катализују грађење хидропероксида у унутрашњости ланца полинезасићених масних киселина. Ако је супстрат неке липоксигеназе линолна киселина ((Z,Z)-9,12-октадекадиенска киселина) почетни корак је уклањање водониковог атома из положаја 11 од стране дела ензима који садржи јон гвожђа (види шему доле; на шеми је јон гвожђа координован за три остатка хистидина, по један остатак изолеуцина и глутамина, као и хидроксидни јон) и настајање радикала који је стабилизован делокализацијом. Следећи корак је реакција са молекулским кисеоником и грађење алкилпероксидног радикала који реагује поново са комплексованим јоном гвожђа и то води настајању хидропероксида и реактивацији активног центра ензима.



3. Како се мења оксидационо стање јона гвожђа у кораку реактивације ензима?
Заокружити тачан одговор.

- 1) повећава се за један,
- 2) повећава се за два,
- 3) не мења се,
- 4) смањује се за један,
- 5) смањује се за два.

4. Написати производе без експлицитно приказане стереохемије који би могли да настану ако би као супстрат ензима била линолна киселина. Колико различитих стереоизомера једног од тих хидропероксида може да постоји?

5. Предложено је да региоселективност грађења хидропероксида зависи од оријентације хидропероксида у шупљини активног центра ензима. Повежи сваки од горе написаних производа са оријентацијом (глава-реп) хидропероксида масне киселине у активном центру. Глава је карбоксилна група.

Гранање оксипипиноског пута се одиграва у кораку који катализују различити ензими који као супстрат имају настале хидропероксида масних киселина, а припадају породици Сур74 ензима. Активни центар ових ензима, који је налик на хем, садржи гвожђе(III) јон који реагује са хидропероксидом градећи алкоксидни радикал и FeOH врсту на ензиму. Алкоксидни радикал се даље циклизује у епоксид-алилни радикал. У зависности од блиских аминокиселинских остатака у активном центру, даљи механизам може бити радикалски или катјонски.

6. Које је оксидационо стање гвожђа у FeOH врсти?

7. Кључни аминокиселински остаци у активном центру који су одговорни за одвијање катјонског или радикалског механизма су леуцин или фенилаланин-137. Који остатак фаворизује одвијање катјонског механизма?

У случају једног од ензима, тзв. аленоксид-синтазе, FeOH врста реагује са насталим радикалом уз примопредају електрона, регенерацију центра гвожђе(III) и настајање катјонског епокси-интермедијера **Б** и хидроксидног јона. Депротоновањем насталог катјона **Б** настаје аленоксид.

8. Написати аленоксид који настаје узастопним дејством 9-липоксигеназе (број 9 означава региоспецифичност ензима) и аленоксид-синтазе на линолну киселину.

Премештањем уз отварање епоксидног прстена и кидање угљеник-угљеник везе у катјону **Б** гради се оксонијум катјон који катализовано дивинил-етар-синтазом може да депротоновањем да дивинил-етар **В** као производ или катализовано хидропероксид-лијазом реагује са хидроксидом и награди нестабилни интермедијер **Г**.

9. Написати дивинил-етар који настаје узастопним дејством 9-липоксигеназе и дивинил-етар-синтазе на линолну киселину.

10. Који од наведених процеса катализује хидропероксид-лијаза?

- 1) оксидацију хидропероксида,
- 2) редукцију хидропероксида,
- 3) изомеризацију хидропероксида.

Било спонтаном реакцијом интермедијера **Г**, било хидролизом дивинил-етра **В** настају испарљиви производи са најчешће шест угљеникових атома. Ови молекули поседују антимикробну активност и настају у великој количини при механичком повређивању ткива биљака (нпр. кошење траве), те служе као прва одбрамбена реакција биљака која треба да спречи инфекцију на месту повреде. Молекули су специфичног мириса, на свеже покошену траву, па се често називају *green leaf* метаболити.

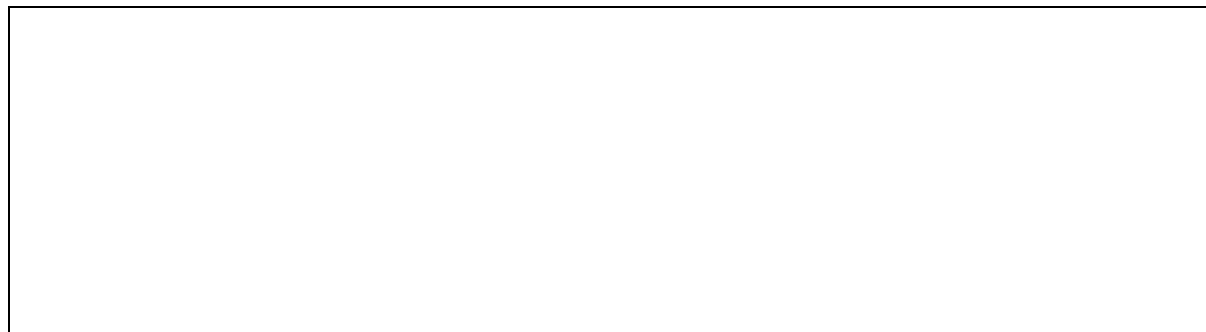
11. Повежите молекулску формулу *green leaf* метаболита са одговарајућим супстратом: олеинска ((*Z*)-9-октадеценска), α-линоленска ((*Z,Z,Z*)-9,12,15-октадекатриенска), линолна и арахидонска ((*Z,Z,Z,Z*)-5,8,11,14-еикозатетраенска) киселина.

C₆H₁₀O:

C₆H₁₂O:

C₉H₁₄O:

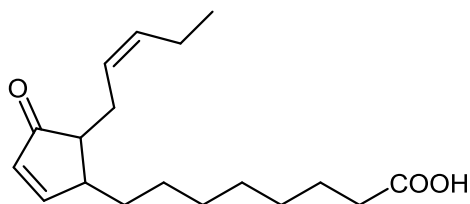
12. Напишите структурну формулу производа који настаје заједно са *green leaf* метаболитом формуле C₆H₁₀O.



13. Аленоксиди настали из α-линоленске киселине могу у воденом раствору да реагују и граде региоизомерна једињења молекулске формуле C₁₈H₃₀O₄. Написати формулу једног од тих региоизомера ако знате да они у ¹³C NMR-спектру поседују сигнал на око 200 ppm.



Аленоксиди настали из α -линоленске киселине под дејством аленоксид-циклазе (или спонтано) подлежу трансформацији у 12-оксофитодиенску киселину. Утврђено је да ова киселина настаје у централној ригидној хидрофобној шупљини овог ензима и да ту присутни аминокиселински остаци и ограниченост простора диктирају крајњу стереохемију настале 12-оксофитодиенске киселине. Прво, остатак глутаминске киселине из активног места и двогуба веза C15-C16 индукују отварање епоксидног прстена и грађење цвистер-јона (диполарног јона) који подлеже просторној реорганизацији из *trans* у *cis* оријентацију око везе C10-C11, а што узрокује даљу изомеризацију двогубе везе C12-C13 из *cis* у *trans* конфигурацију. Овакав цвистер-јон се циклизује дајући након таутомеризације 12-оксофитодиенску киселину.

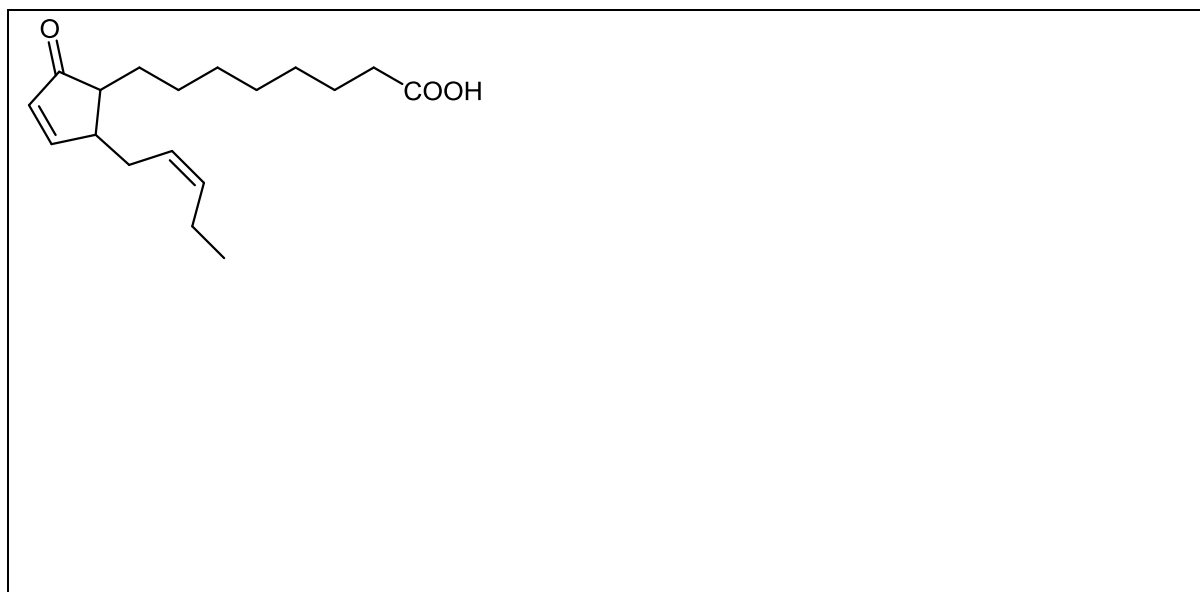


12-оксофитодиенска киселина

14. Прикажите енергетски дијаграм π -молекулских орбитала цвистер-јона. Означите највишу попуњену π -молекулску орбиталу. Означите и фазе на крајевима π -система.

15. Ако знате да је највиша попуњена орбитала одговорна за стереохемијски ток циклизације (преклапање крајева ове орбитале води ка грађењу нове σ -везе), напишите стереохемијски потпуну формулу 12-оксофитодиенске киселине.

16. Ако је изоловано једињење дате структурне формуле, напишите структурну формулу хидропероксида из кога је оно настало горе описаним путем.



У пероксизомима 12-оксофитодиенска киселина подлеже већем броју трансформација. Прво одговарајућа редуктаза (у кључном кораку преноси хидрид на киселину са кофактора) даје метаболит молекулске формуле $C_{18}H_{30}O_3$, који подлеже трима циклусима β -оксидације дајући метаболит $C_{12}H_{18}O_3$. Овај метаболит после реакције са S-аденозилметионином и изомеризације у стабилнији стереоизомер преко кето-енолне таутомеризације даје метаболит Д који је одговоран за мирис цвета јасмина.

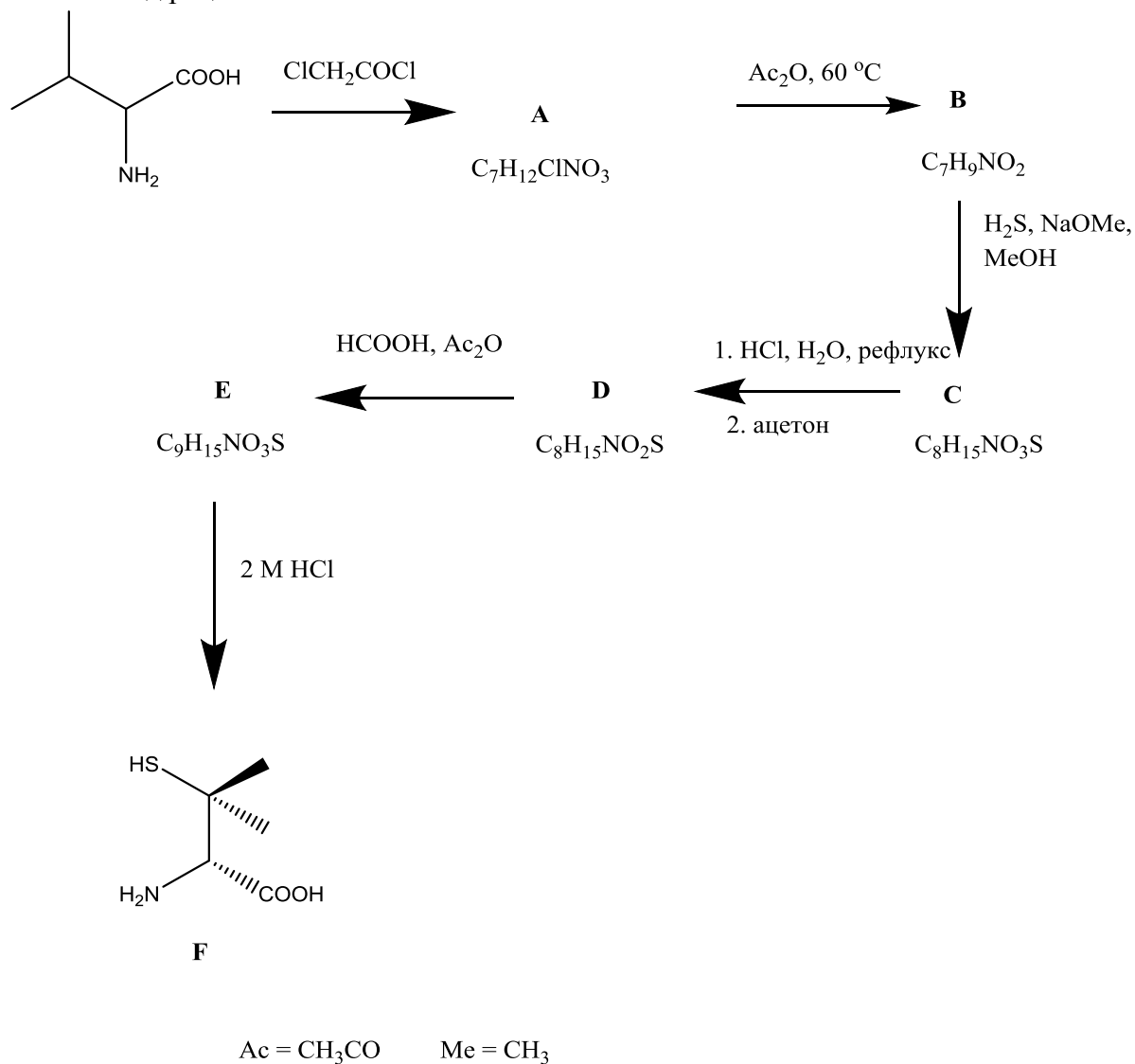
17. Напишите формулу метаболита Д са потпуном стереохемијом.



1.	2.	12,5%
28	24	52

Задатак 8: Пеницилин V

У овом задатку ћемо размотрити синтезу феноксиметилпеницилина (пеницилина V), антибиотика који се може узимати оралним путем. Први градивни блок се синтетише полазећи од рацемског валина.



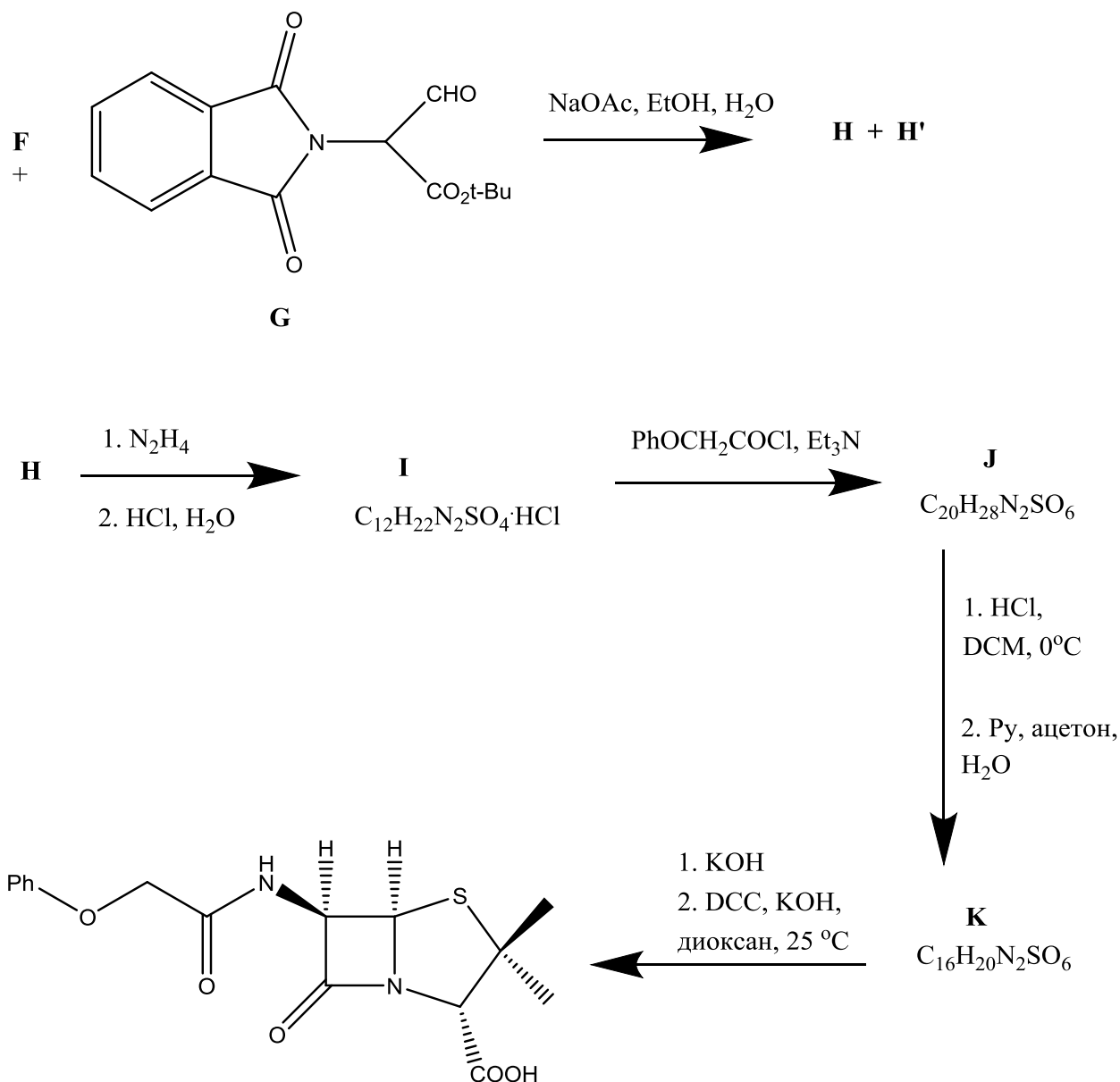
У ¹H NMR спектру једињења **B** јављају се три сигнала: синглети на 2,20, 2,30 и 2,45 ppm. Однос интензитета сигнала је 1:1:1. У ¹³C NMR спектру даје седам сигнала: на 21, 27, 29, 132, 148, 163 и 165 ppm. Једињења **C** и **D** представљају рацемске смесе, док је смеша

једињења **E** и његовог енантиомера **E'** раздвојена и само је **E** коришћен за следећи корак. Током трансформације **A** у **B**, пре него што настане **B**, гради се, као интермедијер, његов мање стабилан изомер **B'**. У његовом протонском NMR спектру нема сигнала који нестају када се дода D₂O. Напишите структурне формуле једињења **A**, **B**, **B'**, **C**, **D**, **E** и **E'**. Код последња два једињења потребно је приказати стереохемију.

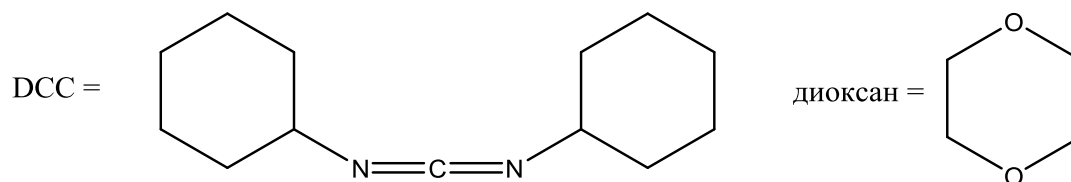
1. Напишите структуре једињења **A–E'**.

A =	B =
B' =	C =
D =	E =
E' =	

Једињење **F** у реакцији са *tert*-бутил-фталимидомалоналдехидом **G** даје смесу два дијастереоизомера **H** и **H'**. **H** има одговарајућу конфигурацију за даље реакције:



Et = CH₂CH₃ Ph = фенил DCM = CH₂Cl₂ Py = пиридин



2. Напишите структуре једињења **H**, **H'**, **I**, **J** и **K**, уз назначену стерохемију. Напишите структуру активираниог интермедијера **L**, који се јавља у завршном кораку синтезе.

H =	H' =
I =	J =
K =	L =