

Осма Српска хемијска олимпијада



Alles ist Chemie.

Београд, 26. мај 2022.

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.

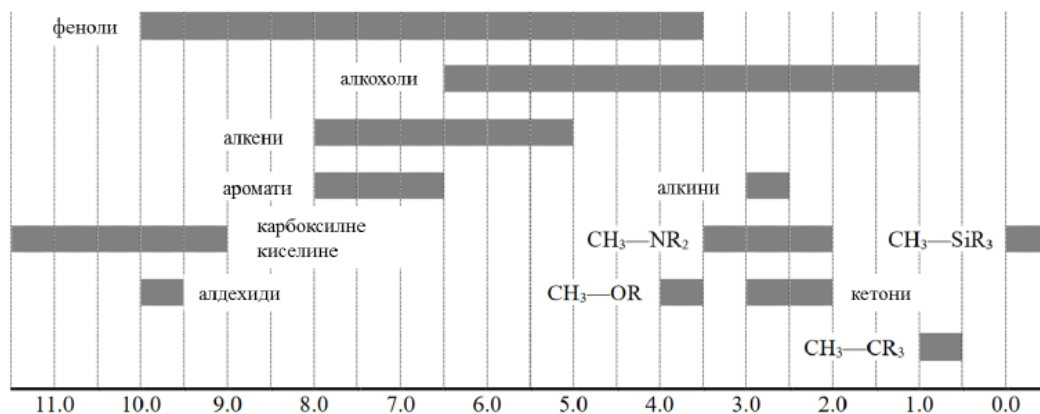
Промена ентропије: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, где је q_{rev} топлота реверзибилног процеса.

Криоскопска константа:

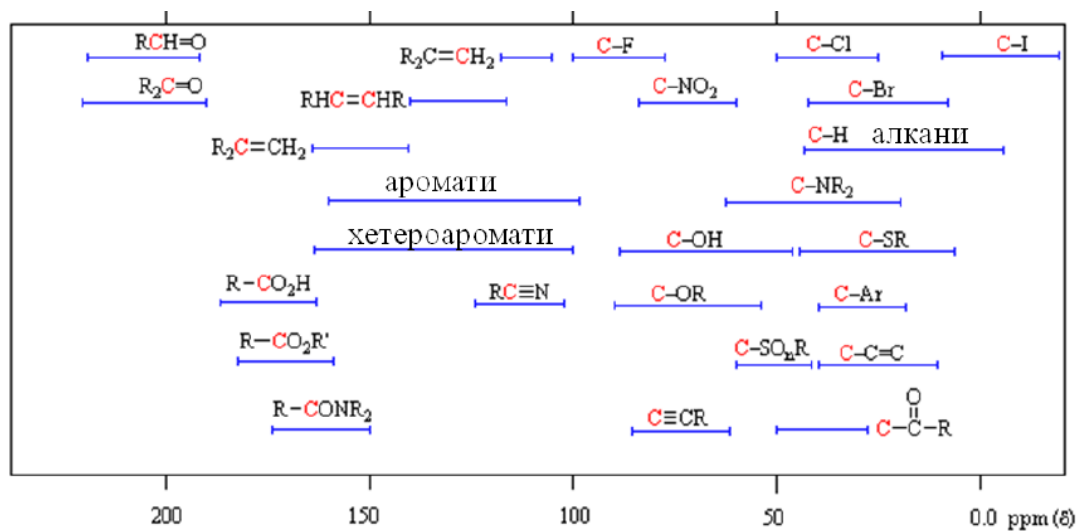
$$K_C = \frac{RT_t^2 M}{\Delta_{fus} H}$$

где је K_C криоскопска константа посматраног растварача, R универзална гасна константа, T_t температура топљења чистог растварача, M моларна маса растварача и $\Delta_{fus} H$ енталпија топљења чистог растварача.

Типични опсези хемијских померања протона у ^1H NMR спектрима



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



1																	13	14	15	16	17	
1																	5	6	7	8	9	10
3	4															13	14	15	16	17	18	
11	12															13	14	15	16	17	18	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					

Атомски број

Атомска маса

Симбол елемента

Ковалентни полупречник, Å

Атомски број →

1
1,00794
H
0,28

← Атомска маса
← Симбол елемента
← Ковалентни полупречник, Å

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

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	12,5%
2	2	2,5	3	4	3,5	3	20

Задатак 1: Електрохемија

Вода је стабилан молекул, широко заступљен на Земљи и од суштинског значаја за опстанак живота. Због ових својстава, вода је дуго сматрана елементом, који се не може раставити хемијским реакцијама. Међутим, недуго по открићу галванских елемената, Николсон (Nicholson) и Карлајл (Carlyle) су 1800. године успели да изврше електролизу воде.

1. Написати сређену полуреакцију за процес који се дешава на негативно наелектрисаној платинској електроди приликом електролизе воденог раствора натријум-сулфата.

2. Написати сређену полуреакцију за процес који се дешава на позитивно наелектрисаној платинској електроди приликом електролизе воденог раствора натријум-сулфата.

3. Енглески хемичар Хамфри Дејви (Humphrey Davy) 1807. године открио је да се метални натријум може добити електролизом растопа натријум-хлорида. На линијама поред назива процеса написати број који одговара његовом стандардном електродном потенцијалу.

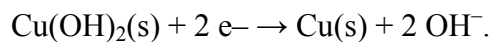
а) редукција Cu^{2+} јона	_____	1. +0,340 V
б) редукција кисеоника	_____	2. -2,710 V
в) редукција воде	_____	3. -0,830 V
г) редукција Na^{+} јона	_____	4. 0,000 V
д) редукција водоникових јона	_____	5. +1,230 V

На електродни потенцијал утичу и друге реакције које се одигравају у електродном медијуму. Тако, потенцијал Cu^{2+}/Cu електроде у 0,100 М раствору Cu^{2+} јона мења се приликом таложења бакар(II)-хидроксида.

4. Таложење бакар(II)-хидроксида у овом раствору почиње на $\text{pH} = 4,84$. Израчунати производ растворљивости овог хидроксида.

$$K_{\text{sp}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

5. Израчунати стандардни електродни потенцијал за следећу полуреакцију:



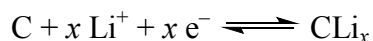
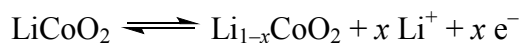
Уколико нисте израчунали производ растворљивости $\text{Cu}(\text{OH})_2$, узети вредност од $K_{\text{sp}} = 2 \cdot 10^{-30}$.

$$E^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$$

6. Израчунати ћелијски потенцијал ове полуреакције на $\text{pH} = 1,00$.

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

Литијум-кобалт-оксид и различити угљенични материјали састојци су позитивних, односно негативних електрода пуњивих литијумских батерија. Током циклуса пуњења, следеће равнотежне полуреакције се одвијају:



7. Укупна електрична енергија која се може складиштити у батерији обично се изражава у mAh јединици (милиампер-час). Батерија од 1500 mAh може напајати уређај који троши 100 mA у току 15 сати. Графит у својој структури поседује места на којима се може догодити интеркалација литијума. Претпостављајући да се унутар 6 молова графита максимално може интеркалирати 1 мол литијума, израчунати теоријски капацитет овакве батерије по граму графита.

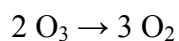
$$\text{_____} \text{ mAh/g}$$

Задатак 2

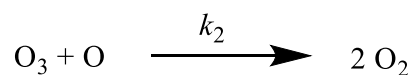
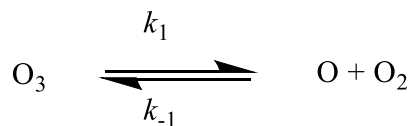
1.	2.	3.	4.	5.	12,5 %
6	6	8	6	8	34

Озонски омотач

Добро је познато да стратосферски озон штити површину Земље од погубних ултраљубичастих зрака. При апсорпцији ултраљубичастих зрака озон се разлаже у молекуле дикисеоника. Укупна реакција је представљена следећом једначином:



Механизам ове реакције је:

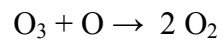


1. На основу овог механизма, напишите изразе за брзине настајања или потрошње O_3 , O_2 односно O .

2. Ако претпоставимо да други корак одређује брзину реакције, напишите израз за брзину потрошње озона у зависности од концентрација O_3 и O_2 .

3. Ако претпоставимо да су брзине настајања и трошења атома кисеоника идентичне (динамичка равнотежа, *steady state*), напишите израз за брзину трошења озона у зависности од концентрација O_3 и O_2 , уз ову апроксимацију.

Фреони доводе до уништавања озонског омотача. Један од фреона је флуортрихлорметан. Један од производа његовог фотохемијског разлагања катализује разлагање озона по реакцији:



4. Претпоставите механизам овог процеса. Напишите једначине три реакције које се одигравају. У свакој једначини се јавља бар једна атомска врста.

5. Ако је однос константи брзине за катализовану и некатализовану реакцију 120, и ако је енергија активације некатализоване реакције на 25°C 14,0 kJ/mol, израчунајте енергију активације за катализовану реакцију на тој температури.

$E_a =$ kJ/mol

Задатак 3

1.1.	2.1.	2.2.	2.3.	3.1.	3.2.	3.3.	3.4.	3.5.	4.	5.	6.	12,5 %
3	12	6	4	6	6	8	3	4	12	7	9	80

“Son of the Earth“

Атом неког метала има $4n$ s-електрона, $6n$ p-електрона и n d-електрона у основном стању, где је n природан број.

1.1. Одредити идентитет овог метала и на основу његове електронске конфигурације предвидети његово најстабилније оксидационо стање, ако је он елемент са најнижим атомским бројем за који је ово испуњено.

--	--

Укапавањем анхидрованог тетраhydroфурана (THF) у једињење А метала М, бордо боје, добијен је само један прозивод – светлоплави комплекс $MCl_3(THF)_3$. Супстанца А се прво загрева до $200^{\circ}C$ при чему се добија чврсти остатак, чијим се загревањем до $500^{\circ}C$ издваја гас Б и заостаје чврста супстанца В. А, Б и В су бинарна једињења. Када се једињење В загрева са натријум-хлоридом настаје чврста супстанца Г, у којој је масени удео М 20,34%. Ова промена није оксидо-редукција.

2.1. Идентификовати супстанце А-Г.

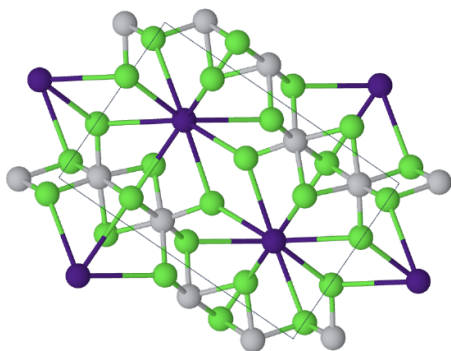
A =

B =

B =

Γ =

Када се једињење В загрева са цезијум-хлоридом у хексахлорбензену на 430°C настаје чврста супстанца Д. Јединична ћелија једињења Д (слика ниже) је моноклинична, са параметрима $a = 7,0076 \text{ \AA}$, $b = 6,2256 \text{ \AA}$, $c = 12,000 \text{ \AA}$ и $\beta = 92,175^{\circ}$.



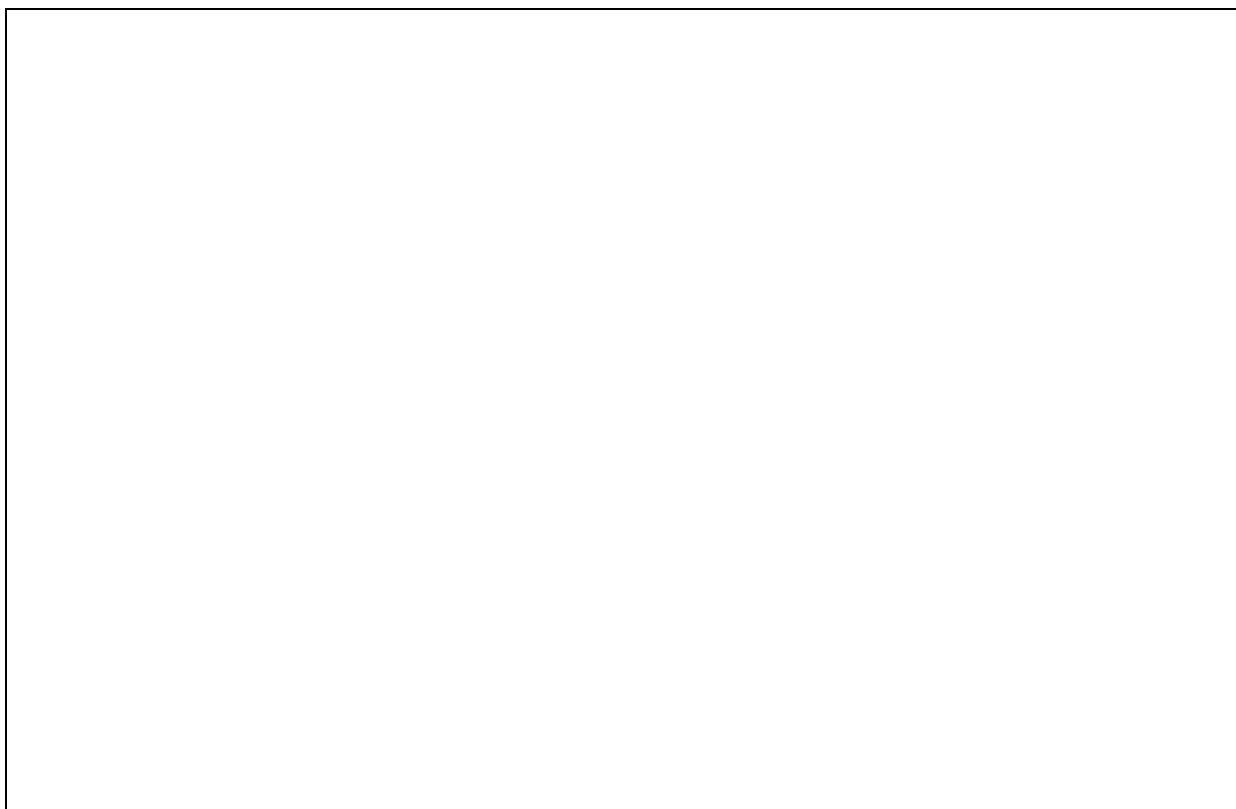
2.2. Одредити емпиријску формулу и израчунати густину једињења Д.

$\rho =$

g/cm^3

Поли(метилпентен) је линеарни термопластични изотактични полимер 4-метил-1-пентена. Његова широка примена базира се на његовој прозирности, малој густини, доброј пропустљивости гасова и термостабилности. Поменути тетраhydroфурански комплекс $\text{MCl}_3(\text{THF})_3$ је један од Циглер-Ната (Ziegler–Natta) катализатора, који се користе у синтези изотактичних полимера на бази α -олефина (1-алкени). Код изотактичних полимера сви супституенти се налазе са исте стране главног ланца макромолекула.

2.3. Навести структуру полимера који се добија полимеризацијом 4-метил-1-пентена уз $\text{MCl}_3(\text{THF})_3$ као катализатор, уз јасно назначену стереохемију (приказати бар 3 мономерне јединице).



Бела супстанца К може се добити у реакцији соли Б са водом. Уколико се добијена супстанца К третира хлором у присуству угљеника у вишку добија се безбојна течност Б.

3.1. Идентификовати супстанцу К и написати једначине поменутих хемијских реакција.

К = _____

Супстанца К је полупроводник и има веома широку примену. Једна од честих примена ове супстанце јесте у фотокаталитичким деградацијама органских молекула. Као полупроводник, супстанца К може оксидовати или редуковати различите хемијске врсте када јој се доведе довољна количина енергије, најчешће озрачивањем UV светлом. Процеси од значаја за фотокаталитичку деградацију одигравају се на површини честица фотокатализатора.

Посматрајмо узорак супстанце К запремине 15 cm^3 . Облик честица супстанце К може се апроксимирати лоптом.

3.2. Одредити однос укупне површине узорка супстанце К, уколико се он састоји из: једне сфере, сфера пречника $15 \mu\text{m}$ и сфера пречника 15 nm те предложити које од њих су најпогодније за примену у фотокатализи.

Уколико је потребно добити узорак супстанце К одређених димензија честица, може се применити поступак синтезе из течне супстанце Ћ. Масени удео метала М у супстанци Ћ износи 16,84%. Супстанца Ћ може се добити у реакцији једињења Б са једињењем Е. Како би се добила супстанца Е, прво је у водени раствор калцијум-хромата додата еквивалентна запремина воденог раствора баријум-ацетата. Добијени талог је профилиран, а филтрат је осушен. Филтрат је потом загреван, приликом чега је дошло до издвајања гаса, који је потом кондензован и третиран натријум-борхидридом. Овим поступком добијено је једињење Е.

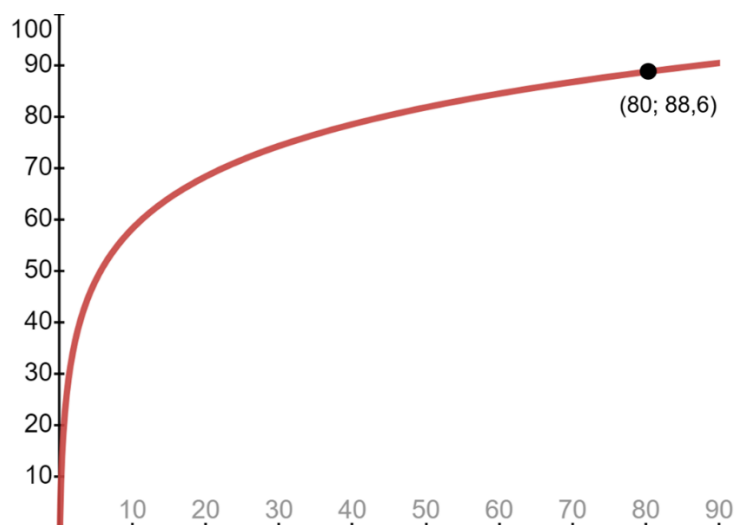
3.3. Идентификовати једињења Ћ и Е и приказати њихове структурне формуле.

Ћ =

Е =

Једињење К је познати фотокатализатор за деградацију органских једињења. Постављен је експеримент деградације неке органске боје тако што је у раствор боје познате концентрације додата чврста супстанца К. Смеша је остављена у мраку током једног сата како би се успоставила равнотежа за процес адсорпције боје на супстанцу К. Смеша је потом, при константој температури и атмосферском притиску, озрачивана UV светлошћу током 90 минута. Након одређених временских интервала узимани су аликвоти и, после центрифугирања, у реакционој смеси је одређена тренутна концентрација боје. Степен деградације боје у неком тренутку рачунат је као проценат боје који је деградиран до датог тренутка. Конструисан је график зависности степена деградације боје од времена.

3.4. На основу изгледа графика проценити који од следећих израза одговара изразу за брзину фотокаталитичке деградације боје.



a) $r = k[\text{boja}]^{-1}$

b) $r = k$

c) $r = k[\text{boja}]$

3.5. На основу координата означене тачке на графику, у складу са одговором на претходно питање, одредити константу брзине фотокаталитичке деградације анализираних боја.

Супстанца З, златне боје, изузетно велике тврдоће, може се добити реакцијом базног гаса, који се добија термичким разлагањем урее, са парама једињења Б на 1000°C , али и директно из М или једињења К. Кристална решетка супстанце З је површински центрирана кубна.

4. Одредити емпиријску формулу супстанце З и навести једначине хемијских реакција синтезе З из М, из К и из Б.

З =

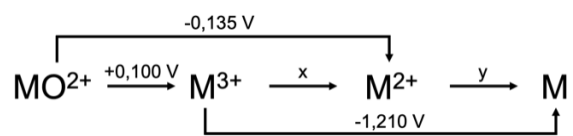
Пијезоелектричност је својство супстанце да генерише електричну струју услед дејства механичког притиска. Пијезоелектрични материјали имају широку примену. У реакцији једињења К са бинарним једињењем Л добија се пијезоелектрично једињење Т. Једињење Л заостаје као чврсти остатак након жарења баријум-карбоната. Масени удео метала М у једињењу Т је 20,5%.

5. Одредити емпиријске формуле једињења Л и Т.

Л =

Т =

6. Допунити дати Латимеров дијаграм потенцијалима који недостају. Да ли се нека од наведених честица спонтано диспропорционише и које честице том приликом настају?



Задатак 4

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12,5 %
8	4	6	8	5	15	3	4	8	15	4	80

“Ако је зима није лав“

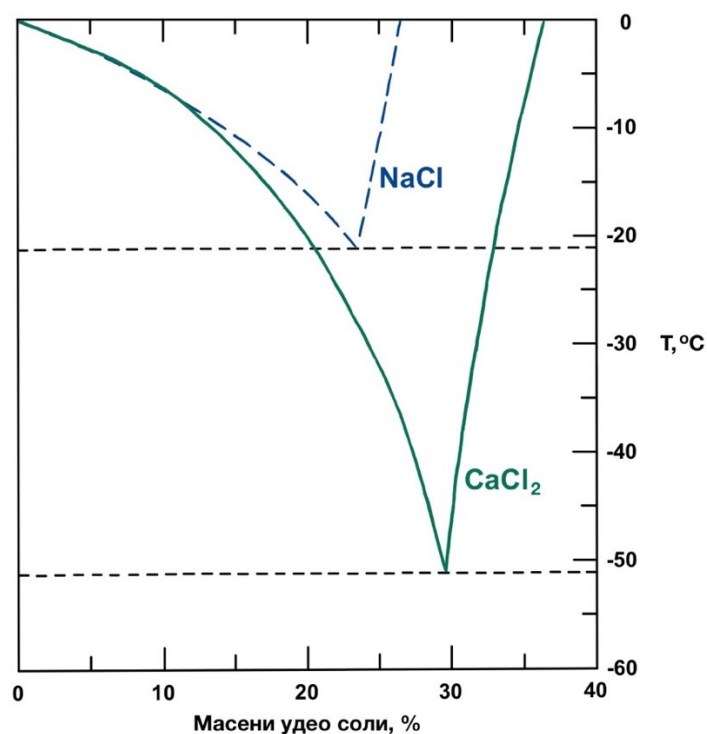
Једна од великих препрека током зиме јесте уклањање леда са тротоара и пешачких стаза. У зависности од температуре и количине леда примењују се различите технике за одмрзавање. Један од најчешћих начина на који се овај проблем решава јесте посипање различитих соли. Ове соли заправо не реагују са ледом, већ снижавају температуру мржњења воде, услед чега не долази до очвршћавања воде и настајања леда. Како би се описала ова појава могу се користити колигативна својства веома разблажених водених раствора. Латентна енталпија топљења леда износи 337 J/g.

1. Одредити масу а) натријум-хлорида; б) калцијум-хлорида коју је потребно посути по тротоару површине 1 m^2 , знајући да је дебљина леденог слоја 5 mm и да је густина леда $0,910 \text{ g/cm}^3$, ако је спољна температура -3°C .

а) $m =$ _____

б) $m =$ _____

Уколико концентрација соли није довољно мала, за одређивање састава фаза при одређеним условима је потребно користити фазне дијаграме. Фазни дијаграми за системе натријум-хлорид – вода и калцијум-хлорид – вода приказани су испод.



2. Која је најнижа температура на којој се а) натријум-хлорид; б) калцијум-хлорид може користити за топљење леда?

а) $t_{\min} =$ _____ °C

б) $t_{\min} =$ _____ °C

3. Колика је маса а) натријум-хлорида; б) калцијум-хлорида потребна за топљење 1 kg леда на најнижој температури на којој се та со може користити?

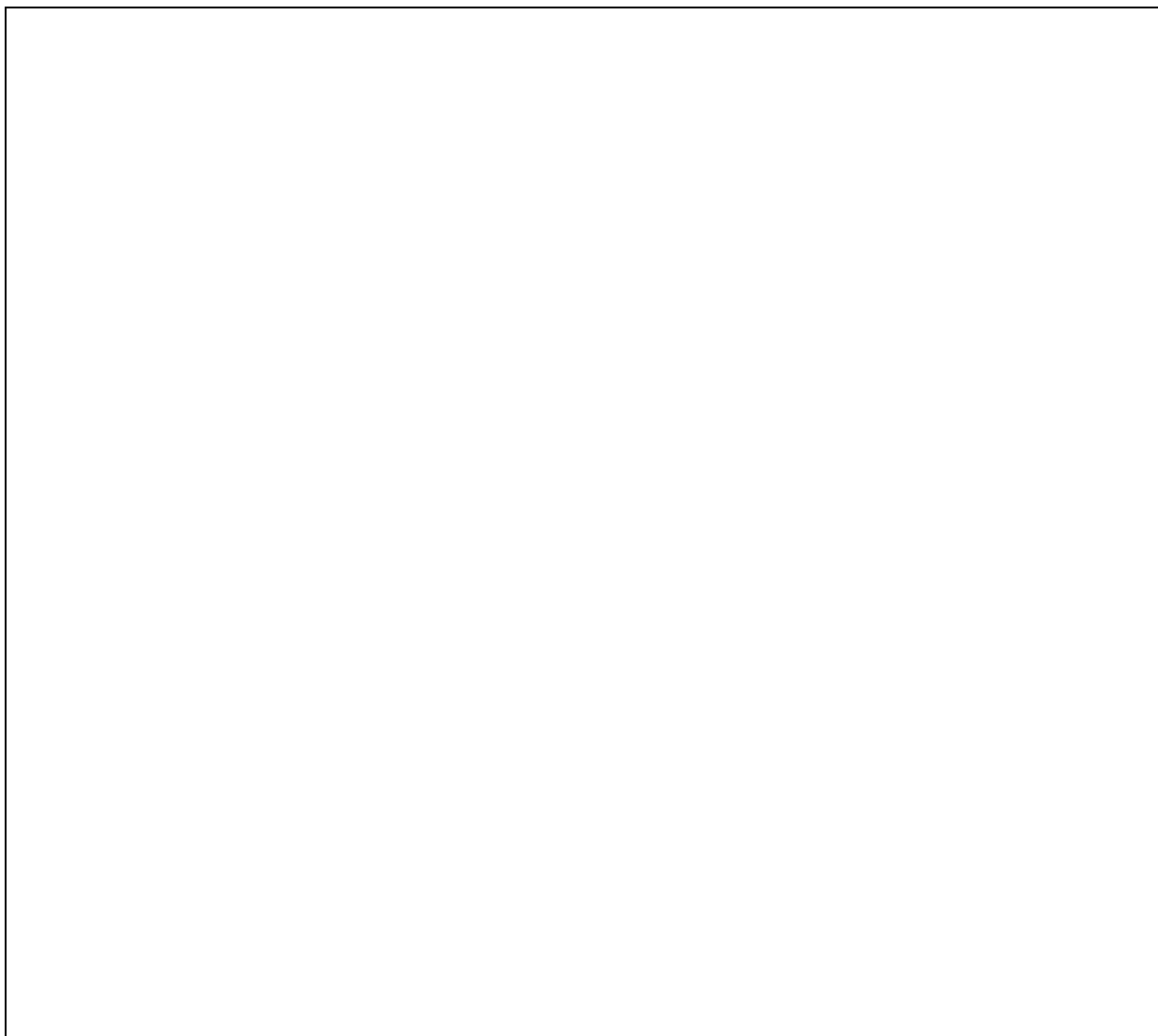
а) $m =$ _____ б) $m =$ _____

Цена једне тоне техничког натријум-хлорида чистоће 93% је \$90, а једне тоне техничког калцијум-хлорида чистоће 97% је \$110.

4. Најнижа температура измерена током зиме 2020/2021. износила је $-20,5^{\circ}\text{C}$, према Републичком хидрометеоролошком заводу, и измерена је у Сјеници. Да ли је тада било исплативије користити натријум-хлорид или калцијум-хлорид за отапање леда на улицама? Занемарити утицај нечистоћа у солима на састав фаза.

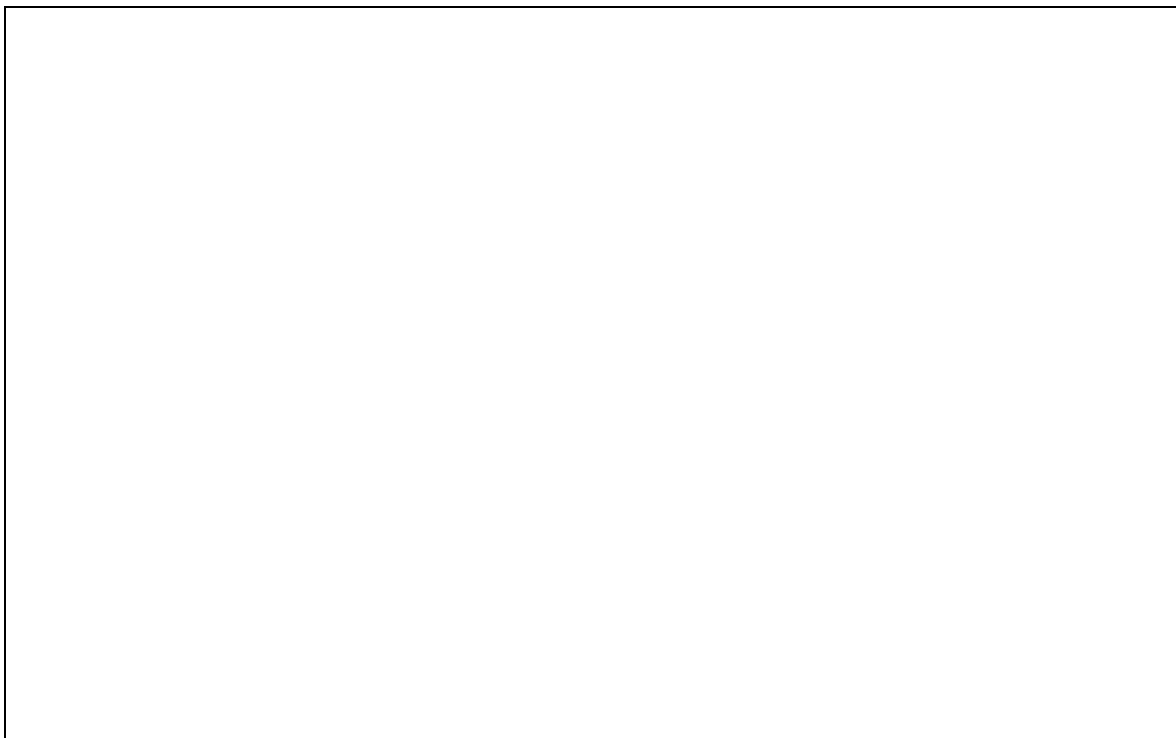
5. Према Републичком хидрометеоролошком заводу, најнижа температура измерена у Србији износила је $-39,5^{\circ}\text{C}$ и измерена је 13.01.1985. у Карајукића Бунарима на Пештерској висоравни. Да ли је тада било исплативије користити натријум-хлорид или калцијум-хлорид за отапање леда на улицама? Занемарити утицај нечистоћа у солима на састав фаза.

6. Лед није униформно распоређен по асфалту, већ његова дебљина може варирати између 2 mm и 9 mm. Одредити најнижу температуру на којој је могуће посути асфалт калцијум-хлоридом, тако да ни на једном делу асфалта не буде ни леда ни чврсте соли. Израчунати масу калцијум-хлорида коју је потребно посути по 1 m² асфалта како би ово било испуњено.



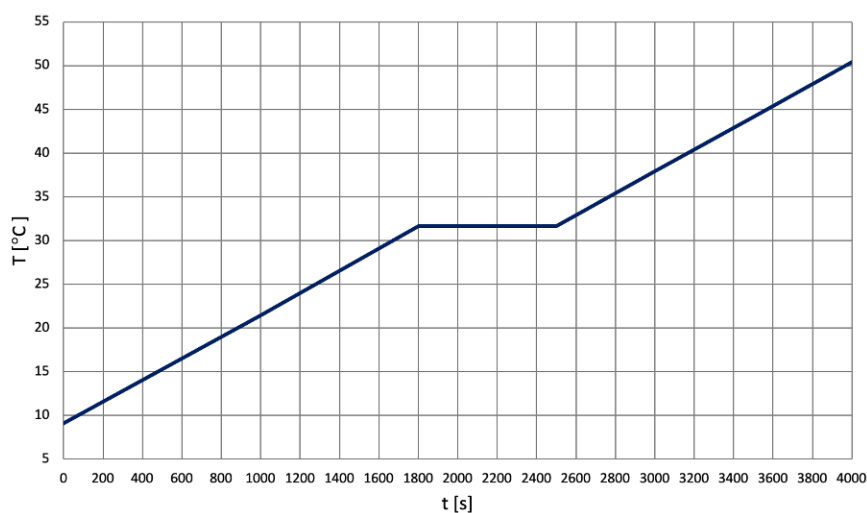
Још један од проблема током зиме јесте загревање просторија. Занимљив начин да се ефикасно употреби топлотна енергија јесте употребом материјала који подлежу фазној трансформацији на температури блиској собној. Током дана панел би се загревао Сунчевом енергијом, током чега би се супстанца топила, док би током ноћи, услед смањења температуре, долазило до очвршћавања. Смеше засићених масних киселина, попут монопротичне киселине X, представљају перспективне материјале за овакве системе због своје ниске цене и одговарајућих температура топљења.

7. Нацртати структурну формулу X ако је за потпуну неутрализацију 1,000 g киселине потребно 11,61 mL раствора натријум-хидроксида концентрације 0,5000 M.



Уколико нисте одредили структуру X, у наредним деловима задатка узмите да је X $C_9H_{18}O_2$.

Како би се одредила латентна топлота топљења киселине X, 44,34 g ове киселине је полако загревано у адијабатском калориметру помоћу грејача снаге 10,0 W. График зависности температуре система од времена приказан је испод.



8. Одредити температуру топљења и латентну топлоту топљења киселине X.

$t =$ _____ °C

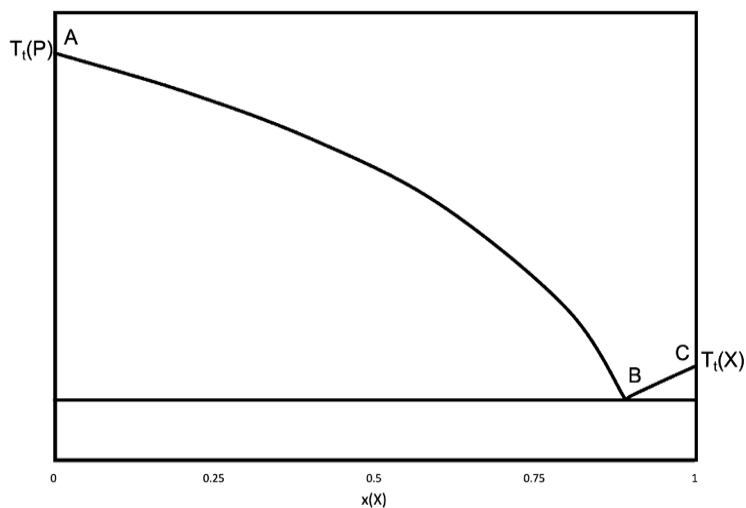
$\Delta_{\text{fus}}H =$ _____ kJ/mol

Тешко је пронаћи чисту супстанцу која има одговарајућа својства, укључујући и температуру топљења блиску собној. Међутим, на температуру топљења се може утицати мешањем више различитих киселина. Како би се процениле температуре топљења оваквих смеша могу се користити колигативна својства.

Еутектичка смеша је смеша две или више чврстих фаза у односу таквом да смеша има најнижу тачку топљења и где фазе истовремено кристалишу из растопа на тој најнижој температури.

9. Израчунати температуру топљења еутектичких смеша киселине X са лауринском ($C_{11}H_{23}COOH$) и миристинском ($C_{13}H_{27}COOH$) киселином. Масени удео лауринске киселине у смеси са X је 38,5%, а масени удео миристинске киселине у смеси са X је 26,5%. Која од ових смеша је погоднија за употребу у просторији у којој је температура дању $25^{\circ}C$, а ноћу $18^{\circ}C$?

Фазни дијаграм смеше X и палмитинске киселине приказан је испод и представља зависност састава фаза од молског удела X.



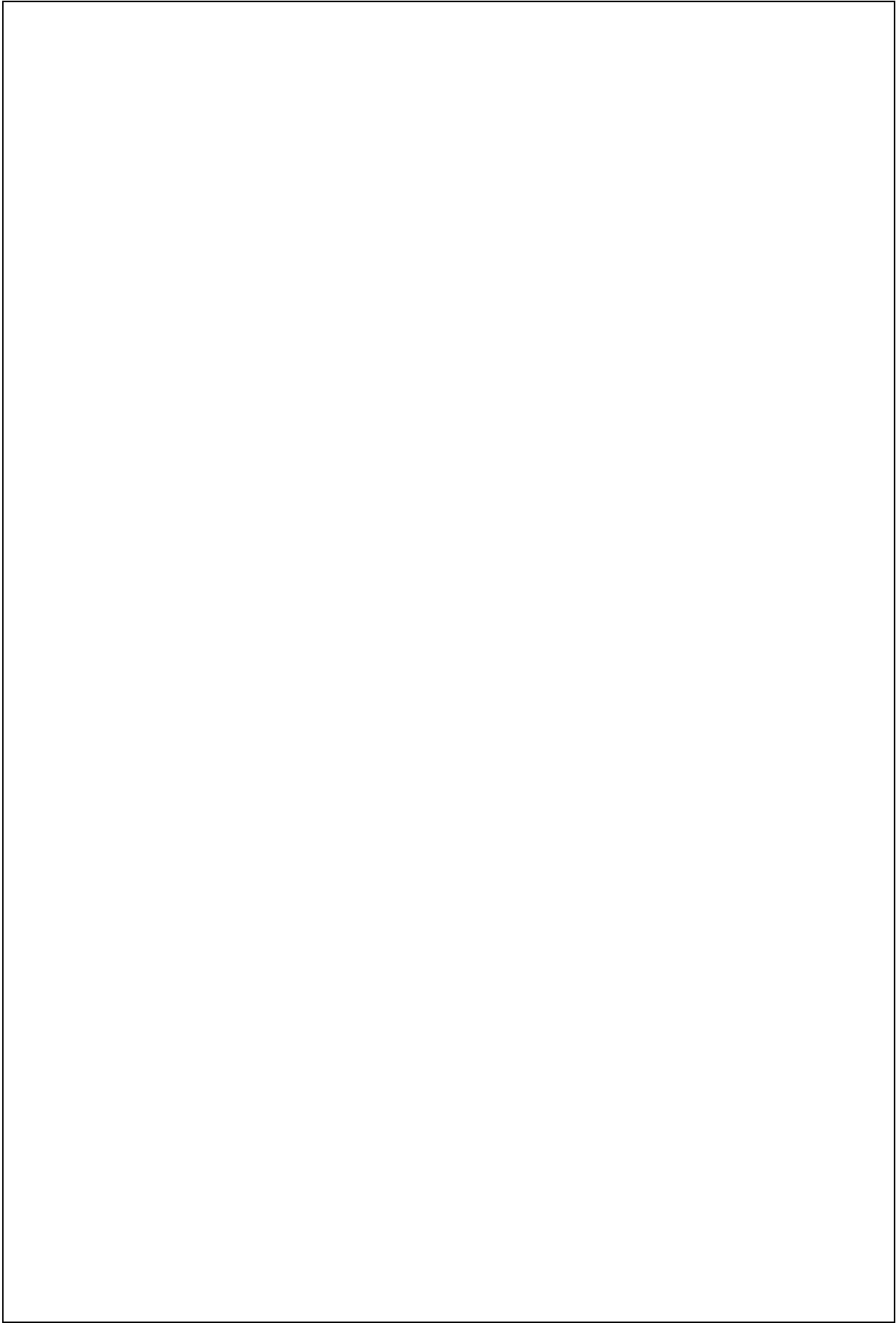
Криве A-B и B-C описане су једначином:

$$\ln x = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T} \right),$$

где је x молски удео X, $\Delta_{fus}H$ моларна енталпија топљења, T^o температура топљења чисте киселине X. Величине у делу криве A-B се односе на палмитинску киселину, а у делу B-C на X.

10. Одредити координате тачке која одговара еутектичкој смеси X и палмитинске киселине. Енталпија топљења палмитинске киселине износи 54,4 kJ/mol, а њена температура топљења је 63°C.

Помоћ: Обратити пажњу на вредност моларне енталпије топљења X.



11. Одредити у ком масеном односу је потребно помешати смеше X и палмитинске киселине, масених удела X 10% и 50%, како би се добила еутектичка смеша.

Задатак 5

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	12,5 %
4	4	4	8	8	6	5	6	3	3	51

Киселинско-базне титрације у неводеним растварачима

Киселине и базе чије су константе дисоцијације ниже од 1×10^{-8} не могу се титровати у воденим растворима, јер реакције нису потпуне и не дају задовољавајућу завршну тачку титрације. Неке овакве киселине и базе се могу титровати у неводеним растворима. У неводеним растворима се могу титровати и многе супстанце које нису растворљиве у води. При овим титрацијама треба имати на уму да је коефицијент топлотног ширења органских растварача често већи од коефицијента топлотног ширења воде. На пример, коефицијент ширења сирћетне киселине је 0,11 % по степену Целзијуса.

Јонски производ етанола (аналоган јонском производу воде) износи $K_s = 8 \times 10^{-20}$. Константа киселости сирћетне киселине у етанолу је $5,6 \times 10^{-11}$. Густина етанола је $0,79 \text{ g/cm}^3$.

1. Израчунајте рН етанола.

pH = _____

2. Израчунајте рН етанолног раствора сирћетне киселине концентрације $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

pH = _____

3. Израчунајте pH раствора који садржи 1,50 g сирћетне киселине и 2,05 g натријум-ацетата у 500 cm³ етанола.

pH = _____

Молски удео натријум-ацетата у засићеном раствору у етанолу износи 0,0071.

4. Израчунајте рН засићеног раствора натријум-ацетата у етанолу.

pH = _____

У једној проби титрује се амонијум-хлорид концентрације $0,100 \text{ mol/dm}^3$ раствором натријум-хидроксида концентрације $0,100 \text{ mol/dm}^3$. Ова титрација се врши у воденом раствору. У другој проби титрује се амонијум-хлорид концентрације $0,100 \text{ mol/dm}^3$ у етанолу раствором натријум-етоксида (NaOC_2H_5) исте концентрације у етанолу.

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \times 10^{-10} \text{ (вода)}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ (етанол)}$$

5. Израчунајте проценат неизреаговалог NH_4^+ на тачки еквиваленције у првом случају (водени раствор) и у другом случају (етанолни раствор).

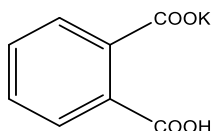
вода: _____ % етанол: _____ %

Треба направити 500 cm^3 раствора перхлорне киселине приближне концентрације $0,1 \text{ mol/dm}^3$ у сирћетној киселини. Одмери се одређена запремина 70 % перхлорне киселине, разблажи сирћетном киселином и дода одређена запремина анхидрида сирћетне киселине $((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$. На крају се разблажи сирћетном киселином до црте у нормалном суду. Густина 70 % перхлорне киселине је $1,66 \text{ g/cm}^3$, а анхидрида сирћетне киселине $1,08 \text{ g/cm}^3$.

6. Колике запремине 70 % перхлорне киселине и анхидрида сирћетне киселине треба узети?

$V(70 \% \text{ HClO}_4) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cm}^3$ $V(\text{анхидрид}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cm}^3$

Раствор перхлорне киселине у сирћетној киселини се стандардизује применом калијум-хидрогенфталата као примарног стандарда. Одмерено је 0,4802 g калијум-хидрогенфталата у шлифовани ерленмајер запремине 100 mL. Додато је 25 cm³ сирћетне киселине и постављен повратни кондензатор са цевчицом за сушење на врху (спречава улазак водене пре из атмосфере). Загревано је док се со није потпуно растворила. Охлађено је до 30°C и титровано раствором перхлорне киселине приближне концентрације 0,1 mol/dm³ у сирћетној киселини уз индикатор кристал-виолет. Утрошено је 22,62 cm³ раствора.



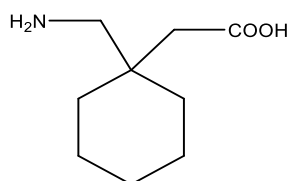
калијум-хидрогенфталат

7. Израчунајте тачну концентрацију раствора перхлорне киселине у сирћетној киселини.

$c =$ _____ mol/dm³

Маса антиепилептика габапентина у капсулама је одређивана на следећи начин. Садржај 10 капсула је квантитативно пребачен у нормални суд од 100 mL, растворен у приближно 60 cm³ сирћетне киселине и допуњен сирћетном киселином до црте. Аликвот од 20,00 cm³ је на 20°C титрован раствором перхлорне киселине из делова задатка 6 и 7, уз кристал-виолет као индикатор. Утрошено је 11,13 cm³ титрационог средства.

Уколико нисте решили претходни део задатка, узмите да је концентрација раствора 0,0978 mol/dm³.

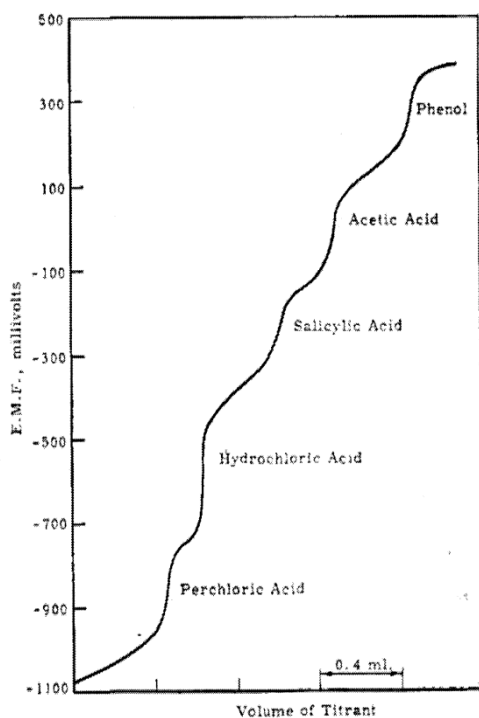


габапентин

8. Израчунајте масу габапентина у капсули.

$m =$ _____ mg

Смеса киселина је растворена у етил-метил-кетону (2-бутанон) и титрована раствором тетрабутиламонијум-хидроксида (јака база) концентрације $0,200 \text{ mol/dm}^3$. Завршна тачка титрације је одређивана потенциометријски, мерењем потенцијала стаклене електроде, који зависи од концентрације водоникових јона. Резултати су приказани на слици доле. На x-оси је запремина титрационог средства, а на y-оси су вредности електромоторне силе спрега који чини стаклена електрода и засићена каломелова електрода.



9. Ако би се ова смеса киселина растворила у води и титровала раствором натријум-хидроксида концентрације $0,200 \text{ mol/dm}^3$, колика запремина титрационог средства би била потребна за постизање прве завршне тачке титрације? Све киселине су потпуно растворене у води и њихове концентрације су исте као у тачки 8.

У води: K_a (салицилна киселина) = $1,05 \times 10^{-3}$; K_a (сирћетна киселина) = $1,75 \times 10^{-5}$; K_a (фенол) = $1,00 \times 10^{-10}$

$V =$ _____ mL

10. Ако би се ова смеша киселина растворила у води и титровала раствором натријум-хидроксида концентрације $0,200 \text{ mol/dm}^3$, колика укупна запремина титрационог средства би била потребна за постизање последње завршне тачке титрације? Све киселине су потпуно растворене у води и њихове концентрације су исте као у тачки 8.

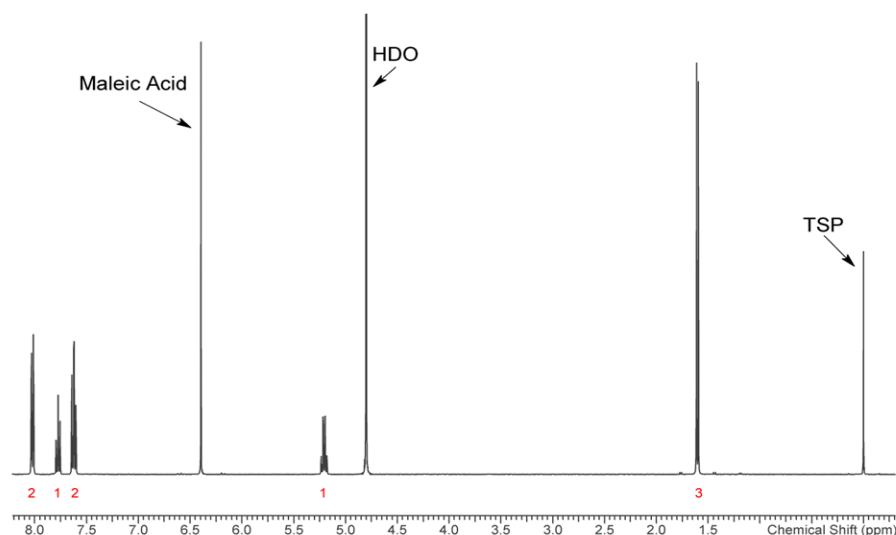
$V =$ _____ mL

Задатак 6

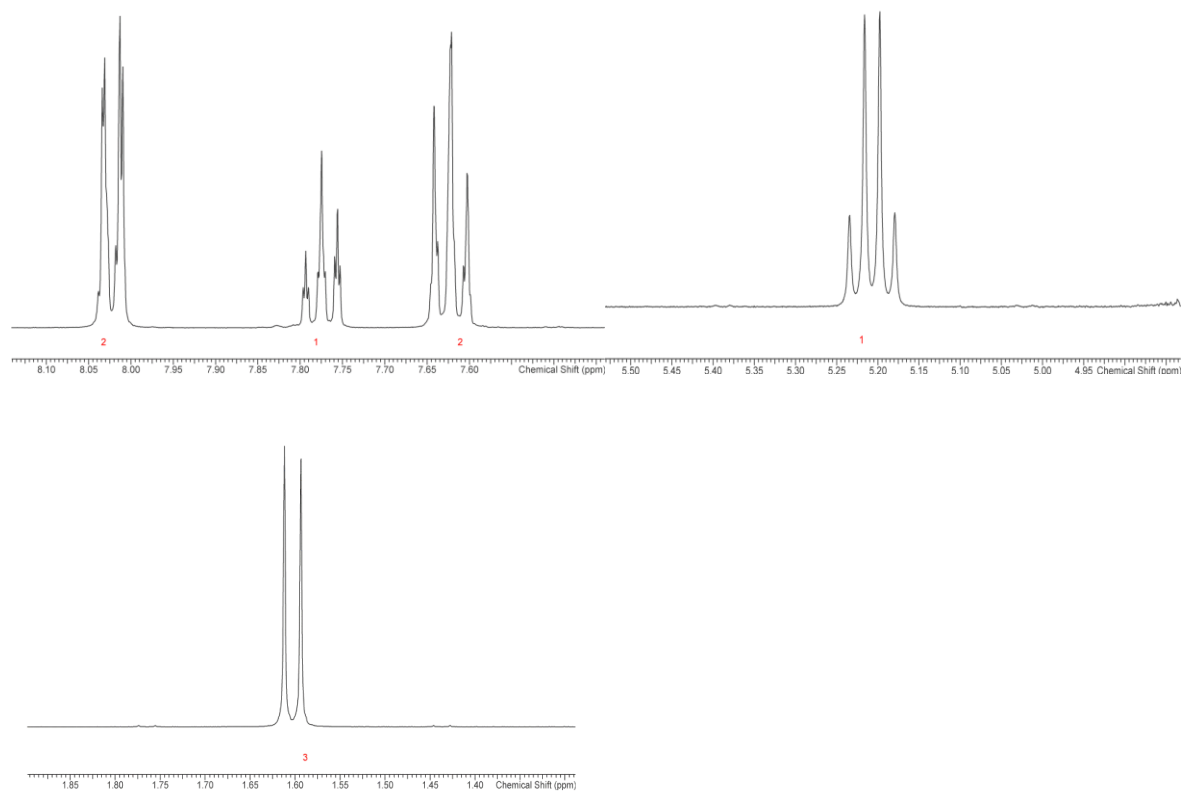
1.	2.	12,5%
4	50	54

Кат

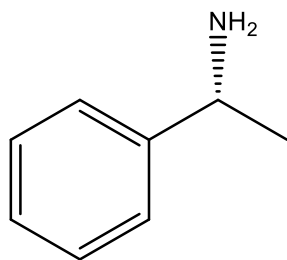
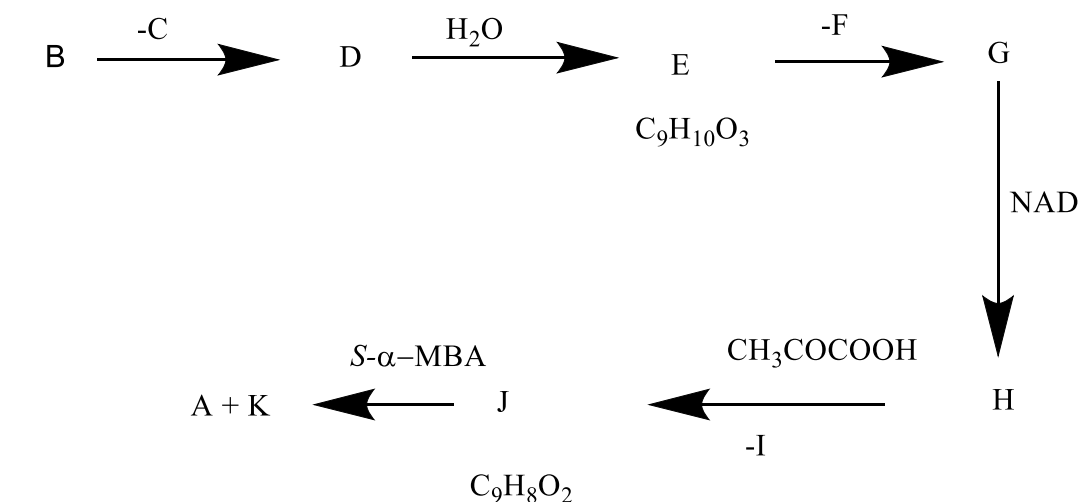
Кат (абисинијски чај) састоји се од свежих листова биљке *Catha edulis*, малог дрвета које се узгаја у Етиопији, источној и јужној Африци и у Јемену. Листови ове биљке се користе у афричким и арапским земљама, тако што се жваћу ради постизања стимулативног дејства на централни нервни систем. Дуготрајна употреба доводи до хипертензије, несанице, а понекад и маничног понашања. Млади свеже убрани листови садрже (–)-катинон (А), који делује као стимуланс централног нервног система. Моларна маса хидрохлорида (–)-катинона износи 185,5 g/mol. ^1H NMR спектар хидрохлорида (–)-катинона, снимљен у D_2O , приказан је доле.



Малеинска киселина и TSP (3-(триметилсилил)пропанска киселина) су референтна једињења. На x-оси су приказане вредности хемијског померања и релативне површине сигнала. Ради јасноће, доле су приказани увећани делови NMR-спектра.



Један биосинтетички пут којим настаје (–)-катинон у биљци кат приказан је доле. Полазно једињење је L-фенилаланин (L-2-амино-3-фенилпропанска киселина, В).



S- α -MBA

Све реакције су катализоване ензимима. NAD је оксидационо средство. Супстанца F може да реагује са натријум-бикарбонатом. При стајању листова ката, смањује се количина (–)-катинона, али се повећава количина алкалоида катина (L), чији хидрохлорид има моларну масу 187,5. Оба хирална центра у молекулу катина (назива се и (+)-норпсеудоефедрин) имају *S*-конфигурацију. У биљци *Ephedra* из (–)-катинона, поред катина, настаје и стереоизомер катина, (–)-норефедрин (M).

1. Напишите структуру једињења B и одредите му апсолутну конфигурацију.

B =

2. Напишите структуры једињења А и С–L. За једињења А, К и L приказати стереохемију.

A =	C =
D =	E =
F =	G =
H =	I =

J =	K =
L =	M =

Задатак 7

а	б	в	г	д	е	ж	з	и	Σ 12,5 %
6	4	1	3	8	3	6	5	2+6	44

Производ симбиозе гљиве и алге

Етарски екстракт лишаја *Parmelia caperata* садржи до 1,7% једињења **A**. Узорак овог једињења (0,0720 g) потпуним сагоревањем даје 0,1655 g CO₂ и 0,06125 g H₂O. Потребно је 6,17 cm³ раствора КОН концентрације 0,010 moldm⁻³ за неутрализацију 0,0124 g једињења **A**. Раствор једињења **A** у хлороформу показује $[\alpha]_D^{10} -3,85^\circ$, док једињење **A** не даје обојење са алкохолним FeCl₃, не обезбојава KMnO₄ у сирћетној киселини, нити даје семикарбазон. У реакцији са вишком диазометана даје једињење **B** молекулске формуле C₂₃H₄₂O₇. Једињење **B** реагује са тионил-хлоридом и даје производ који садржи хлор. Једињење **B** третирано кључалим алкохолним КОН (10%) даје смешу палмитинске и трикарбоксилне киселине **V**. Једињење **V** са концентрованом сумпорном киселином даје 2-хептадеканон. Загревањем једињења **V** на 160 °C током 7 сати добија се браонкаста воскаста маса која загревана 7 сати са HI на 170 °C, а затим редукована прахом Zn и HCl и на крају загревана 8 h са анилином на 220 °C даје љуспасте кристале једињења молекулске формуле C₂₅H₃₉O₂N.

а) Одредите молекулску формулу једињења **A**.

б) Колико слободних карбоксилних група има једињење **A**? Одговор потврдите прорачуном.

в) Да ли једињење **A** има хиралне центре?

- 1) Да, јер је оптички активно.
- 2) Може да садржи хиралне центре, али није могуће то рећи на основу само оптичке ротације.
- 3) Не, не садржи јер оптичка ротација може да потиче од запрљања која су присуства у изолованој супстанци **A**.
- 4) Једињење **A** садржи неки елемент хиралности, а то не мора да буде центар хиралности.
- 5) Једињење **A** је мезо изомер, тј. садржи више хиралних центара, али није оптички активно.

г) Које од наведених функционалних група: кетон, фенол, карбоксилна киселина, двогуба веза, примарни алкохол, секундарни алкохол, терцијарни алкохол, естар, једињење **A** не садржи? Одговор повежите са одговарајућим подацима датим у задатку. Нпр. не садржи терминалну трогубу везу јер не гради талог са амонијачним раствором сребро-нитрата.

д) Ако знате да се третирањем једињења **B** калијум-хидроксидом дешавају две реакције, ретро-алдолна и сапонификација, а приликом реакције са сумпорном киселином прво долази до губитка CO и H_2O , па затим до губитка угљен-диоксида, предложите структуру једињења **B**.

е) Предложите структуру једињења **A**.

ж) Шта се добија загревањем киселине **B**? Напишите формуле интермедијерних једињења насталих након третмана са **HI**, па редукцијом и на крају у реакцији кондензације са анилином.

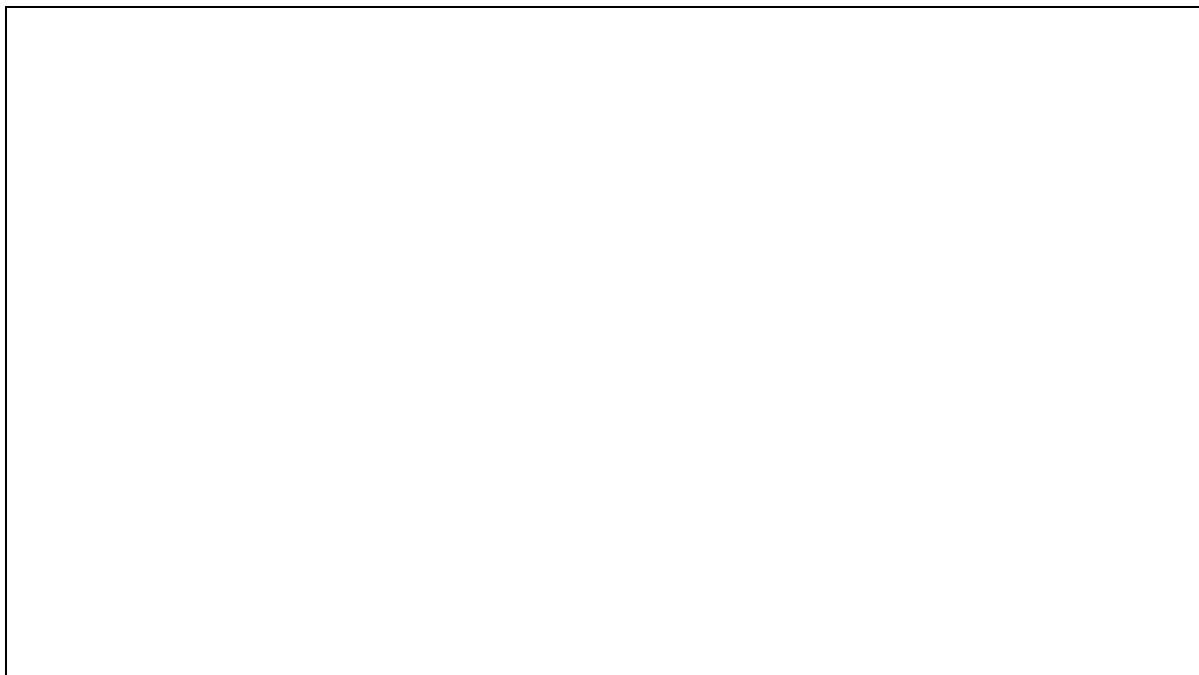
з) Напишите механизм реакции конденсации са анилином. Ако нисте одредили структуру производа кондензације, напишите механизм реакције кондезације хидразина и ацетилацетона.

и) Триметил-естар једињења **В** се може добити из (2*S*,3*S*)-3-хидрокси-5-оксотетрахидрофуран-2,3-дикарбоксилне киселине у неколико корака. Напишите



стереохемијски јасну структурну формулу ове киселине.

Прво се метанолни раствор ове киселине третира малом количином ацетил-хлорида. Добијени производ, у реакцији са једним еквивалентом метансулфонил-хлорида, даје једињење које са натријум-метоксидом гради производ са три естарске групе и једном епоксидном. Региоселективно отварање овог еоксида са одговарајућим литијум-диалкилкупратом даје триметил-естар једињења **В**. Напишите структуре свих синтетских интермедијера у синтези триметил-естра једињења **В**.



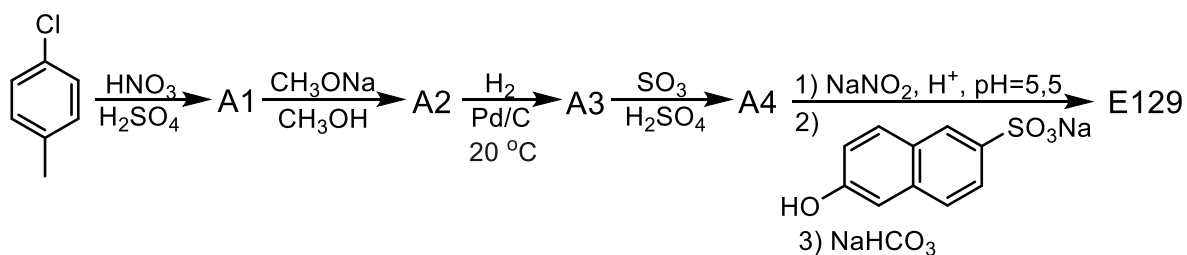
Задатак 8

1.	2.	3.	4.	12,5 %
15	60	32	3	110

Задатак у боји

A) Боја малине

Током последњих неколико година, Србија се налази у самом светском врху када је у питању извоз малина (*Rubus idaeus*). Малина се конзумира, како сирова, тако и у облику џема, слатког, сока итд. Како би произвођачи хране и козметичких производа обманули своје купце да њихов производ садржи одређену количину малине, они их боје у карактеристичну роза боју. Ова боја се не добија из малина, већ вештачким путем. За потребе бојења производа у боју малине најчешће се користи боја Allura Red AC (E129) ($C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$). Ова боја може се у неколико корака синтетисати полазећи од 4-хлортолуена, по реакционој схеми која је приказана.

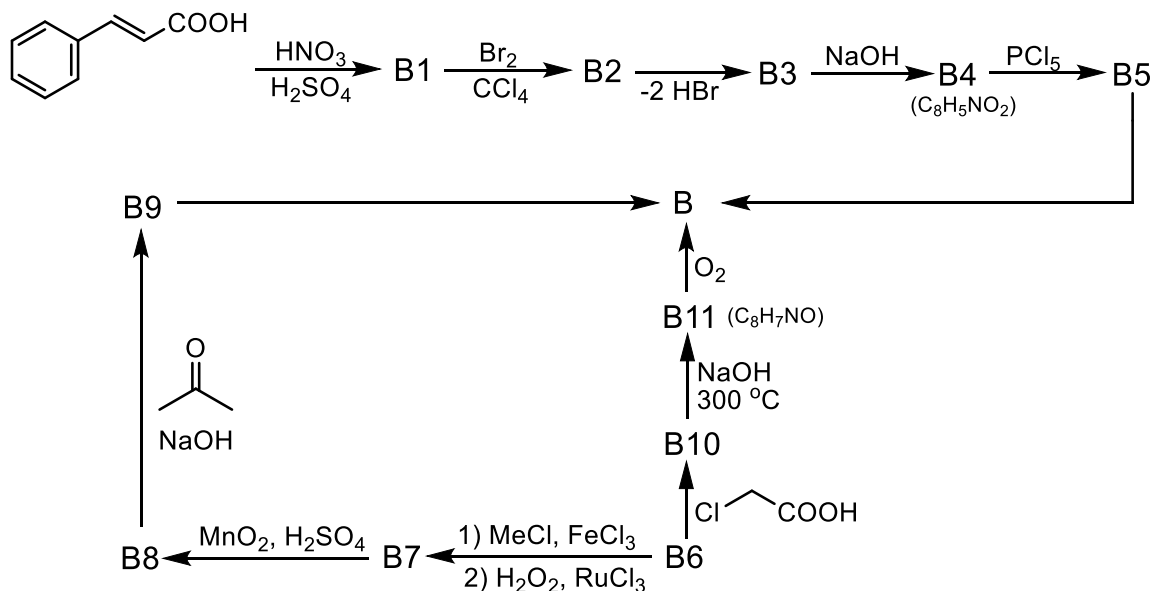


1. Навести структурне формуле једињења A1-A4, као и боје E129.

A1	A2	A3
A4	E129	

Б) “Blue ain’t your color”

Једињење В се користи као боја широм света. Ова боја се раније добијала оксидацијом безбојног једињења које се може изоловати из биљке *I. tinctoria*. Најстарије платно бојено овом бојом пронађено је у Перуу и старо је око 6.000 година. Боја В се може користити за бојење платна и зидова, сликање, као и фарбање косе. Ова боја представљала је веома битан производ пошто је била један од ретких пигмената тамноплаве боје. Из економских разлога, због велике потражње, боја В се данас већински добија синтетичким путем. Постоје различити начини за добијање ове боје. Још 1865. године, немачки хемичар Адолф фон Бајер започео је свој рад на синтези боје В. Године 1882. предложио је синтезу ове боје полазећи од *trans*-циметне киселине. Овај синтетски пут приказан је на схеми у делу В1-В5. Једињење В4 је бициклично. Један од наредних поступака јесте синтеза полазећи од једињења В8, које се може у два корака добити из једињења В6. Ова синтеза даје релативно висок принос боје В, али због високе цене једињења В8 није пронашла свој пут до индустријске примене. Адолфу фон Бајеру је 1905. године додељена Нобелова награда из области хемије за његов рад на синтези боје В, али и осталим његовим достигнућима. Економски прихватљива синтеза боје В развијена је тек 1890. године захваљујући швајцарском хемичару Карлу Хојману. Он је предложио два пута синтезе. У једном од њих, као почетно једињење користи се В6, базно једињење изоелектрично са фенолом. Овај поступак приказан је на схеми у делу В6-В11. Ради повећања приноса и смањења цене производње боје В, касније су бројни научници усавршавали поступке за њену синтезу.



2. Навести структурне формуле једињења В1-В11, као и боје В.

B1 =	B2 =
B3 =	B4 =
B5 =	B6 =
B7 =	B8=
B9 =	B10=

B11 =	B =
--------------	------------

V. Неоргански пигменти

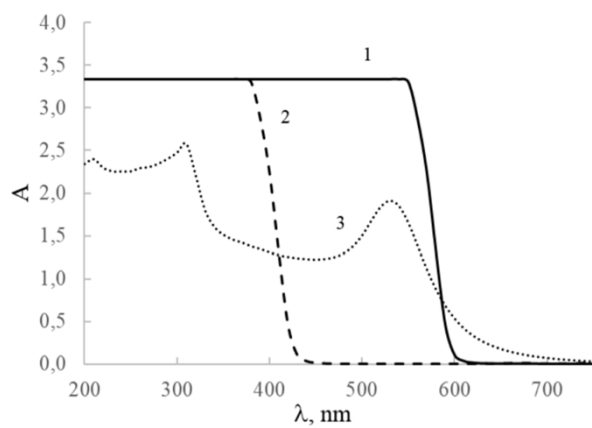
Поред бројних органских, користе се и различите неорганске боје. Раније су се неоргански пигменти користили у много већој мери али, због токсичности већине неорганских пигмената, данас је већина њих замењена одговарајућим органским бојама. Постоји велики број неорганских пигмената на бази кобалта, цинка и гвожђа. Пигменти на бази кобалта и цинка могу се синтетисати полазећи од кобалт(II)-ацетата (К) и цинк-ацетата (С). Када се водени раствор К помеша са воденим раствором калај(IV)-хлорида пентахидрата, долази до формирања колоидне суспензије. Када се у ову суспензију дода натријум-хидроксид, након упаравања заостаје талог модроплавог пигмента кобалтовог плавог, С1. Када се К раствори у азотној киселини уз кување и у добијени раствор дода одговарајућа количина калијум-нитрита, долази до формирања талоба кобалтовог жутог, С2. Ако се на водени раствор К делује натријум-дихидрогенортофосфатом настаје талог боје кобалтовог љубичастог, С3. Уколико се у водени раствор С дода одређени реагенс, долази до издвајања белог талоба. Када се тај исти реагенс дода у раствор гвожђе(III)-хлорида, долази до формирања талоба боје берлинско плаво, С4. Када се раствор С у апсолутном етанолу меша током 12 h, а потом упари па жари, добија се пигмент цинково бело, С5. Када се раствор К у етилен-гликолу довољно дуго меша, а потом осуши и жари, добија се црни прах, који при жарењу са пигментом С5 даје Риманово или кобалтово зелено, С6. Када се на пигмент С4 делује воденим раствором натријум-хидроксида, долази до настајања талоба, који при загревању даје индијанско црвено или венецијанско црвено, С7. Када се овај пигмент изложи струји смеше угљен-диоксида и угљен-монооксида, добија се пигмент марсовско црно, С8 (садржи 72,4% гвожђа по маси). Пигмент С7 се може добити и загревањем пигмента окер боје, С9, који приликом загревања губи приближно 10% своје масе.

3. Навести молекулске формуле неорганских пигмената С1-С9 уз јасно назначене комплексне јоне у једињењима у којима они постоје.

C1 =	C2 =
C3 =	C4 =
C5 =	C6 =
C7 =	C8 =
C9 =	

Г) Црвено стакло

Посматра се стакло црвене боје, које садржи наночестице кадмијум-сулфида, кадмијум-селенида и цинк-оксида.



4. Који од понуђених спектра би могао да одговара овом стаклу?

1) 2) 3) (заокружити)