

1	2	3	4	5	6	7	8	9	12,5%
2	3	8	1	4	5	6	10	10	49

Задатак 1

Угаљ

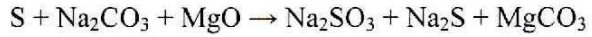
Угаљ је једно од најзначајнијих горива данашњице, састављен пре свега од угљеника, али садржи и друге елементе попут водоника, азота, сумпора, кисеоника итд. Да би се оптимално користио, потребно је одредити његов састав и калоријску вредност. У оквиру анализе угља изводи се низ одређивања попут одређивања влаге, сумпора у различитим облицима, пепела итд.

1. Количина влаге зависи од више фактора: температуре, влажности ваздуха, старости угља, услова складиштења и бројних других. За одређивање влаге у угљу може се користити гравиметријски и волуметријски поступак. Волуметријски поступак се изводи тако што се адекватно припремљени узорак угља (уситњен и просејан) одмери и загрева у балону у присуству толуена, уз наставак за дестилацију који се зове Дин-Старков наставак. На овај начин влага се дестилује са толуеном у наставак по Дин-Старку, где се фазе раздвајају и вода, због веће густине од толуена, формира доњи слој. Уколико је за анализу узето 5,0438 g угља, а у наставку се издвојило 1,25 mL воде (запремина измерена након хлађења до 25°C), израчунати масени удео влаге у испитиваном узорку.

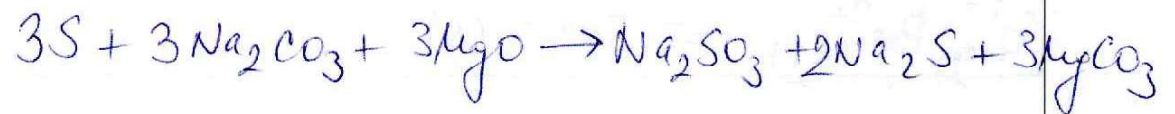
$$\begin{aligned}
 m_{\text{uglja}} &= 5,0438 \text{ g} \\
 V_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,25 \text{ mL} \\
 \rho_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,000 \text{ g/mL} \\
 m_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,25 \text{ g} \\
 w_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,2478 \\
 & \underline{24,78 \%}
 \end{aligned}$$

Одређивање сумпора:

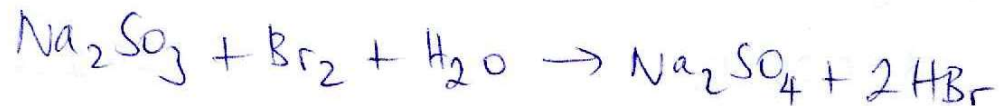
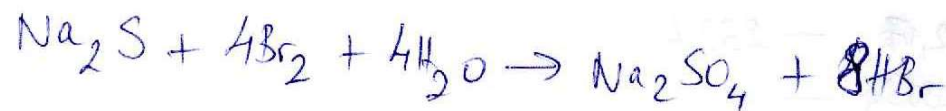
2. Сумпор у угљу може бити везан (сумпор у пепелу) и сагорљиви сумпор, који у збиру чине укупни сумпор. За одређивање укупног сумпора, одмерено је 0,4833 g угља и пребачено у тигл за жарење, у коме се налазило 3 g Ешка смеше (смеша натријум-карбоната и магнезијум-оксида). Површина узорка је прекривена са још 1 g Ешка смеше, тако да узорак буде потпуно прекривен. Тигл је загреван на пламену постепено, а потом у пећи за жарење на 800°C током 2 сата, при чему угаљ сагорева, а сумпор прелази у сулфид и сулфит према хемијској једначини:



Одреди коефицијенте ове хемијске једначине:

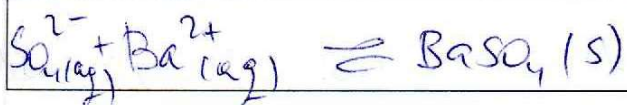


3. Након хлађења, узорак се пребаци у чашу, дода се одређена запремина дестиловане воде, затим бромна вода до стабилне слабо жуте боје, концентровани водоник-пероксид и кува се 30 минута. Овом приликом долази до оксидације сулфида и сулфита до сулфата. Напиши једначине ових реакција и изједначи их:



4. Охлађени узорак се закисели хлороводоничном киселином уз метил-црвено и додаје се раствор баријум-хлорида у вишку, како би се исталожило сав сулфат у облику баријум-сулфата, који се потом цеди, испира до негативне реакције на хлориде и жари до константне масе.

Написати хемијску једначину реакције таложења.



5 Уколико испитивани угаљ садржи 7,3% сумпора, израчунати колико ће се баријум-сулфата исталожити. Почетна маса узорка угаља била је 0,4833 g.

$$w_s = 7,3\% = 0,073$$

$$m_{\text{uglja}} = 0,4833 \text{ g}$$

$$m_s = 0,0353 \text{ g S}$$



$$32,07 \longrightarrow 233,4$$

$$0,0353 \text{ g} \longrightarrow x$$

$$x = 0,2569 \text{ g}$$

$$\underline{0,2569 \text{ g}}$$

6. Уколико је производ растворљивости баријум-сулфата $K_{sp}=1,10 \times 10^{-10}$, са колико воде максимално се може испрати талог баријум-сулфата, а да промена масе буде занемарљива (максимално 0,2 mg).

$$M = 0,2 \text{ mg} = 0,0002 \text{ g}$$

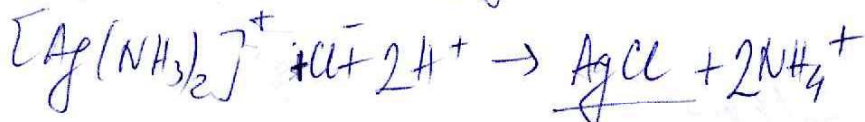
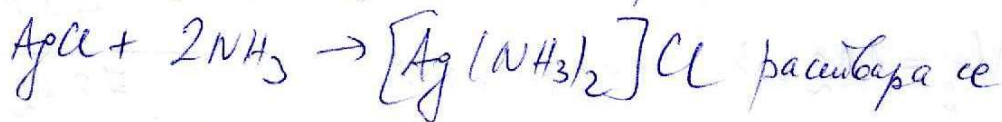
$$K_{sp} = 1,10 \cdot 10^{-10}$$

$$R = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow V = \frac{m}{M \cdot C} = \frac{0,0002}{233,4 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5}} = 0,0816 \text{ dm}^3$$

$$\underline{81,6} \text{ mL}$$

7. Како се може проверити да је талог потпуно испран од хлорида? Написати све доказне реакције.



поновно таложење

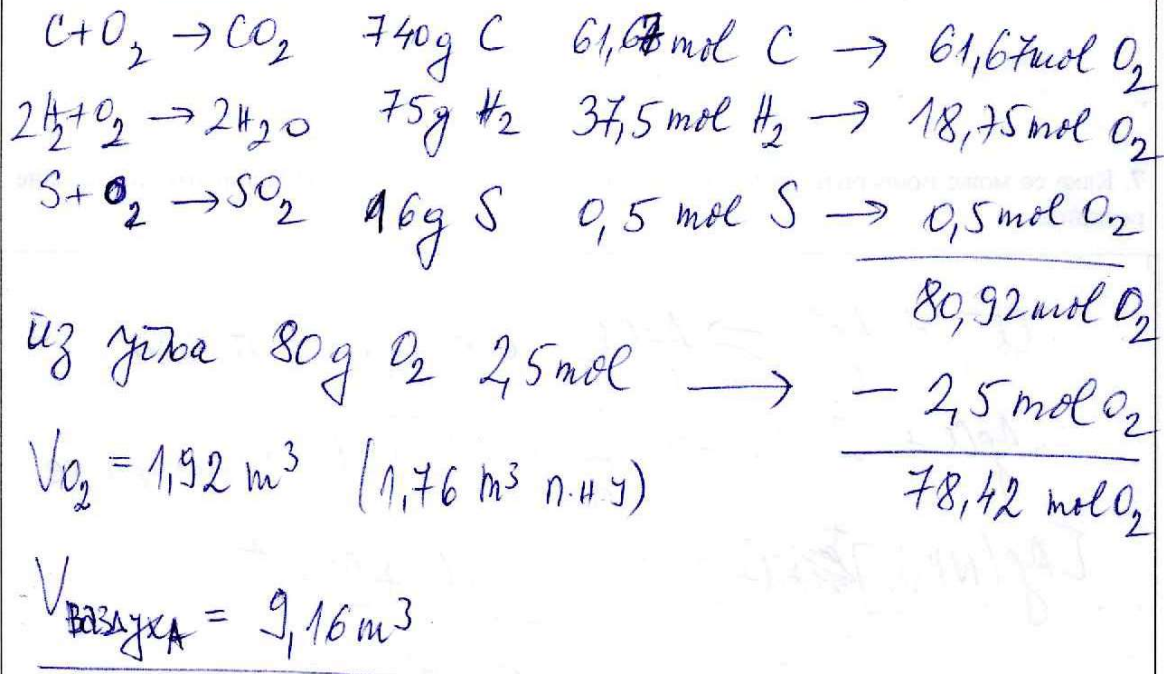
8. Потпуним сагоревањем угља настају угљен-диоксид, вода, азот и сумпор-диоксид. На основу датих табела са саставом угља и саставом ваздуха, одредити минималну запремину ваздуха потребну за сагоревање 1 kg угља (мерено при стандардним условима). Написати једначине свих реакција реакција сагоревања. Азот се при овом прорачуну не узима у обзир.

Састав угља:

Компонента	% мас.
Угљеник	74,0
Водоник	7,5
Кисеоник	8,0
Азот	1,4
Сумпор	1,6
Пепео	7,5

Састав ваздуха:

Компонента	% запремински
Азот	78,03
Кисеоник	20,97
Угљен-диоксид	0,04
Аргон	0,93



9. Количина топлоте која се ослободи сагоревањем 1 kg угља назива се топлотна вредност. Дефинишу се доња и горња топлотна вредност, у зависности од тога да се вода остаје у облику водене паре (доња топлотна вредност) или је у течном стању (горња топлотна вредност). Топлотна вредност је одређена помоћу калориметра. Узорак угља масе 0,9032 g је сагорео у калориметру, при чему је температура воде у калориметру порасла за 2,45 °C. Уколико се у калориметру налазило 2000 g воде, топлотни капацитет калориметра је 450 J/K, а садржај водоника у угљу је 7%, одредити доњу и горњу топлотну вредност анализираниог угља. Специфична топлота воде је 4,18 J/g K.

$$m_{\text{угља}} = 0,9032 \text{ g}$$

$$\Delta t = 2,45^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta T = 2,45 \text{ K}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ g}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ J/gK}$$

$$C_{\text{кал}} = 450 \text{ J/K}$$

$$Q_{\text{вода}} = 20491 \text{ J}$$

$$Q_{\text{кал}} = 1102,5 \text{ J}$$

$$Q_{\text{укупно}} = 21594,5 \text{ J}$$

$$Q_{\text{горња}} = \frac{21594,5 \text{ J}}{0,9032 \text{ g}} = 23908,9 \text{ J/g} = 23908,9 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{\text{доња}} = Q_{\text{горња}} - Q_{\text{вода}} = 22484 \text{ kJ/kg}$$

Доња топлотна вредност 22484 kJ/kg

Горња топлотна вредност 23909 kJ/kg

Задатак 2

Решења

1. а

2. б

3. а

4. водена пара → лед I → лед III → лед V → лед VI

5. $-15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

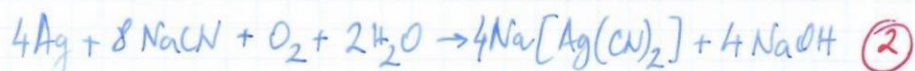
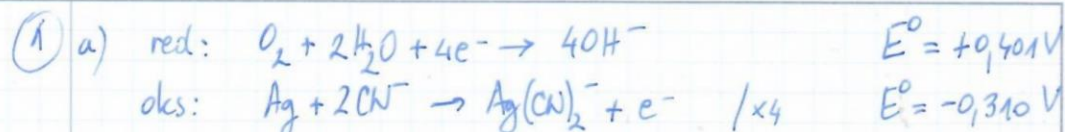
6. лед VII

7. $7,82\text{ }^{\circ}\text{C}$

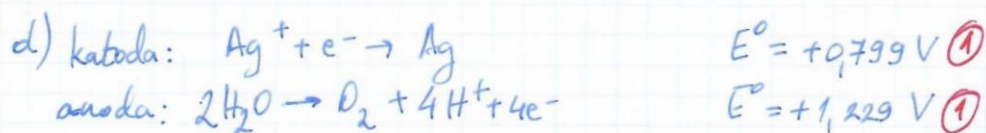
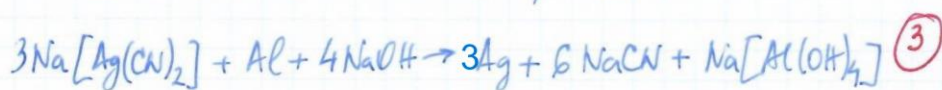
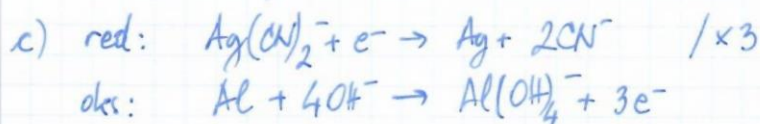
8. $1,59\text{ g/cm}^3$

9. $66,6\text{ kJ/mol}$

Задатак 3:



b) $E_{MS} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oks} = 0,401 - (-0,310)$ ①
 $E_{MS} = +0,711V$



② $E_K = E^\circ_K + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = 0,799 + 0,059 \log 0,1 = 0,740V$

② $E_A = E^\circ_A + \frac{0,059}{4} \cdot \log [H^+]^4 = +1,229 + 0,059 \log 10^{-5,5} = 0,904V$

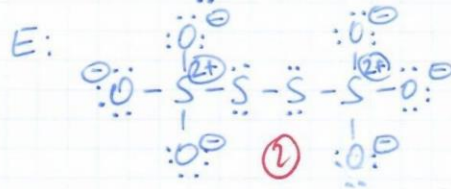
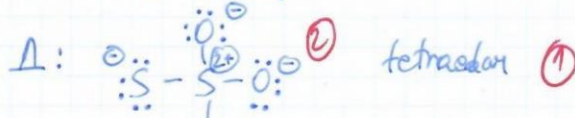
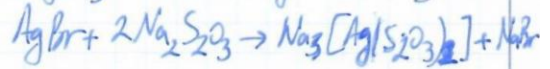
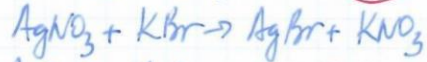
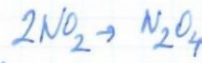
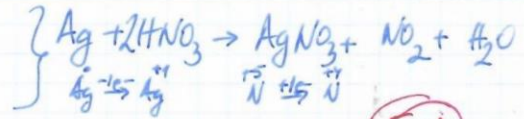
$E_{MS} = E_K - E_A = 0,740 - 0,904 = -0,164V$ ②

$E_{MS\ spdji.} > +0,164V$

e) $Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F$ ①

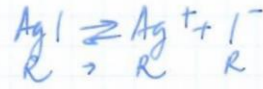
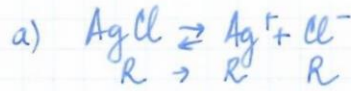
$m = \frac{MIt}{zF} = \frac{107,9 \cdot 2 \cdot 15 \cdot 60}{1 \cdot 96485} = 2,01g$ ②

- ② a) A - NO_2
 Б - AgNO_3
 В - N_2O_4 (7x1)
 Г - AgBr
 Д - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 Е - $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
 F - $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$



c) koncentrovana (1)

③



$$M_r(\text{AgCl}) = 143,35$$

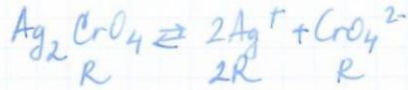
$$M_r(\text{AgI}) = 234,8$$

$$M_r(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,8$$

$$K_{sp} = R^2 \quad R = \sqrt{K_{sp}}$$

$$R(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad \textcircled{1} \quad \gamma = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3 \quad \textcircled{1}$$

$$R(\text{AgI}) = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \quad \textcircled{1} \quad \gamma = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ g/dm}^3 \quad \textcircled{1}$$



$$K_{sp} = (2R)^2 \cdot R = 4R^3 \quad R = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

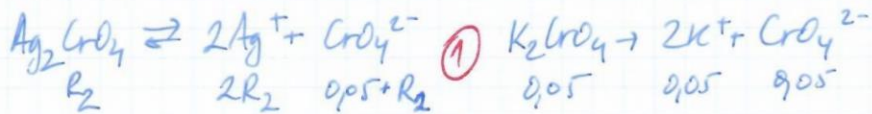
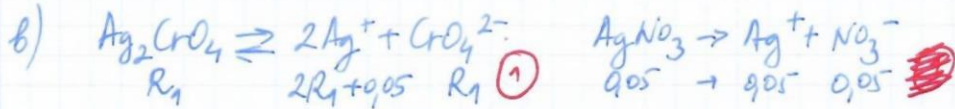
$$R(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad \textcircled{1} \quad \gamma = 4,347 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3 \quad \textcircled{1}$$

$$1 \text{ dm}^3 \approx 1000 \text{ g vode}$$

$$R(\text{AgCl}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O} = 0,192 \text{ mg} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$R(\text{AgI}) = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O} = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ mg} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$R(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,347 \cdot 10^{-2} \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O} = 4,347 \text{ mg} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$$



$$(2R_1 + 0,05)^2 \cdot R_1 \approx 0,05^2 \cdot R_1 = 9 \cdot 10^{-12} \quad R_1 = 3,6 \cdot 10^{-9} \quad \textcircled{2}$$

$$4R_2^2 \cdot (0,05 + R_2) = 4R_2^2 \cdot 0,05 = 9 \cdot 10^{-12} \quad R_2 = 6,7 \cdot 10^{-6} \quad \textcircled{2}$$

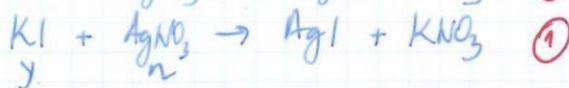
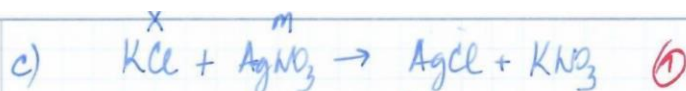
$$R_2 / R_1 = 1860$$

Lošije se rastvara u rastvoru srebro-nitrata 1860 puta. $\textcircled{2}$

$$M_r(\text{AgNO}_3) = 169,9$$

$$M_r(\text{KCl}) = 74,55$$

$$M_r(\text{KI}) = 166,0$$



$$x + y = 0,4523$$

$$m + n = 0,6796$$

$$n(\text{AgNO}_3) = c \cdot V = 0,004 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 0,6796 \text{ g}$$

$$x : m = 74,55 : 169,9 \quad m = 2,279 x$$

$$y : n = 166 : 169,9 = (0,4523 - x) : (0,6796 - m) \quad (2)$$

$$112,8156 - 166 \cdot 2,279 x = 76,84577 - 169,9 x$$

$$35,96783 = 208,414 x$$

$$x = 0,1726 \text{ g KCl} \quad (1)$$

$$y = 0,2797 \text{ g KI}$$

$$w = 100\% \cdot \frac{0,2797}{0,4523} = 61,8\% \quad (1)$$



$$n_0(\text{CN}^-) = \frac{1,50 \text{ g}}{65,1 \text{ g/mol}} = 0,0230 \text{ mol} \quad (1)$$

$$[\text{CN}^-]_0 = 0,230 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 0,0968 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CN}^-] = 0,230 - 2 \cdot 0,0968 = 0,0364 \text{ mol/dm}^3 \quad (1)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{0,0968}{[\text{Ag}^+] \cdot 0,0364^2} = 7,1 \cdot 10^{19} \quad (2)$$

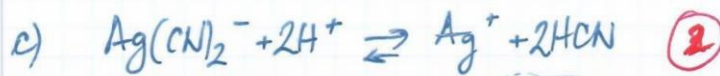
$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3 \quad (2)$$

$$M_r(\text{KCN}) = 65,1$$



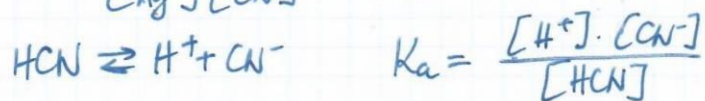
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \cdot [\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \beta_2 \cdot K_{\text{sp}} \quad (3)$$

$$K = 7,1 \cdot 10^{19} \cdot 1,5 \cdot 10^{-16} = 1,065 \cdot 10^4 \quad (1)$$



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{CN}^-]^2} \quad (2)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \quad \text{[scribble]}$$



$$K = \frac{1}{\beta_2} \cdot \frac{1}{K_a^2} = \frac{1}{7,1 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{1}{(4 \cdot 10^{-10})^2} \quad (2)$$

$$K = 0,088 \quad (1)$$

Komplex se ne může rozložit. (1)

Задатак 4:

① a) $250^{\circ}\text{C} : \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ②
 $350^{\circ}\text{C} : 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ②

b) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ②

$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 4 \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^{\circ}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$
 $= -297,8 \text{ kJ/mol}$ ①

$252 \text{ g} : 297,8 \text{ kJ} = 1000 \text{ g} : Q$ ①
 $Q = 1189,75 \text{ kJ}$

$Q = m \cdot c(\text{H}_2\text{O}(s)) \cdot \Delta T_1 + m \cdot \lambda(\text{H}_2\text{O}(s)) + m \cdot c(\text{H}_2\text{O}(l)) \cdot \Delta T_2$
 $= 2 \cdot 2,11 \cdot 20 + 2 \cdot 334 + 2 \cdot 4,184 \cdot \Delta T_2 = 1189,75$ ②
 $\Delta T_2 = 51,3 \text{ K}$ ②

Može se zagrijati do $51,3^{\circ}\text{C}$.

c) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ① $\Delta_r H^{\circ} = -223,6 \text{ kJ/mol}$ ①
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r H^{\circ} = -297,8 \text{ kJ/mol}$

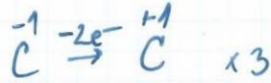
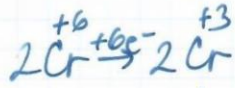
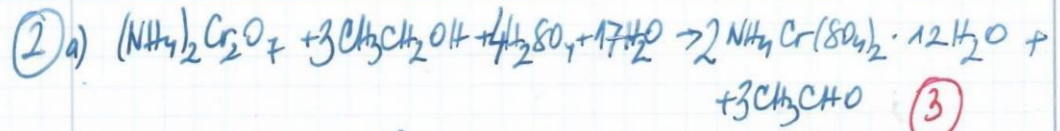
$64 \text{ g} : 223,6 = x : y \quad y = 3,49 x$ ②
 $252 \text{ g} : 297,8 = (2,56 - x) : (5,35 - y)$
 $1348,2 - 252 \cdot 3,49 x = 762,368 - 297,8 x$
 $585,832 = 581,68 x$
 $x = 1,01 \text{ g NH}_4\text{NO}_2$ ②
 $\Rightarrow 1,55 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$252 \text{ g} : 152 \text{ g} = 1,55 \text{ g} : m$ ②
 $m = 0,93 \text{ g Cr}_2\text{O}_3$

$M_r = 252$

$M_r = 64 \text{ NH}_4\text{NO}_2$

$M_r = 152 \text{ (Cr}_2\text{O}_3)$



$$\text{b) } n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{5 \text{ g}}{252 \text{ g/mol}} = 0,01984 \text{ mol}$$

$$n(\text{etanol}) = \frac{w \cdot p \cdot V}{M} = \frac{996 \cdot 0,805 \cdot 5}{46} = 0,84 \text{ mol} \quad \textcircled{2}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w \cdot p \cdot V}{M} = \frac{0,98 \cdot 1,824 \cdot 35}{98} = 0,6384 \text{ mol}$$

$\Rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ limitirajući reagens

$$M_r(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478$$

$$252 : (2 \cdot 478) = 5 \text{ g} : x$$

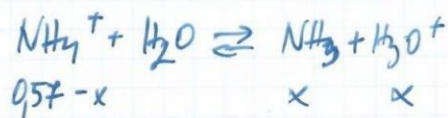
$$x = 18,97 \text{ g} \quad \text{steoijski odnos} \quad \textcircled{2}$$

$$18,97 \text{ g} : 100\% = 3,24 \text{ g} : x$$

$$\boxed{x = 17,1\%}$$

$\textcircled{2}$

③



$$0,57 - x$$

$$x \quad x$$

$$K_a = \frac{10^{-11}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{0,57-x} = 5,6 \cdot 10^{-10} \quad x^2 + 5,6 \cdot 10^{-10} x - 3,192 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$x = \frac{-5,6 \cdot 10^{-10} + \sqrt{(5,6 \cdot 10^{-10})^2 + 4 \cdot 3,192 \cdot 10^{-10}}}{2}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad \textcircled{3}$$

$$\text{pH}_0 = 4,74$$

$$\text{pH}_2 = 2 \cdot \text{pH}_0 = 9,48$$

$$n_a(\text{NH}_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 1,5}{8,314 \cdot 298,15} = 0,0605 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,57 \cdot 0,1 = 0,057 \text{ mol} \quad \textcircled{1}$$

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,255 + \log \frac{0,0605}{0,0570} = 9,28 \quad \textcircled{2}$$

⇒ treba dodatí čvrstí NaOH $\textcircled{2}$



$$\text{poč.} \quad 0,0570 \quad x \quad \quad 0,0605$$

$$\text{reag.} \quad x \quad x \quad \rightarrow \quad x$$

$$\text{ram.} \quad 0,0570-x \quad \quad 0,0605+x$$

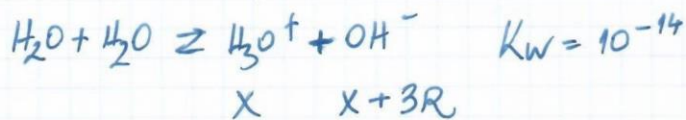
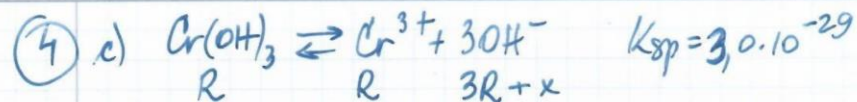
$$9,48 = 9,255 + \log \frac{0,0605+x}{0,0570-x} \quad \frac{0,0605+x}{0,0570-x} = 1,68 \quad \textcircled{2}$$

$$M_r(\text{NaOH}) = 40$$

$$0,0605+x = 0,09576 - 1,68x \quad 2,68x = 0,03526$$

$$x = 0,0132 \text{ mol NaOH}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,53 \text{ g} \quad \textcircled{2}$$



$R(3R+x)^3 = 3 \cdot 10^{-29}$

$x(3R+x) = 10^{-14}$

$3R+x = \frac{10^{-14}}{x}$

$R \cdot \left(\frac{10^{-14}}{x}\right)^3 = 3 \cdot 10^{-29}$

$R \cdot \frac{10^{-42}}{x^3} = 3 \cdot 10^{-29}$

$R = 3 \cdot 10^{13} x^3$ ②

$x \cdot (3 \cdot 3 \cdot 10^{13} x^3 + x) = 9 \cdot 10^{13} x^4 + x^2 = 10^{-14}$

$x^2 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 9 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-14}}}{2 \cdot 9 \cdot 10^{13}} = \frac{-1 + \sqrt{4,6}}{1,8 \cdot 10^{14}}$ ③

$x^2 = 6,36 \cdot 10^{-15}$

$x = 7,97 \cdot 10^{-8} = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pH} = 7,10$ ②

Задатак 5

1	2	3	4	5	6	7 а)	7 б)	8	9	12,5%
6	6	4	3	2	4	3	6	5	8	47

Летећи пепео: опасан отпад или сировина за одрживу будућност



Летећи пепео представља један од основних продуката сагоревања угља у термоелектранама у Републици Србији. Годишње се депонује количина од 6 до 8 милиона тона овог материјала. Присуство тешких метала (Cd, Pb, Zn, Hg) у његовој структури може изазвати негативан утицај на животну средину, а један од начина да се одреди степен опасности је рачунањем укупног индекса ризика (RI), који представља суму свих еколошких фактора ризика (E_R). Обрасци за израчунавање ових RI и E_R су:

$$E_R^i = T_R^i \cdot C_f^i = T_R^i \frac{C_s^i}{C_b^i}$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_R^i$$

Где T_R^i представља коефицијент токсичности карактеристичан за сваки елемент, C_s^i концентрацију токсичног елемента у летећем пепелу, а C_b^i концентрацију токсичног елемента у земљишту на коме се ова супстанца депонује. Табела 1. приказује неке од ових података:

Табела 1. Концентрације присутних елемената у летећем пепелу, концентрације елемената у земљишту и коефицијент токсичности елемената.

Елемент	Концентрација у летећем пепелу, mg/kg	Концентрација у земљишту, mg/kg	Коефицијент токсичности
As		8,4	10
Cd	0,5	0,2	30
Co	29,1	13,4	5
Cr	262,5	32,2	2
Cu	106,3	18,2	5
Hg		1,7	40
Mn	638,8	610,0	1
Ni	151,3	55,9	5
Pb		24,1	5
Zn	200,8	79,6	1

Табела која показује степен ризика у зависности од вредности укупног индекса ризика приказана је у табели 2.

Табела 2. Класа ризика у зависности од укупног индекса ризика

$RI < 150$	Низак ниво ризика
$150 < RI < 300$	Умерен
$300 < RI < 600$	Значајан
$600 < RI$	Веома висок ниво ризика

1. Ради одређивања концентрације As у узорку летећег пепела, урађено је математичко моделовање за екстракцију As у узорку летећег пепела. Добијена је следећа математичка зависност за максималну концентрацију арсена која се може изоловати:

$$C_{As}(mg/kg) = 328 - 2,974 \cdot t (min) - 1,87 \cdot T(^{\circ}C) + 0,005 \cdot T^2 (^{\circ}C)$$

Независном методом је утврђено да је концентрација арсена у узорку летећег пепела износила 35,2 mg/kg. Уколико је грешком аналитичара вршена дигестија на 200 °C, уместо на 120 °C, током 45 минута, одредити грешку у %, у одређивању концентрације As у непознатом узорку

$$C_{As,pogresno} = 328 - 2,974 \cdot 45 - 1,87 \cdot 200 + 0,005 \cdot 200^2 = 20,17 mg/kg$$

$$greska = \frac{35,2 - 20,17}{35,2} \cdot 100 = 42,7 \%$$

Грешка= _____%

2. Уколико се количина Pb која се може екстраховати из летећег пепела може приказати математичким моделом у функцији времена и температуре дигестије:

$C_{Pb} = -13,7 - 1,6 \cdot t + 1,45 \cdot T + 0,019 \cdot t^2 - 0,00425 \cdot T^2 - 0,00563 \cdot t \cdot T$,
 време дигестије је изражено у минутима, док је температура изражена у °C. Одредити оптималну температуру при којој се може екстраховати највећа количина олова из узорка и колико износи та количина (време дигестије 45 мин):

$$C_{Pb} = -0,00425 \cdot T^2 + 1,197 \cdot T - 47,225$$

Максимум квадратне функције налази се на следећи начин (2 разред гимназије математика):

$$T = -\frac{b}{2a} = 140,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$C_{Pb} = 37,0 \text{ mg/kg}$$

Температура = _____ °C

Концентрација Pb = _____ mg/kg

3. Израчунати колика је максимална концентрација Hg неопходна да буде у узорку да би овај узорак пепела имао:

- а) Значајан ниво еколошког ризика
 б) Веома висок ниво еколошког ризика

* Уколико ниси израчунао делове под 1. и 2. користити вредности:

$$C_{As} = 20 \text{ mg/kg}$$

$$C_{Pb} = 20 \text{ mg/kg}$$

а)

$$E_R^{Hg} = 300 - 198 = 102$$

$$102 = 40 \frac{x}{1,7} \Rightarrow x = 4,335 \text{ mg/kg}$$

б)

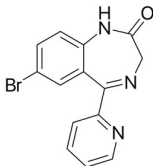
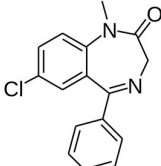
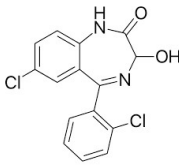
$$E_R^{Hg} = 600 - 198 = 402$$

$$402 = 40 \frac{x}{1,7} \Rightarrow x = 17,085 \text{ mg/kg}$$

а) Концентрација Hg = _____ mg/kg

б) Концентрација Hg = _____ mg/kg

4. Летећи пепео се може користити за уклањање различитих органских загађујућих материја из воде. Последњих година испитује се његова могућност примене у уклањању остатака седатива из животне средине. Испитивање концентрације ових анализата се испитује методом HPLC-MS/MS, где се раздвајање заснива на разлици у поларности, поређајте следеће анализате по опадајућем редоследу поларности

Бромазепам	Диазепам	Лоразепам
		

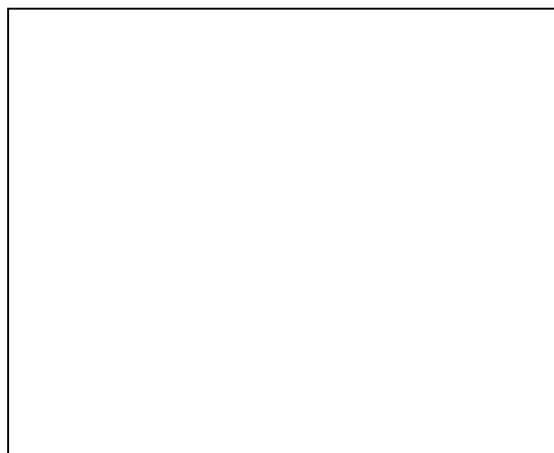
Бромазепам (2,05) > Лоразепам (2,39) > Диазепам (2,82)

Најполарнији

Најмање поларан

- У загради су $\log(K_{ow})$

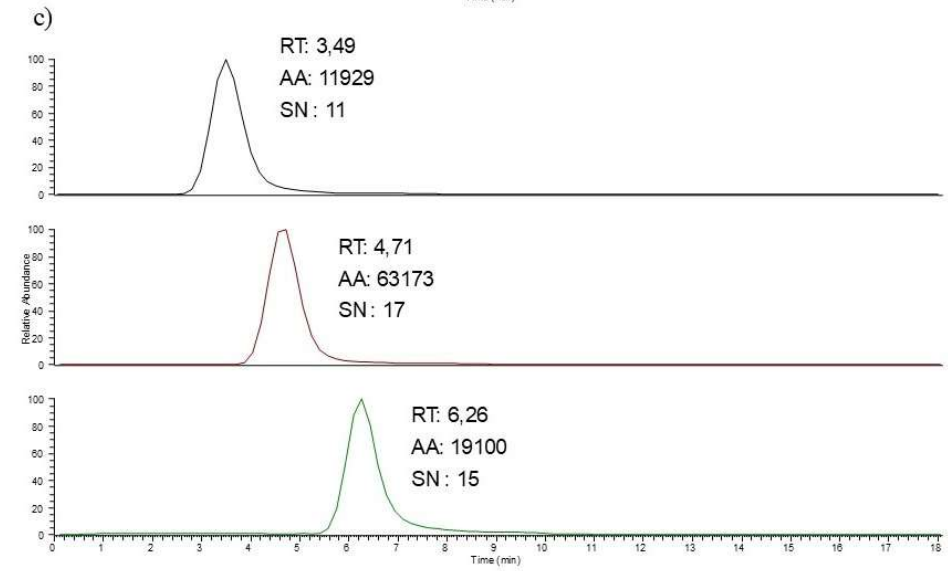
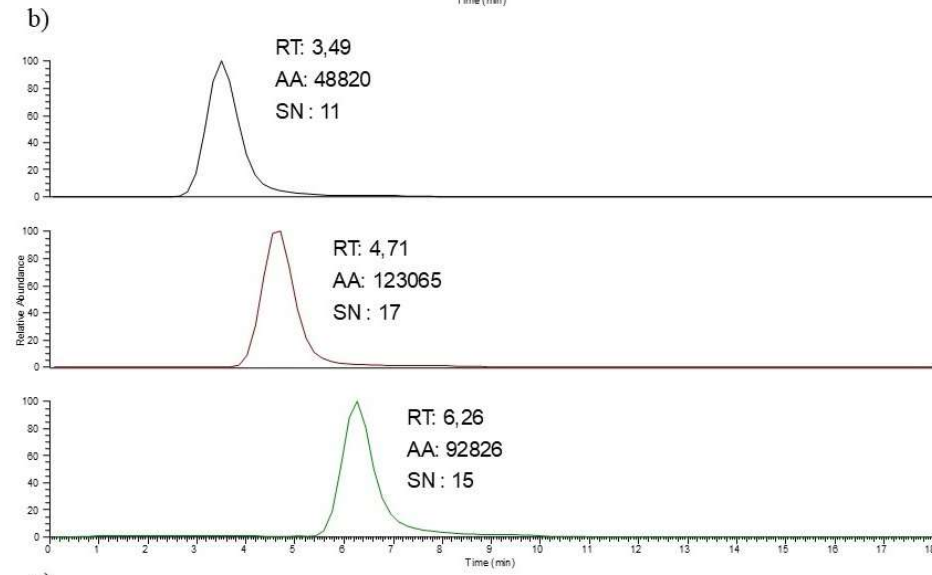
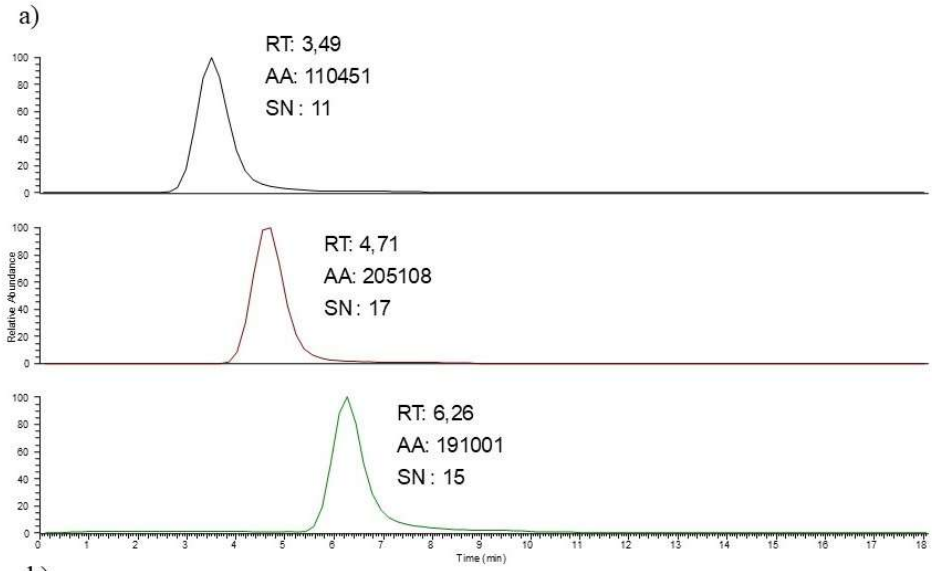
5. Један од ова три бензодиазепина је хиралан. Нацртајте структуру његовог (*S*)-изомера.



6. Тај бензодиазепин се даје пацијентима у облику рацемске смесе, иако се само један енантиомер везује за одговарајући рецептор. Синтеза активног енантиомера не би имала смисла, јер се на физиолошком рН (7,4) он јако брзо рацемизује. Нацртајте структуру могућег интермедијера у процесу рацемизације.



7. Методом течне хроматографије са тандем масеном спектрометријом (HPLC-MS/MS) могуће је извршити квалитативну и квантитативну хемијску анализу. Квалитативна хемијска анализа врши се на основу ретенционог времена (RT), док површина испод хроматограма (AA) представља параметар на основу кога се врши квантитативна анализа. На слици 1. (a) приказан је хроматограм седативних лекова чија је концентрација $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, на слици 1. (b) је приказан хроматограм након адсорпције компоненти ових раствора на летећем пепелу, док је на слици 1 (c) приказан хроматограм након адсорпције компоненти ових раствора на хидротермално активираним летећем пепелу модификованом хитозаном.



На основу хроматограма одредити:

- а) Концентрацију диазепама у раствору након адсорпције на хидротермално активаном летећем пепелу модификованом са хитозаном
 б) Колико пута је повећана ефикасност адсорпције (удео уклоњених лековитих супстанци) бромазепама након хемијске модификације полазног материјала хитозаном.

а)

$$C_{diazepam} = 500 \frac{mg}{dm^3} \cdot \frac{19100}{191001} = 50 \frac{mg}{dm^3}$$

б)

$$C_{bromazepam,1} = 500 \frac{mg}{dm^3} \cdot \frac{48820}{110451} = 221 \frac{mg}{dm^3}$$

$$efikasnost,1 = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100 = 58,5 \%$$

$$C_{bromazepam,2} = 500 \frac{mg}{dm^3} \cdot \frac{11929}{110451} = 54 \frac{mg}{dm^3}$$

$$efikasnost,2 = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100 = 89,2 \%$$

$$\frac{Efikasnost,2}{Efikasnost,1} = \frac{89,2 \%}{58,5 \%} = 1,52$$

а) $C_{diazepam} =$ _____
 б) $\frac{Efikasnost,2}{Efikasnost,1} =$ _____

8. Зависност константе брзине процеса адсорпције од температуре може се приказати Аренијусовом једначином:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Константа брзине процеса адсорпције лоразепама на хидротермално активаном летећем пепелу испитивана је на две различите температуре од 45 °C и 25 °C. Добијени резултати приказани су у табели 3.

Табела 3. Експериментално добијени резултати испитивања константе брзине

Константа брзине, min ⁻¹	Температура, °C
0,0159	25
0,0186	45

Одредити енергију активације овог процеса:

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = Ae^{-\frac{E_a}{2477,572}} = 0,000265 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = Ae^{-\frac{E_a}{2643,852}} = 0,00031 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{Ae^{-\frac{E_a}{2477,572}}}{Ae^{-\frac{E_a}{2643,852}}} = \frac{0,000265}{0,00031} = 0,85$$

$$e^{\frac{E_a}{2643,852} - \frac{E_a}{2477,572}} = 0,85$$

$$Ea \left(\frac{1}{2643,852} - \frac{1}{2477,572} \right) = \ln(0,85)$$

$$Ea = \frac{\ln 0,85}{\left(\frac{1}{2643,852} - \frac{1}{2477,572} \right)} =$$

$$E_a = \mathbf{6,4 \text{ kJ/mol}}$$

$$E_a = \text{_____ kJ/mol}$$

9. Процес адсорпција–десорпција је равнотежни процес, који се може представити адсорпционим моделима изотерми. Лангмиров адсорпциони модел се може приказати на следећи начин:

$$a = a_{max} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Где је a – количина адсорбованог анализата по јединици масе адсорбената (mol/g), док c представља концентрацију анализата у раствору након адсорпције (mol/dm³).

Извршена су два експеримента чији је циљ био одређивање максималне количине бромазепама који се може везати за 1,0 g летећег пепела. У првом експерименту коришћено је 3,0 g модификованог пепела, за адсорпцију је коришћено 100 cm³ раствора почетне концентрације 1,0 · 10⁻⁴ mol/dm³, док је равнотежна концентрација износила 0,3 · 10⁻⁴ mol/dm³. За други експеримент коришћено је 6,0 g модификованог пепела, за адсорпцију је коришћено 100 cm³ раствора почетне концентрације 1,0 · 10⁻⁴ mol/dm³, док је равнотежна концентрација износила 0,1 · 10⁻⁴ mol/dm³. Одредити максималну количину бромазепама која се може адсорбовати на 1,0 g летећег пепела.

$$a_1 = \frac{(1 - 0,3) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{3,0 \text{ g}} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 = \frac{7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{3,0 \text{ g}} = 2,33 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$a_1 = a_{\max} \frac{Kc_1}{1+Kc_1} = a_{\max} \frac{K \cdot 0,3}{1+K \cdot 0,3} = 2,33 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$a_2 = \frac{(1 - 0,1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{6,0 \text{ g}} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 = \frac{9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{6,0 \text{ g}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$a_2 = a_{\max} \frac{Kc_1}{1+Kc_1} = a_{\max} \frac{K \cdot 0,1}{1+K \cdot 0,1} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$a_{\max} = 3,22 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$a_{\max} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/g}$$

Задатак 6

Решења



2. (+) Pb, PbO₂

(-) Pb

3. (+) Pb, PbSO₄

(-) Pb, PbSO₄

4. $m_1 = 345 \text{ g}$

$V_1 = 270 \text{ cm}^3$

$m_2 = 274 \text{ g}$

$V_2 = 249 \text{ cm}^3$

5. $m(+)_1 = 200 \text{ g}$

$m(-)_1 = 155 \text{ g}$

$m(+)_2 = 228 \text{ g}$

$m(-)_2 = 198 \text{ g}$

6. 247 kJ/kg

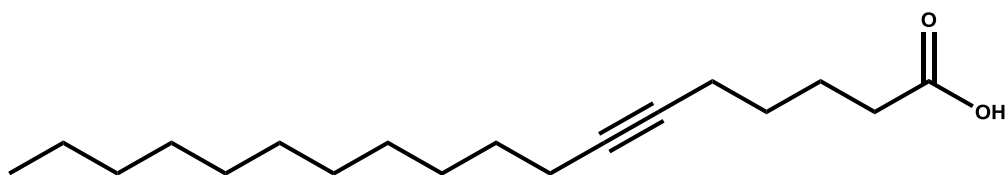
7. 36,70%

8. 97,22% Pb₃O₄

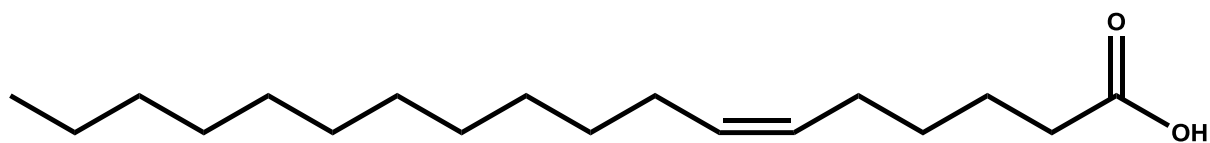
2,78% PbO₂

9. 105,2%

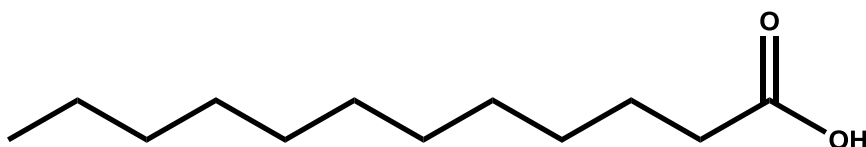
10. A



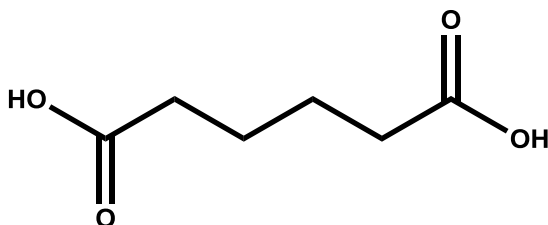
Б



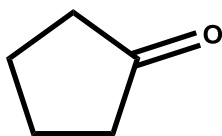
В



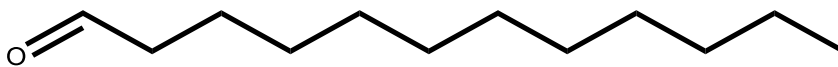
Г



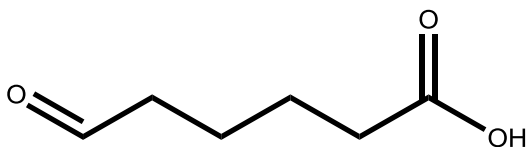
Д



Ђ (или Е)



Е (или Ђ)



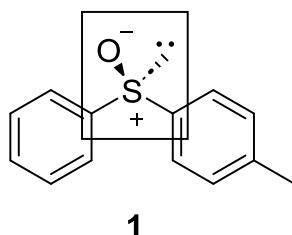
Задатак 7

1	3	A	Б	В	Г	Д	Ђ	Е	Ж	З	И	Ј	К	Л	12,5%
1	1	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	52

Помоћници у синтези

1. Сулфини

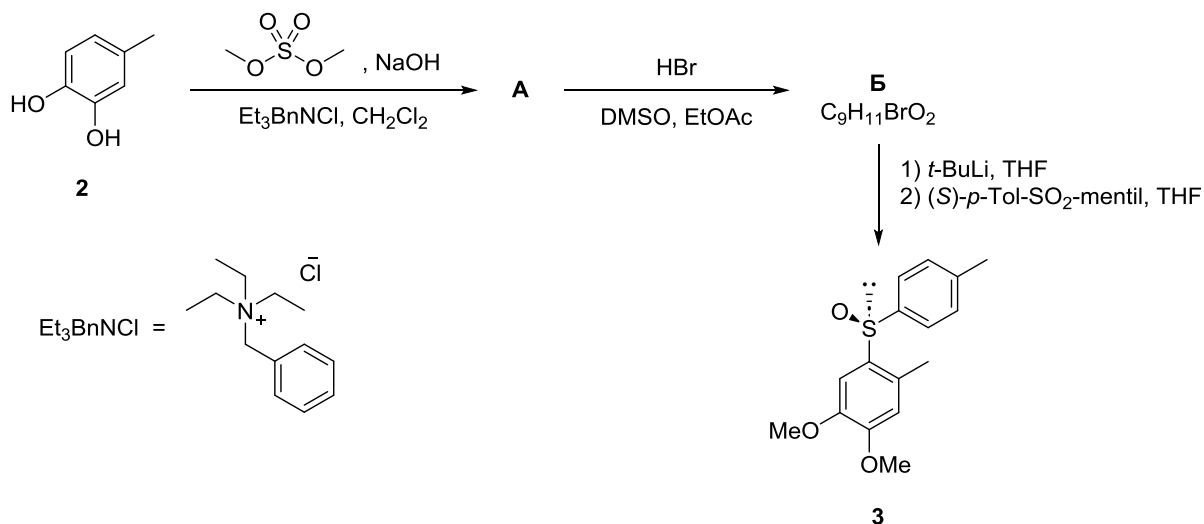
У енантиоселективној синтези природних производа често се користе помоћне хиралне групе на бази сумпора. Једна од таквих група је сулфино група (структура **1**).



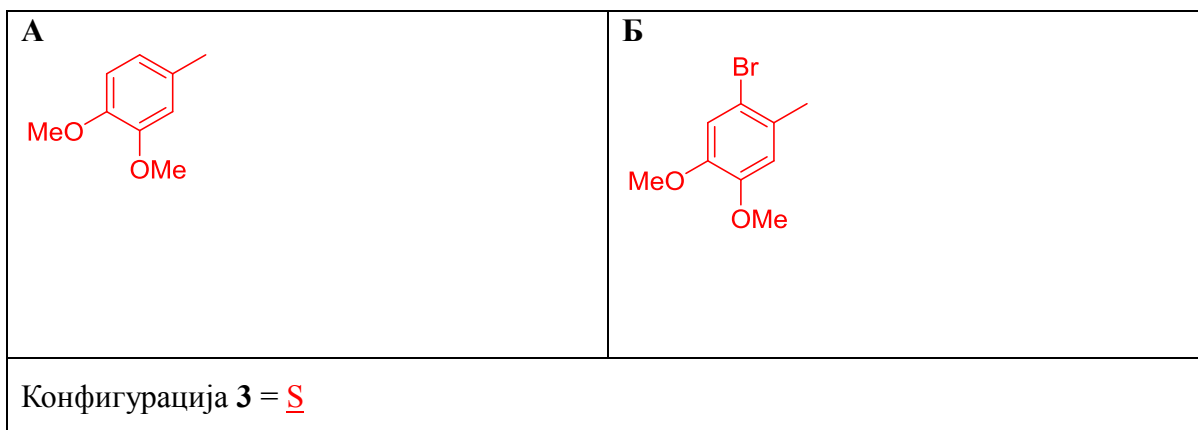
За разлику од атома азота у аминима, који имају слободан електронски пар и тетраедарску електронску структуру као и сулфино група, атом сумпора у сулфино групи има дефинисану конфигурацију због високе енергије инверзије што онемогућава процес рацемизације. Ако узмеш у обзир да електронски пар има најмањи приоритет по Кан-Инголд-Прелоговим правилима, одреди конфигурацију атома сумпора у једињењу **1**.

Конфигурација **1** = *R*

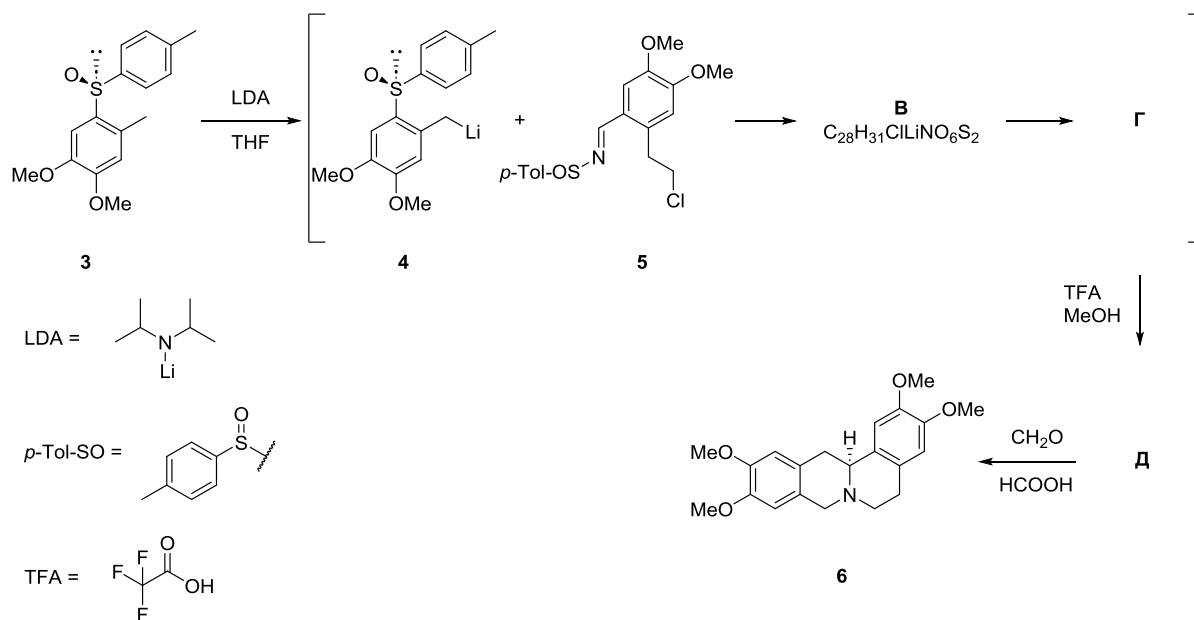
У синтези алкалоида (*S*)-(-)-ксилопинина је за хиралну индукцију коришћена градивна јединица која у својој структури садржи сулфино групу.



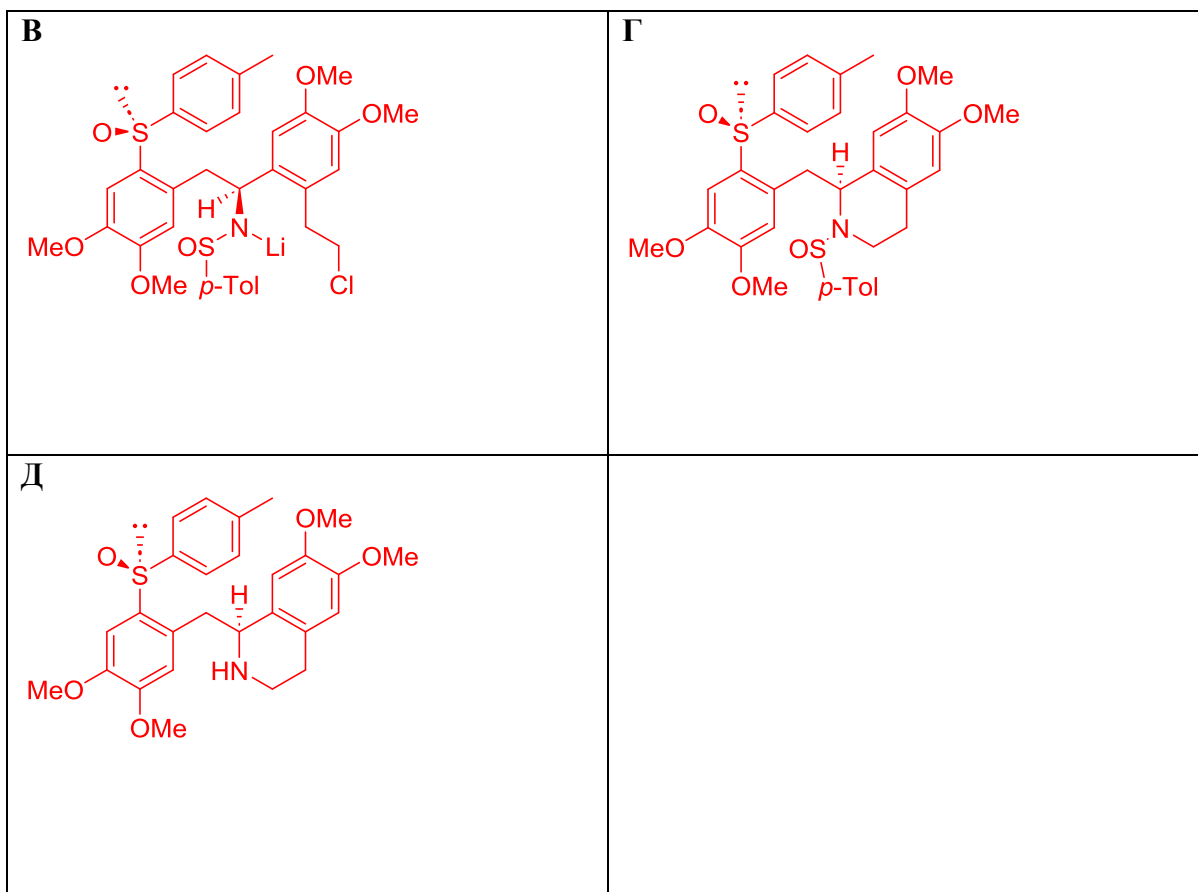
Нацртај структуре **A**, **B** и одреди конфигурацију атома сумпора у једињењу **3**.



Једињење **3** је низом трансформација преведено у (*S*)-(-)-ксилопинин.

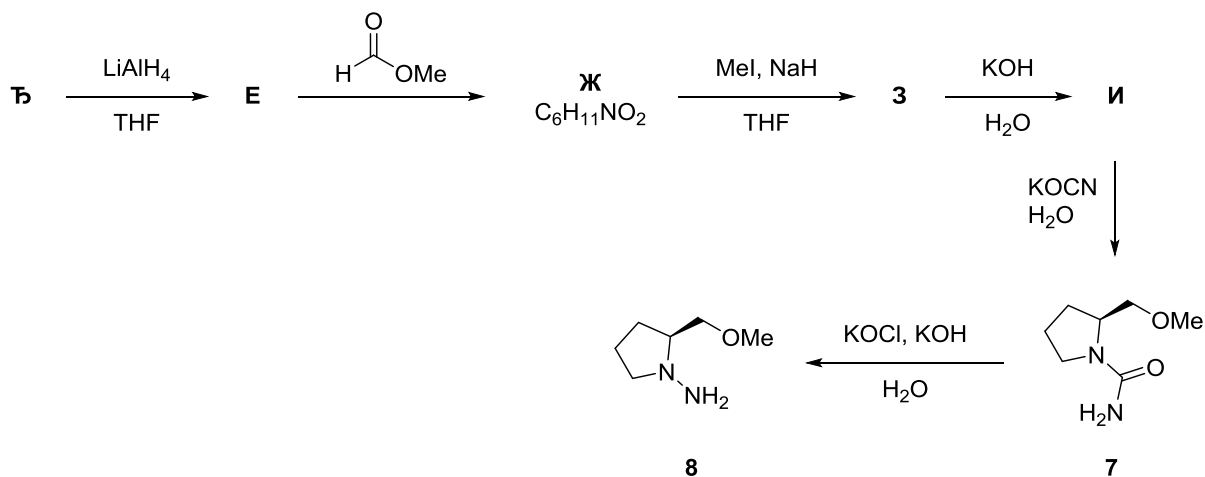


Нацртај структуре В-Д. Води рачуна о стереохемији. У једињењу Д долази до појаве траке у ИЦ спектру на 3459 cm^{-1} .

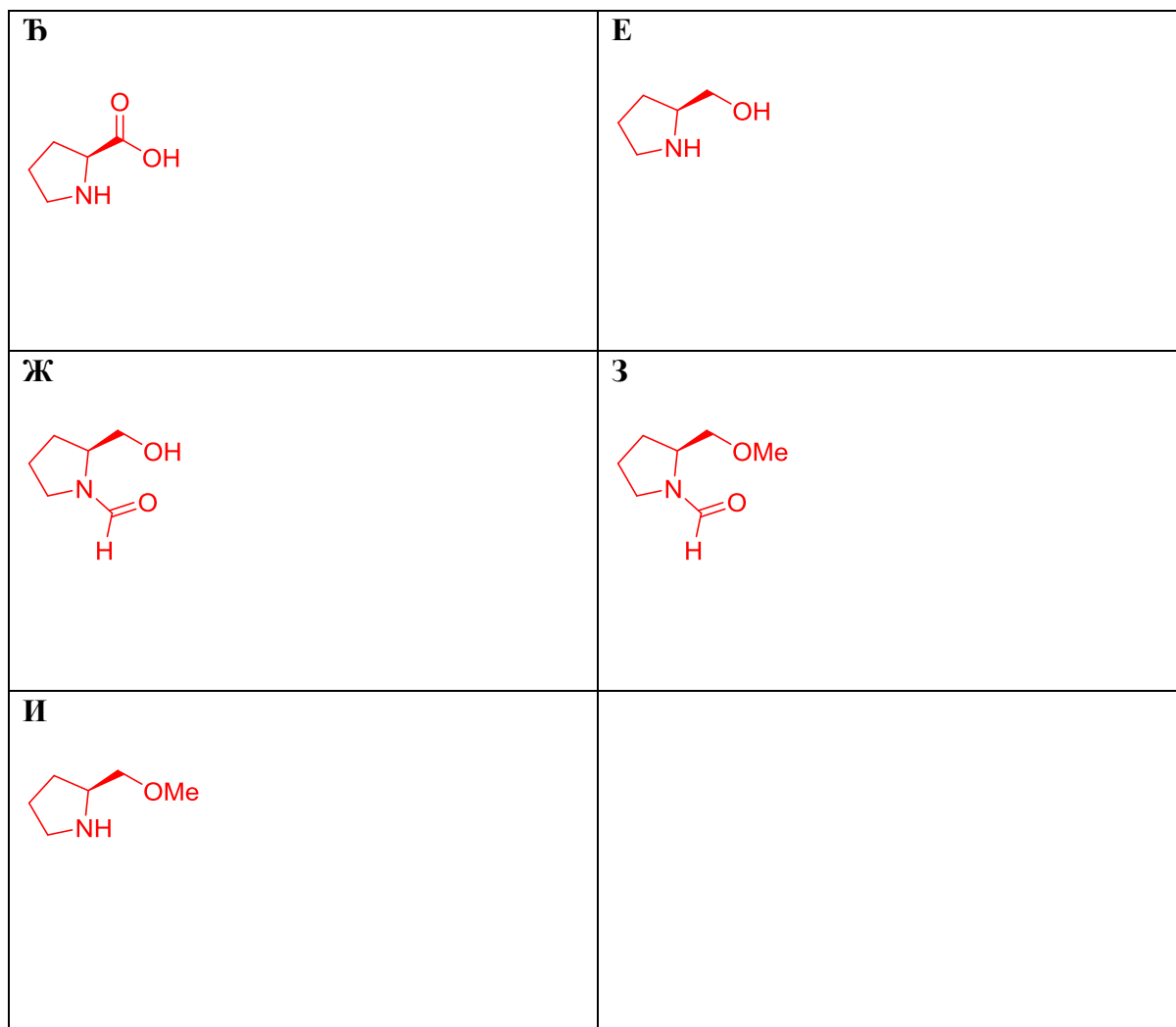


2. Хидразони

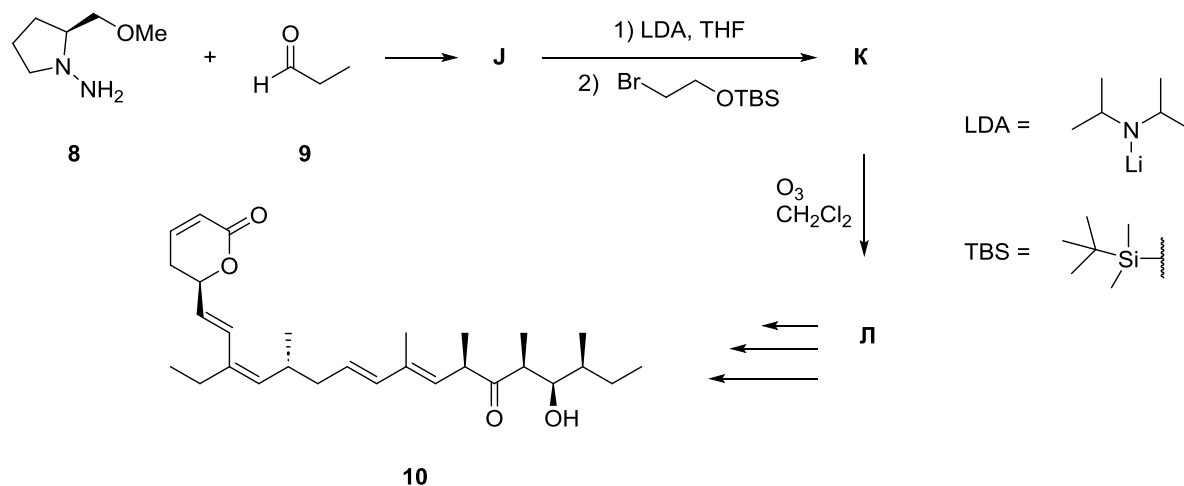
Осим синтетички добијених помоћних хиралних група, веома чест приступ у синтези је дериватизација малих хиралних молекула из природе. Ендерсови хидразони (SAMP/RAMP) добијају се из аминокиселине пролин. Приказана је схема добијања SAMP (**8**).



Нацртај структуре **Б-И** полазећи од (*S*)-пролина. У једињењу **Ж** долази до појаве траке у ИЦ спектру на 1650 cm^{-1} .

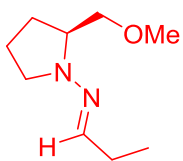


SAMP је употребљен за припрему градивне јединице у енантиоселективној синтези (-)-калистатина **А**.

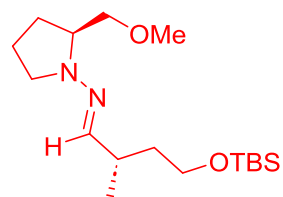


Нацртајте структуре **Ј-Л**. Узми у обзир да је конфигурација новонасталог стереоцентра *S*.

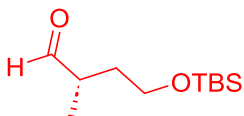
Ј



К

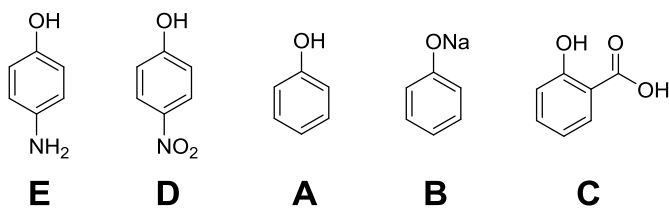


Л

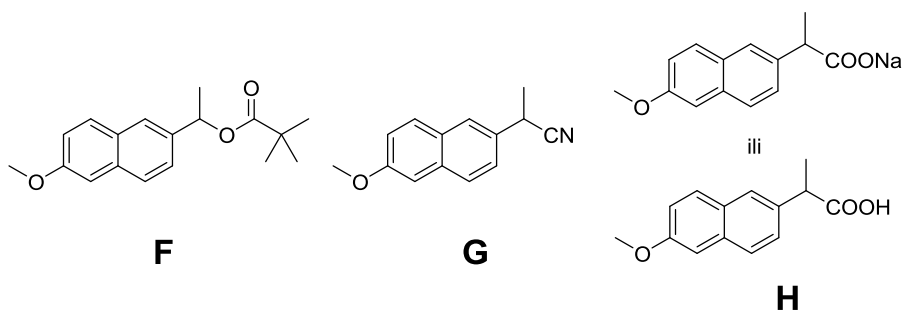


Решење:

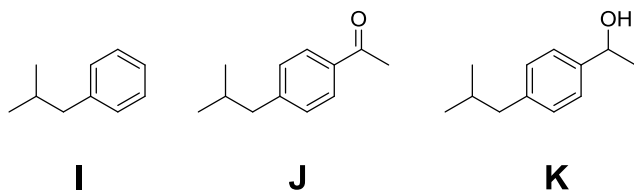
1.



2.



3.



Референце:

1) Ha, M.-W.; Paek, S.-M. Recent Advances in the Synthesis of Ibuprofen and Naproxen. *Molecules* **2021**, *26*, 4792.

2) Benvenuto, M. A. *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed. Walter de Gruyter GmbH, 2024.