

***Изборно такмичење за 57. Међународну
хемијску олимпијаду***

Београд, 7. јуна 2025.

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:

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

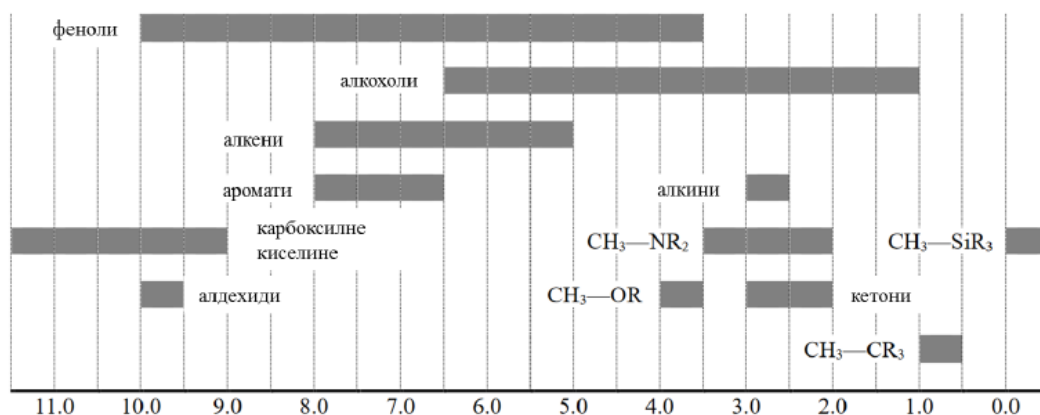
$[A]$ – концентрација реактанта А после времена t ,
 $[A]_0$ – почетна концентрација реактанта А,
 k – константа брзине реакције.

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

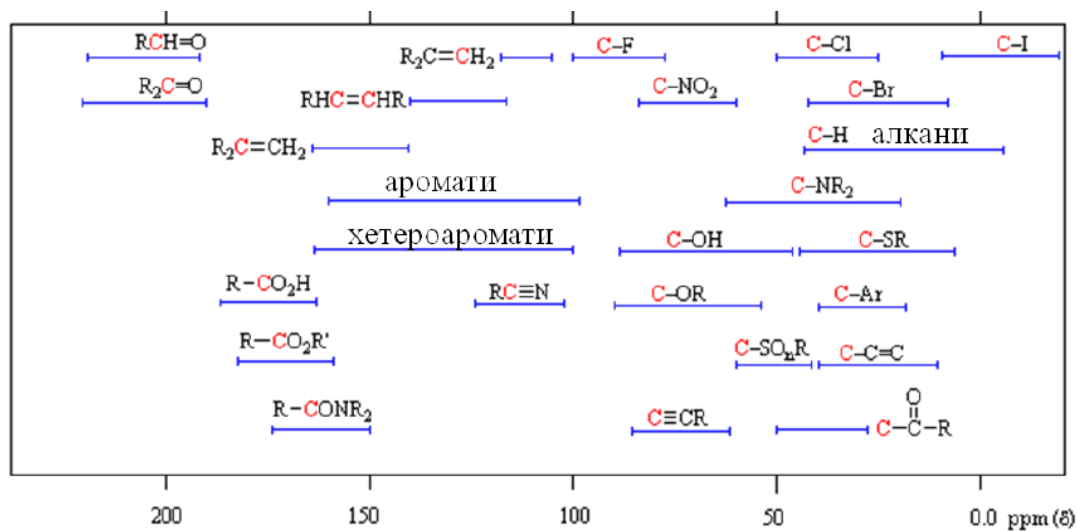
Аренијусова једначина: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

Клаузијус-Клапејронова једначина: $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$

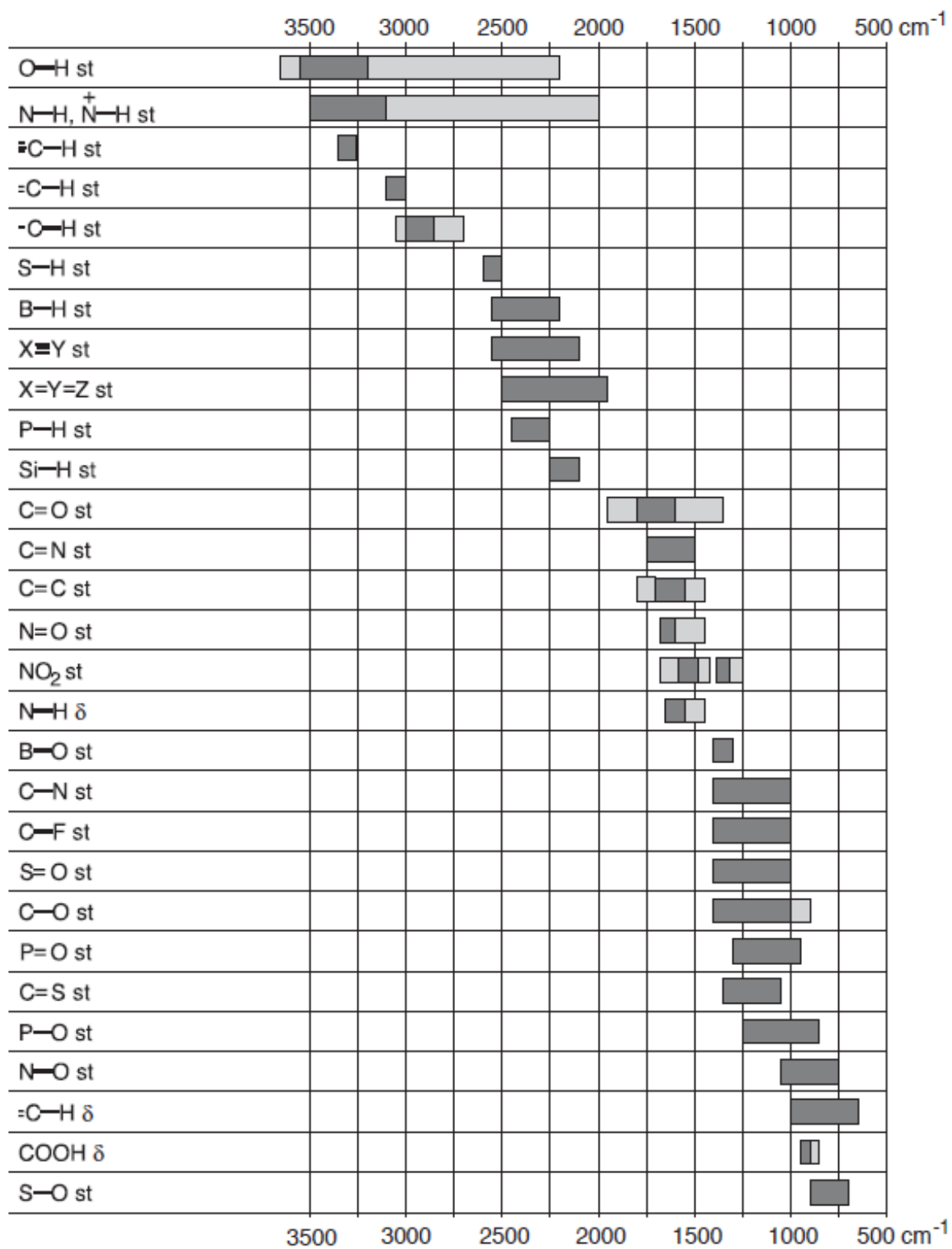
Типични опсези хемијских померања протона у ^1H NMR спектрима

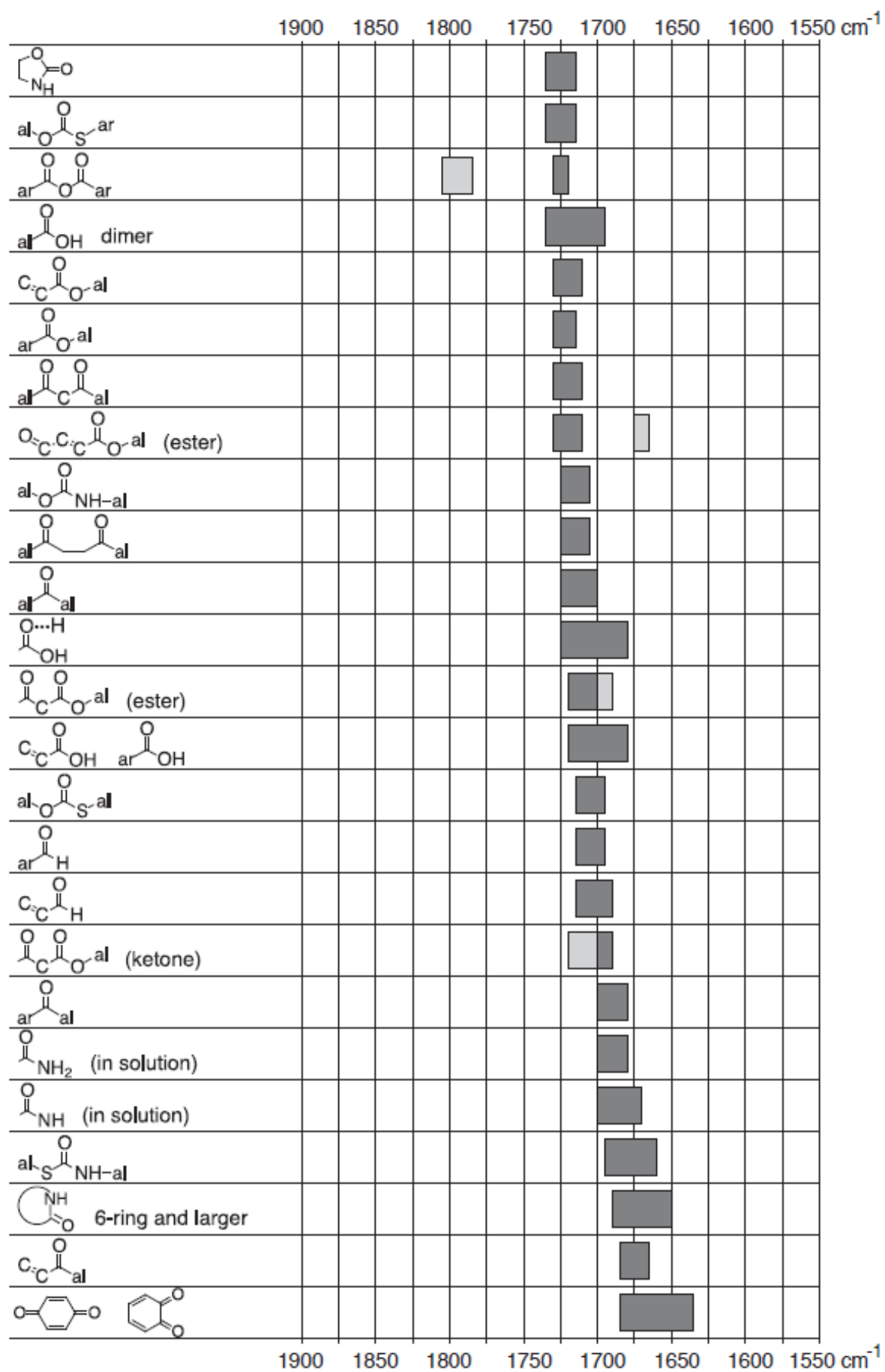


Типични опсези хемијских померања угљеникових језгара у ^{13}C NMR спектрима



Типични опсези ИЦ апсорпционих фреквенција





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

Задатак 1

Угаљ

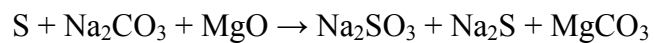
Угаљ је једно од најзначајнијих горива данашњице, састављен пре свега од угљеника, али садржи и друге елементе попут водоника, азота, сумпора, кисеоника итд. Да би се оптимално користио, потребно је одредити његов састав и калоријску вредност. У оквиру анализе угља изводи се низ одређивања попут одређивања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

_____ %

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:

Написати хемијску једначину реакције таложења.

--

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).

_____ mL

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

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 анализираног угља. Специфична топлота воде је 4,18 J/g K.

Доња топлотна вредност _____ kJ/kg

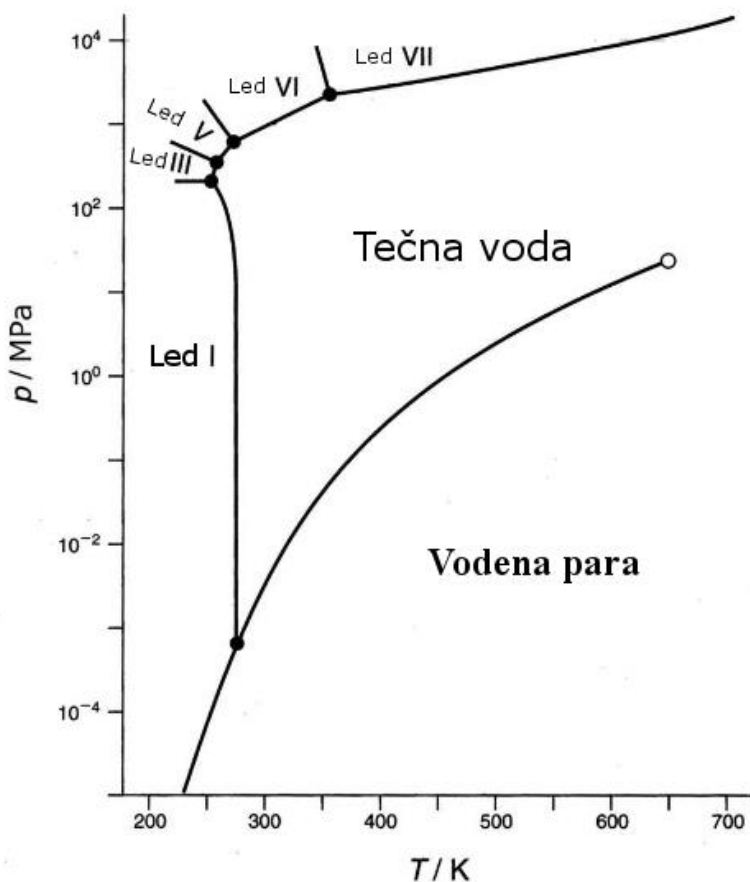
Горња топлотна вредност _____ kJ/kg

Задатак 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	12,5%
2	2	2	2	7	4	3	5	7	34

Хладан као лед?

Фазни дијаграм воде, приказан на слици, говори нам под којим условима (температура, притисак) постоји одређено агрегатно стање или облик. Лед има велики број облика, а у опсегу температуре и притиска датом на слици јавља се пет облика леда.



Густина леда је $0,917 \text{ g/cm}^3$. Енталпија топљења леда, $\Delta H_f = 6010 \text{ J/mol}$. Претпоставите да се густине кондензованих фаза (течне и чврстих) и енталпије фазних прелаза не мењају при промени температуре и притиска. За опис фазних прелаза између кондензованих фаза можемо користити поједностављени облик Клаузијус-Клапејронове једначине:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

1. Како се мења температура кључања воде при повишењу притиска?

- а) Расте. б) Опада. в) Не мења се.

2. Како се мења температура топљења леда I при повишењу притиска?

а) Расте б) Опада в) Не мења се.

3. Како се мења температура топљења леда V при повишењу притиска.

а) Расте. б) Опада. в) Не мења се.

4. До којих фазних прелаза ће доћи ако се притисак у систему који садржи воду у неком облику постепено повећава са 10 Па на 10 Гра, а температура је 240 К?

Најнижа температура на којој постоји течна вода одговара тројној тачки, где су у равнотежи са течном водом лед I и лед III.

5. Израчунајте ту температуру у °C, ако је притисак који одговара тој тројној тачки 210 Мпа.

$T =$

6. Који од наведених облика леда има највећу густину?

7. Колика је најнижа температура топљења леда највеће густине? Уколико нисте решили део под 6, у овом и следећем делу задатка користите лед VII.

$T = \text{_____}^{\circ}\text{C}$

Најгушћи лед гради кубну кристалну решетку са два молекула воде у јединичној ћелији. Дужина ивице јединичне ћелије износи 0,335 nm.

8. Израчунајте густину тог леда.

$\rho = \text{_____ g/cm}^3$

9. Израчунајте енталпију топљења леда VII. Температура на његовој тројној тачки је 355 K, а притисак 2,2 GPa.

$\Delta H =$ _____ kJ/mol

Задатак 3

1					2			3			4			укупно	12,5%
а	б	в	г	д	а	б	в	а	б	в	а	б	в	78	
2	1	3	8	3	12	8	1	6	8	6	6	6	8		

Аргентина

1) Сребро се у природи јавља као пратилац олова и бакра у рудама. Из ових руда елементарно сребро се преводи у растворан облик оксидацијом. Оксидацију сребра ваздушним кисеоником је, међутим, веома тешко извршити, с обзиром да је сребро веома слабо редукционо средство:



Сребро постаје много боље редукционо средство када се комплексира цијанидом:



Оксидације сребра се стога врши такозваним *цијанидним поступком*, у коме се уситњена руда меша са разблаженим раствором натријум-цијанида и ваздухом као извором кисеоника, који може бити оксидационо средство и у киселој и у базној средини:



а) Написати једначину хемијске реакције превођења елементарног сребра у растворан облик у цијанидном поступку.

б) Израчунати вредност електромоторне силе ове реакције при стандардним условима.

в) Елементарно сребро се из растворног облика добија употребом метала који су јака редукциона средства у веома базној средини. Написати једначину хемијске реакције добијања сребра из цијанидног комплекса алуминијумом. Једини чврсти производ ове реакције је сребро.

г) Елементарно сребро се може добити и електролизом водених раствора његових соли. Колику је спољашњу електромоторну силу потребно применити да би дошло до електролизе воденог раствора сребро(І)-нитрата концентрације $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, ако је рН вредност раствора 5,5?

д) Која маса сребра ће се исталожити на инертној катоди уколико се електролиза воденог раствора сребро(І)-нитрата врши струјом јачине 2 А у трајању од 15 минута? $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2) Комадић сребра преливен је раствором азотне киселине непознате концентрације, при чему је дошло до издвајања гаса **А** браон боје и формирања безбојног раствора супстанце **Б**. Сакупљени гас **А** хлађењем постаје течност и постаје мање интензивно обојен услед настајања супстанце **В**. У раствор супстанце **Б** додат је раствор калијум-бромид, при чему је исталожена супстанца **Г**. Ова супстанца се може растворити додатком раствора натријумове соли **Д**, при чему настаје растворно комплексно једињење **Ђ**. Со **Д** садржи атоме истог елемента различитих оксидационих стања и способна је да обезбоји раствор јода, уз настајање соли **Е** која такође садржи атоме истог елемента различитих оксидационих стања.

а) Идентификовати супстанце **А–Е** и написати једначине описаних реакција којима су настале.

	формула	реакција настајања
А		
Б		
В		
Г		
Д		
Ђ		
Е		

б) Нацртати *Lewis*-ове структурне формуле супстанце А и ањона соли Д и Е и одредити геометрије А и Д према VSEPR теорији.

А	Д	Е
геометрија	геометрија	

в) Да ли је азотна киселина у првој реакцији била разблажена или концентрована?

--

3) Поред супстанце Г из претходног дела задатка, сребро гради више других тешко растворних соли. На слабој растворљивости соли сребра заснива се аргентометријска титрација по *Mohr*-у. Овом методом може се одредити садржај халогенида у неутралном раствору титрацијом раствором сребро(І)-нитрата познате концентрације, уз присуство хроматних јона као индикатора. С обзиром да су халогениди сребра слабије растворни од сребро(І)-хромата, у току титрације се они најпре таложе. Када су сви халогениди исталожени, настаје сребро(І)-хромат, који је препознатљив по својој тамноцрвеној боји.

а) Израчунати растворљивости сребро(І)-хлорида, сребро(І)-јодида и сребро(І)-хромата у води. Резултате изразити у mg соли у 100 g воде.

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; K_{sp}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}; K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

--

б) Растворљивост неке тешко растворне соли се још више смањује уколико је у раствору већ присутан катјон или анјон те соли. Да ли се и колико пута сребро(І)-хромат лошије раствара у раствору сребро(І)-нитрата концентрације $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ или у раствору калијум-хромата концентрације $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$?

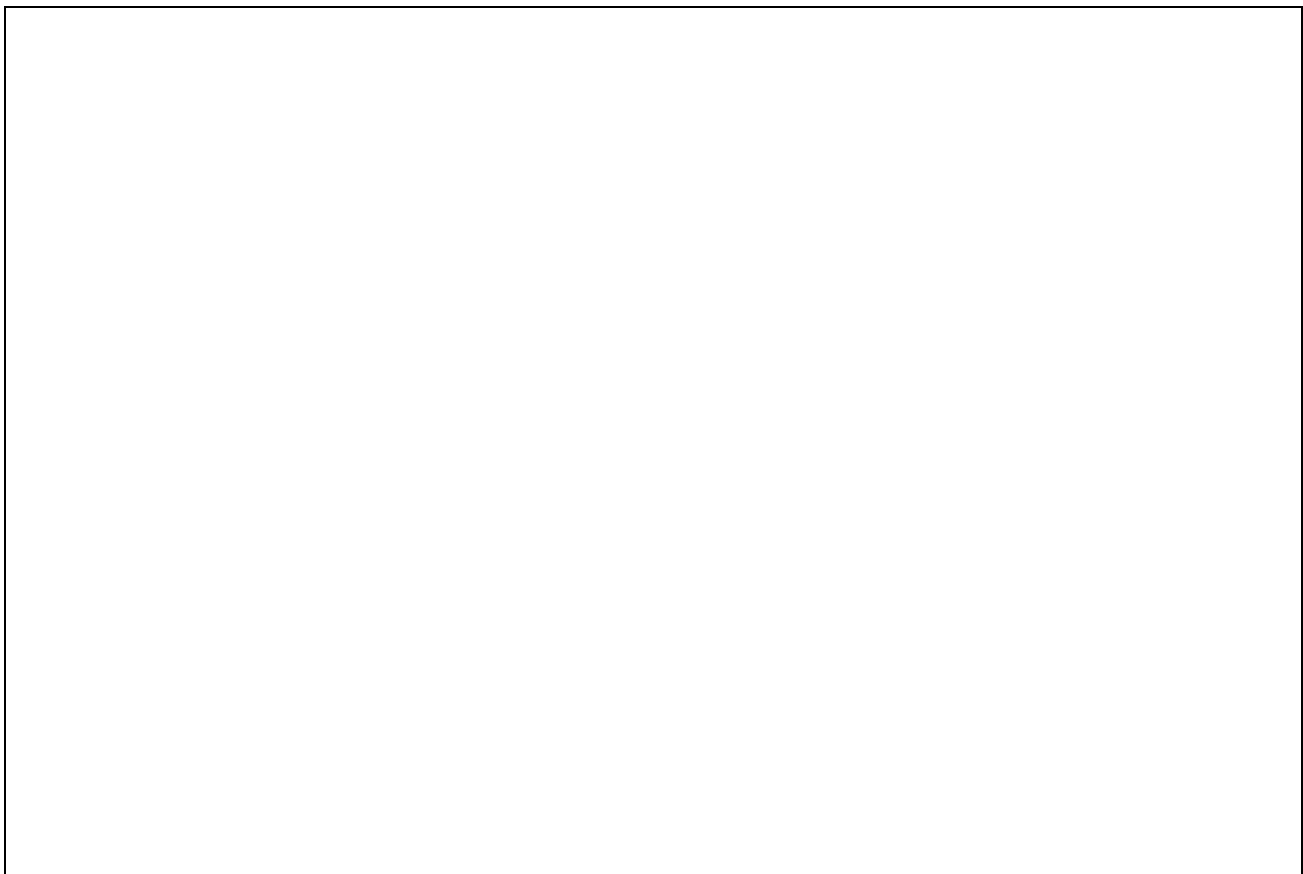
в) Смеша калијум-хлорида и калијум-јодида масе $0,4523 \text{ g}$ растворена је у 25 ml воде. Након додатка неколико капи раствора калијум-хромата, овај раствор је титрован раствором сребро(І)-нитрата концентрације $0,0968 \text{ mol dm}^{-3}$. Постојана црвена боја појавила се када је утрошено $41,32 \text{ ml}$ овог раствора. Одредити масени удео калијум-јодида у овој смеси.

4) Јони сребра(I) формирају комплексна једињења чији је координациони број најчешће 2. Један од најстабилнијих комплексних јона сребра је претходно поменути дицијаноаргентат(I), чија укупна константа стабилности износи $7,1 \cdot 10^{19}$. Велика стабилност овог комплексног јона може се искористити за растварање неких тешко растворних соли сребра.

а) Израчунати концентрацију јона сребра(I) након додавања 1,50 g калијум-цијанида у 100 ml раствора сребро(I)-нитрата концентрације $0,0968 \text{ mol dm}^{-3}$.

б) Израчунати вредност константе равнотеже која се успоставља након додавања калијум-цијанида у раствор изнад талог сребро(I)-јодида.

в) Да ли се при стандардним условима комплексни дицијаноаргентат(I) може разложити додатком азотне киселине? Образложити помоћу вредности одговарајуће константе равнотеже. $K_a(\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10}$



Задатак 4

1			2		3	4			укупно	12,5%
а	б	в	а	б		а	б	в	66	
4	8	8	3	9	12	9	4	9		

Обојена ерупција

Уколико се гомилица амонијум-дихромата запали, отпочеће хемијска реакција која подсећа на ерупцију вулкана – појављују се варнице, издваја се гас, а на крају реакције настала гомила има значајно већу запремину и другу боју. Ова реакција је типичан пример термичког разлагања амонијум-соли, али и добар показатељ оксидационог дејства дихромата. Наиме, већина амонијум-соли се разлаже при загревању, уз ослобађање одређене количине топлоте, а уколико со садржи анјон који може имати оксидационо дејство, амонијум-јон се преводи у елементарни азот или у азот(І)-оксид. Производи термичког разлагања неких амонијум-соли, као што је амонијум-нитрат, зависе од примењене температуре.

$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_{(g)}) = +82,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}) = -1128,0 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}) = -365,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(s)}) = -1797,4 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{NO}_{2(s)}) = -260,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

1) а) Написати једначине реакција термичког разлагања амонијум-нитрата на 250 °C и на 350 °C.

250 °C	
350 °C	

б) До које температуре се може загрејати 2 kg леда температуре –20 °C уколико се за ово загревање користи иста количина топлоте која се ослободи разлагањем 1 kg амонијум-дихромата при стандардним условима? $c(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 4184 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 2110 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 2030 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\lambda(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 334,0 \text{ kJ kg}^{-1}$; $\lambda(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 2264,7 \text{ kJ kg}^{-1}$

в) Разлагањем 2,56 g смеше амонијум-нитрита и амонијум-дихромата при стандардним условима ослободи се 5,35 kJ топлоте. Која је маса чврстог производа овог разлагања?

2) Стипсе су класа хидратисаних двоструких сулфатних соли које садрже једнаке количине једновалентног и тровалентног катјона. Једна од познатијих стипси је амонијум-хром(III)-сулфат додекахидрат. Ова со настаје у облику октаедарских кристала из раствора амонијум-дихромата у који су додати концентрована сумпорна киселина и етанол.

а) Написати једначину хемијске реакције добијања амонијум-хром(III)-сулфата додекахидрата.

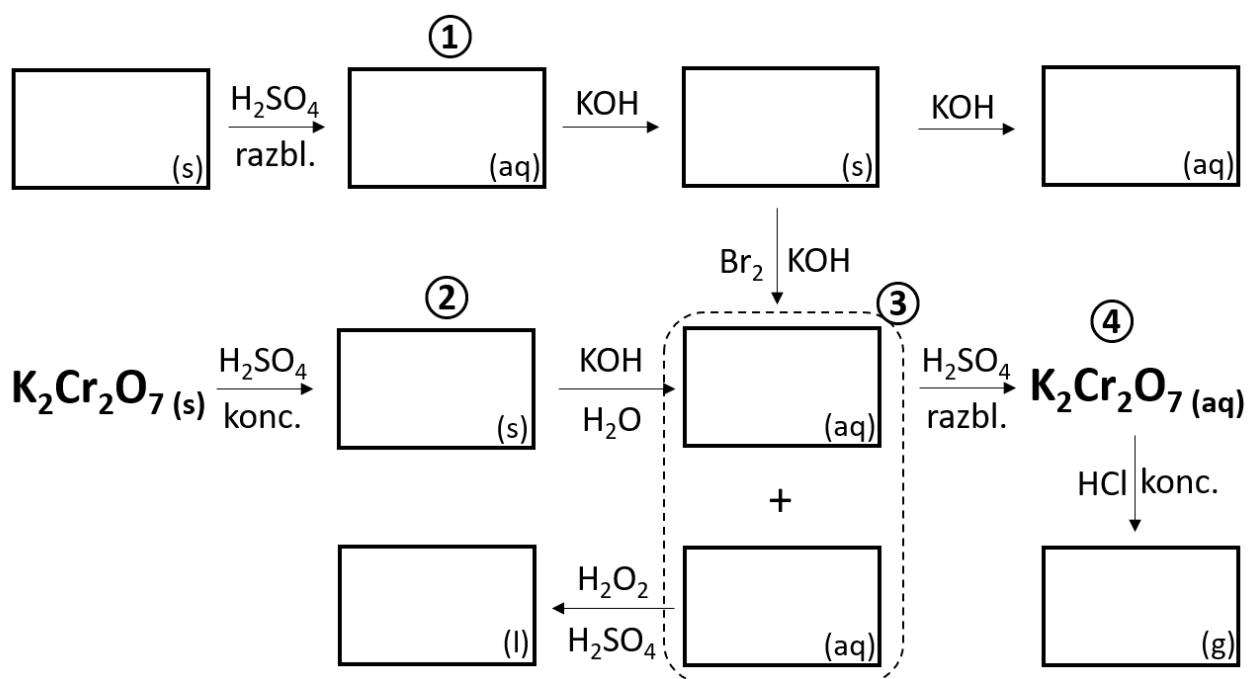
б) Одмерено је 5,00 g амонијум-дихромата и растворено у 20 ml воде, након чега је овом раствору лагано и у малим порцијама додато укупно 35 ml 98%-тне сумпорне киселине, чија је густина $1,824 \text{ g cm}^{-3}$, уз константно мешање и хлађење. Након тога, у раствор је додато 5,0 ml 96%-тног етанола, чија је густина $0,805 \text{ g cm}^{-3}$. Након неколико часова, добијени кристали су процеђени, испрани етанолом и водом, те осушени на ваздуху. Измерено је 3,24 g кристала. Израчунати процентни принос ове синтезе.

3) Амонијум-соли се често користе за припрему пуферских раствора. Раствору амонијум-хлорида концентрације $0,57 \text{ mol dm}^{-3}$ било је потребно удвостручити рН вредност. У ту сврху одмерено је 100 ml овог раствора и у њега је уведен сав амонијак који се налазио у боци запремине $1,5 \text{ dm}^3$ на температури од $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и под притиском од 1 bar . Међутим, утврђено је да рН није достигла жељену вредност, те да се мора модификовати помоћу једне од две расположиве супстанце – чврстог натријум-хидроксида или 36%-тне хлороводоничне киселине густине $1,18 \text{ g cm}^{-3}$. Коју супстанцу треба додати и у којој мери? $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



4) Поред дихромата, и друге хемијске врсте које садрже хром поседују способност оксидационог или редукционог дејства. Ове хемијске врсте се стога лако могу трансформисати једне у друге употребом једноставних и у лабораторији лако доступних реагенаса. Оно што је за хром карактеристично јесте да се једињења у различитим оксидационим стањима разликују по бојама. Међутим, постоје и случајеви када се једињења разликују по боји, иако садрже хром у истом оксидационом стању. Поред једињења растворних у води са израженим редокс-својствима, хром формира и једињења која се тешко растварају у води, углавном у нижим оксидационим стањима.

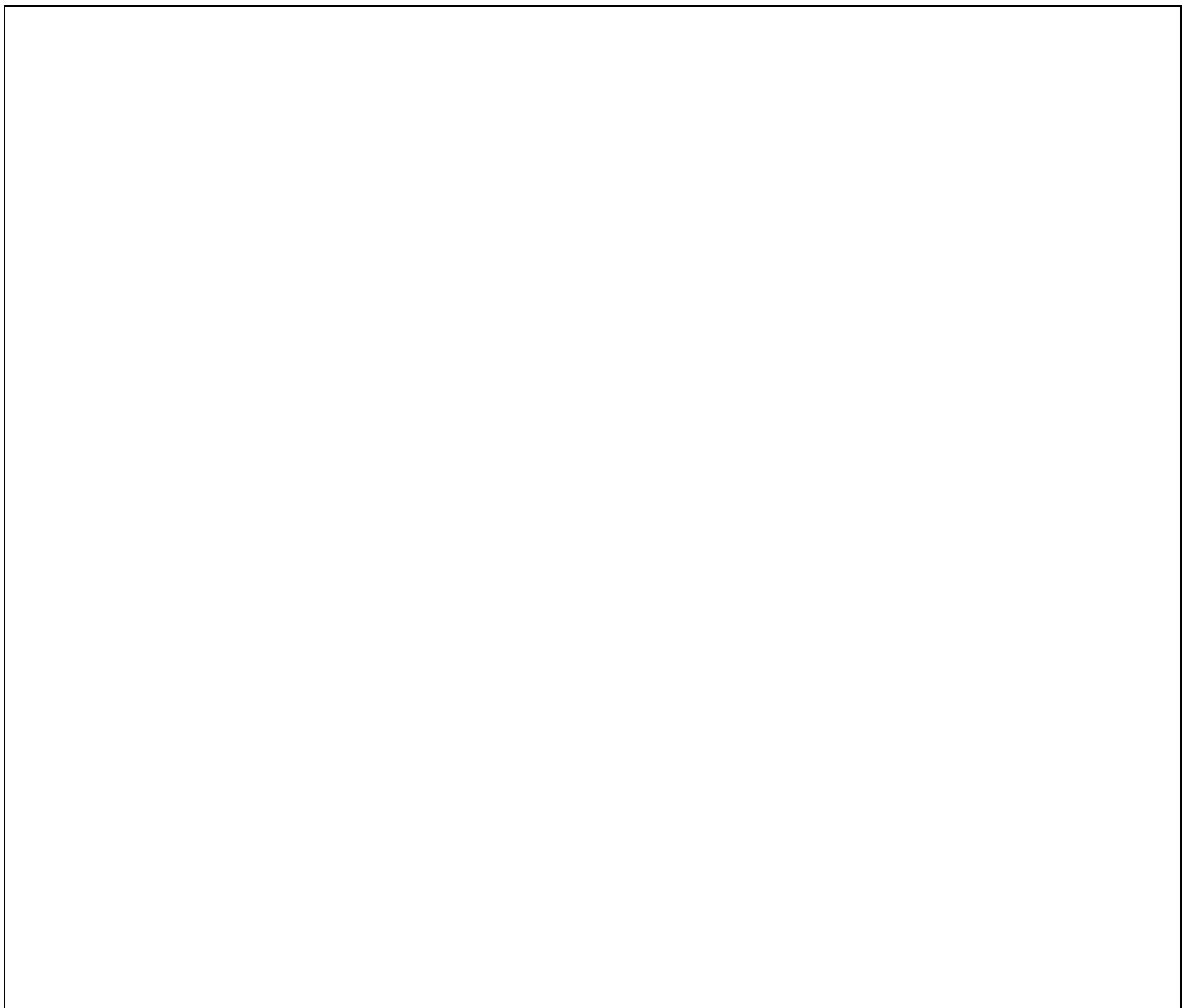
а) Допунити дату реакциону схему.



б) Које су боје супстанци 1-4 из date схеме?

1	2	3	4
---	---	---	---

в) Као и сви други прелазни метали, и хром гради тешко растворне хидроксиде. Тако производ растворљивости хром(III)-хидоксида износи свега $3,0 \cdot 10^{-29}$. Израчунати pH вредност његовог zasiћеног раствора.



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

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):

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:

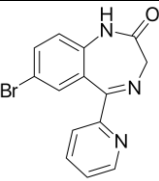
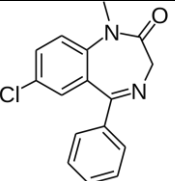
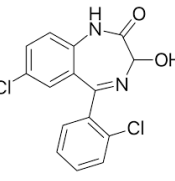
$$C_{As} = 20 \text{ mg/kg}$$

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

а) Концентрација Hg = _____ mg/kg

б) Концентрација Hg = _____ mg/kg

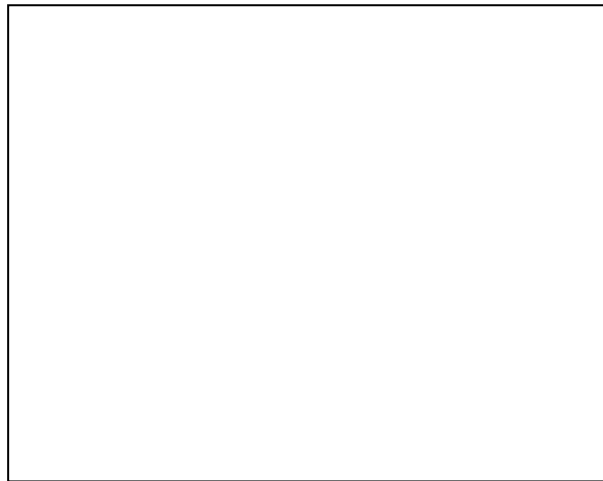
4. Летећи пепео се може користити за уклањање различитих органских загађујућих материја из воде. Последњих година испитује се његова могућност примене у уклањању остатака седатива из животне средине. Испитивање концентрације ових анализата се испитује методом HPLC-MS/MS, где се раздвајање заснива на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

Бромазепам	Диазепам	Лоразепам
		

_____ Најполарнији	> _____ >	_____ Најмање поларан
-----------------------	-----------	--------------------------

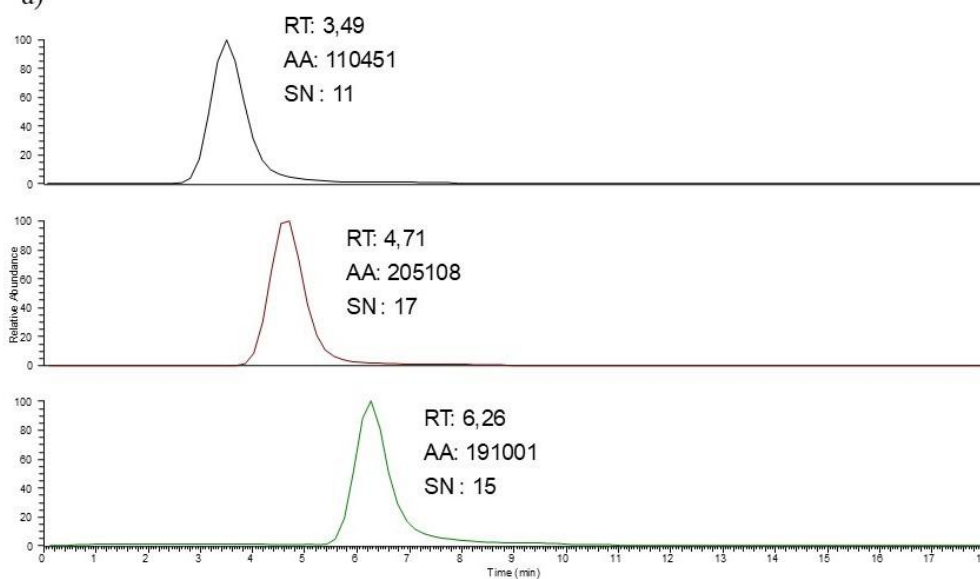
5. Један од ова три бензодиаземина је хиралан. Нацртајте структуру његовог (*S*)-изомера.

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.

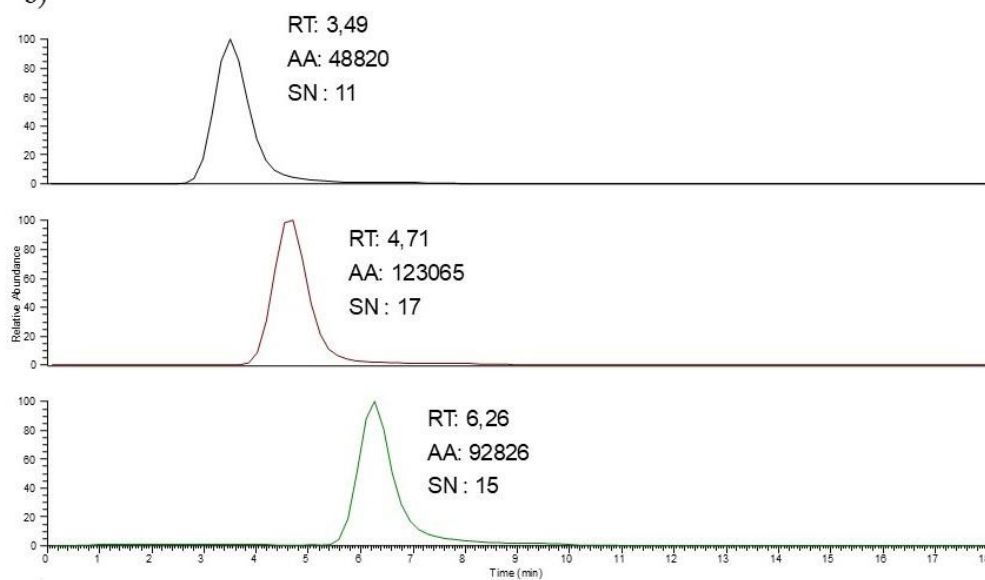


7. Методом течне хроматографије са тандем масеном спектрометријом (HPLC-MS/MS) могуће је извршити квалитативну и квантитативну хемијску анализу. Квалитативна хемијска анализа врши се на основу ретенционог времена (RT), док површина испод хроматограма (AA) представља параметар на основу кога се врши квантитативна 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.

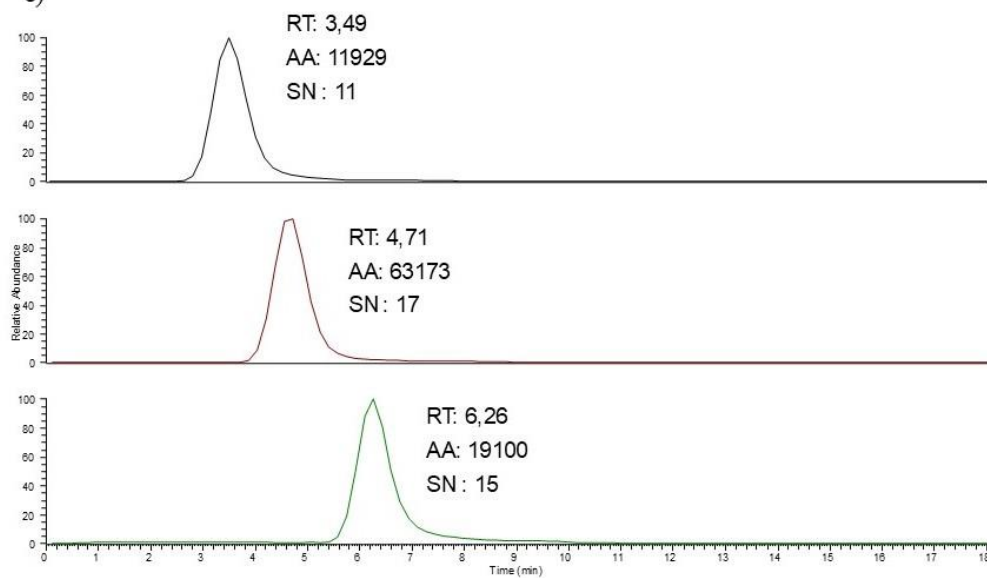
a)



b)



c)



На основу хроматограма одредити:

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

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 активираним летећим 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:

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

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 бромazeпама 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 бромazeпама која се може адсорбовати на 1,0 g летећег пепела.

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

Задатак 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12,5%
4	2	2	8	6	3	6	3	4	28	66

Тешко као олово

Типичну ћелију оловног акумулатора карактеришу следећи параметри:

А. Просечан напон пражњења на 2,40 А је 2,0 V.

Б. Капацитет 24 А h

В. Концентрација сумпорне киселине у напуњеној ћелији износи 36,9% масених.

Густина киселине је $1,28 \text{ g/cm}^3$.

Г. Концентрација киселине у испражњеној ћелији је 14,5% масених. Густина киселине је $1,10 \text{ g/cm}^3$.

Д. У електрохемијским процесима учествује 50% олова садржаног у позитивној електроди и 60% олова садржаног у негативној електроди. Преостали део олова служи као скелет за електроде и проводнике.

1. Напишите збирну једначину процеса који се одвијају у акумулатору током његовог пражњења.

2. Наведите од чега се састоје позитивна и негативна електрода у напуњеном акумулатору.

3. Наведите од чега се састоје позитивна и негативна електрода у испражњеном акумулатору.

4. Израчунати масу и запремину раствора електролита у напуњеној (m_1, V_1) и испразњеној (m_2, V_2) акумулаторској ћелији.

5. Израчунајте теоријске масе позитивне и негативне електроде у напуњеној ($m(+)_1$, $m(-)_1$) и испражњеној ($m(+)_2$, $m(-)_2$) акумулаторској ћелији.

6. Израчунати рад добијен по 1 kg теоријске масе акумулаторске ћелије. Уколико нисте решили претходне делове задатка, узмите да је маса 856,7 g.

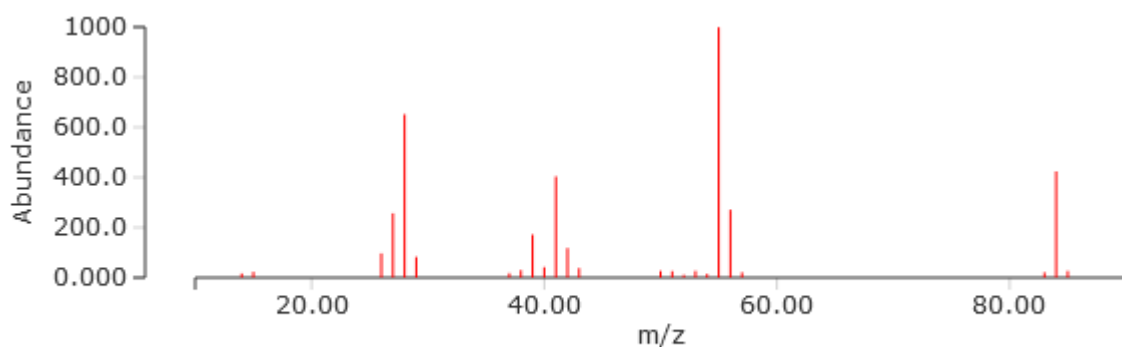
Узорци минијума (Pb_3O_4 , односно $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) често садрже вишак олово(IV)-оксида. Неки узорак минијума, масе 0,7000 g, третиран је разблаженом азотном киселином, а затим је додато 0,3350 g натријум-оксалата. Настали раствор је разблажен, па је титрован раствором калијум-перманганата концентрације 0,01997 M. Утрошено је $28,56 \text{ cm}^3$ титрационог средства

7. Израчунајте проценат укупног (слободног и везаног) олово(IV)-оксида у узорку.

8. Израчунајте проценте PbO_2 и Pb_3O_4 у узорку.

9. Колика је у процентима оксидациона способност овог узорка минијума у односу на чист минијум?

Олово често улази у састав катализатора. Један такав катализатор је искоришћен при одређивању структуре непознатог једињења А, изолованог из тзв. лојног дрвета. Једињење А је линеарне структуре, не раствара се у води, али се раствара у 5% воденом раствору натријум-бикарбоната. Садржи само С, Н и О. Када се третира водоником у присуству катализатора који се састоји од 5% паладијума на калцијум-карбонату, али је затрован олово(II)-ацетатом и тиме делимично дезактивиран, једињење А прелази у једињење Б. Ако се једињење Б подвргне озонизи, па се добијени интермедијерни озонид третира водоник-пероксидом добијају се два производа, В и Г. Ако се разлагање интермедијерног озонида врши цинком у сирћетној киселини добијају се такође два производа Ђ и Е. Одмерено је 300,0 mg једињења В и растворено у 2-пропанолу, тако да је коначна запремина била 25,00 cm³. Од овог раствора узета је проба од 10,00 cm³ и титрована раствором калијум-хидроксида концентрације 0,1040 M у 2-пропанолу, уз фенолфталеин као индикатор. Утрошено је 5,77 cm³ титрационог средства. Ако се једињење Г загрева са баријум-хидроксидом на 290 °C, добија се једињење Д, које реагује са 2,4-динитрофенилхидразином, дајући наранџасти талог. Масени спектар једињења Д је приказан доле (Abundance = заступљеност).



11. Напишите структуре једињења А–Е.

А	
Б	В
Г	Д
Ђ	Е

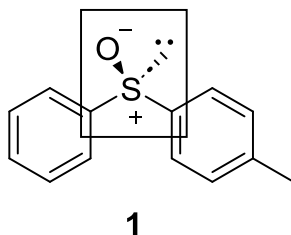
Задатак 7

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

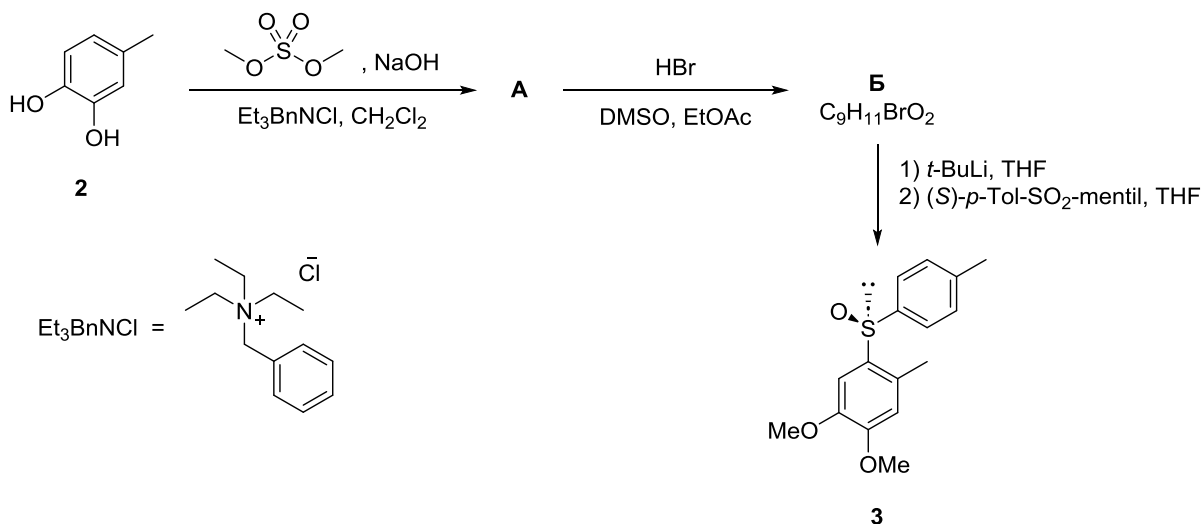
У енантиоселективној синтези природних производа често се користе помоћне хиралне групе на бази сумпора. Једна од таквих група је сулфино група (структура **1**).



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-Инголד-Прелоговим правилима, одреди конфигурацију атома сумпора у једињењу **1**.

Конфигурација **1** = _____

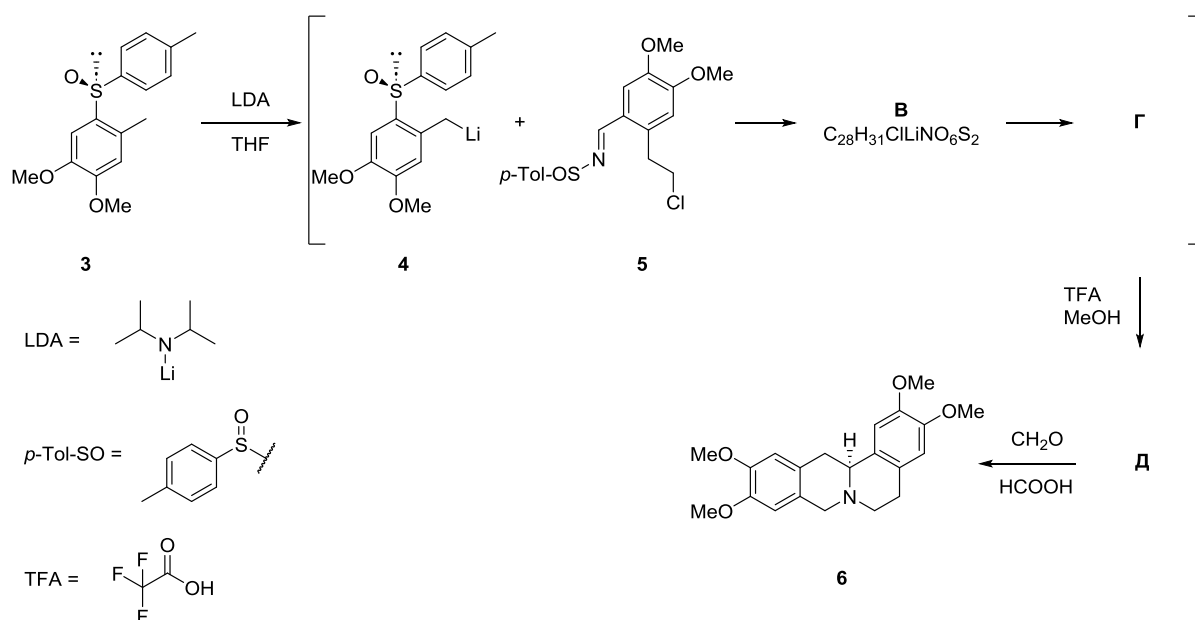
У синтези алкалоида (*S*)-(-)-ксилопинина је за хиралну индукцију коришћена градивна јединица која у својој структури садржи сулфино групу.



Нацртај структуре **А**, **Б** и одреди конфигурацију атома сумпора у једињењу **3**.

А	Б
Конфигурација 3 = _____	

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

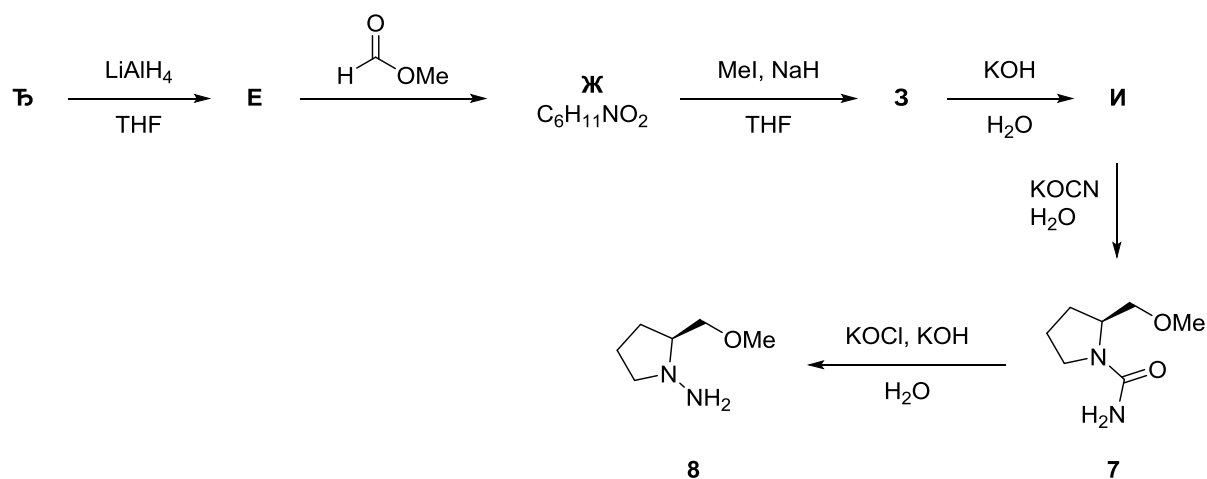


Нацртај структуре **В-Д**. Води рачуна о стереохемији. У једињењу **Д** долази до појаве траке у ИЦ спектру на 3459 cm^{-1} .

В	Г
Д	

2. Хидразони

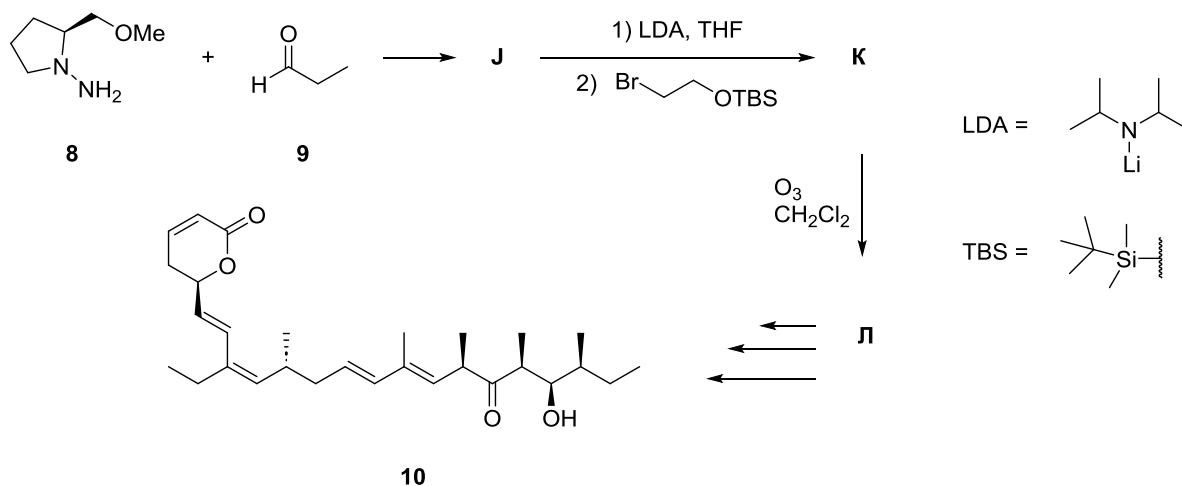
Осим синтетички добијених помоћних хиралних група, веома чест приступ у синтези је дериватизација малих хиралних молекула из природе. Ендерсови хидразони (SAMP/RAMP) добијају се из аминокиселине пролин. Приказана је схема добијања SAMP (**8**).



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

Ђ	Е
Ж	З
И	

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



Нацртајте структуре **J-L**. Узми у обзир да је конфигурација новонасталог стереоцентра *S*.

J	K
L	

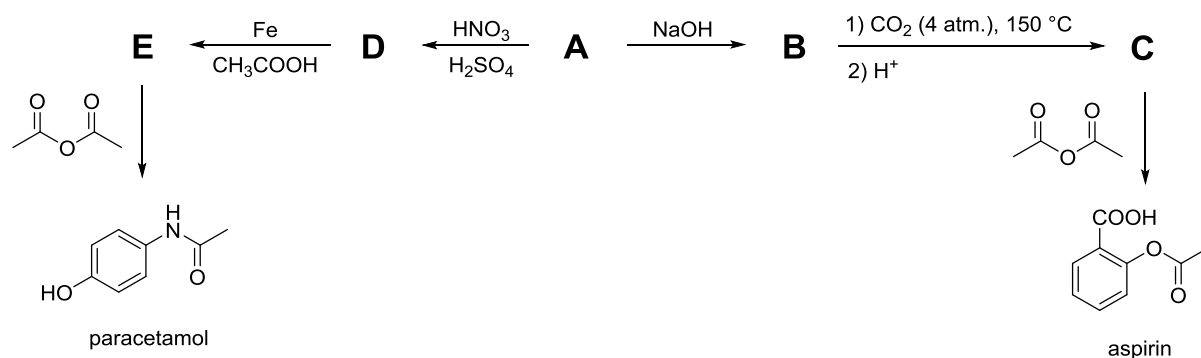
Задатак 8

1.	2.	3.	12,5%
5	3	3	11

Аналгетици

Аналгетици су лекови који се користе за отклањање бола. Аспирин, парацетамол, напроксен и ибупрофен су хемијска једињења која се најчешће користе као активне компоненте аналгетика. Због велике потражње, неопходно је развити ефикасне и исплативе синтезе ових једињења на великој скали. У наставку су дате неке од варијанти решења овог проблема.

1. Аспирин и парацетамол се могу произвести из исте хемикалије (**A**). Нацртати структуре једињења **A-E**.



A =

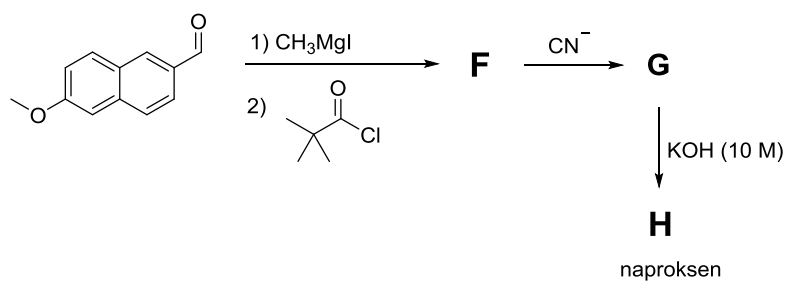
D =

B =

E =

C =

2. Напроксен се може синтетисати у четири корака полазећи из 6-метокси-2-нафталенкарбалдехида, при чему је последњи корак синтезе хидролиза нитрила. Написати структуре једињења **F-H**.

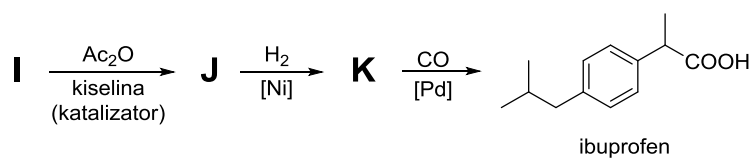


F =

G =

H =

3. Модерна синтеза ибупрофена има три корака и започиње из угљоводоника **I**. У последњем кораку долази до паладијумом катализованог „уметања“ карбонилне групе између угљеника и кисеоника („уметање“ угљен-моноксида у угљеник-кисеоник везу).



I =

J =

K =