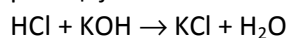


Решења задатака са Републичког такмичења из хемије за ученике средњих школа 2014. године

I 1. II 18. Запремина утрошеног титрационог средства у тачки еквиваленције била би, на основу реакције:



$$V(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{c(\text{KOH})} = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{KOH})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{c(\text{KOH})} = \frac{0,01 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3}{0,015 \text{ mol/dm}^3} = 66,67 \text{ cm}^3$$

Међутим, пошто индикатор који се користи мења боју пре рН 7, то ће се утрошити мања запремина калијум-хидроксида, V' . Како $[\text{H}^+]$ износи 10^{-4} mol/dm^3 , при рН 4 када индикатор мења боју, ти јони потичу од преостале хлороводоничне киселине, која дисосује потпуно:

$$[\text{H}^+] = \frac{n(\text{HCl})}{V_u}$$

Количина заостале хлороводоничне киселине је разлика количине почетне киселине и оне која је реаговала са калијум-хидроксидом, а пошто је стехиометрија реакције 1:1, количина изреаговане хлороводоничне киселине једнака је количини додатог калијум-хидроксида:

$$[\text{H}^+] = \frac{n(\text{HCl})}{V_u} = \frac{n_o(\text{HCl}) - n(\text{KOH})}{V_u} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{KOH}) \cdot V'}{V_u}$$

Укупна запремина раствора (V_u) у том моменту једнака је збиру почетне запремине хлороводоничне киселине и запремине додатог хидроксида:

$$[\text{H}^+] = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{KOH}) \cdot V'}{V(\text{HCl}) + V'}$$

Заменом и решавањем по V'

$$10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = \frac{0,01 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3 - 0,015 \text{ mol/dm}^3 \cdot V'}{0,1 \text{ dm}^3 + V'}$$

добива се: $V' = 65,56 \text{ cm}^3$. Грешка титрације је $1 - (65,56/66,67) = 1,66\%$. Ова грешка има негативан предзнак ("—") јер је мања запремина утрошена на титрацију него што је то било потребно.

I 2. II 4. III 2. а) Како су запремински удели састојака гасне смеше једнаки молским, из Далтоновог закона може се израчунати укупни притисак смеше за дисање при парцијалном притиску кисеоника од 160 kPa:

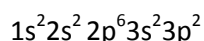
$$p_u = p(\text{N}_2) + p(\text{O}_2) = x(\text{N}_2) \cdot p_u + 160 \text{ kPa}, p_u = \frac{160 \text{ kPa}}{1 - x(\text{N}_2)} = \frac{160 \text{ kPa}}{1 - 0,79} = 761,9 \text{ kPa}.$$

Укупни притисак смеше од 761,9 kPa достићи ће се на дубини d_1 која се може израчунати из једначине дате у задатку као:

$$d_1 = \frac{p - p_a}{\rho g} = \frac{761900 \text{ Pa} - 101300 \text{ Pa}}{1025 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2} = 65,70 \text{ m}$$

Ово је максимална дубина до које се може ронити без ризика од тровања кисеоником.

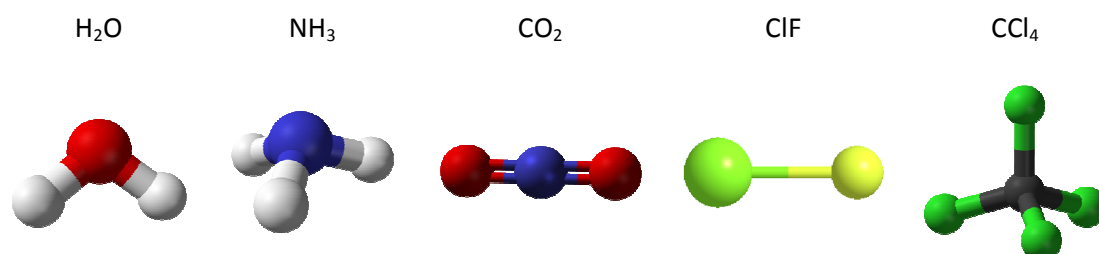
I 3. II 11. III 4. Разматрајући разлике у консекутивним вредностима енергија јонизације, нагли скок се јавља између четврте и пете јонизације, па се може закључити да је у питању елемент који има 4 валентна електрона. Пошто је то елемент треће периоде, ови валентни електрони се налазе у трећем нивоу, па је конфигурација овог елемента (силицијум):



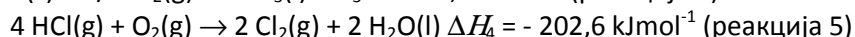
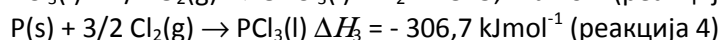
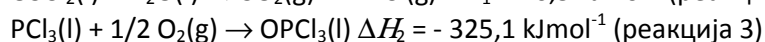
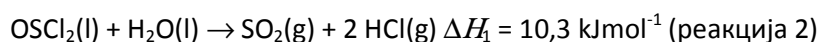
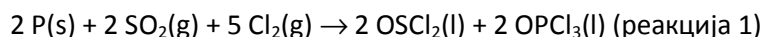
I 4. II 20. а) Што је већа разлика у електронегативностима елемената чији су се атоми хемијски везали, то је та веза поларнија. Од елемената који граде наведене молекуле, најелектропозитивнији је водоник, а најелектронегативнији флуор. Како није наведен флуороводоник, а флуор је део само молекула ClF у коме гради везу са још једним јако електронегативним елементом, онда је једињење водоника и кисеоника (другог по електронегативности елемента), тј. молекул воде (H₂O), оно у коме је остварена најполарнија веза.

б) Једињење је поларно ако поседује стални диполни момент, а који је резултанта слагања вектора дипола појединачних поларних веза. Тако, услед линеране и тетраедарске геометрије, молекули CO₂ и CCl₄ иако имају поларне везе, нису поларни јер је резултанта дипола тих веза једнака нули.

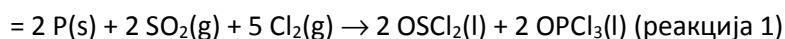
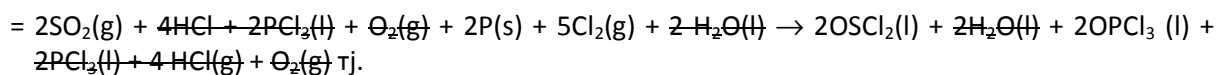
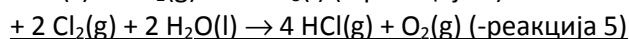
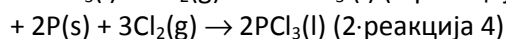
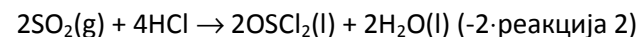
в) Дво- и троатомски молекули су увек планарни. Ни један од два наведена четворо-, односно, петоатомска молекула није линеран јер је за један атом везано по три, тј. четири друга атома. Код молекула амонијака, азотов атом се налази на једном од темена тростране пирамиде (остала три заузимају водоникови атоми), до је у случају угљен-тетрахлорида угљеник у центру тетраедра на чијим теменима се налазе хлорови атоми. Дакле, молекули NH₃ и CCl₄ нису ни линерани ни планарни.



I 5. II 1. III 10. Из Хесовог закона следи да промена енталпије процеса не зависи од пута реакције. Она зависи искључиво од разлике у енталпијама реактаната и производа реакције, а не и од међустања. Сходно томе, промена енталпије реакције 1 се може израчунати на основу података везаних за промене енталпија за реакције 2-5.



Формално се реакција 1 може „добити“ тако што се „збир“ реакција 3 и 4 „помножи“ са 2, од њега се „одузме“ реакција 1 „помножена“ са 2 и на крају се „одузме“ реакција 5.



Промена енталпије реакције 1 се добија када се исте операције изврше и над променама енталпијама реакција 2-5, тј. $\Delta H = 2 \Delta H_3 - 2 \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_4 = -1081,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

I 6. II 9. На основу податка да је брзина реакције пропорционална првом степену концентрације водоника (успорава онолико пута колико је пута смањена концентрација водоника), односно да се мења са квадратом концентрације азот(II)-оксида следи да је израз за брзину реакције:

$$v = k [\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

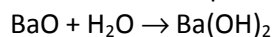
I 7. II 3. III 5. На основу података о односу маса молекула А, Б и В и масе молекула O_2 , могуће је израчунати њихове релативне молекулске/атомске масе: $M_r(\text{A}) = 32/2 = 16$, $M_r(\text{B}) = 32/16 = 2$ и $M_r(\text{V}) = 32/8 = 4$. Како се при сагоревању А добијају CO_2 и H_2O , то значи да се А састоји из угљеника, водоника и, евентуално, кисеоника. Међутим, релативна молекулска маса А једнака је релативној атомској маси кисеоника, па кисеоник није део А, односно, у састав А улазе само један угљеник и четири водоника (већ два угљеника имају већу масу од $M_r(\text{A})$). Следи да је А метан (CH_4). Састојак Б као производ сагоревања даје само воду, па је у сагласности са његовом M_r , ово молекулски водоник (H_2). Мала релативна маса преосталог гасовитог састојка В може да одговара једино D_2 , HT или He . Како састојак В не реагује са кисеоником, онда је он племенити гас, тј. хелијум (He).

Под истим условима, масе истих запремина гасова или смеса гасова се односе као њихове релативне атомске/молекулске, односно средње молекулске масе у случају смеса. Користећи запреминске (који одговарају молским) уделе састојака атмосфере Урана можемо да израчунамо средњу молекулску масу „ваздуха“ са Урана: $M_r(\text{Уран}) = 0,02 \cdot 16 + 0,83 \cdot 2 + 0,15 \cdot 4 = 2,58$. Слично, ваздух са Земље, ако узмемо да се састоји само од азота и кисеоника, има средњу молекулску масу $M_r(\text{Земља}) = 0,78 \cdot 28 + 0,22 \cdot 32 = 28,88$. Значи да је литар ваздуха са наше планете тежи $28,88/2,58 = 11,19 \approx 11$ пута од „ваздуха“ са планете Уран.

I 8. II 17. У равнотежној смеши има $2 \text{ dm}^3 \cdot 0,0009 \text{ moldm}^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ недисосованог N_2O_4 . То значи да је $0,01 - 0,0018 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ дисосовало, тј. настало два пута више молекула NO_2 ($0,0164 \text{ mol}$). Следи да је равнотежна концентрација NO_2 $0,0164 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$. Како је израз за константу равнотеже ове реакције $K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$, заменом вредности равнотежних концентрација добија се да је $K = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$.

I 9. II 8. III 6. Како су у питању раствори јаких киселина, које су у потпуности дисосоване у воденом раствору, те како се, онда, мешају раствори истих концентрација H^+ јона, концентрација коначног раствора ће имати исту концентрацију као и почетни, тј. $[\text{H}^+] = 0,100 \text{ moldm}^{-3}$. Следи да је $\text{pH} (-\log([\text{H}^+]))$ добијеног раствора 1,00.

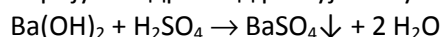
I 10. II 10. III 3. Приликом растварања баријум-оксида у води настаје баријум-хидроксид:



Количина баријум-оксида је $n(\text{BaO}) = 0,1 \text{ mol}$, па је толика количина и баријум-хидроксида, док је количина додате сумпорне киселине:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{\omega \cdot m_r}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{\omega \cdot \rho \cdot V_r}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,0525 \text{ mol}$$

Баријум-хидроксид реагује са сумпорном киселином према једначини реакције:



што значи да је у вишку остало $0,1 \text{ mol} - 0,0525 \text{ mol} = 0,0475 \text{ mol}$ баријум-хидроксида. Растворљивост хидроксида 2. групе расте са порастом атомског броја (за разлику од сулфата), тако да можемо очекивати да је баријум-хидроксид умерено растворан на собној температури, а вероватно добро растворан на вишој. Нерастворни баријум-сулфат неће проћи

у филтрат, тако да ће се у филтрату налазити водени раствор баријум-хидроксида. Уколико би остатак X био баријум-хидроксид, очекивали бисмо

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,0475 \text{ mol} \cdot 171 \text{ g/mol} = 8,12 \text{ g}$$

Ово је мање од масе дате у задатку, па је баријум-хидроксид морао кристалисати са n молекула кристалне воде. Тако се из:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})}, 0,0475 \text{ mol} = \frac{14,96 \text{ g}}{(171 + 18n) \text{ g/mol}}$$

добива $n = 8$, па је молекулска формула супстанце X $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

I 11. III 1. Варијанта 1. Неђа се руководио процентом азота у ђубривима. Процент азота у калцијум-нитрату-тетрахидрату $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ је: $\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 2}{40 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 + 4 \cdot 18} = 11,86\%$,

док је у амонијум-сулфату, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ то: $\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 2}{(14 + 4) \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4} = 21,21\%$. Очигледно је

ђубриво са већим процентом азота (Б) скупље. То само за себе не говори много: оно ће бити повољније док год цена по проценту азота није већа него што је то случај код ђубрива А. Цена по проценту азота биће иста за оба ђубрива када је ђубриво Б $21,21/11,86 = 1,79$ пута скупље. Уколико је ђубриво Б више од 1,79 пута скупље, тада је исплативије узети ђубриво А. Дакле, број који је изостављен је 1,79.

Варијанта 2. Молекулска маса калцијум-нитрата тетрахидрата ($M_1=236$) је виша од молекулске масе амонијум-сулфата ($M_2=132$), па m грама амонијум-сулфата садржи већи број молекула азота од m грама калцијум-нитрата-тетрахидрата: $n_2/n_1 = (2m/M_2) / (2m/M_1) = M_1/M_2 = 1,79$. Дакле, амонијум-сулфат (ђубриво Б) биљкама „вреди“ 1,79 пута више него калцијум-нитрат тетрахидрат (ђубриво А). Док год је ђубриво Б мање од 1,79 пута скупље од ђубрива А, Пери се више исплати да њега купује.

I 12. Пуфер одговара другом степену дисоцијације фосфорне киселине ($\text{pK}_{a2} = -\log(1,2 \cdot 10^{-7}) = 6,92$), па је према Хендерсон-Хаселбалховој једначини за овај пуфер $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$. Из услова задатка се зна да је $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, па изражавајући концентрацију хидрогенфосфата одавде и заменом у једначину за pH пуфера, као и уврштавајући вредности за pH и pK_{a2} , добијамо једначину: $7,4 = 6,92 + \log((0,1 - [\text{H}_2\text{PO}_4^-])/[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$. Решавањем ове једначине се добија $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,0249 \text{ mol dm}^{-3}$, односно $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,0751 \text{ mol dm}^{-3}$. За припремање пола литра овог пуфера треба $0,5 \cdot 0,0249 \cdot 120 = 1,494 \approx 1,5 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$, $0,5 \cdot 0,0751 \cdot 142 = 5,332 \approx 5,3 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$.

I 13. Треба израчунати средњу молекулску масу гасне смесе која представља азот добијен из ваздуха. Из ваздуха су хемијски уклоњени кисеоник и угљен-диоксид, док је нереактивни под тим условима остатак представљао смесу азота и племенитих гасова. Зарад једноставности рачуна можемо да занемаримо све остале племените гасове сем оног који је присутан у највећем проценту-аргона (остали доприносе врло мало јер су присутни у за најмање три реда величине мањим запреминским процентима). У новој гасној смеси онда има $78,08/(78,08+0,9325) = 98,82\%$ (молских) азота, тј. 1,18% аргона. Средња молекулска маса ове гасне смесе је $28,01348 \cdot 0,9882 + 39,948 \cdot 0,0118 = 28,1543 \text{ g mol}^{-1}$, а њена густина при н.у. $28,1543/22,4 = 1,2569 \text{ g dm}^{-3}$. Густина хемијски добијеног (чистог) азота при н.у. је $28,01348/22,4 = 1,2506 \text{ g dm}^{-3}$. Одавде следи да је азот из ваздуха нешто гушћи од хемијски добијеног и то за $\Delta\rho = 0,0063 \approx 0,006 \text{ g dm}^{-3}$.

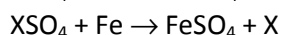
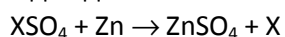
I 14. Прва једначина представља реакцију неутрализације јаке киселине и јаке базе, тј. калцијумови и јодидни јони су само статери, односно немају допринос промени реакционе

енталпије. У другој реакцији јака база неутралише слабодисосовану цијановодоничну киселину, па се ова неутрализација може разложити на два процеса: ендотермини процес дисоцијације HCN у коме настаје H^+ јон и егзотермни процес његове реакције са хидроксидом. Из прве једначине можемо да израчунамо да је настанак једног мола воде у реакцији H^+ и OH^- праћен ослобађањем $115/2 = 57,5 \text{ kJmol}^{-1}$ топлоте (у овој реакцији настају два мола воде). Одатле следи да је промена енталпије $\Delta H = -1/2 \Delta H_1 + \Delta H_2 = 45,8 \text{ kJmol}^{-1}$.

/ 15. Тачка топљења зависи од међумолекулских/атомских дејстава (сила које држе на окупу чврсту фазу) и начина "паковања" ових врста у кристалу решетку. Дијамант и графит су гигантски молекули у којима у атоми угљеника повезани јаким ковалентни везама, па је њихова тачка топљења веома висока. У графиту слојеви ковалентно повезаних угљеника међусобно се држе слабирм интермолекулским силама, али је за топљење и дање потребно раскинути и ковалентне везе. У сваком од слојева графита постоји велики број делокализованих π -електрона који могу да се лако под дејством екстерног електричног поља усмерено крећу (у дијаманту су сви валентни електрони заузети у грађењу четири просте (σ) везе). Преостале две чврсте супстанце, сахароза и јод, се састоје од одвојених молекула тих супстанци које се међусобно држе водоничним везама и дипол-дипол интеракцијама, у случају сахарозе, или слабирм индуковани дипол-индуковани дипол интеракцијама ког неполарно јода. На основу чега очекујемо да сахароза има вишу тачку топљења од јода. Једина течна супстанца од наведених на собној температури је жива. Атоми живе су слабо повезани металном везом (постојање великог броја слободних-покретних под дејством електричног поља-електрона). Метан је гас у коме владају врло слабе Вандервалсове силе између неполарних молекула. У кристалима леда, молекули воде се држе јаким водоничним и дипол-дипол интеракцијама.

а) дијамант 3, б) графит 1, в) жива 2, г) метан 4, д) сахароза 3, ђ) јод 3.

/ 16. Долази до промене масе плочица јер део метала са површине плочице прелази у раствор, а део двовалентног метала из раствора се таложи на површини плочица:



Промена масе на једној плочици приликом реакције у првом случају је:

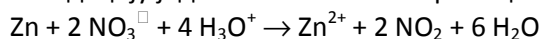
$$\Delta m_1 = -n_1 \cdot M_{Zn} + n_1 \cdot M_X = n_1 (M_X - M_{Zn})$$

у другом случају

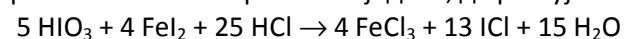
$$\Delta m_1 = -n_2 \cdot M_{Fe} + n_2 \cdot M_X = n_2 (M_X - M_{Fe})$$

где су n_1 и n_2 количине изреагованих метала у току 10 часова за различите чаше. Независно од количине изреагованог метала, плочица од цинка ће губити масу ако је $M_X < M_{Zn}$, а плочица од гвожђа ће имати прираст масе ако је $M_X > M_{Fe}$, тј. ако је $M_{Fe} < M_X < M_{Zn}$. Овај услов задовољавају кобалт, никал и бакар. Међу понуђеним сулфатима се налази $NiSO_4$. Тачан одговор је под 2).

/ 17. а) У овој једначини реакције оксидо-редукције, оксидациона стања мењају цинк и азот. Цинк губи два електрона, док азот прима један, па је потребно два пута више нитрата за оксидацију једног мола елементарног цинка.



б) Овде оксидациона стања мењају јод и гвожђе, при чему се јод из јодатне киселине примањем 4 електрона редукује до јод-моноклорида, јодид из гвожђе(III)-јодида оксидује отпуштањем по два електрона (укупно 4 из једног мола FeI_2) и гвожђе оксидује отпуштањем једног електрона. Дакле, FeI_2 укупно отпусти $1 + 4 = 5$ електрона, па је потребно да би број размењених електрона био једнак, да реагује 5 молова јодатне киселине са 4 мола FeI_2 .



I 18. Раствор се састоји од 50 g воде (густина воде је 1 g cm^{-3}) и $0,125 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1} = 5 \text{ g}$ натријум-хидроксида, па је његова маса 55 g, односно масени удео NaOH: $5/55 = 9,09\%$. Количинска концентрација раствора, односно концентрација хидроксидних јона, је $0,125/0,05 = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, па је $\text{pH} = 14 + \log(2,5) = 14,4$. У раствору има $0,125 \text{ mol} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 7,50 \cdot 10^{22}$ хидроксидних јона.

I 19. Радон у основном стању има попуњени бр подниво, тј. 86 електрона, па преосталих 34 електрона екстратерестријума треба да се смести у подниво $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2$, тј. електронска конфигурација Et је:

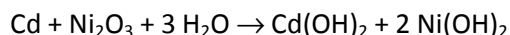
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2$ или краће $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2$

Како се његови валентни електрони (два) налазе у 8s поднивоу, Et би био нови члан земно-алкалних метала, па би формула његовог хлорида била EtCl_2 .

I 20. На основу чињеница датих у изјави 1, можемо закључити да су Б и Г слабија редукциона средства од А и В (између њих у напонском низу се налази водоник). Како В може да редукује јоне свих остали метала, он је најјаче редукционо средство. Слично пошто Г редукује јоне Б до метала Г је јаче редукционо средство од Б. Следи да је: $\text{B} > \text{A} > \text{G} > \text{B}$.

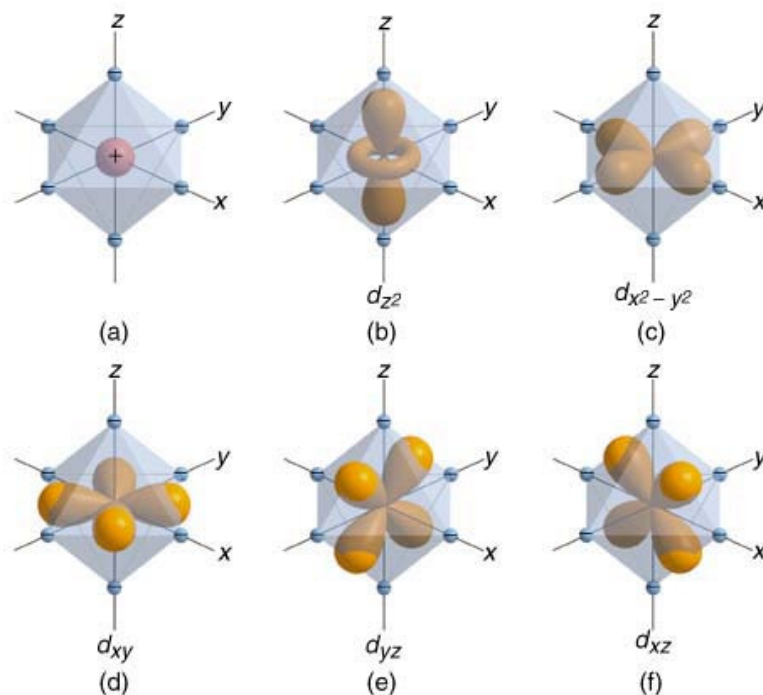
II 2. III 13. Ако би оба халогенида из смесе градила нерастворне соли са сребро(I) јонима, маса талога би морала да буде значајно већа од масе полазне смесе халогенида (натријум би заменили са еквимоларном количином сребра, тј. по молу халогенида маса би се повећала за $108-23 = 85 \text{ g}$). Значи да у полазној смеши један од халогенида мора да буде натријум-флуорид, јер је од халогенида сребра само сребро-флуорид растворан у води. Ако се смеша састоји од а g натријум-флуорида и b g неког другог натријум-халогенида (NaX), а из услова задатка знамо да је $a + b = 0,5 \text{ g}$, онда ће маса талога AgX (која је такође 0,5 g према условима задатка) бити $(108+X) b / (23+X) = 0,5 \text{ g}$, а одатле маса NaX : $b = 0,5(23+X)/(108+X)$, односно релативна атомска маса халогенида $X = (11,5-108b)/(b-0,5)$. Молски удео NaX ће бити онда $[a/(23+19)] / [a/(23+19) + b/(23+X)] = 1/[1+42b/a(23+X)]$. Након замене „а“ из прве једначине и „X“, добијамо израз $1/\{1+42b/(0,5-b)[23+(11,5-108b)/(b-0,5)]\}$, који након сређивања не зависи од b, и износи 0,669. Дакле, смеша мора да садржи 66,9% (молских) натријум-флуорида.

II 5. Међу реактантима се налазе метални кадмијум (Cd), никл(III)-оксид (Ni_2O_3) и супстанца(супстанце) која(које) ће бити извор водника јер се поред атома кадмијума, никла и кисеоника и он јавља у производима ($\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$). При оксидацији кадмијума (Cd) до његовог хидроксида (Cd^{2+}), он губи два електрона, а за редукцију једног Ni_2O_3 (Ni^{3+}) до два $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ni^{2+}) (исти број атома никла), оксид никла прима два електрона. Како број примљених и отпуштених електрона мора да буде једнак знамо да метални кадмијум и никл(III)-оксид реагују у молском односу 1 : 1. На основу овога још можемо да закључимо да количина кисеоника у оксиду никла неће бити довољна, тј. да преостали реактант(и) треба да садржи(садрже) поред водоника и кисеоник. У алкалном воденом раствору то могу да буду хидроксидни анјон или молекул воде. Како су остали учесници реакције електронеутрални и овај мора да буде, па је трећи реактант молекул воде. Изједначавањем броја атома кисеоника и водоника (коефицијент 3 испред воде) добијамо једначину реакције која се одиграва у „никад“ батеријама:

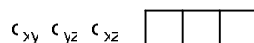
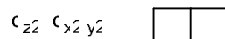


II 6. III 12. У комплексима долази до стварања координативно-ковалентне везе између јона метала (Луисових киселина; акцептори електрона) и лиганата (Луисових база; донори електрона). $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ је парамагнетичан комплекс, што значи да он мора имати неспарених електрона. Да би утврдили колико оваквих електрона има, морамо размотрити структуру

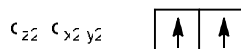
комплекса. Ово је октаедарски комплекс: за центри метални јон је директно везано шест лиганда (молекули воде), који се налазе на теменима октаедра (слика а; јони хлора су контрајони и нису координативно-ковалентно везани за јон метала). Електронска конфигурација Ni^{2+} јона је $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$. Дакле, неспарени су d-електрони никла. У комплексу, d-електрони метала (они су најудаљенији од језгра) су под утицајем поља које стварају лиганди. Поред стабилизујуће орбиталне интеракције, постоји и репулзивна интеракција између d-електрона метала и електрона лиганда. Међутим, не трпе све d-орбитале једнак (неповољан) утицај поља лиганда. Последица овога је да d-орбитале метала (оне су једнаке по енергији у слободном јону) нису више дегенерисане (долази до цепања d-поднивоа).



Са слика б-ф се види да су орбитале d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, за разлику од d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , усмерене директно ка лигандима (веће одбојно дејство између одговарајућих електрона). Из тог разлога су d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ више по енергији од d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} .



Разлика у енергијама ових орбитала зависи од врсте лиганда, односно, јачине одговарајућег поља. Када она није велика, сходно Хундовом правилу, најпре се попуњавају и ниже и више d-орбитале, а након тога се врши попуњавање оба сета орбитала. Када је разлика у енергијама велика, прво се попуњавају ниже d-орбитале, па тек онда више. У случају Ni^{2+} (укупно 8 d-електрона) ће број неспарених електрона бити исти без обзира на тип лиганда (јако или слабо поље), тј. без обзира на то на који начин (којим од поменутих два редоследа) се ове орбитале попуњавају:

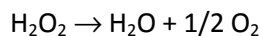


Дакле овај комплекс има 2 неспарена електрона ($n=2$), тако да је $\mu_{\text{спин}} = \sqrt{2 \cdot 4} = 2,83 \text{ BM}$

// 7. III 8. Константа равнотеже за поменућу реакцију је $K = [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]$. Уколико је у реакцији утрошено x молова азота, поменути израз за константу равнотеже се, узимајући у обзир и запремину реактора и полазни број молова азота и водоника, може трансформисати у $K = (2x/10)^2 / (((1-3x)/10)^3 ((1-x)/10))$. Ово се, даље, може преуредити у $5,97 \cdot 10^{-2} = (2x)^2 10^2 / (1-3x)^3 (1-x)$, тј. $0,000597(1-3x)^3(1-x) = 4x^2$. Даљим сређивањем се добија полином $0,016119x^4 - 0,032238x^3 - 3,97851x^2 - 0,00597x + 0,000597 = 0$. Решавањем ове једначине се добијају 4 реална решења: $x_1 = -14,741$, $x_2 = -0,013$, $x_3 = 0,0115$ и $x_4 = 16,743$. Од свих ових решења само је $x_3 = 0,0115$ смислено (x_1 и x_2 су негативни бројеви, а за x_4 би требало да се утроши више молова азота него што је додато у реактор). Дакле, у реакцији се троши 0,0115 молова азота, тј. 1,15% азота.

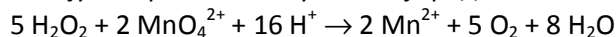
Да би се избегло решавање преко једначине четвртог степена, потребно је применити апроксимацију и занемарити на почетку промене концентрација азота и водоника. Ово се сме учинити будући да је вредност константе равнотеже прилично ниска. У том случају израз за константу равнотеже је: $K = (y/10)^2 / ((1/10)^3 (1/10))$, где је y број молова амонијака који је настао. Кад се уврсти вредност за константу, добија се да је $y = 2,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Да би се добило тачно решење, сад се прерачуна број молова азота који је утрошен да би се добила ова количина амонијака ($1,22 \times 10^{-2} \text{ mol}$), односно број молова водоника који је изреаговао ($3,66 \times 10^{-2} \text{ mol}$). У израз за константу се унесу разлике између почетне и утрошене количине ова два гаса и израчуна количина насталог амонијака: $5,97 \cdot 10^{-2} = (x/10)^2 / ((1-3,66 \times 10^{-2})/10)^3 ((1-1,22 \times 10^{-2})/10)$. Решење је $2,30 \times 10^{-2} \text{ mol NH}_3$. Дакле, реаговало је $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol}$ азота, односно **1,15 %**.

// 12. III 9. Под утицајем светлости долази до диспропорције водоник пероксида по реакцији:



Гас који се ослобађа је, дакле, кисеоник. Број молова кисеоника се може израчунати: $V = nV_m \Rightarrow n_1(\text{O}_2) = 2,24/22,4 = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow n_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n_1(\text{O}_2) = 0,2 \text{ mol}$.

Део водоник-пероксида који није диспропорционисао се оксидује помоћу вишка раствора калијум-перманганата у киселој средини и то по реакцији:



Број молова кисеоника који се ослобађа у овој реакцији је $n_2(\text{O}_2) = 11,2/22,4 = 0,5 \text{ mol} \Rightarrow n_2(\text{H}_2\text{O}_2) = n_2(\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol}$.

Укупан број молова водоник-пероксида је онда $n_1(\text{H}_2\text{O}_2) + n_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 + 0,5 = 0,7 \text{ mol}$. Одавде следи да је $m(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)M(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,7 \cdot 34 = 23,8$, односно, $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 23,8\%$.

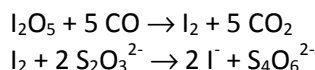
// 13. Тачан одговор је под е), радон.

Разлози за то су:

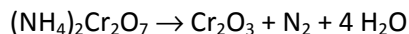
- 1) најнижа енергија јонизације радона (опада у групи),
- 2) сам радон је радиоактиван те врши самојонизацију.

// 14. III 7. Струја која је пролазила кроз раствор је редуковала $10,9 \text{ g} / 195 \text{ g mol}^{-1} = 0,05590 \text{ mol}$ платине. Ако је кроз раствор у току 3 сата протицала струја јачине 2 А, односно $3 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} \cdot 2 \text{ A} = 21600 \text{ C}$ наелектрисања, то значи да је за редукцију те количине платине било потребно $21600 \text{ C} / 96500 \text{ C mol}^{-1} = 0,2238 \text{ mol}$ електрона (тј. на један мол јона платине 4 мола електрона). Следи да је наелектрисање јона платине $4+$ (Pt^{4+}).

// 15. III 14. Из једног мола карбонила формуле $\text{M}_x(\text{CO})_y$ добија се $y \text{ mol}$ угљен-моноксида, а који према једначинама реакција, које су ниже наведене, даје $1/5 y \text{ mol}$ елементарног јода, а који се титрује са $2/5 y \text{ mol}$ тиосулфата. Како је за титрацију утрошено $20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 1,00 \text{ mol dm}^{-3} = 0,02 \text{ mol}$ тиосулфата, онда је маса једног мола полазног карбонила $1,96 \text{ g} / (0,02 \text{ mol} / 2/5 y \text{ mol}) = 39,2 \cdot y \text{ g}$. Тако је молекулска маса карбонила $M \cdot x + 26y = 39,2y$, тј. $M \cdot x = 11,2y$. За вредности $y = 1, 2$ и 3 , и $x = 1$, нема метала са добијеним вредностима M . За $y = 4$ и $x = 1$, добија се непостојећи $\text{Sc}(\text{CO})_4$ ($M = 44,8 \text{ g mol}^{-1}$) док за $y = 5$ и $x = 1$ ($M = 56 \text{ g mol}^{-1}$) се долази до реалног карбонила $\text{Fe}(\text{CO})_5$.



// 16. III 11. Запремина гасне смесе добивене разлагањем амонијум-хромата смањила се након пропуштања кроз раствор хлороводоничне киселине. Ово указује на то да би један од производа разлагања требало да буде базни амонијак (у реакцији са HCl настаје амонијум-хлорид; многе амонијумове соли се распадају уз издвајање амонијака). Могући чврсти производи распадања би могли бити хром(III)-оксид и хром(VI)-оксид (и амонијум-дихромат).



По аналогiji са распадом амонијум-дихромата (једначина изнад), реакциони производи могли би бити још и вода и азот. Размотримо могуће случајеве.

1°: Настаје хром(VI)-оксид

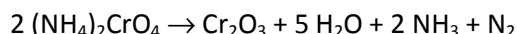
Уколико настаје хром(VI)-оксид, реакција која би се одвијала не би била оксидо-редукција:



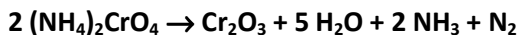
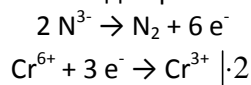
Пошто је хроматни јон јако оксидационо средство, а амонијум јон може да се оксидује до азота помоћу дихромата, оваква реакција није много вероватна.

2°: Настаје хром(III)-оксид

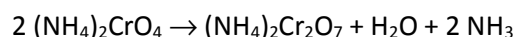
Настајање хром(III)-оксида (редукција) мора да прати одговарајућа оксидација. Дакле, у реакцији не могу настати само још амонијак и вода, већ и одговарајући производ(и) оксидације. Разумно је очекивати да ће се, као и у случају распада амонијум-дихромата, део азота из амонијум-јона оксидовати до N_2 :



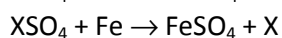
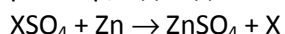
Дакле, најреалнија је реакција настајања хром(III)-оксида, воде, амонијака и азота. Ова реакција се лако изједначава применом методе промене оксидационог броја:



До истог закључка се могло се доћи полазећи од претпоставке да се хромат најпре распао на дихромат (испод дата реакција), који се даље распада на хром(III)-оксида, азот и воду (изнад дата реакција)



// 19. Долази до промене масе плочица јер део метала са површине плочице прелази у раствор, а део двовалентног метала из раствора се таложи на површини плочица:



Промена масе на једној плочици приликом реакције у првом случају је:

$$\Delta m_1 = -n_1 \cdot M_{\text{Zn}} + n_1 \cdot M_{\text{X}} = n_1 (M_{\text{X}} - M_{\text{Zn}})$$

у другом случају

$$\Delta m_1 = -n_2 \cdot M_{\text{Fe}} + n_2 \cdot M_{\text{X}} = n_2 (M_{\text{X}} - M_{\text{Fe}})$$

где су n_1 и n_2 количине изреагованих метала у току 10 часова за различите чаше. Независно од количине изреагованог метала, плочица од цинка ће губити масу ако је $M_{\text{X}} < M_{\text{Zn}}$, а плочица од гвожђа ће имати прираст масе ако је $M_{\text{X}} > M_{\text{Fe}}$, тј. ако је $M_{\text{Fe}} < M_{\text{X}} < M_{\text{Zn}}$. Овај услов задовољавају кобалт, никал и бакар. Раствори аква-комплекса кобалта, никла и бакра (који постоје у растворима њихових сулфата) су, редом, ружичасте, зелене и плаве боје. Пошто је раствор био бледо ружичаст у питању је био раствор кобалт(II)-сулфата, CoSO_4 .

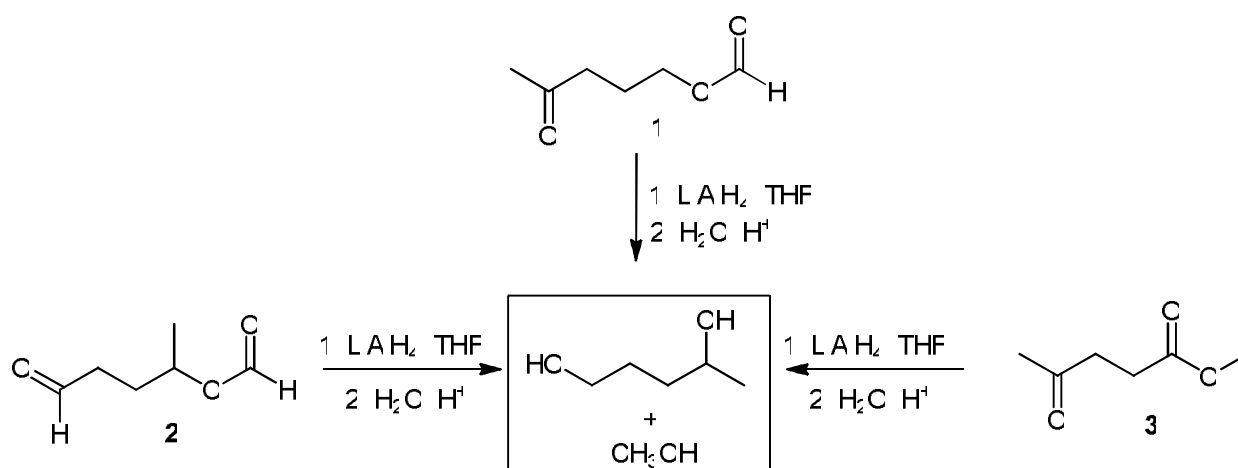
III 15. Алкохолна група се, нпр. може добити редукцијом карбонилне, карбоксилне и естарске функционалне групе. У прва два случаја се добија алкохол који има исти број C-атома као и полазно једињење, док се редукцијом естара добијају два алкохола, са укупним бројем C-

атома једнаким као у полазном једињењу. Редукцијом једне карбонилне групе, молекулска масе се повећава за 2, док се редукцијом једне карбоксилне групе молекулска маса смањује за 14 (одузима се један кисеоник и додају 2 водоника). Збир молекулских маса производа редукције естра је за 4 виша од молекулске масе полазног једињења (додата су 4 Н-атома).

Ако се редукцијом добија примарни алкохол, полазно једињење би могло бити алдехид, киселина или естар (примарни алкохол може да потиче и из „киселинског“, и из „алкохолног“ дела молекула), али ако се добија секундарни алкохол, полазно једињење мора бити кетон или естар (секундарни алкохол може да потиче једино из „алкохолног“ дела молекула). Специјално, уколико је једињење лактон (циклични естар) као производ се добија диол, са истим бројем С-атома као полазно једињење и за 4 вишом молекулском масом. Како се редукцијом полазног једињења добија 1,4-пентандиол, полазно једињење мора имати или две функционалне групе, или се ради о одговарајуће супституисаном лактону.

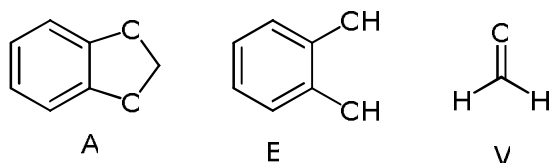
Масени удео угљеника у 1,4-пентандиолу је $\omega_1(C) = N_1(C)A_r(C)/M_{r1} = 5 \cdot 12/104 = 0,5769$. Масени удео угљеника у полазном једињењу је онда $\omega_2(C) = N_2(C)A_r(C)/M_{r2} = \omega_1(C)/1,04 = 0,5547$. Уколико је $N_2(C) = N_1(C) = 5$ добија се да је $M_{r2} = 108$. Дакле, редукцијом се молекулска маса смањила за 4. Ово решење се не уклапа, јер редукција ни једне од поменутих функционалних група не би смањила молекулску масу за поменути број. Ово даље значи да полазно једињење не може бити лактон, али мора имати бар једну естарску функционалну групу.

Смислено решење се добија за $N_2(C) = 6$ (у том случају је молекулска маса $M_{r2} = 130$). Редукцијом полазног једињења је онда поред 1,4-пентандиола добијен још један производ, са 1 С-атомом (метанол). Ово је могуће онда ако је само једна од функционалних група у полазном једињењу естарска. Вредност молекулске масе и структура производа редукције указују на то да је молекулска формула једињења $C_6H_{10}O_3$, односно да поред естарске молекул садржи још и карбонилну групу (укупна молекулска маса производа редукције, метанол и 1,4-пентадиол, је за 6 виша од молекулске масе почетног производа: $130 = 104 + 32 - 2$ (од карбонилне групе) - 4 (од естарске)). Ово даље значи да је полазно једињење или естар супституисаног алкохола са 5 С-атома и киселине са 1 С-атомом (мравља) или се ради о естру алкохола са 1 С-атомом (метанол) и супституисане киселине са 5 С-атома. Постоје три комбинације (1-3) када је ово могуће, а које су у складу са свим испред поменутих:

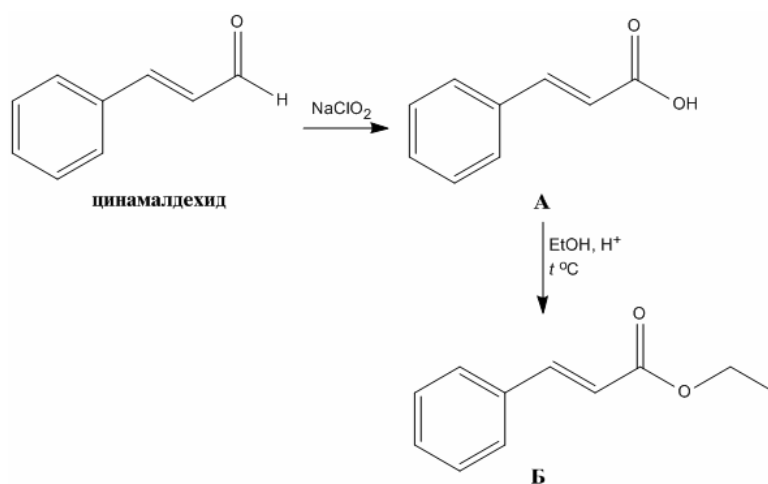


III 16. Како једињење В реагује са Толенсоним раствором, следи да је то алдехид. Како једињење А (нема алдехидну групу) киселом хидролизом даје алдехид, следи да то мора бити ацетал. То даље значи да једињење Б мора бити алкохол или фенол. Чињеница да једињење Б има слабо кисела својства указује на то да се ради о фенолу, конкретно, о дифенолу (две константе киселости: $pK_{a1} = 9,2$, $pK_{a2} = 13,0$). Уколико једињење Б не садржи додатне супституенте на бененовом језгру, његова молекулска формула је $C_6H_4O_2$. Ово даље значи да

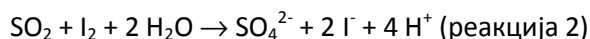
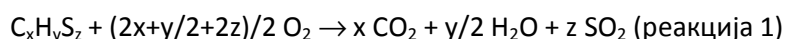
једињење В мора имати само 1 угљеников атом и два Н-атома (молекулска формула једињења А је $C_7H_6O_2$). На основу свега овога следи да је:



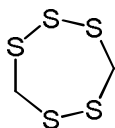
III 17. Благом оксидацијом цинамалдехида добија се одговарајућа карбоксилна киселина: 3-фенилпропенска (циметна). Затим следи естерификација којом се добија етил-естар те киселине:



III 18. Чињеница да смеша производа сагоревања лентионина (реакција 1) обезбојава разблажени раствор калијум-јодида и јода (реакција 2) указује на то да је хетероатом који улази у структуру овог једињења сумпор ($C_xH_yS_z$). Када се смеша производа сагоревања лентионина пропушта кроз раствор водоник-пероксида, SO_2 се оксидује до SO_4^{2-} (реакција 3). Кувањем овог раствора се реакција оксидације доводи до краја, уништава вишак водоник-пероксида, као и уклања евентуално угљен-диоксид, који је такође један од производа сагоревања (реакција 1) уклања из раствора, па у реакцији са баријум-хлоридом настаје само баријум-сулфат, а не и баријум-карбонат.



У 1,518 g баријум-сулфата има укупно 208,48 mg сумпора ($Ar(S)=32$, $Mr(BaSO_4)=233$; $n(S) = n(BaSO_4) = 1,518/233=0,0065 \text{ mol}$; $m(S)= n(S) \cdot 32$); дакле у 244,9 mg лентионина има 208,48 mg сумпора. Слично, у 244,9 mg лентионина има 5,2 mg водоника ($Ar(H)=1$, $Mr(H_2O)=18$; $m(H_2O)= 46,90 \text{ mg}$; $n(H) = 2n(H_2O) = 0,469/18=0,0052 \text{ mol}$; $m(H)= n(H) \cdot 1$). Сада лако може да се израчуна колико у истој количини узорка лентионина има угљеника: $m(C) = 244,9 - m(C) - m(H) = 31,2 \text{ mg}$. Однос броја угљеника, водоника и сумпора у молекулу лентионина ће онда бити: $(m(C)/(C)) : (m(H)/Ar(H)) : (m(S)/Ar(S)) = x : y : z$, односно $0,0026 : 0,0052 : 0,0065 = x : y : z$, односно $2 : 4 : 5 = x : y : z$. Одавде следи да је молекулска формула (која је, према условима задатка, једнака емпиријској) лентионина $C_2H_4S_5$. Једина структура која испуњава услове задатка (цикличан молекул, у коме не постоје ни рачвања, ни угљеник-угљеник везе; сваки хетероатом повезан за барем још један хетероатом) је следећа:



III 19. На основу ниже датог израза се јасно види да ако се упоређују енергије n -тог нивоа две једнодимензионе квантне кутије, нижу енергију ће имати онај ниво који одговара кутији чија је дужина већа. Слично, мања ће бити и разлика у енергијама између одговарајућих суседних енергетских нивоа код кутије са већом вредношћу L (функција која описује зависност енергије од n је парабола која је „стрмија“ када је L мање).

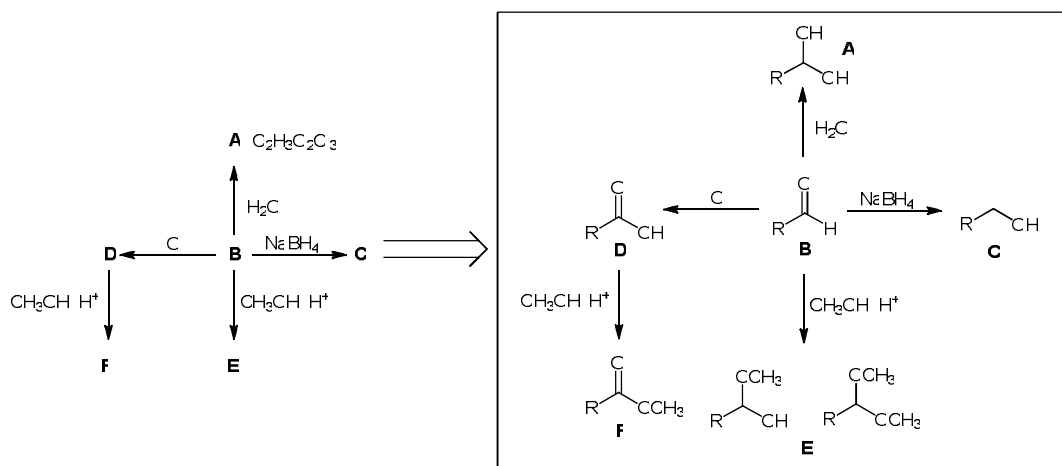
$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad n: 1, 2, 3...$$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = ((n+1)^2 - n^2) \cdot h^2 / 8mL^2 = (2n+1)h^2 / 8mL^2$$

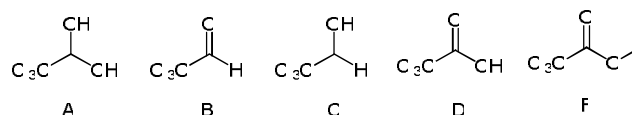
Фитоен има 3 коњуговане и укупно 6 изолованих двогубих веза; ликопен има 11 коњугованих и укупно 2 изоловане двогубе везе; ζ -каротен има 7 коњугованих и укупно 4 изоловане двогубе везе; неуроспорен има 9 коњугованих и укупно 3 изоловане двогубе везе; фитофлуен има 7 коњугованих и укупно 5 изолованих двогубих веза. Број коњугованих двогубих веза је једина суштинска структурна разлика између овде датих каротеноида, те је логично очекивати да ће управо због ове разлике боја-апсорпција зрачења молекула бити другачија. Ако се примени апроксимација једнодимензионе квантне кутије, вредност L је пропорционална дужини система коњугованих двогубих веза (самим тим и броју међусобно коњугованих двогубих веза) у молекулу каротеноида. Дакле, што је број коњугованих веза већи, разлика у енергији између одговарајућих суседних нивоа аналогних каротеноида је мања. Имајући на уму да је $E = h\nu$ и $\nu = c/\lambda$ (ν -фреквенца, λ -таласна дужина, c -брзина светлости), следи да је таласна дужина обрнуто пропорционална енергији прелаза (ΔE): $\lambda = hc/\Delta E$. Ово даље значи да са порастом L расте и таласна дужина апсорбоване светлости која је последица преласка електрона са n -тог на $(n+1)$ -ви ниво. Имајући све ово на уму, и упоређујући само број коњугованих веза, очекивали би да фитоен апсорбује на најнижим (294 nm), а ликопен на највишим таласним дужинама (502 nm); слично: ζ -каротен – 425 nm, неуроспорен – 468 nm, фитофлуен – 365 nm.

Према условима задатка зна се да је један од каротеноида транспарентан у блиској UV области (дакле, он не апсорбује у овој области, тј. потребна је виша енергија да би дошло до прелаза електрона на виши ниво; једина карактеристична апсорпција која одговара овом услову је она на 294 nm; фитоен), да један апсорбује зрачење у блиској UV области (300-400 nm; у ову област пада апсорпција на 365 nm; фитофлуен), а да је један црвене боје (ово значи да не сме да апсорбује таласне дужине из црвеног дела спектра, али да мора да апсорбује таласне дужине из плавог и зеленог дела спектра; овај услов испуњава једињење са карактеристичном апсорпцијом на 502 nm, тј. ликопен).

III 20. Испод је дата реакциона шема на којој је приказана повезаност између једињења A-F. Чињеница да једињење B реагује и са оксидационим и са редукционим средствима, као и са алкохолима указује на то да се ради о алдехиду. Алдехиди се редукцијом са натријум-борхидридом превode у одговарајуће алкоhole (C), а оксидацијом дају карбоксилне киселине (D) (киселине реагују са алкохолима дајући естре (F)). Поред тога, алдехиди могу да реагују са алкохолима дајући полуацетале или ацетале (E). На сличан начин, алдехиди са водом могу дати одговарајуће хидрате, те следи да је једињење A, које настаје растварањем једињења B у води уствари хидрат (геминални диол) овог алдехида.



Знајући ово, постаје јасно да је молекулска формула алдехида В $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ ($= \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$). Поменућа молекулска формула одговара једино хлоралу. Једињење А је хлорал-хидрат. Лако се даље долази до тога да је једињење С 2,2,2-трихлоретанол, једињење D трихлорсирћетна киселина, а једињење F метил-трихлоретаноат.



Структура ових једињења је у складу и са спектралним подацима, на основу којих се може утврдити и идентитет једињења Е (полуацетал или ацетал). Чињеница да се редукцијом алдехида В до алкохола С губи трака 3 присутна у ИЦ-2 указује на то да ова трака потиче од $\text{C}=\text{O}$ групе. Додатно, у спектру алкохола С су присутне нове траке, аналогне тракама 1 и 2 из ИЦ-2 (једињење А је диол), које очигледно потичу од $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ фрагмента. Чињеница да у спектру једињења D постоје траке аналогне тракама 1-3 потврђује да је ово киселина ($-\text{COOH}$ „ $=$ “ $\text{C}=\text{O}$ „ $+$ “ $\text{C}-\text{O}-\text{H}$). Како у ИЦ спектру једињења F (естар) нема траке аналогне траци 1 из ИЦ-1, следи да се она потиче од $\text{O}-\text{H}$ „дела“ молекула киселине, тј. алкохола, док трака 2 потиче од $\text{C}-\text{O}$ фрагмента ($-\text{COOCH}_3$ „ $=$ “ $\text{C}=\text{O}$ „ $+$ “ $\text{C}-\text{O}-$ „ $+$ “ $\text{O}-\text{CH}_3$ или $-\text{COOCH}_3$ „ $=$ “ $-\text{COOH}$ „ $-$ “ $\text{O}-\text{H}$ „ $+$ “ $\text{O}-\text{CH}_3$). Како у спектру једињења Е има траке 2 ($\text{C}-\text{O}-$), али не и траке 1 ($\text{O}-\text{H}$) следи да ово мора бити ацетал, а не полуацетал.

