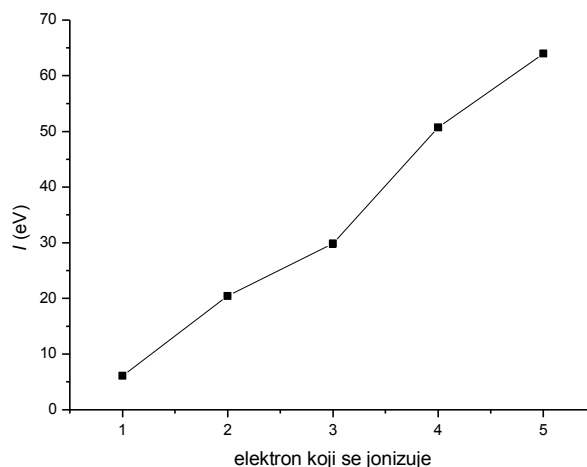


Детаљна решења задатака са Републичког такмичења из хемије за ученике средњих школа, школске 2014/2015.

1I. (II5) На основу вредности енергија јонизације првих пет електрона талијума, можемо закључити да постоје два скока, тј. значајне промене вредности, при јонизацији другог и четвртог електрона. При јонизацији четвртог електрона скок је израженији, па можемо да предпоставимо да је четврти електрон из другог енергетског нивоа (описан је различитим главним квантним бројем у односу на прва три). Следи да талијум има три валентна електрона. Први скок, мање изражен, се јавља при јонизацији



другог електрона и он представља јонизацију првог електрона из нижег енергетског поднивоа у оквиру валентне љуске. Одавде, од укупно три валентна електрона, један се налази у вишем поднивоу, а два у нижем поднивоу валентног нивоа. Оваква конфигурација одговара комбинацији *s* и *p* поднивоа, тј. валентна конфигурација талијума би могла да буде ns^2np^1 . На основу конфигурације можемо да предпоставимо да би талијум реаговао отпуштањем (јонизовањем) електрона, а не везивањем, тј. да би његова два најстабилнија катјона настала јонизацијом или једног или сва три валентна електрона - Tl^+ и Tl^{3+} . Ови јони имају или последњи потпуно понуђен енергетски ниво (Tl^{3+}) или подниво (Tl^+). Дакле, два уобичајена оксидациона броја талијума су +1 и +3.

2I. (II18) У задатку треба одредити три непознате *x*, *y* и *a*. На основу садржаја оксида натријума и калијума могуће је поставити две једначине које повезују ове непознате и то:

$$\text{Садржај } Na_2O = \frac{1}{2} \frac{Mr(Na_2O)}{Mr(Na_xK_yCa_z(CO_3)_a)} = \frac{31}{(23x+39y+40+60a)} = 0,24$$

$$\text{Садржај } K_2O = \frac{1}{2} \frac{Mr(K_2O)}{Mr(Na_xK_yCa_z(CO_3)_a)} = \frac{47}{(23x+39y+40+60a)} = 0,0798$$

Трећа једначина представља биланс наелектрисања, тј. проистиче из електронеутралности њеререйта: $x+y+2 = 2a$.

Решавањем овог система једначина добијају се вредности $x = 1,64$, $y = 0,36$ и $a = 2$.

3I. (II20) Најмању молекулску масу од три хлорида има амонијум-хлорид, а то значи да ако би се смеша састојала само од њега у узорку би било највише молова хлорида, тј. за таложење би била потребна највећа количина сребро-нитрата. Дакле, у 500 mg NH_4Cl има $0,5 \text{ g} / 53,5 \text{ g mol}^{-1} = 9,346 \times 10^{-3} \text{ mol}$ хлорида, и потребан је исти број молова сребро-нитрата за потпуно таложење хлорида, тј. $9,346 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 170 \text{ g mol}^{-1} = 1,5888 \text{ g} = 1588,8 \text{ mg}$ $AgNO_3$. Ова маса сребро-нитрата се налази у $1588,8 \text{ mg} / 50 \text{ mg cm}^{-3} = 31,78 \text{ cm}^3 \approx 32 \text{ cm}^3$.

4I. (II1) Алкални метали реагују са водом дајући водоник и хидроксид датог метала



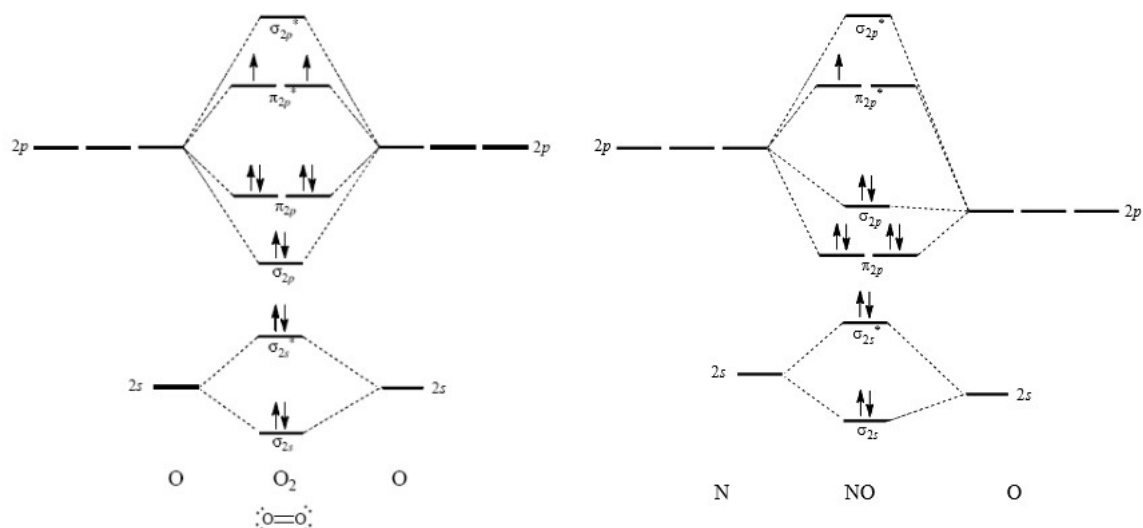
Узмимо да је еквимоларна смеша метала садржала по n молова метала А, В и С. У реакцији са водом се онда ослободило $3/2n$ молова водоника, запремине $V=3/2nV_m = 33,6n \text{ dm}^3$. Запремина смеше метала је онда $V=33,6n/363 \text{ dm}^3 = 0,0926n \text{ dm}^3$. Запремина смеше метала је $V = V_A + V_B + V_C = nM_A/\rho_A + nM_B/\rho_B + nM_C/\rho_C = 0,0926n$, односно $M_A/\rho_A + M_B/\rho_B + M_C/\rho_C = 0,0926$ (M_A , M_B и M_C су одговарајуће молекулске масе, а ρ_A , ρ_B и ρ_C густине). Вредности за M_A/ρ_A , M_B/ρ_B и M_C/ρ_C су дате у табели доле.

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Густина, ρ , g/cm ³	0,534	0,968	0,863	1,532	1,873	2,3
M/ρ , g/dm ³	0,013 1	0,0238	0,045 2	0,0555	0,071 0	0,0970

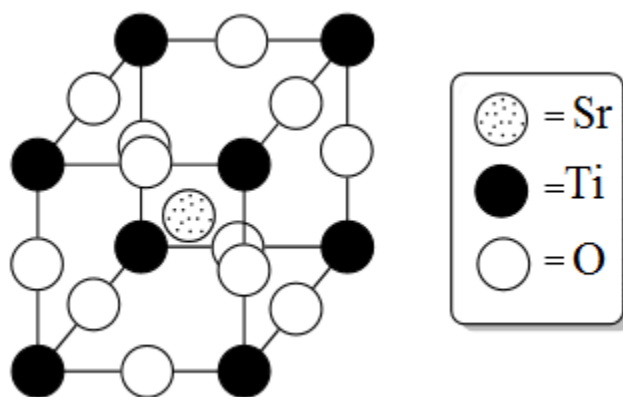
На основу ових вредности (њихов збир треба да је 0,0926) следи да се смеша састоји од **литијума, натријума и рубидијума**.

Укупна маса n молова ове смеше је $(M_A + M_B + M_C)n = 115n$, а састав је онда $\omega_A = 7/115 = \mathbf{6,1\% Li}$, $\omega_B = 23/115 = \mathbf{20,0\% Na}$ и $\omega_C = 85/115 = \mathbf{73,9\% Rb}$.

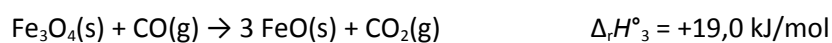
51. (III11) Ниже су приказани МО дијаграми за O_2 и NO молекуле. Разлика у МО дијаграмима је последица различите интеракције одговарајућих $2s$ и $2p$ орбитала код два молекула (орбитале исте симетрије и упоредивих енергија могу да се мешају). Са порастом разлике у енергији између s и p орбитала ($C < N < O < F$) допринос овог типа интеракције опада, што доводи до инверзије σ_{2p} и π_{2p} МО нивоа код (хомонуклеарних) двоатомских молекула. O_2 има два неспарена електрона у противвезним орбиталама. Ред везе (rv) за молекул O_2 се може израчунати по формули $rv = (n_v - n_{pv})/2 = 2$ (n_v је укупан број електрона у везивним орбиталама (10), а n_{pv} укупан број електрона у противвезним орбиталама (6)). Јонизацијом овог молекула настаје O_2^+ који има један електрон мање у противвезној орбитали (има укупно **1 неспарени електрон**), те је ред везе $rv = \mathbf{2,5}$. Слично, ред везе за NO^+ , који такође има **2 неспарена електрона** у противвезној МО, је $rv = \mathbf{2}$.



6I. (II16, III9) Стронцијум-титан-оксид има кубну кристалну решетку. Узимајући у обзир грађу његове јединичне кристалне ћелије, може се закључити да је за разлику од јона стронцијума (у центру јединичне ћелије), сваки јон титана (налази се на теменима ћелије) дељен од стране 8 таквих ћелија, сваки јон кисеоника (налази се средиштини сваке од ивица) дељен од стране 4 такве ћелије. Одавде следи да је број атома Sr, Ti и O по кристалној ћелији $1: 8/8 : 12/4 = 1 : 1 : 3$. Дакле, емпиријска формула стронцијум-титан-оксида је SrTiO_3 .



7I. На основу Хесовог закона, можемо да промену реакционе енталпије ($\Delta_r H^\circ$) за реакцију: $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ да добијемо комбиновањем (сабирањем и одузимањем) енталпија за три наведене реакције:



Како се FeO(s) јавља само у трећој једначини и то као производ у троструко већој количини, енталпију ове реакције треба да поделимо са три и да променимо њен знак. Како је Fe(s)

производ друге реакције, њену енталпију треба само поделити са два и сабрати са претходном вредношћу из треће једначине. Из једначине два увели смо $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ у реакцију, а који се не јавља у нашој једначини. Да би њега елиминисали и добили одговарајући број $\text{CO}(\text{g})$ и $\text{CO}_2(\text{g})$ треба да енталпију прве реакције да поделимо са 6 и одузмемо од досадашње вредности суме енталпија. Тако:

$$\Delta_r H^\circ = -1/3 \Delta_r H^\circ_3 + 1/2 \Delta_r H^\circ_2 - 1/6 \Delta_r H^\circ_1 = -11,0 \text{ kJ/mol}$$

8I. (II12, III4) Сваки тетраедар који дели једно теме доприноси формули $[\text{SiO}_{3,5}]^{3-}$, сваки тетраедар који дели два темена доприноси $[\text{SiO}_3]^{2-}$, сваки тетраедар који дели три темена доприноси $[\text{SiO}_{2,5}]^-$

а) три тетраедра који деле по два темена, $3 \times [\text{SiO}_3]^{2-} = [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$

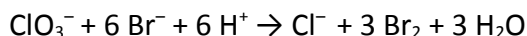
б) шест тетраедара који деле по два темена, $6 \times [\text{SiO}_3]^{2-} = [\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

ц) дванаест тетраедара који деле по два темена и дванаест тетраедара који деле по три темена, $12 \times [\text{SiO}_3]^{2-} + 12 \times [\text{SiO}_{2,5}]^- = [\text{Si}_{24}\text{O}_{66}]^{36-}$.

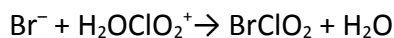
9I. (II3, III5) Како се ослободила енергија која одговара само делу реакционе енталпије, тачније 60%, тј. $8,4 / 14 = 0,6$, следи да је изреаговало по 0,6 mol реактанта. Следи да се у равнотежи налази $1,2 - 0,6 = 0,6$ mol водоника, затим $0,7 - 0,6 = 0,1$ mol јода и настало је $2 \times 0,6 = 1,2$ mol јодоводоника. Одавде, при датим условима, констата равнотеже за ову реакцију износи: $K = (1,2)^2 / (0,6 \times 0,1) = 24$.

10I. Константа равнотеже је иста без обира на начин на који се постиже равнотежа при константним осталим условима (температура у овом случају). Следи да је $K_1/K_2 = 1,00$.

11I. (II14, III6) Брзину укупне реакције одређује најспорији корак. Тако, брзину реакције



Одређује брзина другог, спорог корака



Брзина овог корака се може изразити као $v = k_2[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{OClO}_2^+]$.

Концентрација $\text{H}_2\text{OClO}_2^+$ зависи од концентрација H^+ и ClO_3^- , и може се изразити на следећи начин

$$[\text{H}_2\text{OClO}_2^+] = K[\text{H}^+]^2[\text{ClO}_3^-]$$

Овде K представља константу равнотеже одговарајуће реакције настајања $\text{H}_2\text{OClO}_2^+$. Заменом претходног израза у израз за брзину лимитирајућег корака следи да је

$$v = k_2 K [\text{Br}^-][\text{H}^+]^2[\text{ClO}_3^-] = k[\text{Br}^-][\text{H}^+]^2[\text{ClO}_3^-]$$

12I. (II19, III10) Ако је температурни коефицијент ове реакције Q_{10} (онолико колико се пута убрза ова реакција ако температура порасте за 10 °C), онда ће при промени температуре од 22 °C на 54 °C, реакција да се убрза $Q_{10}^{(54-22)/10} = Q_{10}^{3,2}$ пута. При додатном загревању до 62 °C, она би се убрзала још $Q_{10}^{(62-54)/10} = Q_{10}^{0,8}$ пута. Како према условима задатка $Q_{10}^{3,2}$ износи 28, онда $Q_{10}^{0,8} = (Q_{10}^{3,2})^{1/4} = 28^{1/4} = 2,3$ пута би се додатно убрзала реакција.

13I. (II7) Масени удео супстанце у неком узорку се рачуна по формули $\omega = m_s/m$, при чему је m_s маса дате супстанце, а m маса узорка. Маса узорка се може изразити као $m = \rho V$ (ρ -густина узорка, V -запремина узорка), а маса супстанце као $m_s = nM$ (n -количина разматране супстанце у узорку, M -молекулска маса супстанце). Имајући ово у виду, израз за масени удео се може трансформисати у $\omega = m_s/m = nM/\rho V$. Како је количник n/V једнак концентрацији, следи да је $\omega = m_s/m = Mc/\rho$, односно $c = \omega\rho/M$. Заменом вредности за молекулску масу хлороводоничне киселине и масени удео и густину (изражену у mol dm^{-3}) раствора хлороводоничне киселине у ову једначину, добија се да је

$$c = 0,2 \cdot 1,1 \cdot 10^3 \text{ g dm}^{-3} / 36,5 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{6,03 \text{ mol dm}^{-3}}$$

14I. Број молова калијум-хлорида у почетном раствору (r_1) се може израчунати по следећој формули: $n_{\text{KCl}} = c_1 V_1 = 2 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,08 \text{ dm}^3 = 0,16 \text{ mol}$ ($m_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}} = 11,92 \text{ g}$). Маса овог раствора је једнака $m_{r1} = \rho_1 V_1 = 1,09 \text{ g cm}^{-3} \cdot 80 \text{ cm}^3 = 87,2 \text{ g}$, а маса раствора добијеног након додатка 400 g воде $m_{r2} = m_{r1} + 400 \text{ g} = 487,2 \text{ g}$ (запремина овог раствора је $V_2 = m_{r2}/\rho_2 = 480 \text{ cm}^3$, што је овде једнако $V_2 = V_1 + 400 \text{ cm}^3$). Масени удео калијум-хлорида у новодобијеном раствору је онда $\omega_{\text{KCl}} = m_{\text{KCl}}/m_{r2} = 11,92/487,2 = 0,02447$, тј. **2,45%**. Концентрација калијум-хлорида у новодобијеном раствору је $c_2 = n_{\text{KCl}}/V_2 = \mathbf{0,333 \text{ mol dm}^{-3}}$.

15I. (II10, III3) На основу података из задатка (притисак, температура и густина) могуће је израчунати средњу молекулску масу гасне смесе:

$$M_{\text{cp}} = 4,20 \times 10^{-4} \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \times 400 \text{ K} \times 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / 110000 \text{ Pa} = 12,698 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ова вредност указује да је гасна смеша састављена од водене паре (H_2O , 18 g mol^{-1}) и неког лакшег гаса, што у случају термолитизе хидроксида може да буде само водоник (H_2 , 2 g mol^{-1}), тј. да је дошло до повећања оксидационог броја метала. Ако је било x пута више молова водене паре у односу на водоник, онда би средња молекулска маса гасне смесе била: $M_{\text{cp}} = (18x + 2)/(x + 1) = 12,698 \text{ g mol}^{-1}$. Одавде, $x = 2$, односно, хидроксид је могао да се разгради према једној од следеће две једначине једначине, узимајући у обзир да су коефицијенти испред H_2O и H_2 2 и 1:



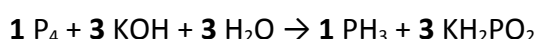
У првом случају би на основу садржаја кисеоника у оксиду добили да је атомска маса метала M : $(100 - 27,6) / (27,6 / 16 \times 2) = 83,9 \text{ g mol}^{-1}$, што није реално решење (криптон-диоксид?). У другом случају, атомска маса метала би била: $(100 - 27,6) / (27,6 / (16 \times (4/3))) = 55,96 \approx 56 \text{ g mol}^{-1}$, тј. да је метал гвожђе. Ово је реално решење јер гвожђе гради Fe_3O_4 и очекивали би редукционе

особине гвожђе(II) јона, тј. издвајање водоника. Следи са су $A = \text{Fe}(\text{OH})_2$, $B = \text{Fe}_3\text{O}_4$, а једначина термолитизе хидроксида: $3 \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Гасовита смеша се састоји (по маси) од $2 \times 18 / (2 \times 18 + 2) = 94,7\% \text{H}_2\text{O}$, и $5,3\% \text{H}_2$.

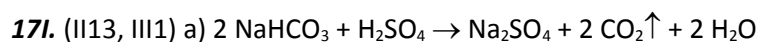
16I. (II4, III7) а) Описана реакција добијања фосфина је реакција диспропорције. Један део белог фосфора се редукује из оксидационог стања 0 до оксидационог стања -3 (PH_3), а други оксидује до оксидационог стања $+1$ (KH_2PO_2).

На основу овога се лако добија да је



б) Киселина А је хипофосфораста киселина, H_3PO_2 . Њена структурна формула је приказана доле.

Ова киселина садржи само **један кисели водоников** атом, онај који је директно везан за електронегативни кисеоник. До истог закључка се може доћи и на основу тога што у базним условима, под којима се одвија реакција, настаје KH_2PO_2 . Јасно је да 2 атома водоника хипофосфорасте киселине нису кисела.



У реакцији хидрогенкарбоната и киселине настаје гасовити, не сагориви, тежи од ваздуха угљен-диоксид. Снижењем напона паре раствора, сурфактант омогућава стварање стабилне пене. Пена (у мехурићима је CO_2) блокира доток кисеоника и тиме зауставља горење.

б) Минимална количина киселине је она у којој у потпуности се искористе ова кисела водоника из сумпорне киселине за генерисање CO_2 . Како би у том случају два мола хидрогенкарбоната реаговала са једним молем сумпорне киселине, онда би за реакцију са $8000 \text{ g} \times 0,05 / 84 \text{ g mol}^{-1} = 4,761 \text{ mol NaHCO}_3$ минимално било потребно $2,381 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$, тј. $2,381 \text{ mol} \times 98 \text{ g mol}^{-1} = 233,33 \text{ g}$. Како ова маса треба да се налази у 400 g раствора, то би његова минимална концентрација требала да буде $233,33 \text{ g} / 400 \text{ g} = 58,3\%$.

18I. (II9) Да не би дошло до корозије челичног материјала (легура гвожђа и угљеника), метална шипка (која је са њим повезана) мора бити сачињена од метала чији је стандардни електродни потенцијал (E_0) нижи од оног за гвожђе (брже се оксидује). У том случају, оксидоваће се дата метална шипка, а казан ће остати заштићен од корозије све док се она у потпуности не потроши. Од понуђених метала калујум, натријум и магнезијум имају нижи електродни потенцијал од гвожђа (лево од њега су у напонском низу, видети слику). Ипак, натријум и калијум су много реактивнији од

магнезијума, морају се чувати под парафином, лако се оксидују и бурно реагују са водом, те су неодговарајући за поменућу намену. Тачан одговор је, дакле, под **в) магнезијум**.



19I. Равнотежа у којој реагују најјача киселина и најјача база је највише померена удесно, међу киселинама најјачи је хидрогенсулфат, а међу базама хидроксид. Највише померена удесно је равнотежа 4, тј. $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$.

Равнотежа у којој су реактанти најслабија киселина и најслабија база била би највише померена улево. Најслабија киселина је амонијак, а најслабија база вода, међутим нема те реакције међу наведеним. Иако је хидроксид јача база од воде, амидни анјон је јача база од хидроксида и сулфида, па је највише померена равнотежа улево реакција 2, тј. $\text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

20I. (II6, III2) Раствор који садржи амонијак и амонијум јоне се понаша као пуфер. рН раствора пуфера зависи од односа концентрација слабе киселине и њене коњуговане базе, тј. у овом случају $[\text{H}^+] = K_a \times [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$. Како раствор садржи једнаке концентрације амонијака и амонијум-сулфата $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, следи да је $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] = 2$. $[\text{H}^+] = (10^{-14}/1,8 \times 10^{-5}) \times 2 = 1,11 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$. рН раствора износи $-\log[\text{H}^+] = 8,954 \approx 9,0$.

2 II. (III13) Како Рајнекеова со садржи 15,5% хрома, и један јон хрома по молекулу соли, то је молекулска маса ове соли $M = 52 / 0,155 = 335,48 \text{ g mol}^{-1}$. Следи да у једном молу ове соли има $0,3815 \times 335,48 \text{ g} / 32 \text{ g mol}^{-1} = 4$ мола атома сумпора, односно да је $x = 4$. Слично, у молу соли се налази $0,292 \times 335,48 \text{ g} / 14 \text{ g mol}^{-1} = 7$ мола атома азота, тј. да је $1 + x + y = 7$, односно да је $y = 2$. Дакле, формула Рајнекеове соли је $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$. Со је електронеутрална, па је збир свих позитивно наелектрисаних честица једнак збиру свих негативно наелектрисаних, тј. 1 (амонијум јон) + наелектрисање хрома = 4×1 (изотиоцијанат) (амонијак је неутрални лиганд). Следи да је оксидациони број хрома +3.

8II. Један мол електрона, тј. Авогадров број електрона укупно носи 96500 C, тј. Фарадејев број кулона. Следи да је наелектрисање једног електрона Фарадејева константа подељена са Авогадровим бројем, тј. $96500 \text{ C mol}^{-1} / 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,608 \times 10^{-19} \text{ C}$.

15II. (III8) Маса сребра које је потребно за посребривање износи $2 \times 3,0 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm} \times 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm} \times 10,5 \text{ g cm}^{-3} = 0,0126 \text{ g}$ (маса два квадрата датих димензија од сребра). Како је за редукцију једног мола сребра из $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ потребан један мол електрона, тј. 96500 C, то је за израчунату масу сребра потребно провести $0,0126 \text{ g} / 108 \text{ g mol}^{-1} \times 96500 \text{ C mol}^{-1} = 11,2583 \text{ C}$ наелектрисања кроз раствор. При струји јачине од 150,0 mA, биће потребно да се струја проводи $11,2583 \text{ C} / 150,0 \times 10^{-3} \text{ C s}^{-1} = 75,06 \approx 75 \text{ s}$.

17II. (III12) При истим условима (притисак и температура), за два гаса (1 и 2) важи да је

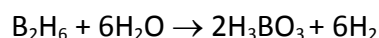
$\rho_1/M_1 = \rho_2/M_2$ (овај се израз лако може добити и полазећи од израза $pV=nRT$), односно,
 $M_2 = M_1\rho_2/\rho_1$

Како је густина гаса А у односу на водоник 14, из претходне једначине следи да је $M_A = 2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 14 = 28 \text{ g mol}^{-1}$.

Једињење А (бинарни гасовити хидрид) се може представити као X_nH_m . Његова молекулска маса је онда $M_A = nM_X + m$, тј. $nM_X + m = 28$. Анализом сумираном у табели доле се долази до тога да је једињење А диборан (B_2H_6).

n	m	M_X	X
1	1	27	-
1	2	26	-
1	3	25	-
1	4	24	Mg
2	2	13	-
2	4	12	-
2	6	11	B

Растварањем у води се добија раствор борне киселине (Б) према реакцији



Молекулска маса борне киселине је $M_B = 62 \text{ g mol}^{-1}$, што је у складу са другим делом задатка.

Разлика у тачкама мржњења (ΔT) чистог растварача (у овом случају вода) и раствора додатком одговарајуће количине супстанце Б се може израчунати по формули

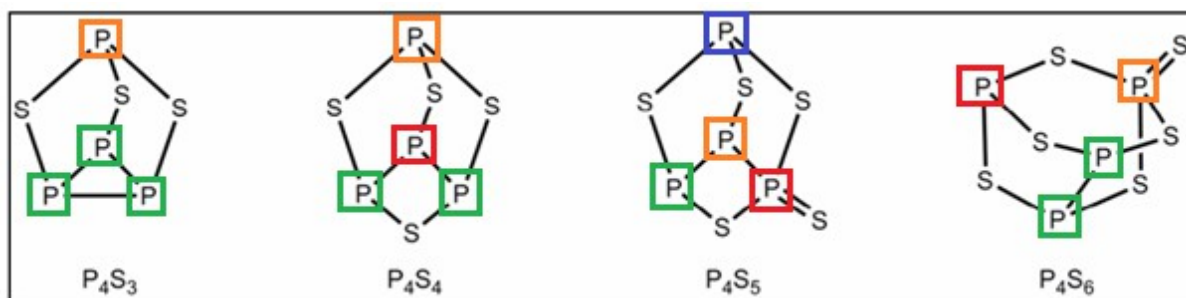
$$\Delta T = b \cdot k_f(H_2O) \text{ kg mol}^{-1}$$

$k_f(H_2O)$ је криоскопска константа, а b молалност раствора. Како је $b = n_B/m_{H_2O} = m_B/M_B m_{H_2O}$, следи да је молекулска маса једињења Б $M_B = (m_B \cdot k_f(H_2O))/(\Delta T \cdot m_{H_2O}) = 0,062 \text{ kg mol}^{-1} = 62 \text{ g mol}^{-1}$

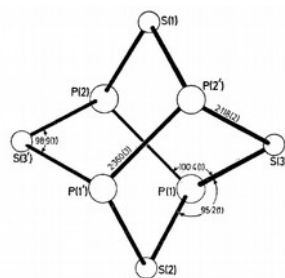
11III. Формула једињења А се може представити као X_aH_b . Његова молекулска маса је $M_A = aAr(X) + bAr(H) = aAr(X) + b$. Како ово једињење има више од 10% водоника по маси, следи да је $0,1 < b/(aAr(X) + b)$. Преуређењем ове неједнакости се добија да је $0,1aAr(X) < 0,9b$, односно, $Ar(X) < 9b/a$. Уколико је $b=a$, следи да $Ar(X) < 9$, уколико је $b=2a$, следи да $Ar(X) < 18$, и тако редом. Пошто је А јако редукујуће средство, може се претпоставити да је Х метал, а А његов хидрид. У реакцији са водом би онда настао водоник (Б) и хидроксид датог метала. У реакцији са А би се угљен-диоксид реадуковао до нивоа карбоксилне киселине, тј. настаје формијат непознатог метала

(В). Удео кисеоника по маси у овој соли 61,6%. Овај податак нам омогућава да одредимо идентитет X. Формула В је $X^{n+}(\text{HCOO}^-)_n$. Удео кисеоника је $0,616 = 32n / (\text{Ar}(X) + 45n)$, односно, $\text{Ar}(X) = 6,95n$. За $n=1$ следи да је непознати метал Li. Ово решење испуњава и претходни улов да је за $b=a$ $\text{Ar}(X) < 9$ (лако се може утврдити да се за друге вредности a , b и n не добијају одговарајућа решења). Из овога произилази да је једињење А LiH. В је литијум-формијат. Третирањем овог једињења са разблаженом сумпорном киселином долази до издвајања мравље киселине (Д). У концентрованој сумпорној киселини (јако дехидратационо средство) долази до дехидратације мравље киселине и настанка угљен-монооксида (како је његова молекулска маса 28 g mol^{-1} , лакши је од ваздуха (молекулска маса је 29 g mol^{-1})).

14III. Број сигнала у ^{31}P -NMR спектрима одговара броју атома фосфора који се налазе у различитом хемијском окружењу. На слици доле је су у оквиру структура различитих сулфида фосфора атоми фосфора који се налазе у истом окружењу обележени истим бојама. Тако, у P_4S_3 фосфор се налази у два различита окружења, па се у његовом ^{31}P -NMR спектру јављају два сигнала. Слично, у спектру молекула P_4S_4 биће присутна 3 сигнала, у спектру P_4S_5 молекула 4 сигнала (сви атоми фосфора су у различитом окружењу), и у спектру P_4S_6 молекула 3 сигнала.



Структуре могућих изомера P_4S_4 чији ^{31}P -NMR спектри ће се састојати од само једног сигнала, дате су испод. Прва могућност, за коју је дата и одговарајућа експериментално одређена кристална структура (лево) је реални изомерни облик.



или или

или или

15III. Ако је почетна смеша садржала $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ молова етана, онда је количина метана била $10n(\text{C}_2\text{H}_6)$. У том случају, укупно има $6n(\text{C}_2\text{H}_6)$ молова атома водоника из молекула етана и $4 \cdot 10n(\text{C}_2\text{H}_6) = 40n(\text{C}_2\text{H}_6)$ молова атома водоника из молекула метана. Како је водоник етана је 270 пута реактивнији од водоника метана, следи да је

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) : n(\text{CH}_3\text{Cl}) = 270 \cdot 6n(\text{C}_2\text{H}_6) : 40n(\text{C}_2\text{H}_6), \text{ односно}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) : n(\text{CH}_3\text{Cl}) = 40,5 : 1 = \mathbf{81 : 2}$$

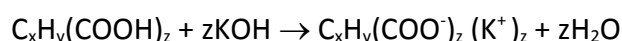
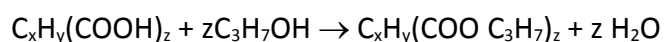
16III. На основу података из задатка (притисак, температура и густина) могуће је израчунати максималну средњу молекулску масу хлор-супституисаних кубана са густином паре мањом од задате:

$$M_{\text{max}} = 6 \times 10^3 \text{ gm}^{-3} \times 473 \text{ K} \times 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} / 100000 \text{ Pa} = 236 \text{ gmol}^{-1}.$$

На основу овога следи да супституисани кубан може садржати највише 3 атома хлора ($M=208$). Уколико би се радило о тетрасупституисаном деривату, молекулска маса би била $M=242$, што се коси са условима задатка.

Структуре свих могућих моно-, ди- и трисупституисаних деривата су следеће

17III. . Формула ове карбоксилне киселине се може представити са $\text{C}_x\text{H}_y(\text{COOH})_z$ (или $\text{C}_{(x+z)}\text{H}_{(y+z)}\text{O}_{2z}$) Њена молекулска маса је $M_k = (x+z) \cdot 12 + (y+z) \cdot 1 + z \cdot 2 \cdot 16 = 12x + y + 45z$. Ова киселина реагује са 2-пропанолом и калијум-хидроксидом по ниже датим реакцијама



Том приликом настају естар, тј. со чије су молекулске масе $M_e = M_k + z \cdot 42 = 12x + y + 87z$ (формално се водоник масе 1 замењује 2-пропил-групом масе 43), тј. $M_s = M_k + z \cdot 38 = 12x + y + 83z$ (формално се водоник масе 1 замењује јоном калијума масе 39).

Да је реакција естерификације била квантитативна, било би добијено $28/0,7 \text{ g} = 40 \text{ g}$ (теоријски принос). И за естерификацију и за неутрализацију су коришћене исте масе киселине, те је зато количина естра (теоријски принос) и соли једнака. Одатле следи да је $m_e/M_e = m_s/M_s$, односно да је $38,4(12x + y + 87z) = 40(12x + y + 83z)$. Преуређењем овог израза се добија да је $20,8 z = 19,2 x + 1,6 y$. x , y и z морају бити позитивни цели бројеви. Ова услов је испуњен онда када је $x = y = z$ (погледајте табелу доле; емпиријска формула киселине је $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$).

z	x	y	Киселина	
1	1	1	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{CH}(\text{COOH})$	
1	2	17.6		
2	1	22.4		
2	2	2	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	

			$C_2H_2(COOH)_2$	
3	3	3	$C_6H_6O_6$ $C_3H_3(COOH)_3$	
4	4	4	$C_8H_8O_8$ $C_4H_4(COOH)_4$	

Прво смислено решење се добија за $x = y = z = 2$ (малеинска и фумарна киселина). Међутим, загревањем само малеинска киселина (*cis*-изомер) подлеже трансформацији уколико се загрева (гради се анхидрид).

Алтернативно, и друге киселине са већим бројем карбоксилних група испуњавају оба услова задатка (у табели нису навођене киселине са више од 8 угљеникових атома).

18III. Маса молекулског јона (M^+ ; катјон-радикал који настаје јонизацијом молекула под условима анализе узорка масеном спектрометријом: $M \rightarrow M^+ + e^-$) одговара молекулској маси једињења (M). Знајући ово, може се израчунати број угљеникових и азотових атома у молекулу А: $\omega_C = N_C Ar_C / M$, $\omega_N = N_N Ar_N / M$ (ω_C , ω_N – масени удели угљеника и азота у молекулу; N_C , N_N – број атома угљеника и азота у молекулу, Ar_C , Ar_N – атомске масе угљеника и азота), односно, $N_C = 137 \cdot 0,526 / 12 = 6$, $N_N = 137 \cdot 0,307 / 14 = 3$ (молекулска маса органских једињења која имају непаран број атома азота је увек непарна, док је молекулска маса једињења без, или са парним бројем азотових атома увек парна). Уколико би непознато једињење поред азота и угљеника садржало још само атоме водоника, њих би у молекулу било укупно $137 - 6 \cdot 12 - 3 \cdot 14 = 23$, што превазилази број атома водоника у потпуно засићеном једињењу са 6 C и 3 N атома (15). Дакле, поред C, N и H, једињење А садржи атом/атома још неког елемента. Једињење А подлеже хидролизи дајући производ Б који има и кисела и базна својства. Једињење Б (нема метил-група) се добија оксидацијом једињења Д (има метил-група) помоћу калијум-перманганата. Под задатим условима се метил-групе везане за ароматично језгро оксидују до карбоксилних група, што указује на то да је једињење Б карбоксилна киселина. На основу овога, може се претпоставити да у структуру једињења А (дериват карбоксилне киселине и неорганског молекула Б) улази и кисеоник, односно да је молекулска формула једињења А $C_6H_7N_3O$. Једињење Б мора да садржи и базни атом (бар један атом азота улази у структуру Б) и не сме да садржи друге функционалне групе које могу подлећи оксидацији са калијум-перманганатом (нпр NH_2 -групе), јер би у противном молекул садржао већи број атома кисеоника. Једињења А и Б не могу садржати ни бензеново језгро (имају 6 C атома, рачунајући онај из карбоксилне групе (Б), односно деривата (А)). На основу свега испред поменутог следи да у структуру А и Б улази ароматични хетероциклус са азотом. Уколико је хетероциклус пиридин, А је дериват (хидразид) једне од 3 могуће изомерне

пиридинкарбоксилне киселине (видети слику испод); хидролизом овог хидразида се добија хидразин, Ц, и пиридинкарбоксилна киселина, која се може добити оксидацијум метилпиридина (Д) калијум-перманганатом. Дакле, сви услови задатка су испуњени. Положај супституента у односу на азотов атом из прстена се може одредити на основу броја сигнала детектованих у ^{13}C спектрима једињења Б и Д (број различитих сигнала одговара броју атома угљеника који се налазе у различитом хемијском окружењу). Како је њих укупно 4, следи да се супституент налази у положају 4 у односу на атом азота (на слици су еквивалентни угљеникови атоми у оквиру једног молекула обележени истом бојом). У противном, број сигнала би био 6. Једињење А је изониазид.

19III. На основу структура понављајући сегмената три полимера, следи да је сва енергија која би се ослободила при сагоревању полиетилена могла да се изрази као енергија за сагоревање $n \text{ CH}_2$ сегмената, полиизопрена $3n \text{ CH}_2 + 2n \text{ CH}$ сегмената, односно полибутадиена $2n \text{ CH}_2 + 2n \text{ CH}$ сегмената. Изражавањем енергетских вредности по молу понављајућег сегмента у полимеру, добијамо да је Q полиетилен $= 14 \text{ g mol}^{-1} \times 47,14 / 1000 \text{ g} = 0,65996 \text{ MJ mol}^{-1}$, Q полиизопрен $= (3 \times 14 + 2 \times 13) \text{ g mol}^{-1} \times 44,73 / 1000 \text{ g} = 3,04164 \text{ MJ mol}^{-1}$. Следа да је по CH сегменту енергетска вредност $\frac{1}{2} (Q \text{ полиизопрен} - 3 \times Q \text{ полиетилен}) = 0,53088 \text{ MJ mol}^{-1}$. Тако је онда Q полибутадиен $= (2 \times Q \text{ CH}_2 + 2 \times Q \text{ CH}) = 2 \times 0,65996 + 2 \times 0,53088 = 2,38168 \text{ MJ mol}^{-1}$, тј. $Q \text{ полибутадиен} = 2,38168 \text{ MJ mol}^{-1} / (2 \times 14 + 2 \times 13) \text{ g mol}^{-1} = 0,044105 \text{ MJ g}^{-1} = 44,105 \text{ MJ kg}^{-1}$.

20III. Понављајућа јединица у структури овог полицикличног ароматичног угљоводоника има 4 π -електрона. Укупан број π -електрона у угљоводонику ће онда бити $N_\pi = 2 + 99 \cdot 4 + 4 = 402$.