

Републичко такмичење из хемије за ученике средњих школа, 2017.

Детаљна решења задатака

И1. П6. Исправном применом правила за изградњу електронског омотача (Aufbau, правила Клечковског) добија се конфигурација калаја: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$. Символима племенитих гасова можемо скратити овакве конфигурације применом симбола He, Ne, Ar, Kr, Xe или Rn у замену за одговарајућих 2, 10, 18, 36, 54 или 86 електрона. У овом случају, одговарајући племенити гас је криптон (јер је $Z(\text{Kr}) < Z(\text{Sn}) < Z(\text{Xe})$), а његова конфигурација је $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. Тако се конфигурације одговарајућих јона калаја могу лако написати, имајући у виду да се електрони прво уклањају са спољашњих/највиших енергетских нивоа:

Sn^{2+} : $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$ (или $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^0$)

Sn^{4+} : $[\text{Kr}] 4d^{10}$ (или $[\text{Kr}] 5s^0 5p^0$)

Ни једна ни друга конфигурација не садрже орбитале са неспареним електронима, те су оба јона дијамагнетична.

Дакле,

1) $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$, б)

2) $[\text{Kr}] 4d^{10}$, г)

(Правилне су и конфигурације где су 5s и/или 5p орбитале приказане као празне /нпр. $[\text{Kr}] 5s^0 4d^{10} 5p^0$ /, као и конфигурације где су 4d електрони написани пре 5s и 5p /нпр. $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ /)

И2. П10. Нека је n укупан број молова гаса у гасној смеси. Тада важи:

$$0,2n \cdot (44 \text{ g/mol}) + 0,15n \cdot (28 \text{ g/mol}) + 0,3n \cdot (2 \text{ g/mol}) + 0,35n \cdot (18 \text{ g/mol}) = 100 \text{ g}$$

одакле се добија $19,9n = 100$, тј. $n = 5,025 \text{ mol}$. Укупан притисак ове количине идеалног гаса запремине $2,0 \text{ dm}^3$ на 500°C је:

Имајући у виду да је запремински састав код идеалних гасова идентичан количинском, парцијални притисци појединих компоненти су:

Дакле,

$$p(\text{CO}_2) = 3,23 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p(\text{CO}) = 2,42 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p(\text{H}_2) = 4,85 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p(\text{H}_2\text{O}) = 5,65 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

И3. П20. П14. Растворљивост у води је у директној вези са поларношћу молекула. Поларност једињења А, Б и В се лако може упоредити када се узму у обзир њихови диполни моменти. Како се молекулски диполни момент може процентити као векторски збир свих диполних момената веза, кључно је размотрити геометрију молекула. Поларне C—Cl везе различито су оријентисане у сва три случаја, тако да су и резултанте њихових диполних момената, односно молекулски диполни моменти, различити:

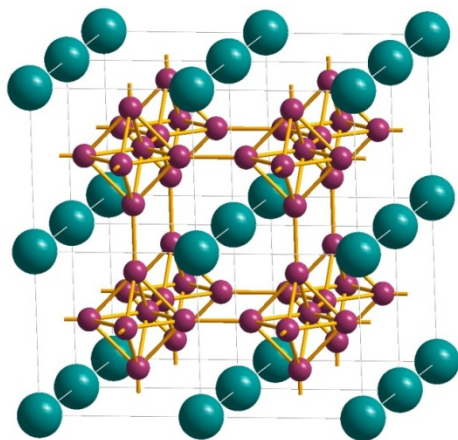
У случају *орто*-изомера, вектори два диполна момента $\mu(\text{C}-\text{Cl})$ заклапају угао од 60° (бензеново језгро узимамо као правилан шестоугао), па је дијагонала одговарајућег паралелограма $\mu(\text{C}-\text{Cl})$ (до овог резултата се може доћи применом тригонометрије или једноставније „допуњавањем” троуглова), што је и интензитет вектора молекулског диполног момента. Слично, код *мета*-изомера (где $\text{C}-\text{Cl}$ везе заклапају угао од 120°) резултанта вектора молекулског диполног момента једнака је $\mu(\text{C}-\text{Cl})$, односно интензитету диполног момента $\text{C}-\text{Cl}$ везе. Резултујући диполни момент *пара*-изомера једнак је нули, јер се сабирају два колинеарна вектора истих интензитета, а супротног смера. Очекујући да је растворљивост у води директно у вези са диполним моментом, следи да је *пара*-изомер најмање растворан; затим следи *мета*-изомер, а *орто*-изомер је највише растворан, што је заправо и случај.

Дакле,

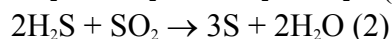
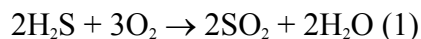


I4. II7. III8. У једној јединичној ћелији налази се $8 \cdot (1/8) = 1$ атом калцијума. Број атома бора, а тиме и молекулска формула, може се добити из израза за густину материјала, односно јединичне ћелије:

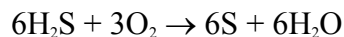
Дакле, формула овог једињења је **CaB₆**. Изглед његових јединичних ћелија приказан је доле.



I5. II8. Клаусов поступак се може представити следећим консекутивним реакцијама:



Множењем друге једначине са 2 и сабирањем са првом једначином, добија се да је формална једначина укупног процеса:



Одавде се јасно види да је, под условом квантитативности оба корака, однос оптималних запремина водоник-сулфида ($V(\text{H}_2\text{S})$) и кисеоника ($V(\text{O}_2)$) једнак $V(\text{H}_2\text{S})/V(\text{O}_2)=6/3=2$.

16. П15. П15. а) Садржај (масени проценат) азота у амонијум-нитрату, NH_4NO_3 , износи: $2 \cdot 14 / (14 + 4 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16) = 0,35$, тј. 35%. Како у овој соли нема фосфора и калијума, индекс *NPK* за амонијум-нитрат је 35-0-0.

б) Како је у питању раствор, он поред KH_2PO_4 и K_2HPO_4 садржи и воду. На основу вредности индекса *NPK*, раствор формално садржи 10% P_2O_5 и 11% K_2O . Чист KH_2PO_4 формално садржи $1/2 \cdot (31 \cdot 2 + 16 \cdot 5) / (39 + 2 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16) = 52,21\%$ P_2O_5 и $1/2 \cdot (39 \cdot 2 + 16) / (39 + 2 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16) = 34,56\%$ K_2O , док K_2HPO_4 садржи $1/2 \cdot (31 \cdot 2 + 16 \cdot 5) / (39 \cdot 2 + 1 + 31 + 4 \cdot 16) = 40,80\%$ P_2O_5 и $(39 \cdot 2 + 16) / (39 \cdot 2 + 1 + 31 + 4 \cdot 16) = 54,02\%$ K_2O . Ако је у раствору x маса KH_2PO_4 , а у маса K_2HPO_4 , у килограмима, следи да:

маса P_2O_5 : $1000 \text{ kg} \cdot 0,1 = x \cdot 0,5221 + y \cdot 0,4080$, тј.

маса K_2O : $1000 \text{ kg} \cdot 0,11 = x \cdot 0,3456 + y \cdot 0,5402$.

Решавањем система добијају се вредности: $x \approx 64,81 \text{ kg KH}_2\text{PO}_4$, $y \approx 162,17 \text{ kg K}_2\text{HPO}_4$.

17. П4. Израз за брзину ове реакције може се написати као $v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ где су x и y редови реакције у односу на реактанте А и В. Ред реакције у (наспрам реактанта В) може се одредити дељењем израза за брзину за случај два огледа где концентрација реактанта А није промењена, и обрнуто:

Сада се ред реакције x може утврдити дељењем било која друга два израза за брзину, рецимо:

Дакле,

$$v = k[\text{A}][\text{B}].$$

18. П12. П13. На основу израза за брзину очигледно је да први корак није најспорији (тада би израз за брзину био $v = k[\text{O}_3]$). Како се у експериментално добијеном изразу јавља реципрочна концентрација O_2 , неки од корака је реверзибилан.

Предпоставимо да је први корак реверзибилан. Тада би за ту брзу равнотежу важио следећи израз $K = [\text{O}][\text{O}_2]/[\text{O}_3]$, односно концентрација интермедијерног насцентог кисеоника би била: $[\text{O}] = K [\text{O}_3]/[\text{O}_2]$. Ако би најспорији био други корак, израз за брзину би био $v = k[\text{O}][\text{O}_3]$, тј. $v = k K ([\text{O}_3]/[\text{O}_2]) [\text{O}_3] = k'[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$, што одговара експерименталном изразу. Како се други и трећи корак могу одвијати паралелно, следи да је трећи корак много спорији од другог корака, тј. да се највећа количина насцентног кисеоника троши у другом кораку.

Ако би предпоставили да је трећи корак најспорији, израз би био: $v = k[\text{O}]^2$, тј. $v = k K ([\text{O}_3]/[\text{O}_2])^2$, односно $v = k'[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]^2$, што није у сложи са експерименталним подацима.

Дакле, сви изрази (**а**, **б**, **в**) су тачни.

I9. Број молова у почетном (C_1 , V_1) и разблаженом раствору (C_2 , V_2) је једнак, те важи да је $C_1V_1 = C_2V_2$. Запремина разблаженог раствора је једнака почетној запремини, увећаној запремином додате воде (V_x , ово важи уз апроксимацију да нема контракције запремине при мешању), односно, $V_2 = V_1 + V_x$. Заменом овог у претходни израз, и преуређењем, добија се да је $V_x = C_1V_1/C_2 - V_1$. Заменом конкретних вредности, добија се да је $V_x = 195 \text{ cm}^3$.

II0. III6. III9. Енталпија реакција изражене преко енергија хемијских веза које се раскидају и стварају су:

$$-137 \text{ kJ mol}^{-1} = 4E(\text{C-H}) + E(\text{C=C}) + E(\text{H-H}) - (6E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}))$$

$$-311 \text{ kJ mol}^{-1} = 2E(\text{C-H}) + E(\text{C}\equiv\text{C}) + 2E(\text{H-H}) - (6E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}))$$

Одавде се лако добијају вредности непознатих енергија веза:

$$E(\text{C=C}) = \Delta_r H^\circ - (4E(\text{C-H}) + E(\text{H-H})) - 6E(\text{C-H}) - E(\text{C-C}) = 598 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C}\equiv\text{C}) = \Delta_r H^\circ - (2E(\text{C-H}) + 2E(\text{H-H})) - 6E(\text{C-H}) - E(\text{C-C}) = 822 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Дакле,

$$E(\text{C=C}) = 598 \text{ kJ mol}^{-1}, E(\text{C}\equiv\text{C}) = 822 \text{ kJ mol}^{-1}$$

II1. III8. III12. Прва количина калијум-бромида издваја се приликом хлађења због разлике у растворљивости на две температуре. Раствор zasiћен на 60°C садржи $= 69,14 \text{ g KBr}$ и $(150 \text{ g} - 69,14 \text{ g}) = 80,86 \text{ g}$ воде. Ова маса воде на 20°C може да раствори $= 52,80 \text{ g KBr}$, из раствора се кристализацијом издваја $(69,14 \text{ g} - 52,80 \text{ g}) = 16,34 \text{ g KBr}$. Друга количина калијум-бромида издваја се услед испаравања воде. Из раствора који садржи $52,80 \text{ g KBr}$ и $80,86 \text{ g}$ воде након испаравања $15,0 \text{ g}$ воде, у раствору може бити само $= 43,00 \text{ g KBr}$, јер је у њему маса воде сада само $(80,86 \text{ g} - 15,0 \text{ g}) = 65,86 \text{ g}$. Укупна маса издвојеног калијум-бромида је $(69,14 \text{ g} - 43,00 \text{ g}) = 26,14 \text{ g}$.

Дакле,

$$26,14 \text{ g}$$

II2. Нека је маса раствореног амонијум-хидроксида x , а маса воде у којој је он растворен у (маса изражена у грамима). Онда је $\omega = x/(x + y) = 0,6$. Преуређењем овог изрази, добија се да је $y = 2/3x$, односно, изражавањем масе воде у килограмима, $y_1 = 2/3000x$. Број молова амонијум-хидроксида је једнак броју молова амонијака, односно, $n_{\text{NH}_3} = x/M_{\text{NH}_4\text{OH}} = x/35$. Маса воде у којој је растворен амонијак (y_2) је једнака $y_1 + 18x/35000$ (маси воде у којој је растворен амонијум-хидроксид треба додати масу воде утрошену за формалну реакцију са амонијаком, изражену у килограмима; видети доле дату реакцију).



Моалност (број молова амонијака растворених у килограму воде) се онда може израчунати по формули:

$$b = n_{\text{NH}_3}/y_2 = (x/35)/(y_1 + 18x/35000) = (x/35)/(2/3000x + 18x/35000)$$

Сређивањем овог израза, добија се да је $b \approx 24 \text{ mol/kg}$.

I13. П2. П11. а) Почетна концентрација раствора живе је $(20,1/201)/0,1 = 1 \text{ mol/dm}^3$ (6×10^{23} јона живе у 1 dm^3 , односно 6×10^{22} јона живе у припремљених 100 cm^3 раствора). Следећи раствор има десет пута мањи број јона живе (6×10^{21}). Свако следеће разблажење десетоструко смањује број јона живе у раствору. Након укупно 22 понављања процеса разблаживања, припремљени раствор можда неће садржати живу (формално, садржаће 0,6 јона живе).

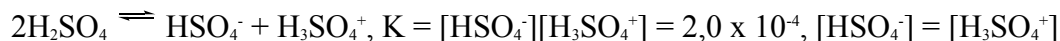
Дакле, Авогадрова граница се постиже након укупно **22** додатна разблажења.

б) Да би концентрација јона живе у раствору који садржи 0,1 mol ових јона формално садржала 0,6 јона у 100 cm^3 , запремина оваквог раствора би требало да буде $X=10^{25} \text{ cm}^3$ ($0,6:100 = 6 \times 10^{22} : X$), односно $X=10^{10} \text{ km}^3$. Изражено у односу на запремину Плутона, то је 1,4.

I14. П9. П12. Додата је сумпорна киселина у вишку, па се у раствору, из кога је уклоњен водоник-сулфид загревањем, титрује вишак који није изреаговао по реакцији: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}\uparrow$. Сумпорна киселина (оба степена дисоцијације) је јака, па се уз метил-црвено троше два еквивалента натријум-хидроксида на један сумпорне киселине.

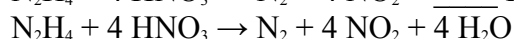
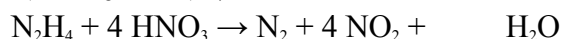
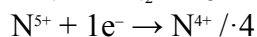
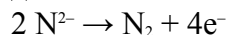
Дакле, разлика између додате количине и вишка H_2SO_4 одговара количини сулфида у раствору, тј. $0,204 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 20,03 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 - \frac{1}{2} \cdot 0,106 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 8,58 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,631 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}^{2-}$. Како се ова количина налазила у 20 cm^3 , у литру раствора ће бити 50 пута више, тј. $= 3,631 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 50 \cdot (2 \cdot 23 + 32) \text{ g mol}^{-1} \approx \mathbf{14,2 \text{ g Na}_2\text{S}}$.

I15. Аутопротолиза сумпорне киселине се може представити на следећи начин:

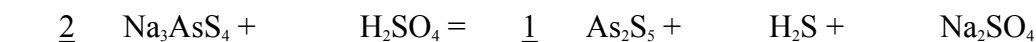


Одавде следи да је $[\text{HSO}_4^-] = \mathbf{1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3}$

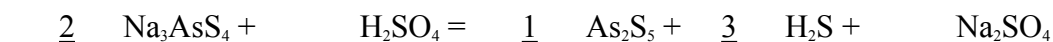
I16. Све дате једначине поштују закон одржања масе, јер се са леве и десне стране једначине налази исти број атома различитих елемената. Штавише, ову реакцију је могуће наизглед исправно изједначити на безброј начина. До овога долази када је број учесника неке реакције већи од броја хемијских елемената који се јављају у њој за два или више (што се може једноставно математички доказати). Међутим, само једна стехиометрија ове реакције је у складу са механизмом реакције. Наиме, најлогичније је очекивати да ће се оксидациона стања мењати тако да се азот из хидрзина оксидује до елементарног азота, а да се азот из азотне киселине редукује до оксида:



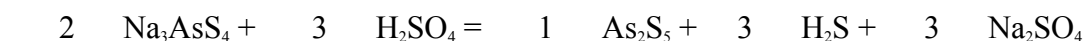
117. П5. П11. а) У првој реакцији (није оксидо-редукција), најлакше је са изједначавање кренути од арсена, јер се само по једном појављује са обе стране једнакости.



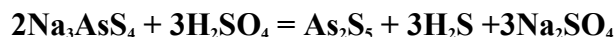
Сумпор са оксидационим стањем -2 се јавља код Na_3AsS_4 , As_2S_5 и H_2S . Из овога се лако утврђује коефицијент испред водоник-сулфида ($2 \times 4 = 5 + a$; $a = 3$):



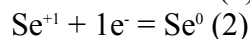
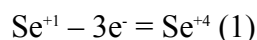
Изједначавањем броја атома натријума, односно сулфатних јона, лако се добија:



Дакле,



б) У овој реакцији оксидо-редукције, селен мења оксидационо стање из +1 у 0, односно из +1 у +4 (диспропорција):



Због биланса електрона, једначину (2) треба помножити са 3. Дакле,



Изједначавањем броја осталих атома, добија се да је:



Дакле,



На аналогни начин се изједначава и следећа једначина



при чему се добија



I18. III10. Како је рКа сирћетне киселине $-\log K = 4,74$, раствор у задатку дате вредности рН ће одговарати ацетатном пуферу за који важи: $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$.

а) Додатком натријум-ацетата у раствор сирћетне киселине, количина киселине се неће значано променити, па је $5 = 4,74 + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,050 \text{ mol dm}^{-3}}\right)$, тј. у литру тог пуфера би концентрација ацетата била: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,091 \text{ mol dm}^{-3}$, што одговара маси од $0,091 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3 \cdot 82 \text{ g mol}^{-1} \approx \mathbf{7,5 \text{ g CH}_3\text{COONa}}$.

б) Додатком јаке базе један део сирћетне киселине се преводи у ацетат. Ако је x количина додатог NaOH, важи следећи израз: $5 = 4,74 + \log\left(\frac{x}{(0,050 - x)}\right)$. Одавде $1,82 = x / (0,050 - x)$, тј. $x = 0,0322 \text{ mol}$, а што одговара $0,0322 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1} \approx \mathbf{1,3 \text{ g NaOH}}$.

I19. III19. Елементи друге периоде могу максимално да имају осам (валентних) електрона око својих атома, тј. четири пара електрона, јер су им за грађење веза доступне само орбитале другог нивоа ($2s$ и $2p$). Дакле, угљеник, кисеоник, флуор и бор не могу да имају пет или шест парова око својих атома. Елементи треће и осталих (сем прве) периоде имају на располагању и орбитале ниске енергије из d -поднивоа (или f), па могу да „прошире октет“ и имају више од четири пара валентних електрона око својих атома, па фосфор, хлор, селен и калај могу да имају по пет или шет парова. Примери за овакве хемијске врсте су: PCl_5 (5 σ -веза), ClF_3 (3 σ -везе и 2 пара), SeF_6 (6 σ -веза), $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ (6 σ -веза). Тачни одговори су: **б, д, е, ж**.

I20. III14. За писање структурних (Луисових) формула можете пратити следећи алгоритам: 1) израчунати укупно валентних електрона има у тој хемијских врсти; биће укупно упола мање парова (за случај укупног парног броја електрона); 2) знајући како су атоми повезани (који је везан за који атом, а за који није) прво повезати све атоме једногубим везама; 3) затим повезивати међусобно атоме додатним, вишегубим везама док октети то дозвољавају; 4) ако је преостало још електронских парова, њих доделити атомима који нису постигли октет, трудећи се да максималан број атома постигне октет; 5) након овога одредити формалне шарже присутних атома упоређујући број валентних електрона тог елемента са бројем електрона који само њему „припадају“ у формули. Некада је могуће написати више оваквих структура које се међусобно разликују у положају вишегубих веза и електронских парова, па треба написати све могућности. То су резонантне (каноничне или мезомерне) структуре.

а)

б)

в)

г)

III1. III6. Нека је масени удео берилијума у берилу x . Масени удео алуминијума мора бити $\omega(\text{Al}) = 1 - \omega(\text{Si}) - \omega(\text{O}) - \omega(\text{Be}) = 1 - 0,3128 - 0,5363 - x = 0,1509 - x$. Како су масени удели два елемента непозната, очигледно је да се до решења не може доћи лако без

примене још неке законитости или претпоставке. На пример, очекивани оксидациони бројеви елемената уз услов електронеутралности једињења омогућују једнозначно одређивање формуле. Берилијум и алуминијум се готово у свим једињењима која граде јављају у оксидационим стањима +2, односно +3. Главни оксидациони бројеви силицијума и кисеоника су +4, односно -2, и то нпр. у минералима силикатне природе; силикати су уопште најраспрострањенији материјали у Земљиној кори. Означимо формулу берила са $\text{Al}_a\text{Be}_b\text{Si}_c\text{O}_d$. Из масених удела лако добијамо одговарајуће количинске уделе:

$$\chi(\text{Al}) = , \chi(\text{Be}) = , \chi(\text{Si}) = , \chi(\text{O}) =$$

Како су индекси елемената пропорционални одговарајућим количинским уделима, услов електронеутралности је:

одакле се добија $x = 0,0503$. Однос индекса елемената у берилу је:

те је емпиријска формула берила $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Берил је у ствари берилијум-алуминијум-силикат, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Драго камење попут аквамарина, смарагда и хелиодора је по саставу заправо берил онечишћен различитим обојеним металним јонима.

ПЗ. ПЗ13. Јони метала са раствором натријум-карбоната наградити три врсте производа, ако у питању није редокс процес: просте карбонате (ако су довољно стабилни/нерастворни), базне карбонате или талог хидроксида (ако карбонати нису стабилни/нерастворни). Како азурит не садржи сумпор, и овде је у питању једна од те три могућности. Масени удео бакра не одговара простом карбонату (CuCO_3 , $\omega(\text{Cu}) = 51,6\%$), а ни хидроксиду ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\omega(\text{Cu}) = 65,3\%$). Азурит као базни карбонат имао би формулу $\text{Cu}_p(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r$, односно $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$. Коришћењем удела бакра у карбонату и хидроксиду, као и у двојном једињењу у којем карбонат и хидроксид стоје у целобројном односу, могуће је написати једначине:

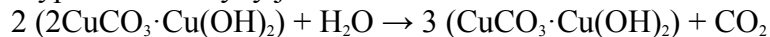
Одавде се добија:

те је формула азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, тј. $\text{Cu}_3\text{C}_2\text{O}_8\text{H}_2$.

За одређивање формуле малахита кључно је разумевање реакције која се дешава када азурит стоји на ваздуху. То није реакција са атмосферским кисеоником, јер је бакар у стабилном, високом оксидационом стању, па то може бити реакција са угљен-диоксидом или атмосферском влагом. Формално гледано, влага би могла да хидролизује карбонатни део до хидроксида уз ослобађања угљен-диоксида, а угљен-диоксид могао би да реагује са хидроксидним делом градећи карбонат уз ослобађање воде. У оба случаја, општа формула се не мења, тј. малахит мора такође бити базни карбонат бакра, $a\text{CuCO}_3 \cdot b\text{Cu}(\text{OH})_2$. Понављањем идентичног поступка оном од горе добија се:

$m(\text{CuCO}_3) = 0,558 \text{ g}$ и $m(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,442 \text{ g}$, као и:

те је формула малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, тј. $\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{H}_2$. Реакција која се одвија стајањем азурита на ваздуху је она са влагом:



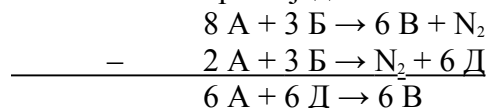
Азурит и малахит су коришћени кроз историју као пигменти/боје. Замислите како би се уметник који је азуритном бојом осликао плаво небо осећао када би видео своје дело вековима после.

П17. П14. Како се на аноди при електролизи врши оксидација, растоп непознатог једињења садржи хидридне (H^-) јоне, односно одвија се следећи електродни процес: $2 \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{e}^-$. Одатле следи да би могли да предпоставимо да је непознато једињење метални хидрид опште формуле MH_x , где је М метал (или метали у случају комплексних хидрида), а x оксидационо стање тог метала (или укупно наелектрисање металних катјона). Пошто се из 8 g издвојило $11,2/22,4 = 0,5 \text{ mol H}_2$, то значи да је молекулска маса непознатог хидрида $8 \cdot x / (0,5 \cdot 2)$, а ако је атомска маса тог метала М, онда је $8 \cdot x = \text{M} + 1 \cdot x$. Следи да је $\text{M} = 7 \cdot x$, односно за смисле вредности x , тј. 1, 2, 3 и 4, М би износило, 7, 14, 21 и 28. Смилена комбинација наелектрисања и атомске масе је за $x = 1$, тј. за случај да је метал литијум, односно непознато једињење литијум-хидрид, **LiH**. Иако за $x = 4$, се добија атомска маса силицијума, силан (SiH_4) се не уклапа у услове задатка пошто је то у питању ковалентно једињење, и то гас, а вршена је електролиза растопа.

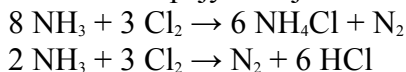
П11. П17. Из густине гаса Г при нормалним условима лако се добија његова молекулска маса:

Стога, овај гас мора бити неко једињење азота, кисеоника или флуора. У случају да садржи азот, то мора бити N_2 ; у случају да садржи кисеоник, то мора бити CO ; за флуор се не добија реално гасовито једињење (BeF).

Ако је $\text{G} = \text{N}_2$, следи да неки од два гаса оштрог мириса, А или Б, мора садржати азот. Разумно је претпоставити да се ради о амонијаку. Уколико се према добијеним реакцијама понесемо као према једначинама:



можемо закључити да се чврста супстанца В разлаже на А и Д у 1:1:1 стехиометрији. За $\text{A} = \text{NH}_3$, В је нека амонијумова со, а Д мора бити једињење које не садржи азот, тј. садржи бар један од елемената који садржи и Б. Како Б мора бити гас са оштрим мирисом чији елемент мора бити присутан у анјону амонијумове соли В, највероватније је $\text{B} = \text{Cl}_2$ (мада је могуће и F_2 , а његов оштар мирис је знатно погубнији). Онда је $\text{B} = \text{NH}_4\text{Cl}$, а $\text{D} = \text{HCl}$, а ова решења одговарају датој стехиометрији:



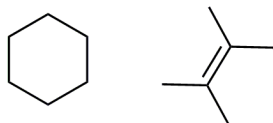
Ради се дакле о реакцијама где гасовити хлор оксидује азот из амонијака до елементарног диатомског гаса. Следи: $\text{A} = \text{NH}_3$, $\text{B} = \text{Cl}_2$, $\text{V} = \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{G} = \text{N}_2$ и $\text{D} = \text{HCl}$.

За $\text{G} = \text{CO}$ не постоје очигледна решења због недостатка гасова који садрже угљеник, имају оштар мирис, а у реакцији са другим гасом оштрог мириса дају угљен-моноксид уз дату стехиометрију.

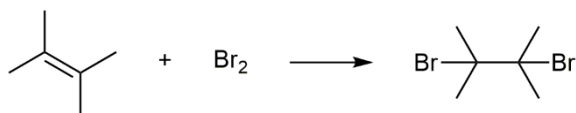
III15. Познато је да алкени реагују са бромом у угљен-тетрахлориду дајући вициналне дибромиде док су алкани под овим условима нереактивни. Како се ради о адицији брома, одузимањем масе адираног брома од укупне масе после бромовања и дељењем са бројем молекула долазимо до моларне масе изомерних угљоводоника:

Дељењем укупне моларне масе са моларном масом CH_2 групе добијамо:

из чега следи да је молекулска формула изомера C_6H_{12} . Незасићење може потицати било од постојања прстена или двогубе везе. Од великог броја изомера, само два задовољавају услов да садрже само један тип sp^3 -хибридизованих атома угљеника. Дакле:

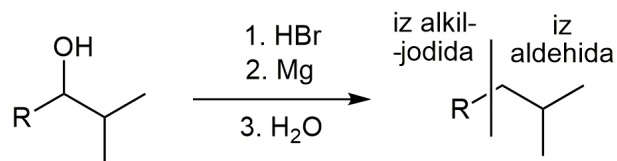


У једном случају су они секундарни, у другом примарни. Из масе производа се може одредити састав смеше изомера, преко количине адираног брома:



Па ће проценат алкена у смеси бити:

III16. Након прве Грињарове реакције, добијени алкохол се трансформише у бромид, овај у алкилмагнезијум-бромид који у реакцији са водом даје алкан (протонује се угљенични анјон):



Како се исти производ добија и у реакцији алкил-јодида и натријума (реакција купловања, тј. Вурцовой реакцији), алкил група која потиче из алкил-јодида (R) и она из алдехида (2-метилпропил, тј. изобутил) мора бити идентична. Дакле, полазни алкил-јодид **A** је 1-јод-2-метилпропан. Целокупна реакциона шема дата је на слици испод.

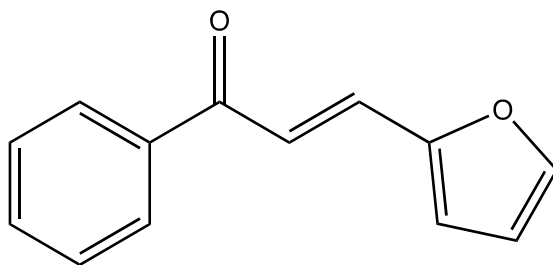
Дакле:

III17. Пикринска киселина (фенол са три јаке електронакцепторске групе *орто* и *пара* у односу на фенолно OH) је јака киселина:

Претпостављамо да ће бити потпуно дисосована, па ће концентрација H^+ јона бити једнака количини растворене пикринске киселине у 1 dm^3 раствора:

где је M моларна маса пикринске киселине, а n/V концентрација H^+ јона. Следи:

III18. Под условима експеримента, долази до алдолне кондензације, и настаје доле дато једињење ($M_r=198$):



Како је требало кренути од исте количине ацетофенона (обележимо га са A) и фурфурала (обележимо га са B), следи да је

$n_A = n_B$, а како је $n_A = \rho_A V_A / M_A = 1,03a/120$, односно $n_B = \rho_B V_B / M_B = 1,16b/96$, следи да је

$$1,03a/120 = 1,16b/96, \text{ односно, } a/b = 1,408$$

Ово значи да је студент пермутовањем запремина фурфурала и ацетофенона у реакциону смешу додао мање ацетофенона него што је требало, те да је он лимитирајући реагенс.

Да је користио планиране запремине реактаната, теоријски би могао да добије следећу масу производа ($m_{T1}; n_p = n_A$):

$$M_{T1} = n_p M_p = 1,03 \times 198 \times a/120 = 123,6 a$$

Са погрешном почетно запремином ацетофенона, могао је добити максимално $m_{T2} = 123,6b$ грама производа.

Како се принос рачуна по следећој формули:

$P = 100m_E/m_T$, следи да је $m_E = (m_T \times P)/100$, m_E – експериментално добијена маса, P-принос (%)

Одавде следи да је

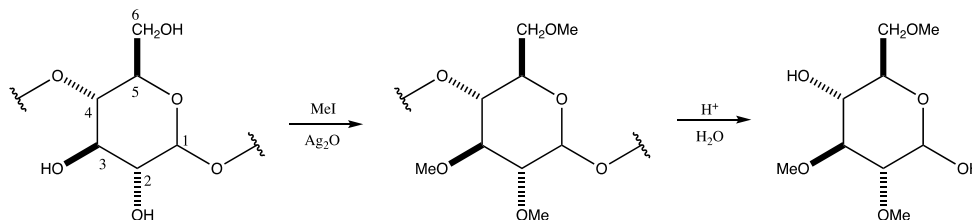
$(m_{T1} \times P1)/100 = (m_{T2} \times P2)/100$, P1-иницијално израчунати принос (51,6%) P2- прави принос

Заменом израза за m_{T1} и m_{T2} , добија се да је

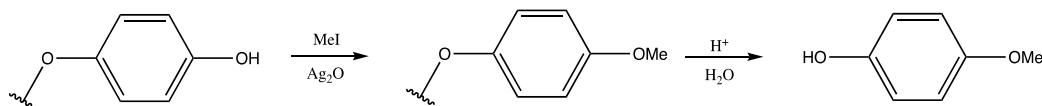
$$123,6a \times P1 = 123,6b \times P2, \text{ односно } P2 = a \times P1/b = 1,408 \times 51,6 = \mathbf{72,6\%}$$

III19. Третирањем једињења А ацет-анхидридом у пиридину долази до ацетиловања свих слободних ОН група. Поређењем молекулских формула једињења А и В, може се закључити да је естерификовао укупно 5 алкохолних/фенолних група (након ацетиловања, у молекул је уведено укупно 10 С атома (5 x CH₃C(O)-)).

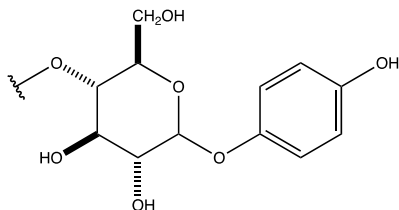
Третирањем овог једињења метил-јодидом долази до метиловања слободних ОН група. У киселој средини, долази до хидролизе свих у молекулу потенцијално присутних естарских и ацеталних, али не и етарских група. Структура метиловане глюкозе указује на то да су ОН групе у положају 2, 3 и 6 биле у једињењу А слободне (реакцијом са MeI преведене у OMe), док су полуацетална и она у положају 4 биле део група које се хидролизују под киселим условима. Ово даље значи да од укупно 5 ОН група које су ацетиловане у првој реакцији, 3 потичу из остатка глюкозе, а 2 се налазе у оквиру фрагмената који су за њу везани преко полуацеталне и ОН групе у положају 4.



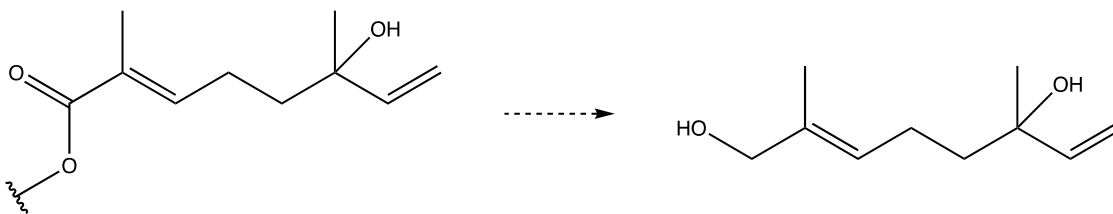
Други производ који настаје у реакцији метиловања, праћеним киселом хидролизом је 4-метоксифенол. Ово указује на то да је један од поменутих фрагмената везаних за глюкозу изведен из хидрохинона.



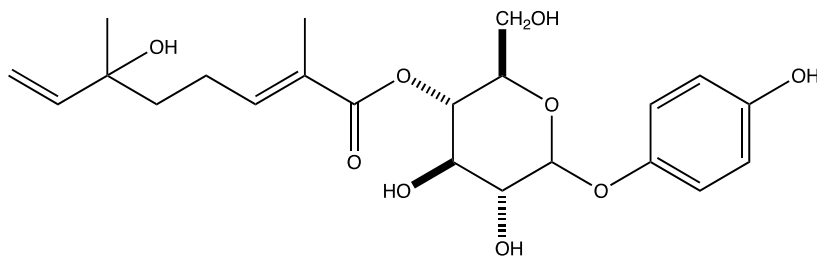
Уколико би остатак хидрохинона био везан за глукозу преко ОН групе у положају 4, хидролиза не би била могућа (етар!). Дакле, он мора бити везан преко полуацеталне ОН:



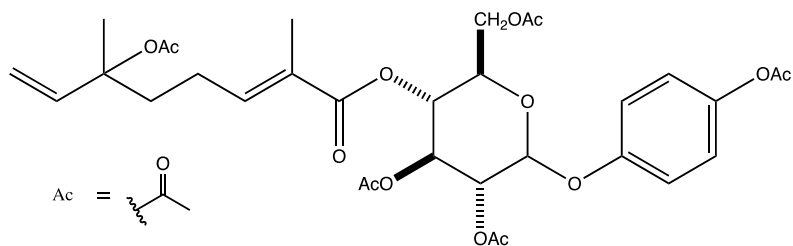
Из реакционе смеше добијене третирањем једињења В или С вишком LiAlH_4 у сувом етру може да се изолује исти производ, 2,6-диметил-2,7-октадиен-1,6-диол. Под овим условима се етарска група редукује до примарне алкохолне. Ово указује на то да је у молекулу глукозе, ОН група у положају 4 естерификована киселином која редукцијом даје горе поменути диол (на основу података датих у задатку, не може се утврдити каква је стереохемија код овог једињења):



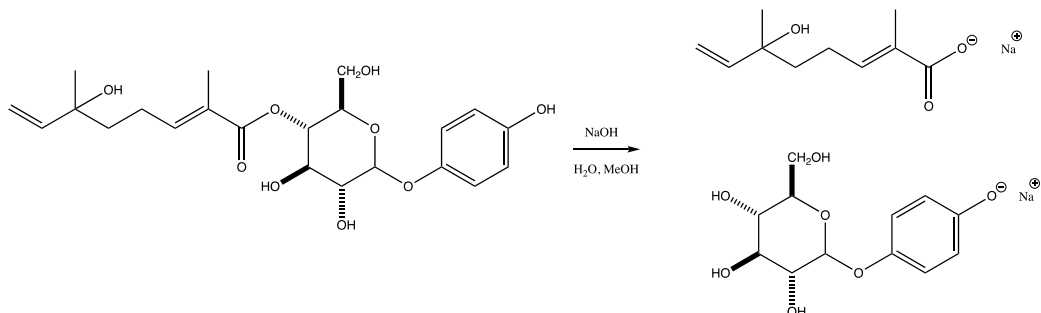
Дакле, структура једињења А је



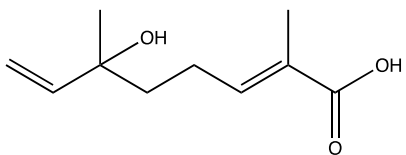
Ацетиловањем овог једињења добија се једињење В:



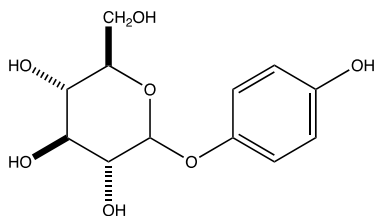
Рефлуксом водено-метанолног раствора А и NaOH долази до базне хидролизе естарске групе



У алкалном раствору су и карбоксилна и фенолна група депротоноване. Пажљивим закишељавањем (да не би дошло до хидролизе ацеталне групе) се добијају одговарајући неутрални молекули. Диетил-етром је екстраховано једињење које редукцијом даје исти диол као и јединјење В, те отуд следи да је једињење С



Дакле, једињење D



П20. Непознато једињење (на основу молекулске формуле, рачунањем броја незасићења, може се лако потврдити да је ово једињење ациклично и не садржи вишегубе везе) има укупно 15 протона, и само 2 сигнала у протонском NMR-спектру. Из овога, као и односа интензитета поменута два сигнала (1,5:1), следи да има 9 истоврсних протона једног, и 6 истоврсних протона другог типа ($9/6 = 1,5/1$; $9+6 = 15$). Ово је могуће једино у случају

симетричног једињења које, на пример, има три метил групе које се налазе у истом хемијском окружењу (укупно 9 протона) и још 2 метил групе међусобно еквивалентне, али различите од претходно поменутих (укупно 6 протона; на први поглед, и три еквивалентне CH_2 групе би се формално могле уклопити). Ово још имплицира да нема водоникових атома на азоту (могло би их бити максимално 2 код неутралног једињења, што би проузроковало појаву додатног сигнала у спектру). Како сигнали нису разложени, следи да водоникови атоми различитог типа не могу бити на суседним угљениковим атомима. У противном, они би се спрезали, те би дошло до усложњавања облика сигнала. На основу броја угљеникових атома, следи да су или сви протоновани ($3x\text{CH}_3 + 3x\text{CH}_2$), или да један од њих не носи Н-атоме ($3x\text{CH}_3 + 2x\text{CH}_3 + \text{C}$). Комбиновањем са претходно дискутованим условима задатка, прва варијанта се мора одбацити (да сигнали нису синглети, триетиламин би се формално уклопио у решење), док се у случају друге може ”склопити” реални молекул: *N,N*-диметил-*tert*-бутиламин.

