

**Републичко такмичење из хемије
за ученике средњих школа, 10–12. мај 2019.**

детаљна решења задатака

Први разред

1. Неелектрисање је квантизовано – било који наелектрисани предмет мора поседовати наелектрисање које представља целобројни умножак јединичног наелектрисања e . Ово је јасна последица чињенице да је наелектрисање протона $+e$, а електрона $-e$ (вредност јединичног наелектрисања у кулонима износи $1,6 \cdot 10^{-19}$). Добивши велики број вредности наелектрисања за различите капи у огледу који је осмислио, Миликен је дошао до закључка да мора постојати јединично наелектрисање и израчунао је његову вредност. У овом задатку, однос наелектрисања пет капи је:

$$(2,44 \cdot 10^{-13}) : (1,04 \cdot 10^{-13}) : (6,96 \cdot 10^{-14}) : (1,74 \cdot 10^{-13}) : (1,39 \cdot 10^{-13}) = 7 : 3 : 2 : 5 : 4$$

а како је број додатних електрона у капима био у главном једноцифрен, може се закључити да ови целобројни односи одговарају реалном броју додатних електрона у капима. Вредност наелектрисања једног електрона, а тиме и јединичног наелектрисања у јединици кобајаги је:

$$\text{је: } \frac{6,96 \cdot 10^{-14} \text{ Ко}}{2} = \boxed{3,48 \cdot 10^{-14} \text{ Ко}} \quad (\text{користећи друге вредности наелектрисања може се добити и } 3,47 \cdot 10^{-14} \text{ Ко и } 3,49 \cdot 10^{-14} \text{ Ко}).$$

2. Приликом електронског прелаза са нивоа више енергије на ниво ниже енергије мора доћи до емитовања фотона чија је енергија једнака разлици енергија та два нивоа (Закон одржања енергије). Из енергетског дијаграма може се видети да је енергетска разлика највећа за прелаз 3, а најмања за прелаз 1. Како је релација између енергије и таласне дужине:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

можемо закључити да електронски прелаз с већом енергетском разликом изазива емитовање фотона мање таласне дужине. Како је $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ (емисиони спектар),

а) пик на λ_1 одговара прелазу **3**,

б) пик на λ_2 одговара прелазу **2**,

в) пик на λ_3 одговара прелазу **1**.

Интензитет пика у емисионом спектру (снага емитованог зрачења) не зависи од енергетске разлике два нивоа, већ од броја атома у којима се електрони налазе на вишем енергетском нивоу, као и других фактора.

3. Како је паскал SI јединица за притисак изведена из основних SI јединица, знајући дефиницију притиска можемо се присетити да је:

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

Аналогно, фунта по квадратном инчу (psi) је $\text{lb}_f \text{ in}^{-2}$. Тежинска фунта (lb_f) једнака је тежини тела чија је маса једна масена фунта (lb_m), односно $F [\text{lb}_f] = (m [\text{lb}_m]) \cdot g$. Знајући ово, добијамо однос између паскала и psi:

$$1 \text{ psi} = 1 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} = 1 \frac{\text{lb}_m \cdot \left(9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)}{\text{in}^2} = 1 \frac{(0,453 \text{ kg}) \cdot \left(9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)}{(25,4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2} = 6888 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} = 6888 \text{ Pa}.$$

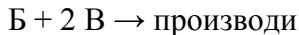
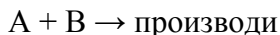
Количина азота (N_2) у боци од 20 dm^3 с унутрашњим притиском од 2200 psi на 25°C добија се применом једначине идеалног гасног стања:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{\left(2200 \text{ psi} \cdot \frac{6888 \text{ Pa}}{1 \text{ psi}}\right) (20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}{\left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}\right) ((273 + 25) \text{ K})} = 122 \text{ mol},$$

одакле се добија маса азота:

$$m = (122 \text{ mol})(28 \text{ g/mol}) = \boxed{3,4 \text{ kg}}.$$

4. А и Б реагују са В према једначинама:



Израчунајмо масу В неопходну за потпуну реакцију са 1,0 g А:

$$n(\text{A}) = n(\text{B})$$

$$m(\text{B}) = n(\text{B})M(\text{B}) = n(\text{A})M(\text{B}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} M(\text{B}) = \frac{1,0 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} (160 \text{ g/mol}) = 1,6 \text{ g},$$

а затим масу В неопходну за потпуну реакцију са 1,0 g Б:

$$2n(\text{B}) = n(\text{B})$$

$$m(\text{B}) = n(\text{B})M(\text{B}) = 2n(\text{B})M(\text{B}) = 2 \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})} M(\text{B}) = 2 \frac{1,0 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} (160 \text{ g/mol}) = 5,7 \text{ g}.$$

Да би 1,0 g било које смеше А и Б у потпуности изреаговало са В, неопходно је утрошити између 1,6 g (у случају 100% А и 0% Б) и 5,7 g (у случају 0% А и 100% Б) В. Одавде се види

да смеше богатије једињењем Б захтевају већу масу једињења В, а највећу у случају да је у питању чисто једињење Б. Дакле, највише В неопходно је утрошити у граничном случају, где смеша садржи врло мало једињења А. Да бисмо били сигурни да је смеша у потпуности изреаговала са В, морамо додати такву масу једињења В као да је у узорку од 1,0 g присутно само једињење Б, односно морамо додати $\boxed{5,7 \text{ g}}$.

5. Запремински удели метанола у смешама вода/метанол су:

$$\text{а) } \frac{5}{95+5} = 5\%,$$

$$\text{б) } \frac{1}{1+1} = 50\%,$$

$$\text{в) } \frac{4}{90+4} = 4,3\%,$$

$$\text{г) } \frac{7}{3+7} = 70\%,$$

$$\text{д) } \frac{2}{1+2} = 66,7\% \text{ и}$$

$$\text{ђ) } \frac{6}{13+6} = 31,6\%$$

Поређане по растућем запреминском уделу метанола, ове смеше су:

в) 90:4 < а) 95:5 < ђ) 13:6 < б) 1:1 < д) 1:2 < г) 3:7.

6. а) Сва четири једињења (NaCl, KCl, MgO и BaO) граде јонске кристалне решетке. Јачину ових кристалних решетака, а уједно и тачку топљења једињења одређује јачина привлачних сила између јона у кристалним решеткама. Међу јонима као наелектрисаним честицама успостављају се Кулонове привлачне силе, чији интензитет расте с порастом наелектрисања, а смањује се с порастом растојања између јона ($F \sim \frac{q_1 q_2}{r^2}$). У кристалним

решеткама натријум-хлорида и калијум-хлорида постоје искључиво једанпут наелектрисани јони (Na^+Cl^- , K^+Cl^-), али калијум поседује већи јонски полупречник од натријума (један попуњен енергетски ниво више), па је растојање између јона у KCl веће, што значи да NaCl има већу тачку топљења од KCl. Код магнезијум-оксида и баријум-оксида сви јони су два пута наелектрисани ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}$), али је баријумов јонски полупречник већи од магнезијумовог (три попуњена енергетска нивоа више), па је тачка топљења MgO већа од тачке топљења BaO. Јонска једињења типа $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$ по правилу имају веће тачке топљења од једињења типа A^+B^- , јер је производ наелектрисања код $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$ четири пута већи, док разлике у квадратима јонских пречника не могу направити толику разлику у интензитету јон–јон интеракција (јонски полупречници: Na = 227 pm, K = 280 pm, Mg = 173 pm, K = 268 pm). Тачан одговор је дакле: **KCl < NaCl < BaO < MgO**.

б) Доминантне међумолекулске силе које постоје у води су водоничне везе. Међу молекулима халогена (Cl_2 , Br_2) и атомима племенитих гасова (Ne) доминантне међумолекулске/међуатомске силе су Лондонове дисперзионе силе, врста Ван дер Валсових сила које се успостављају између два индукована дипола. Како су ове силе значајно слабије од водоничних веза, вода има највећу тачку кључања. Ове силе последица су стварања тренутних дипола (који настају као последица флукутације електронског распореда током времена) који индукују стварање дипола у оближњим атомским или молекулским врстама. Јачине интеракција индуковани дипол–индуковани дипол расту с порастом броја електрона као и површине атомске или молекулске врсте. Ово је последица пораста поларизабилности – у већим, распрострањенијим електронским облацима лакше се индукују тренутни диполи.

Зато тачке кључања халогена расту с порастом атомског броја. За племенити гас неон који је изграђен од појединачних атома очекујемо да има мању тачку кључања од хлора и брома, јер код халогена интерагују двоатомни молекули. Такође, број електрона атомског неона мањи је од броја електрона молекулског хлора и брома. Тачан одговор је дакле: $\text{H}_2\text{O} > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Ne}$.

7. Означимо почетну запремину раствора сумпорне киселине са $V \text{ dm}^3$. Количина сумпорне киселине присутне у почетном раствору је онда $0,5V \text{ mol}$. Када се из раствора узме аликвот који чини једну десетину запремине ($0,1V$), остаје $0,9V$ раствора. Да би се добијени аликвот разблажио четири пута (да би се добио раствор са четири пута мањом концентрацијом), укупна запремина мора се повећати четири пута, односно у $0,1V$ аликвота киселине неопходно је додати $0,3V$ воде (коначна укупна запремина $0,1V + 0,3V = 0,4V$). Затим је разблажени аликвот враћен у почетни раствор, а тиме је добијен раствор запремине $0,9V + 0,4V = 1,3V$. Како се количина сумпорне киселине није променила (аликвот је враћен у раствор), само је промењена запремина раствора. Концентрација добијеног раствора је:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,5V}{1,3V} = \boxed{0,385 \text{ mol/dm}^3}.$$

8. У табели испод је приказан састав сушене и несушене глине, где је с x обележен састав силицијум-диоксида у несушеној глини.

	% воде	% силицијум-диоксида	% осталих једињења
несушена глина	12	x	$88 - x$
сушена глина	7	50	43

Сушење је изазвало смањење масе воде у узорку глине, али је маса силицијум-диоксида и осталих једињења остала иста, а тиме и однос њихових маса:

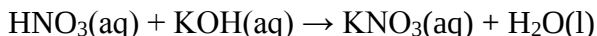
$$\frac{m(\text{SiO}_2)}{m(\text{o. j.})} = \frac{x}{88 - x} = \frac{50}{43}$$

Решавањем ове једначине по x добијамо $\boxed{x = 47\%}$.

9. Количина азотне киселине је:

$$\begin{aligned} n(\text{HNO}_3) &= \frac{m(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{\omega(\text{HNO}_3) \cdot m_{\text{раствор}}}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{\omega(\text{HNO}_3) \cdot V_{\text{раствор}} \cdot \rho_{\text{раствор}}}{M(\text{HNO}_3)} = \\ &= \frac{0,338 \cdot 100,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,21 \text{ g/cm}^3}{63 \text{ g/mol}} = 0,649 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Једначина реакције неутрализације која се одиграва је:



Еквивалентна количина калијум-хидроксида је стога 0,649 mol, односно 36,34 g у $36,34/0,200 = 181,72$ g раствора. По одигравању реакције постоји 0,649 mol (65,55 g) калијум-нитрата раствореног у некој количини воде; сва азотна киселина и калијум-хидроксид су изреаговали. Вода у којој је калијум-нитрат растворен потиче из три извора: (1) из раствора азотне киселине, (2) из раствора калијум-хидроксида и (3) из реакције неутрализације:

$$m(\text{H}_2\text{O}, 1) = m_{\text{раствор}} - m(\text{HNO}_3) = V_{\text{раствор}} \cdot \rho_{\text{раствор}} - n(\text{HNO}_3)M(\text{HNO}_3) = 121 \text{ g} - 40,89 \text{ g} = 80,11 \text{ g}$$

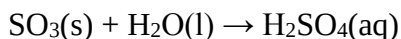
$$m(\text{H}_2\text{O}, 2) = m_{\text{раствор}} - m(\text{KOH}) = 181,72 \text{ g} - 36,34 \text{ g} = 145,38 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}, 3) = n(\text{H}_2\text{O}, 3)M(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HNO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) = 0,649 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 11,68 \text{ g}$$

Укупна количина воде након реакције је дакле 237,17 g. На 0 °C ова количина може да раствори: $237,17 \text{ g H}_2\text{O} \frac{13,3 \text{ g KNO}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} = 31,54 \text{ g KNO}_3$. Како је калијум-нитрата 65,55 g,

$$\text{искристалисаће } 65,55 - 31,54 = \boxed{34,01 \text{ g}}.$$

10. Овај раствор сумпорне киселине садржи $(60,0 \text{ g}) \cdot 0,0490 = 2,94 \text{ g}$ сумпорне киселине и $60 \text{ g} - 2,94 \text{ g} = 57,06 \text{ g}$ воде. Додатком сумпор(VI)-оксида део воде реагује дајући сумпорну киселину:



Нека је количина додатог сумпор(VI)-оксида x mol. То значи да x mol воде из раствора троши дајући x mol сумпорне киселине. Поставимо једначину:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})}$$

у којој можемо заменити вредности на следећи начин:

$$0,122 = \frac{2,94 \text{ g} + 98x}{(2,94 \text{ g} + 98x) + (57,06 \text{ g} - 18x)}$$

$$\text{и добити } x = 0,0496 \text{ mol што одговара маси од } (0,0496 \text{ mol}) \cdot (80 \text{ g/mol}) = \boxed{3,97 \text{ g}}.$$

11. Из услова задатка види се да је у питању реакција једноструке измене у којој се издваја водоник. Општа једначина реакције је:



Маса изреаговалог метала одговара смањењу масе плочице услед стварања растворног хлорида, а она је 0,84 g. Издвојено је $(0,336 \text{ dm}^3)/(22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ гаса.

Постављањем стехиометријског односа добија се једначина у којој фигурише n и моларна маса метала, M :

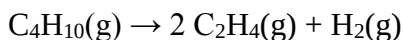
$$\frac{1}{n/2} = \frac{\frac{0,84 \text{ g}}{M}}{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

одакле се добија $M = 28n$. Из $n = 1$ следи да је метал силицијум, што је немогуће, а из $n = 2$ следи да је метал **гвожђе (Fe)**, што је смислено. Не добијају се други смислени одговори за целобројне вредности x веће од 2.

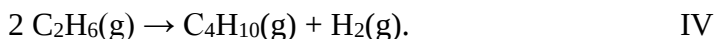
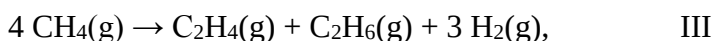
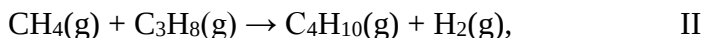
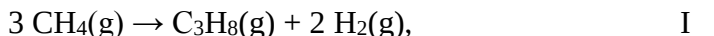
12. Према Хесовом закону (адитивност енталпија реакција), непозната енталпија реакције може се добити из четири познате енталпије реакције:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= 2 \cdot \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4 - 2 \cdot \Delta_r H_2 - 2 \cdot \Delta_r H_1 = \\ &= 2 \cdot (268,2 \text{ kJ/mol}) + (42,0 \text{ kJ/mol}) - 2 \cdot (53,9 \text{ kJ/mol}) - 2 \cdot (119,9 \text{ kJ/mol}) = \boxed{230,8 \text{ kJ/mol}}. \end{aligned}$$

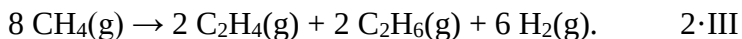
Следи пример поступка којим се може доћи до реакције непознате енталпије:



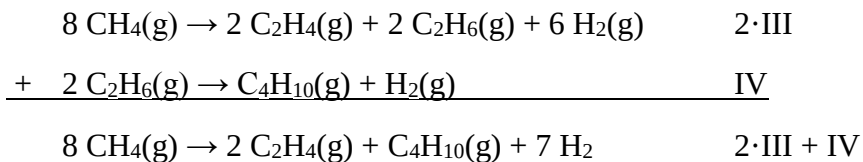
из четири реакције (I–IV) с познатим енталпијама.



Од свих учесника реакција I–IV једино се C_2H_4 појављује само једном, и то у реакцији III. Како се он појављује и у траженој реакцији, реакција III је добро место одакле да се почне. Како се C_2H_4 у траженој реакцији појављује с коефицијентом 2, почнимо од двоструке реакције III:

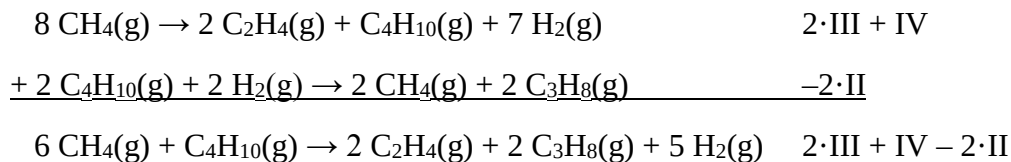


У коначној реакцији се не јавља C_2H_6 , те морамо гледати да се он „скрати”. Као реактант C_2H_6 се јавља у реакцији IV, и то такође с коефицијентом 2, тако да сабирањем ове две једначине добијамо:

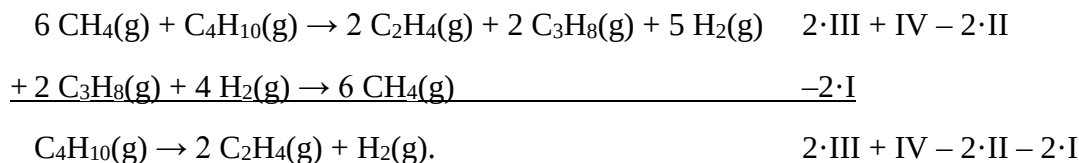


У овој једначини C_4H_{10} јавља се као производ, а у траженој једначини јавља се на месту реактаната. Јавља се такође у једначини II. Уколико узмемо двоструку негативну

(инвертовану) једначину II и саберемо је с комбинованом једначином коју смо до сад добили добијамо једначину у којој се C_4H_{10} појављује као реактант с коефицијентом 1:



Једина једначина коју нисмо искористили је I, а јасно је да уколико саберемо добијену једначину и двоструку негативну једначину I добијамо тражену једначину:



Сада знамо које енталпије треба сабрати да би се добила тражена енталпија реакције.

13. Време полураспада својствено је сваком језгру понаособ, независно од тога да ли се и у којем једињењу налази, као нити колико га има (слично попут константе брзине хемијске реакције која је специфична вредност за сваку реакцију, и независна од концентрација реактаната). Тачан одговор је дакле 29,7 година.

14. У другој проби је двоструко повећана почетна концентрација брома у односу на прву, а брзина реакције (исказана брзином нестајања брома) се није променила. То значи да концентрација брома не улази у израз за брзину бромовања ацетона. У трећој проби је двоструко повећана концентрација водоникових јона у односу на прву, а брзина реакција повећала се око два пута ($1,2 \cdot 10^{-4} / 5,7 \cdot 10^{-5} \approx 2$). То значи да концентрација водоникових јона улази у израз за брзину реакције. Ово се може закључити и поредећи резултате четврте и пете пробе: смањивањем концентрације водоникових јона четири пута и брзина реакције смањује се четири пута ($3,1 \cdot 10^{-4} / 7,6 \cdot 10^{-5} \approx 4$). Дакле, према информацијама које до сад поседујемо израз за брзину ове реакције је $v = k[CH_3COCH_3]^x[H^+]$, где је x вредност која означава ред реакције по ацетону ($x = 0$, реакција је нултог реда у односу на ацетон, концентрација ацетона не улази у израз за брзину реакције; $x = 1$, реакција је првог реда у односу на ацетон, итд). Вредност x се може одредити из односа брзина неке две пробе, на пример прве и пете:

$$\begin{aligned} \frac{v_1}{v_5} &= \frac{k[CH_3COCH_3]_1^x[H^+]_1}{k[CH_3COCH_3]_5^x[H^+]_5} \\ \frac{5,7 \cdot 10^{-5}}{7,6 \cdot 10^{-5}} &= \frac{(0,30 M)^x (0,050 M)}{(0,40 M)^x (0,050 M)} \Leftrightarrow 0,75 = (0,75)^x \Leftrightarrow x = 1 \end{aligned}$$

Да бисмо израчунали брзину реакције за неке друге почетне концентрације реактаната морамо претходно одредити вредност константе брзине. Када смо установили израз за

брзину реакције ($v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$), константу равнотеже можемо одредити из било које пробе, нпр. прве:

$$k = \frac{v_1}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_1[\text{H}^+]_1} = \frac{5,7 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}}{(0,30 \text{ M})(0,050 \text{ M})} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Када је почетна концентрација ацетона 0,50 М и почетна концентрација водоникових јона 0,10 М, онда је брзина реакције (исказана брзином нестајања брома):

$$v_6 = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_6[\text{H}^+]_6 = (3,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})(0,50 \text{ M})(0,10 \text{ M}) = \boxed{1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}}.$$

Због природе експерименталних података, у зависности од тога која проба се одабере за рачунање константе брзине, коначан одговор може да одступа од овог решења (добива се и $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$). Такође, за рачун се може користити и просечна вредност константи брзине израчунатих за сваку пробу.

15. У реакционом механизму други корак је спор, што се може закључити и по датим вредностима константи брзине. Како брзина неке реакције зависи само од њеног најспоријег корака, брзина ове реакције је $v = k_2[\text{Br}][\text{H}_2]$. Врста Br се као интермедијер не може појављивати у изразу за брзину укупне реакције. Међутим, концентрација Br се може исказати преко $[\text{Br}_2]$ користећи константу равнотеже првог корака:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

одакле је:

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2]}.$$

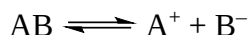
Израз за брзину укупне реакције је дакле:

$$v = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2][\text{H}_2] = \boxed{k_1^{1/2} k_{-1}^{-1/2} k_2 [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}.$$

Константа брзине укупне реакције је:

$$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} = (2,7 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}}{4,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}} = \boxed{3,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}}.$$

16. Електролитичка дисоцијација електролита АВ је:

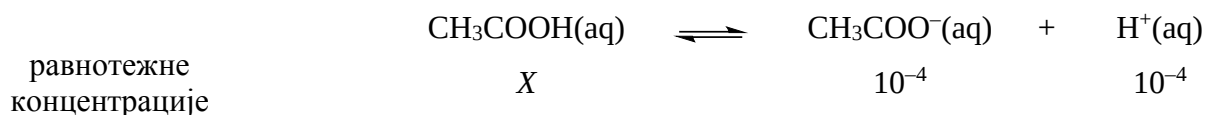


Вант Хофов број представља однос укупне концентрације растворених врста и аналитичке концентрације раствореног електролита (концентрација добијена из количине електролита). Ако је α степен дисоцијације АВ, а c његова аналитичка концентрација, након дисоцијације настаје по αc одговарајућих јона, а остаје $(1 - \alpha)c$ недисосованог електролита. Вант Хофов број за овај тип електролита је дакле:

$$i = \frac{\alpha c + \alpha c + (1 - \alpha)c}{c} = \frac{2\alpha c + c - \alpha c}{c} = \alpha + 1$$

Лако се добија да је степен дисоцијације $\alpha = i - 1 = 1,014 - 1 = \boxed{1,4\%}$.

17. Концентрација водоникових јона у добијеном раствору је $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Пошто је раствор добијен разблаживањем глацијалне сирћетне киселине ово уједно мора бити и концентрација ацетатних јона:



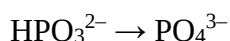
а концентрацију недисосоване сирћетне киселине x можемо добити из израза за киселинску константу сирћетне киселине:

$$K_a(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]},$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2}{x}$$

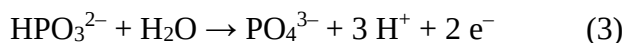
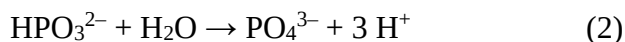
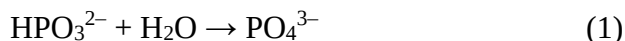
као $x = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Почетна (укупна, аналитичка) концентрација сирћетне киселине дакле мора бити $c = x + [CH_3COO^-] = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Укупна количина сирћетне киселине у раствору је $cV = (6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3) \cdot (100 \text{ dm}^3) = 6,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, што одговара маси од $(6,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}) \cdot (60 \text{ g/mol}) = 3,936 \text{ g}$, односно запремини од $(3,936 \text{ g}) / (1,05 \text{ g/cm}^3) = \boxed{3,75 \text{ cm}^3}$.

18. а) Натријум-фосфит се оксидује до фосфорне киселине, а калијум-перманганат се редукује до манган(II)-сулфата. Оксидациона полуреакција се саставља на следећи начин:

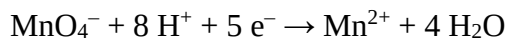


Да би се изједначиле полуреакције у киселој воденој средини, поред електрона неопходно је дописати H_2O или H^+ на одговарајућу страну полуреакције. Један од алгоритама који се често примењује у овом случају је да се на ону страну реакције где недостаје кисеоник дода онолико молекула воде колико је неопходно да се изједначи кисеоник (1), а затим на другу

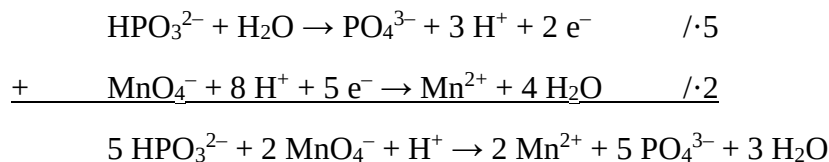
страну реакције дода онолико водоничних јона колико је неопходно за атомски биланс (2), а затим се допише одговарајући број електрона (3):



На сличан начин се састави и изједначи и редукциона полуреакција:



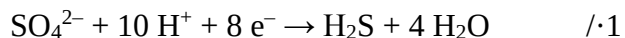
Јонски облик ове оксидоредукције добија се на следећи начин:



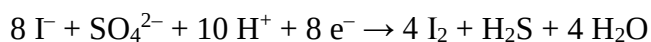
а молекулска једначина се лако добија додавањем одговарајућих контрајона:



б) Одговарајуће полуреакције су:



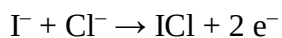
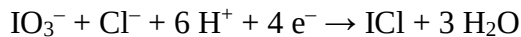
Јонски облик оксидоредукције је:



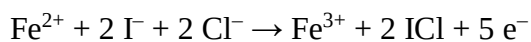
из којег следи молекулски облик:



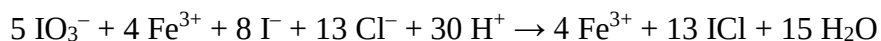
в) Одговарајуће полуреакције су:



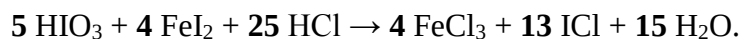
Пошто Fe^{2+} и I^- стоје у стехиометријском односу и не могу се засебно третирати, можемо сабрати две оксидационе реакције:



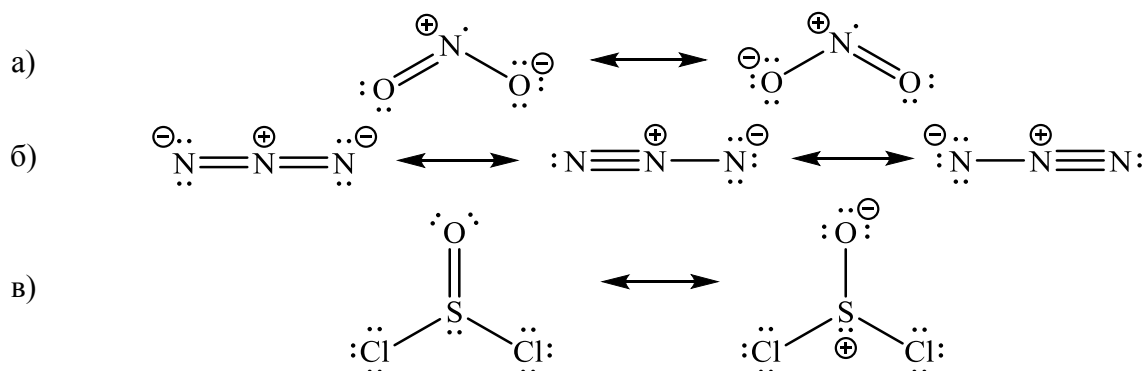
Јонски облик оксидоредукције је:



из којег следи молекулски облик:



19. За писање структурних (Луисових) формула можете пратити следећи алгоритам:
 1) израчунати укупан број валентних електрона 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 једноструким везама; 3) повезивати међусобно атоме додатним, вишеструким 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 вишеструких веза и електронских парова, па треба написати све могућности. То су резонантне (каноничне или мезомерне) структуре.



20. а) Из емпиријске формуле граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) се види да је у овом једињењу однос количина итријума и алуминијума 3:5. Како оба оксида садрже два атома метала по формулској јединки, итријумов и алуминијумов гранат може се представити и као **$3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$** .

б) Однос итријума, алуминијума и кисеоника у гранату је 3:5:12. Када се 20% првобитно присутних итријумових јона замени са итербијумом, добија се једињење у којем је однос итријума, итербијума, алуминијума и кисеоника:

$$n(\text{Y}) : n(\text{Yb}) : n(\text{Al}) : n(\text{O}) = (3 \cdot 0,8) : (3 \cdot 0,2) : 5 : 12 = 2,4 : 0,6 : 5 : 12$$

Овај однос представљен најмањим целим бројевима (што захтева емпиријска формула) је 12 : 3 : 25 : 60, па је емпиријска формула „допираног“ граната **$\text{Y}_{12}\text{Yb}_3\text{Al}_{25}\text{O}_{60}$** .

Други разред

1. видети 9. задатак из првог разреда

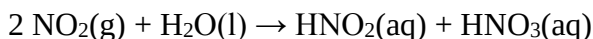
2. Запреминска јачина од 60,0 значи да 1 dm³ таквог раствора приликом потпуног разлагања ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) даје 60 dm³ кисеоника. Количина водоник-пероксида у оваквом раствору је $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2) = 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_m} = 2 \frac{60 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}} = 5,36 \text{ mol}$, а концентрација раствора 5,36 mol/dm³. Аналогно се добија да је концентрација раствора запреминске јачине 150 једнака 13,4 mol/dm³. Концентрација раствора насталог мешањем ова два раствора добија се као:

$$c_3 = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_3} = \frac{5,36 \text{ mol/dm}^3 \cdot 100,0 \text{ cm}^3 + 13,4 \text{ mol/dm}^3 \cdot 250,0 \text{ cm}^3}{100,0 \text{ cm}^3 + 250,0 \text{ cm}^3} = \boxed{11,1 \text{ mol/dm}^3}.$$

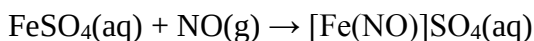
3. видети 4. задатак из првог разреда

4. видети 8. задатак из првог разреда

5. Од три састојка, једино се азот(IV)-оксид раствара у води дајући азотасту и азотну киселину (мешовити анхидрид, диспропорција):



Са воденим раствором гвожђе(II)-сулфата реагује азот(II)-оксид дајући нитрозо-комплекс (сетите се доказивања нитрата):



Преостали гас чини азот. Запремински састав почетне смеше је лако одредити:

$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_y} = \frac{5,0 \text{ mL}}{54,8 \text{ mL}} = \boxed{9,1\%}$$

$$\varphi(\text{NO}_2) = \frac{V(\text{NO}_2)}{V_y} = \frac{54,8 \text{ mL} - 40,4 \text{ mL}}{54,8 \text{ mL}} = \boxed{26,3\%}$$

$$\varphi(\text{NO}) = \frac{V(\text{NO})}{V_y} = \frac{40,4 \text{ mL} - 5,0 \text{ mL}}{54,8 \text{ mL}} = \boxed{64,6\%}$$

6. видети 16. задатак из првог разреда

7. видети 6. задатак из првог разреда

8. видети 13. задатак из првог разреда

9. У јединичној ћелији обичног галенита налазе се четири јона олова (осам на теменима и шест на странама, $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$) и четири сулфидна јона (дванаест на ивицама и један унутар ћелије, $12 \cdot (1/4) + 1 = 4$), те се у њој у ствари формално налазе четири „јединке” олово(II)-сулфида. Из густине среброносног галенита и ивице његове јединичне ћелије

можемо израчунати масу присутну у јединичној ћелији, али због неуједначеног састава овог материјала ова маса ће заправо представљати просечну масу његове јединичне ћелије ($\overline{m}_0$):

$$\overline{m}_0 = \rho V_0 = (7,21 \text{ g/cm}^3) (5,88 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1,466 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

Имајући на уму да у јединичној ћелији постоје четири „јединке” формуле, помоћу просечне масе јединичне ћелије заправо можемо израчунати просечну моларну масу среброносног галенита ($\overline{M}$):

$$N_A \overline{m}_0 = 4 \overline{M} \Leftrightarrow \overline{M} = \frac{N_A \overline{m}_0}{4} = \frac{(6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1,466 \cdot 10^{-21} \text{ g})}{4} = 219,9 \text{ g/mol}$$

а x можемо наћи постављањем једначине:

$$\overline{M} = 207(1-x) + 108x + 32(1-x/2)$$

одакле је $x = \boxed{0,166}$.

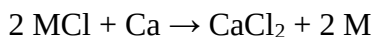
10. видети 17. задатак из првог разреда

11. видети 10. задатак из првог разреда

12. Закључци који се могу донети на основу изнетог поступка су:

- метал се добија редукцијом његовог хлорида са калцијумом
- за редукцију 15 g хлорида метала неопходно је $2/1,12 = 1,79 \text{ g}$ калцијума
- добијање сировог метала и његова дестилација ради пречишћавања заснива се на релативно великој испарљивости (многи метали имају врло високе тачке кључања и врло их је тешко предестилovati чак и при сниженом притиску, поготово у стакленој апаратури)
- метал се складишти у ампулама у инертној атмосфери

На основу ових услова одмах је могуће одбацити све метале сем тежих алкалних и земноалкалних. Међутим, две чињенице говоре против разматрања земноалкалних метала: (1) иако је реактивност баријума и радијума велика, реактивност рубидијума и цезијума је знатно већа, а тиме и потреба за непрестаним манипулисањем у инертној атмосфери, и (2) метална веза код алкалних метала је слабија (наелектрисање катјона је мање, а тиме и електростатичка привлачења у растопу), па рубидијум и цезијум имају мање тачке кључања. Због овог је вероватније да је у питању поступак за добијање рубидијума или цезијума, и то по једначини:



На први поглед ова реакција може деловати немогуће, јер је калцијум слабије редукционо средство од и рубидијума и цезијума, али повољном је чини чињеница да се при вишим

температурама настали алкални метал одводи из система испаравањем, фаворизујући померање равнотеже у десно. Ово је типичан начин за добијање рубидијума и цезијума. Простом стехиометријом на основу датих података за масе могуће је утврдити да се ради о **цезијуму**, а једначина на којем се добијање заснива је $2 \text{ CsCl} + \text{Ca} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{ Cs}$.

13. видети 12. задатак из првог разреда

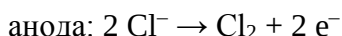
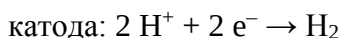
14. видети 20. задатак из првог разреда

15. У воденом раствору калијум-хлорида као катјони постоје H^+ и K^+ , а као анјони OH^- и Cl^- . На катоди ће се редукovati само H^+ јер је редукција K^+ (много) тежа (напонски низ). Што се тиче врсте која се оксидује на аноди, ситуација није толико једноставна. Поређењем вредности електродних потенцијала

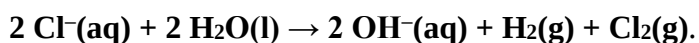


долази се до закључка да се на аноди лакше оксидују хидроксидни јони до кисеоника него хлоридни до хлора. То међутим није случај. Наиме, процес оксидације воде до кисеоника мање је повољан него што то електродни потенцијал показује. Ово се приписује тзв. наднапону који се јавља услед издвајања гаса. Вредност натпотенцијала зависи од природе гаса и врло је велика за кисеоник на свим уобичајеним електродама (око $+0,8 \text{ V}$), а за хлор је много мања. Због овог се за предвиђање процеса који се дешава на аноди често користи низ I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , где се први члан низа обично најлакше оксидује на аноди а последњи најтеже. Зато се када желимо вршити електролизу воде као електролит користи натријум-сулфат, јер се тад на аноди издваја искључиво кисеоник због немогућности оксидације сулфатног јона.

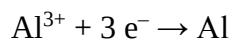
Процеси који се дешавају у овом случају су дакле:



а укупна јонска реакција је:

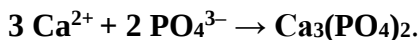
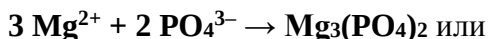


16. За редукцију једног мола алуминијумових јона:



неопходно је утрошити три Фарадејеве константе наелектрисања (пошто она даје количину наелектрисања по молу електрона), а пошто вредност која одговора $3 \cdot 96500 \text{ C}$ није понуђена, тачан одговор је **д**.

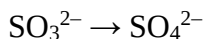
17. Натријум-фосфат користи се за омекшавање вода зато што таложи сталну тврдоћу (јоне Ca^{2+} и Mg^{2+}) у виду врло нерастворних фосфата:



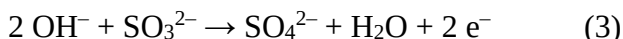
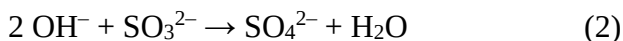
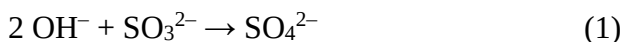
18. видети 15. задатак из првог разреда

19. видети 14. задатак из првог разреда

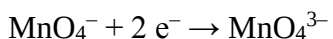
20. У првој реакцији калијум-перманганат се редукује до калијум-хипоманганата, а редукционо средство сулфит се оксидује до сулфата (прво следеће стабилно оксидационо стање сумпора). Реакција се одвија у базној средини. Саставимо прво оксидациону полуреакцију:



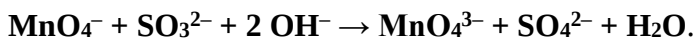
Да би се изједначиле полуреакције у базној воденој средини, поред електрона неопходно је дописати H_2O или OH^- на одговарајућу страну полуреакције. Један од алгоритама који се често примењује у овом случају је да се на ону страну реакције где недостаје кисеоник дода двоструко више хидроксидних јона него што је неопходно да се изједначи кисеоник (1), а затим на другу страну реакције дода онолико молекула воде колико је неопходно за атомски биланс (2), а затим се допише одговарајући број електрона (3):



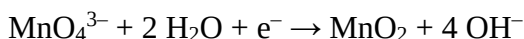
На сличан начин се састави и изједначи и редукциона полуреакција:



Јонски облик реакције 1 је дакле:



Приликом диспропорције врсте у којој је оксидациони број мангана +5, очекивано је да манганове врсте које настају имају оксидационе бројеве +4 и +6 (прва следећа мања/већа стабилна оксидациона стања), односно да настају манган-диоксид и манганат. Полуреакције су:



а реакција 2 је:



Трећи и четврти разред

1. видети 9. задатак из другог разреда
2. видети 5. задатак из другог разреда
3. видети 15. задатак из првог разреда
4. видети 2. задатак из другог разреда
5. видети 6. задатак из првог разреда
6. видети 10. задатак из првог разреда
7. видети 9. задатак из првог разреда
8. видети 14. задатак из првог разреда
9. видети 17. задатак из првог разреда
10. видети 12. задатак из другог разреда
11. видети 12. задатак из првог разреда
12. видети 20. задатак из другог разреда
13. видети 16. задатак из другог разреда
14. видети 8. задатак из првог разреда

15. Ако је специфична ротација (+)-винске киселине $+12^\circ$, специфична ротација њеног енантиомера (–)-винске киселине је -12° . Означимо удео (+)-винске киселине у смеси са x_+ а (–)-винске киселине са x_- . Како су оптичке ротације адитивне величине, оптичка ротација смеси два енантиомера је:

$$x_+[\alpha]_+ + x_-[\alpha]_- = +6^\circ$$

Решавањем система једначина:

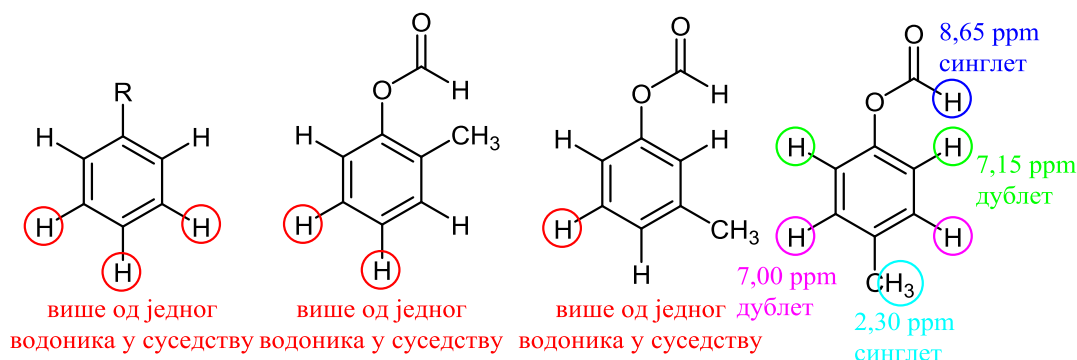
$$\left. \begin{array}{l} x_+ (+12^\circ) + x_- (-12^\circ) = +6^\circ \\ x_+ + x_- = 1 \end{array} \right\}$$

добива се $x_+ = \boxed{75\%}$.

16. Резонанциона енергија (или делокализациона енергија, енергија ароматичне стабилизације) представља вредност која говори о додатној стабилности неког молекула услед постојања ароматичног система. Између осталог, ова енергија могла би се одредити поређењем енталпија сагоревања са сродним једињењем које не поседује резонанциону стабилизацију. Најбоље би било да ово једињење буде изомер који садржи исти број sp^3 и sp^2 угљеника (што обезбеђује сличан збир енергија веза које се раскидају при сагоревању),

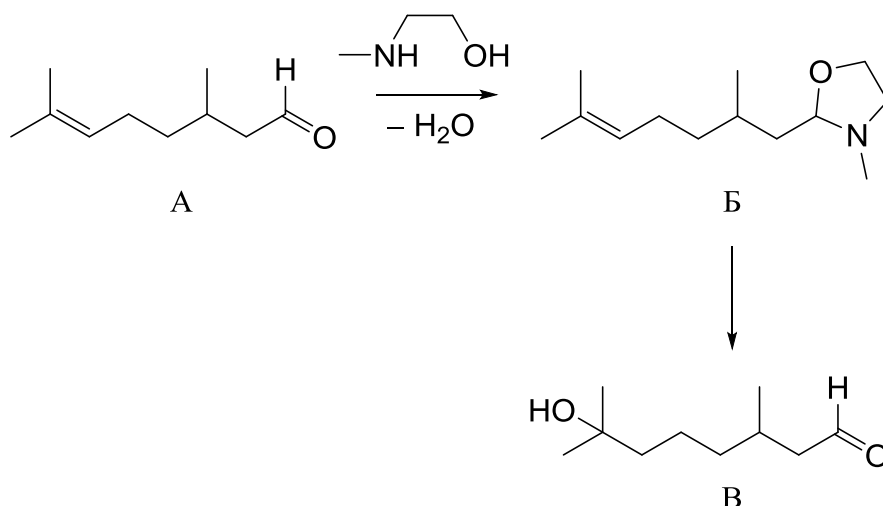
а то је једно једињење под г. Резонанциона енергија добија се као разлика енергија ослобођених сагоревањем ових једињења, $7238 - 7058 = 180 \text{ kJ/mol}$.

17. Из масеног садржаја и моларне масе може се закључити да је молекулска формула једињења $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Чињеница да се ово једињење користи као извор угљен-монооксида указује да поседује карбонилну групу. Податак да није кисело и да подлеже и базној хидролизи сугерише да је дериват карбоксилне киселине, према молекулској формули највероватније естар. Како алкан са осам угљеникових атома садржи осамнаест водоника, а молекул овог једињења само осам, једињење мора да садржи неколико вишеструких веза и/или прстенова (индекс незасићења једињења је 5), па је ароматична структура једињења врло вероватна. Ово значи да је у питању ароматични естар. У протонском NMR спектру јављају се укупно четири сигнала. Како једињење има осам водоника, то значи да су неки од тих водоника еквивалентни (нпр. из метиленске или метил-групе и/или као последица симетричне молекулске структуре). Два синглета у протонском NMR спектру нам говоре да постоје две врсте водоника у чијем суседству нема других водоника (нема водоника на суседном угљенику, на удаљености од три хемијске везе). Такође, по присуству два дублета закључујемо да постоје две врсте водоника у чијем суседству се налази само један водоник. Овај ароматични естар стога не може садржати моносупституисан бензенев прстен (видети слику испод). Како једињење има осам угљеника, оно онда мора бити естар неког крезола (метилфенола) и мравље киселине. Једини изомер који је у складу са спектралним подацима је *пара*-крезил-формијат.

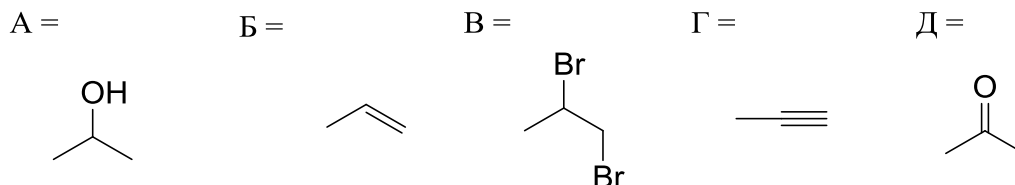


18. Дејством 2-(метиламино)етанола на 3,7-диметил-6-октенал (А, познато још и као цитронелал) добија се једињење Б које не садржи карбонилну групу, али ни $\text{O}-\text{H}$ ни $\text{N}-\text{H}$ везе. Из овог можемо закључити да се реакција одвија на алдехидној групи једињења А. Ово једињење не може бити ни хемиацетал ни ацетал (полуацетал и ацетал би имали $\text{N}-\text{H}$ везу), али ни енамин (енамин би имао $\text{O}-\text{H}$ везу). Дакле, у реакцији су учествовале и карбонилна група једињења А, али и хидроксилна и аминок-група 2-(метиламино)етанола. Разматрајући молекулске формуле А ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$), Б ($\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$) и 2-(метиламино)етанола ($\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$) закључујемо да се одвија кондензациона реакција (ослобађа се молекул воде). Једино једињење које испуњава ове услове је оно у којем угљеник који потиче из карбонила гради једноструке везе с кисеоником и азотом из 2-(метиламино)етанола; ово једињење је хемиаминал (структурни аналог хемиацетала). Једињење В, које се добија третирањем хемиаминала сумпорном киселином, има молекулску формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. То нам говори да

се дејством сумпорне киселине хидролизује хемиаминал, али и адира вода, пошто једињење садржи два водоника и један кисеоник више у односу на једињење А. Вода се, преко интермедијеног сулфатног естра, адира на двоструку везу према Марковниковљевом правилу, дајући 3,7-диметил-7-хидроксиоктанал (7-хидроксицитронелал), једињење које се примењује у индустрији парфема. Ово једињење постојано је на рН 6,5–7,0 (не долази до интрамолекулског грађења хемиацетала), док су споредни производи реакције водорастворни, те се екстракцијом неполарним растварачем може добити В.



19. Дехидратацијом алкохола А помоћу сумпорне киселине добија се алкен Б. Када алкен Б реагује са бромом у угљен-тетрахлориду долази до адисије молекула брома на двоструку везу. Дејством јаке базе на дибром-једињење В долази до двоструке елиминације бромоводоника, те настаје алкен Г, на који се у присуству жива(II)-сулфата адира вода дајући кетон Д. Кетон Д се може добити и оксидацијом алкохола А калијум-дихроматом, па алкохол А мора бити секундарни. На основу ових информација није могуће закључити структуру алкохола А. Кључан податак за решавање задатка је да се кетон Д може добити и термичким разлагањем калцијум-ацетата. Загревањем калцијум-ацетата одвија се реакција: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, те је кетон Д ацетон, а алкохол А 2-пропанол, након чега се лако закључује структура осталих једињења:



20. Како је једини реактант у Пасеринијевој реакцији који садржи азот изонитрил, врло је мало вероватно да група R^4 не потиче из изонитрила. То значи да угљеник на којем се налази кисеоник O^1 такође потиче из изонитрила. Кисеоник O^1 потиче из неког другог реактанта (кетона или карбоксилне киселине). Како се ни једна вишеструка веза не раскида у потпуности, кисеоник O^1 може потицати једино из карбоксилне киселине, односно раскидањем O—H везе у карбоксилној киселини. То онда подразумева и раскидање C—O

везе, која је друга једнострука веза која се раскида. Кетонски кисеоник мора и даље бити везан за угљеник за који су везане две атомске групе. Такав је кисеоник O^2 (групе R^2 и R^3 потичу из кетона). Остаје група R^1 која мора потицати из карбоксилне киселине, као и њој суседни карбонил. Дакле, **R^1 потиче из карбоксилне киселине, R^2 из кетона, O^1 из карбоксилне киселине, а O^2 из кетона.**