

HRV-1 C-0 C-1

**HRV-1 C-0 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Međunarodna kemijska olimpijada 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. srpnja do 2. kolovoza 2021

<https://www.icho2021.org>





HRV-1 C-0 G-2

**G0-2**  
Croatian (Croatia)

## Upute

- Smijete koristiti samo kemijsku olovku.
- Kalkulator koji koristite ne smije biti programabilni.
- Test sadrži 9 zadataka.
- Možete rješavati bilo kojim redom.
- Na raspolaganju imate 5 sati.
- Smijete početi s radom tek nakon znaka START.
- Svi rezultati i odgovori moraju biti napisani kemijskom olovkom unutar kućice predviđene za odgovore. Pri rješavanju smijete koristiti poleđinu papira, ali boduju se samo rješenja napisana u kućici.
- U kućice unesite i računsku izradu rješenja. Potpuni bodovi biti će dodijeljeni samo ako prikazete kako ste došli do rezultata.
- 30 min prije završetka ispita, voditelj ispita će vas upozoriti na vrijeme.
- Nakon komande STOP morate prestati s radom i pisanjem. Ako to ne učinite, biti ćete diskvalificirani.
- Na vlastiti zahtjev, u svrhu pojašnjenja, možete zatražiti služenu verziju testa na engleskom jeziku.
- Ne smijete bez dozvole napustiti radno mjesto. Ako nešto trebate (drugi kalkulator, odlazak na WC), podignite ruku i pričekajte dolazak voditelja ispita.

Sretno!

	Naslov	Bodovi	Postotak
<b>1</b>	Vodik na površini metala	<b>24</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	Izotopna vremenska kapsula	<b>35</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	Lambert-Beerov zakon?	<b>22</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	Redoks reakcije cinka	<b>32</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	Misteriozni silicij	<b>60</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala	<b>45</b>	<b>13</b>
<b>7</b>	Igre s nebenzoidnom aromatičnošću	<b>36</b>	<b>13</b>
<b>8</b>	Dinamične organske molekule i njihova kiralnost	<b>26</b>	<b>11</b>
<b>9</b>	Kapsule	<b>23</b>	<b>10</b>
	<b>Ukupno</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

## Fizikalne konstante i jednadžbe

### Konstante

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Electron mass	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro constant	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday constant	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unified atomic mass unit	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standard pressure	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero degree Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

## Jednadžbe

The ideal gas law	$PV = nRT$ , where $P$ is the pressure, $V$ is the volume, $n$ is the amount of substance, $T$ is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , where $F$ is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's constant, $q_1$ and $q_2$ are the magnitudes of the charges, and $r$ is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$ , where $\Delta U$ is the change in the internal energy, $q$ is the heat supplied, $w$ is the work done.
Enthalpy $H$	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle $S$	$S = k_B \ln W$ , where $W$ is the number of microstates.
The change of entropy $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , where $q_{\text{rev}}$ is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , where $K$ is the equilibrium constant, $z$ is the number of electrons, $E^\circ$ is the standard electrode potential.
Reaction quotient $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , where $[A]$ is the concentration of A.

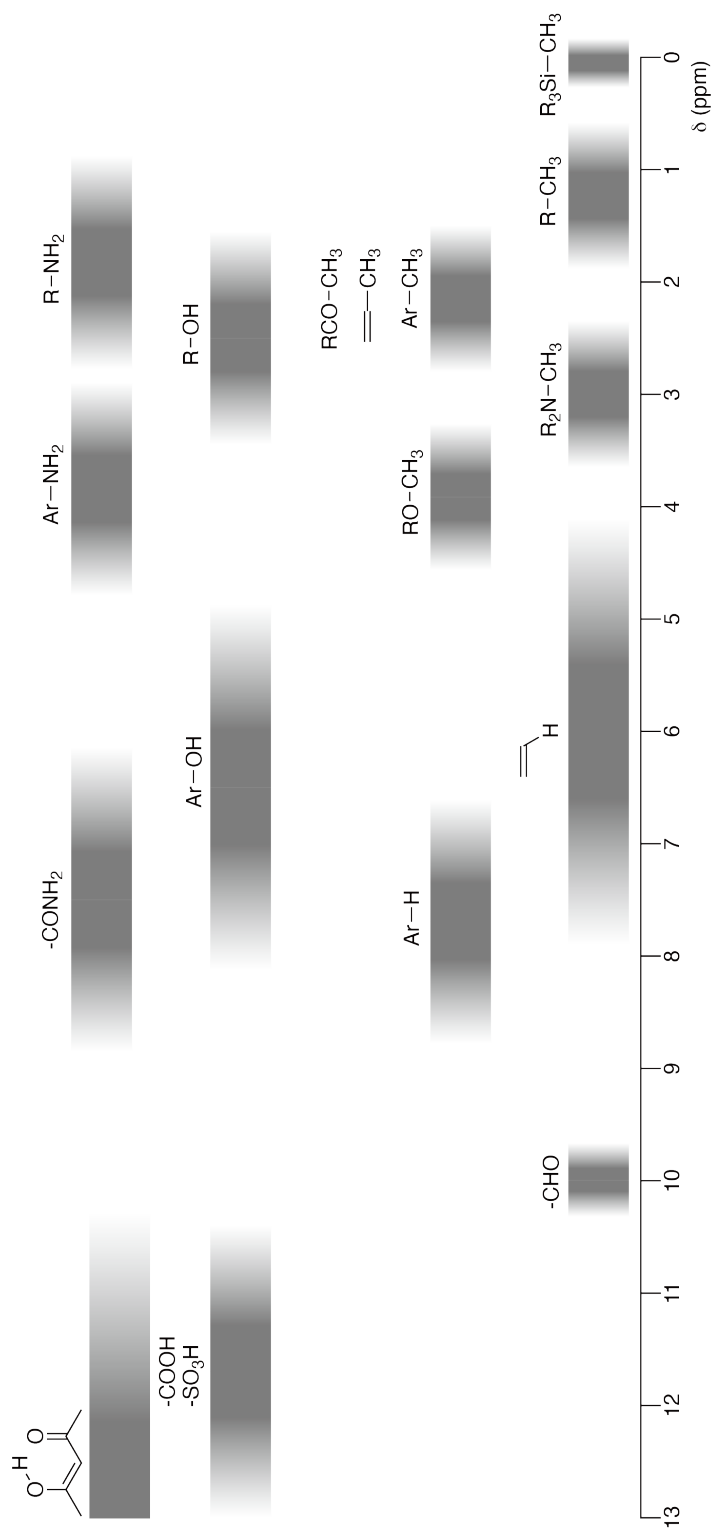
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , where $k$ is the rate constant, $A$ is the pre-exponential factor, $E_a$ is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert-Beer equation	$A = \epsilon lc$ , where $A$ is the absorbance, $\epsilon$ is the molar absorption coefficient, $l$ is the optical path length, $c$ is the concentration of the solution.
Henderson-Hasselbalch equation	For an equilibrium $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , where equilibrium constant is $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energy of a photon	
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

## Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

Key:  
 113  
 Nh  
 Nihonium  
 [278]  
 atomic number  
 Symbol  
 name  
 atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

**<sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts**



$\Delta\delta$  for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm



HRV-1 C-1 C-1

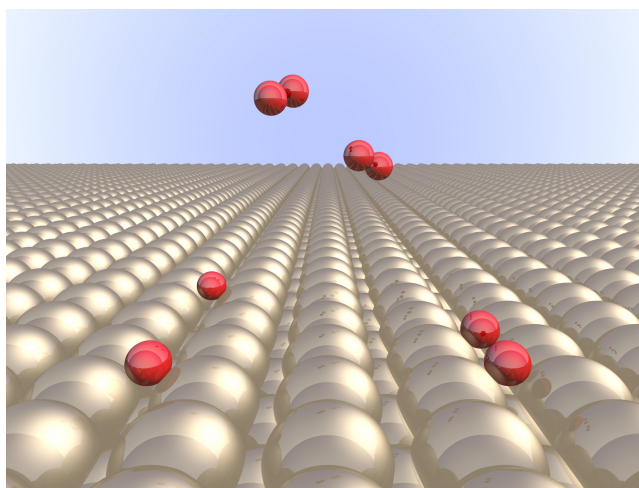
**HRV-1 C-1 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Vodik na površini metala

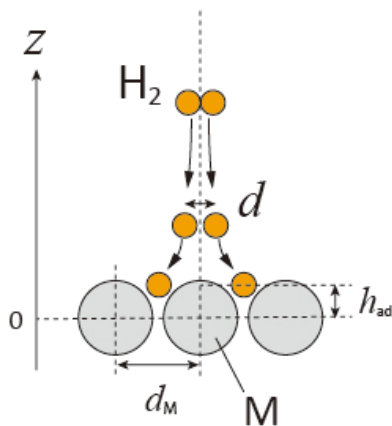
11 % ukupnih bodova							
Podzadatak	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Ukupno
Bodovi	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Rezultat							



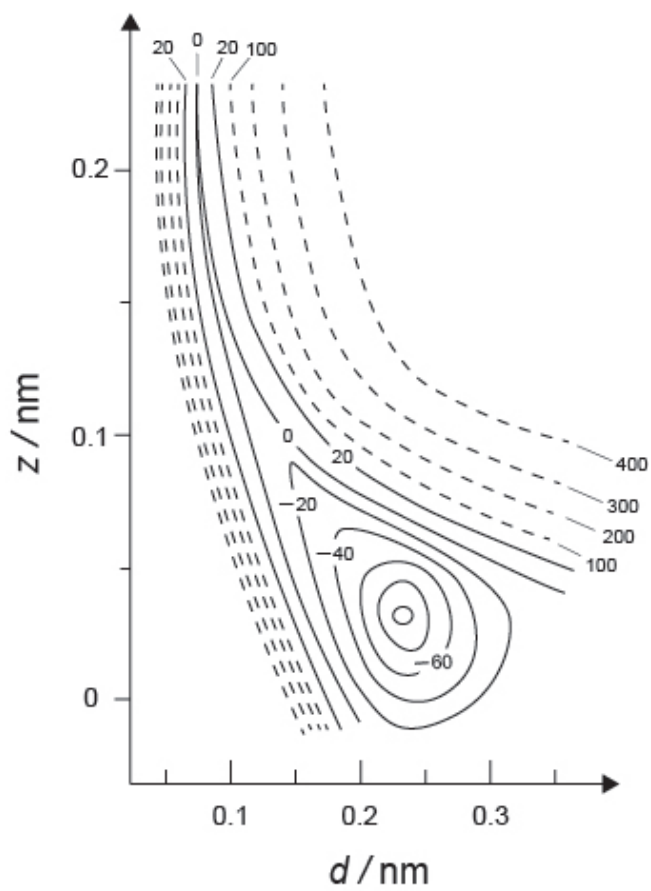
Očekuje se da će vodik biti budući izvor energije koji ne ovisi o fosilnim gorivima. Ovdje ćemo razmotriti postupak skladištenja vodika u metalu, koji je povezan s tehnologijom transporta i skladištenja vodika.

### Dio A

Kako se vodik apsorbira preko površine metala, prvo razmotrimo postupak adsorpcije vodika na površini metala,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ; (g) označava plinoviti vodik, a (ad) adsorbirani vodik. Molekule vodika ( $\text{H}_2$ ) koje dopiru do površine metala (M) disociraju na površini i adsorbiraju se kao atomi H (Slika 1). Potencijalna energija  $\text{H}_2$  ovisi o dvije varijable: međuatomskoj udaljenosti,  $d$ , i udaljenosti od površine atoma metala,  $z$ . Pretpostavlja se da je os duž dva atoma vodika paralelna s površinom i da je centar mase uvijek na vertikalnoj isprekidanoj liniji na Slici 1. Slika 2 prikazuje potencijalnu energiju za proces disocijacije na površini metala. Brojčane vrijednosti prikazuju potencijalnu energiju u kJ po molu  $\text{H}_2$ . Razmak između punih linija je  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , između isprekidanih linija  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a razmak između punih i isprekidanih je  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Energija nulte točke (*zero-point vibration energy*) je zanemarena.



Slika 1. Definicija varijabli. Crtež nije u ispravnim omjerima.



Slika 2

- A.1** Za svaki od sljedećih stavki (i)–(iii), **izaberite** najbližu vrijednost među 6pt ponuđenim vrijednostima A–G.
- (i) Međuatomska udaljenost za molekulu  $H_2$  u plinovitom stanju
  - (ii) Međuatomska udaljenost između atoma metala ( $d_M$  u Slici 1)
  - (iii) Udaljenost adsorbiranog atoma vodika od površine metala ( $h_{ad}$  u Slici 1)

A. 0.03 nm   B. 0.07 nm   C. 0.11 nm   D. 0.15 nm  
E. 0.19 nm   F. 0.23 nm   G. 0.27 nm

- A.2** Za svaki od sljedećih stavki (i)–(ii), **izaberite** najbližu vrijednost među 4pt ponuđenim vrijednostima A–H.
- (i) energija potrebna za disocijaciju plinovitog  $H_2$  u plinoviti H  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]
  - (ii) energija oslobođena u procesu adsorpcije plinovitog  $H_2$  [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

A. 20 kJ mol<sup>-1</sup>   B. 40 kJ mol<sup>-1</sup>   C. 60 kJ mol<sup>-1</sup>   D. 100 kJ mol<sup>-1</sup>  
E. 150 kJ mol<sup>-1</sup>   F. 200 kJ mol<sup>-1</sup>   G. 300 kJ mol<sup>-1</sup>   H. 400 kJ mol<sup>-1</sup>

## Dio B

Adsorbirani atomi vodika su ili apsorbirani u unutrašnjost metala ili se ponovo spajaju u molekule i desorbiraju kao plinovite molekule vodika. Ti procesi prikazani su jednadžbama reakcija (1a) i (1b). H(ab) predstavlja apsorbirane atome vodika.



Brzine reakcija po adsorpcijskom mjestu na površini metala za adsorpciju, desorpciju i apsorpciju označene su ovako:  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  i  $r_3[\text{s}^{-1}]$ . Brzine tih procesa dane su sljedećim izrazima:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

gdje su  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  i  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  koeficijenti brzina reakcija, a  $P_{\text{H}_2}$  je parcijalni tlak  $\text{H}_2$ . Među mjestima dostupnim na površini metala,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) je udio površine zauzet atomima vodika. Pretpostavlja se da su procesi adsorpcije i desorpcije brzi u odnosu na apsorpciju vodika ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) te da je  $\theta$  nepromjenjen.

**B.1**  $r_3$  se može izraziti kao:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

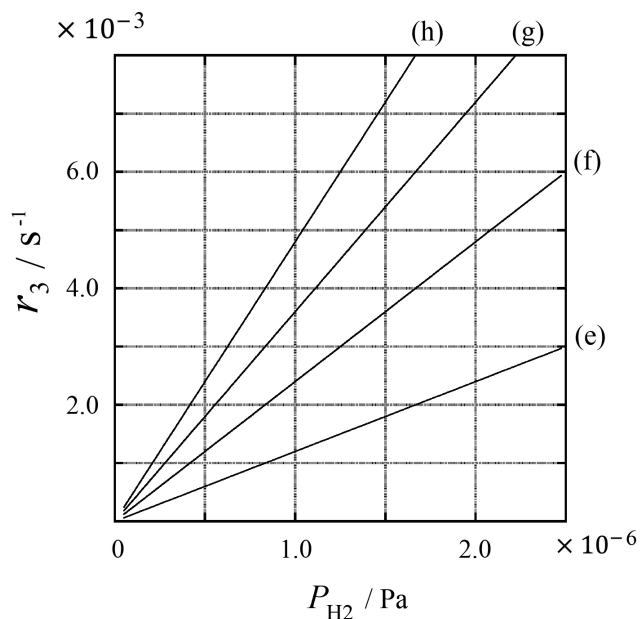
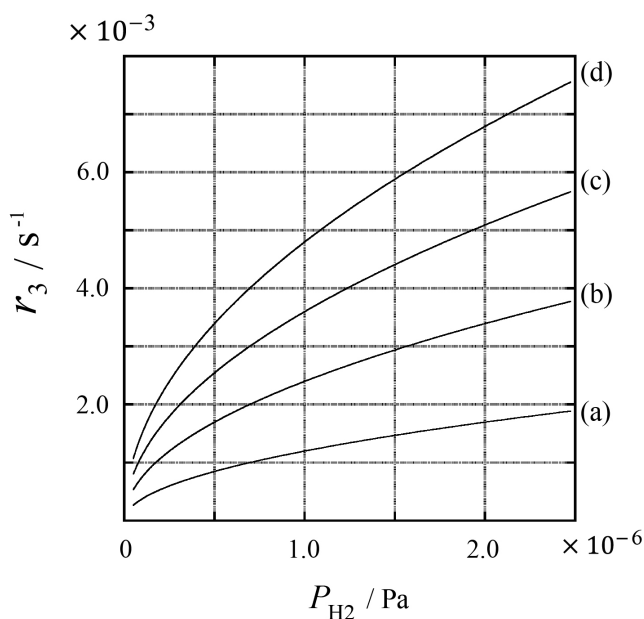
**Izrazite**  $C$  koristeći  $k_1$  i  $k_2$ .

Uzorak metala površine  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  smješten je u spremnik ( $1 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) s plinovitim  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Površinska gustoća zauzetih adsorpcijskih mjesta za atome vodika pri ovim uvjetima iznosi  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Temperatura površine je održana stalnom pri  $T = 400 \text{ K}$ . Kako reakcija (1) napreduje,  $P_{\text{H}_2}$  se smanjuje konstantnom brzinom od  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Pretpostavite da je  $\text{H}_2$  idealan plin i da je volumen uzorka metala zanemariv.

**B.2** Izračunajte količinu atoma vodika (u molima) apsorbiranih po jedinici površine i po jedinici vremena,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

**B.3** Pri  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  iznosi  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Izračunajte iznos  $k_3$  pri  $400 \text{ K}$ . U slučaju da niste došli do rješenja u podzadatku **B.2**, uzmite da je  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** Pri nekoj drugoj temperaturi  $T$ ,  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  i  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Među ponuđenim krivuljama (a)–(h) za ovisnost  $r_3$  o  $P_{\text{H}_2}$  pri temperaturi  $T$ , zaokružite onu koju smatrate ispravnom. 3pt





HRV-1 C-1 A-1

**A1-1**  
Croatian (Croatia)

## Vodik na površini metala

### Dio A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



HRV-1 C-1 A-2

**A1-2**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$





HRV-1 C-1 A-3

**A1-3**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

HRV-1 C-2 C-1

**HRV-1 C-2 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Izotopna vremenska kapsula

11 % ukupnih bodova					
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	Ukupno
Bodovi	8	8	10	9	<b>35</b>
Rezultat					



Molekule koje se razlikuju samo po izotopnom sastavu, poput  $\text{CH}_4$  i  $\text{CH}_3\text{D}$ , nazivaju se izotopolozima. Smatra se da izotopolozi imaju ista kemijska svojstva, iako postoje i male razlike.

Pretpostavite da su svi spojevi prikazani u ovom zadatku u plinskoj fazi.

Razmotrimo sljedeću ravnotežu:



Entropija,  $S$ , raste s povećanjem broja mogućih mikroskopskih stanja sustava,  $W$ :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

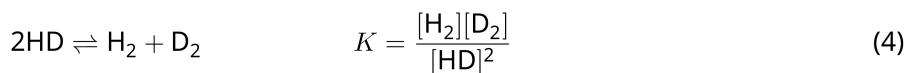
$W = 1$  za  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  i  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Nasuprot tome,  $W = 2$  za molekulu  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  jer se atomi kisika u toj molekuli razlikuju. Budući da su na desnoj strani jednadžbe (1) dvije molekule  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** Promjena entalpije,  $\Delta H$ , u jednadžbi (3) pozitivnog je predznaka neovisno o temperaturi. 8pt



**Izračunajte** konstante ravnoteže,  $K$ , za reakciju prikazanom jednadžbom (3) pri vrlo niskim ( $T \rightarrow 0$ ) i vrlo visokim ( $T \rightarrow +\infty$ ) temperaturama. Pretpostavite da se pri tim temperaturama reakcija ne mijenja i da  $\Delta H$  konvergira u konstantnu vrijednost pri visokim temperaturama.

$\Delta H$  procesa navedenog u nastavku može se objasniti molekulskim vibracijama.



Pri  $T = 0$  K, vibracijska energija dvoatomne molekule čija je vibracijska frekvencija  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] može se prikazati izrazom:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

gdje je  $k$  konstanta sile, a  $\mu$  reducirana masa, koja se za dvoatomnu molekulu sastavljenu od atoma masa  $m_1$  i  $m_2$  računa prema izrazu:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

**A.2** Vibracija molekule  $\text{H}_2$  izražena valnim brojem iznosi  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$ . **Izračunajte**  $\Delta H$  za sljedeću reakciju pri  $T = 0$  K u mjernim jedinicama  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



Pretpostavite sljedeće:

- samo vibracijska energija doprinosi  $\Delta H$ .
- vrijednosti  $k$  za  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  i  $\text{D}_2$  su jednake.
- masa atoma H iznosi 1 Da, a masa atoma D iznosi 2 Da.

Množinski udio  $\text{H}_2$ , HD i  $\text{D}_2$  u uravnoteženom sustavu ovisi o temperaturi. U izrazu koji slijedi  $\Delta_{\text{D}_2}$  predstavlja promjenu množinskog udjela  $\text{D}_2$ .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

U navedenom izrazu,  $R_{\text{D}_2}$  se odnosi na omjer  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  u uzorku, a  $R_{\text{D}_2}^*$  se odnosi na omjer  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  pri  $T \rightarrow +\infty$ . Treba primijetiti da raspodjela izotopa postaje nasumična pri  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Izračunajte**  $\Delta_{\text{D}_2}$  uz prirodnu zastupljenost izotopa D u slučaju kad je izotopna izmjena u ravnotežnom stanju pri temperaturi pri kojoj  $K$  za reakciju prikazanu jednačbom (4) iznosi 0.300. Pretpostavite da je udio izotopa D i H u prirodi  $1.5576 \times 10^{-4}$ , odnosno  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

Općenito, množinski omjer dvostruko supstituiranih izotopologa, koji sadrži dva teška izotopa u molekuli, povećava se sa sniženjem temperature. Razmotrimo množinski omjer molekula  $\text{CO}_2$  relativnih molekulskih masa 44 and 47, koje su u daljnjem tekstu označene kao  $\text{CO}_2[44]$  i  $\text{CO}_2[47]$ . Veličina  $\Delta_{47}$  definirana je na sljedeći način:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

$R_{47}$  odnosi se na omjer  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  u uzorku, a  $R_{47}^*$  odnosi se na omjer  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  pri  $T \rightarrow +\infty$ . Prirodna zastupljenost pojedinih izotopa ugljika i kisika dana je u sljedećoj tablici; zanemarite ostale izotope.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
prirodna zastupljenost	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
prirodna zastupljenost	0.997621	0.0003790	0.0020000

Temperaturna ovisnost  $\Delta_{47}$  određena je na sljedeći način, gdje je  $T$  dana kao termodinamička temperatura u K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

**A.4**  $R_{47}$  fosilnog planktona nađenog na morskom dnu oko Antarktike iznosi 9pt  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **Procijenite** temperaturu koristeći  $R_{47}$ . Ta se temperatura interpretira kao temperatura zraka u vrijeme kad su ovi planktoni živjeli. Za račun uzmite u obzir samo najčešći izotopolog  $\text{CO}_2[47]$ .



HRV-1 C-2 A-1

**A2-1**  
Croatian (Croatia)

## Izotopna vremenska kapsula

**A.1** (8 pt)

**A.2** (8 pt)



HRV-1 C-2 A-2

**A2-2**  
Croatian (Croatia)

---

**A.3** (10 pt)





HRV-1 C-2 A-3

**A2-3**  
Croatian (Croatia)

---

**A.4** (9 pt)

HRV-1 C-3 C-1

**HRV-1 C-3 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

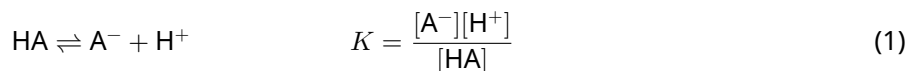
## Lambert-Beerov zakon?

8 % ukupnih bodova				
Podzadatak	A.1	B.1	B.2	Ukupno
Bodovi	10	6	6	<b>22</b>
Rezultat				

U ovom zadatku zanemarite apsorpciju kivete i otapala. Temperatura svih otopina i plinova održavana je konstantnom i iznosi 25 °C.

### Dio A

Priređena je vodena otopina **X** koristeći HA i NaA. Koncentracije  $[A^-]$ ,  $[HA]$  i  $[H^+]$  u otopini **X** iznose redom  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  i  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a povezane su sljedećom kiselo-baznom ravnotežom:



Duljina optičkog puta u kiveti u Dijelu A je  $l$ . Zanemarite promjenu gustoće uslijed razrijeđenja. Pretpostavite da se odvija jedino reakcija prikazana jednadžbom (1).

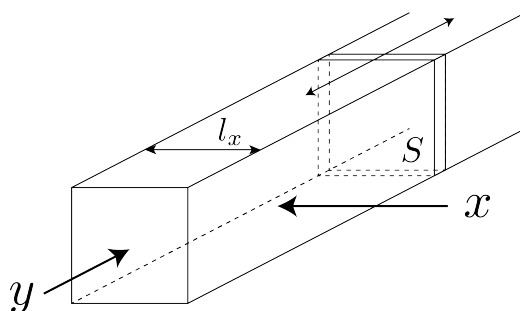
- A.1** Apsorbancija otopine **X** iznosi  $A_1$  pri valnoj duljini  $\lambda_1$ . Otopina **X** razrijeđena je otopinom klorovodične kiseline čiji je pH = 2.500 pri čemu je volumen udvostručen. Nakon razrijeđivanja, apsorbcija je ostala jednaka  $A_1$  pri  $\lambda_1$ . **Odredite** omjer  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , gdje su  $\varepsilon_{HA}$  i  $\varepsilon_{A^-}$  molarni apsorpcijski koeficijenti vrsta HA i  $A^-$  pri  $\lambda_1$ . 10pt

**Dio B**

Razmotrimo sljedeću ravnotežu u plinskoj fazi.



Čistim plinom D napunjena je kiveta s prozirnom pomičnom stjenkom poprečnog presjeka  $S$  (vidite sliku ispod) pri tlaku  $P$  te je postignuto ravnotežno stanje uz održavanje konstantnog ukupnog tlaka  $P$ . Apsorbancija plina je  $A = \varepsilon(n/V)l$ , gdje su  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  i  $l$  redom molarni apsorpcijski koeficijent, množina plina, volumen plina i duljina optičkog puta. Pretpostavite da se svi plinovi ponašaju kao idealni.



Ako je potrebno, koristite sljedeće definicije:

	Početno stanje		Uravnoteženo	
	D	M	D	M
Parcijalni tlak	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Množina u molovima	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volumen	$V_0$		$V$	

**B.1** Apsorbancija plina pri valnoj duljini  $\lambda_{B1}$  mjerena u smjeru  $x$  ( $l = l_x$ ) je  $A_{B1}$  u početnom stanju i nakon uspostavljanja ravnoteže. **Odredite** omjer  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pri  $\lambda_{B1}$ , pri čemu su  $\varepsilon_D$  i  $\varepsilon_M$  molarni apsorpcijski koeficijenti plinova D i M. 6pt

**B.2** Apsorbancija plina pri  $\lambda_{B2}$  mjerena u smjeru  $y$  je  $A_{B2}$  u početnom stanju ( $l = l_{y0}$ ) i nakon uspostavljanja ravnoteže ( $l = l_y$ ). **Odredite** omjer  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pri  $\lambda_{B2}$ . 6pt



HRV-1 C-3 A-1

**A3-1**  
Croatian (Croatia)

## Lambert-Beerov zakon?

### Dio A

**A.1** (10 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)



HRV-1 C-3 A-2

**A3-2**  
Croatian (Croatia)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$   
\_\_\_\_\_



HRV-1 C-3 A-3

**A3-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



HRV-1 C-3 A-4

**A3-4**  
Croatian (Croatia)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_



HRV-1 C-4 C-1

**HRV-1 C-4 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Redoks reakcije s cinkom

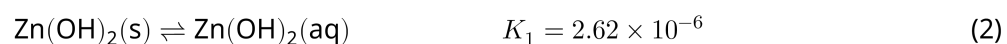
11 % ukupnih bodova							
Podzadatak	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Ukupno
Bodovi	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Rezultat							



Cink se već dugo koristi u različitim legurama poput mjedi i čelika. Cink sadržan u industrijskim otpadnim vodama odvaja se taložnim reakcijama tijekom procesa pročišćavanja voda. Dobiveni talog reducira se kako bi se metalni cink mogao ponovno upotrijebiti.

### Dio A

Ravnotežne jednadžbe reakcija otapanja cinkovog hidroksida  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  pri 25 °C i odgovarajuće ravnotežne konstantne dane su jednadžbama (1)–(4).



Topljivost cinka (koncentracija u kojoj se cinkovi ioni nalaze u zasićenoj vodenoj otopini),  $S$ , dana je jednadžbom (5).

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

**A.1** Kada su u reakcijama 1–4 uspostavljene ravnoteže, **izračunajte** raspon pH vrijednosti u kojima je među navedenim specijama  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  i  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$  najveća koncentracija  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ . 6pt

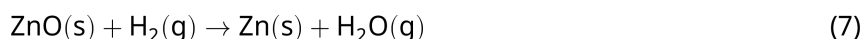
**A.2** Priređena je zasićena vodena otopina  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  pri  $\text{pH} = 7.00$ . Otopina je profiltrirana i filtrat je zalužen pomoću  $\text{NaOH}$  do  $\text{pH} = 12.00$ . **Izračunajte** množinski udio cinka koji se istaloži promjenom  $\text{pH}$  sa 7.00 na 12.00. Zanemarite promjene volumena i temperature. 5pt

## Dio B

Zatim je regenerirani cinkov hidroksid zagrijavan pri čemu nastaje cinkov oksid prema sljedećoj reakciji:

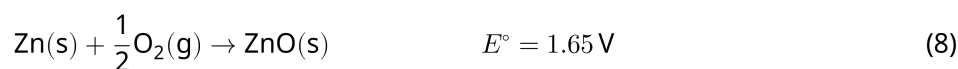


Cinkov oksid je zatim vodikom reduciran u elementarni cink:



**B.1** Da bi se reakcija (7) mogla zbivati pri parcijalnom tlaku vodika od 1 bar, potrebno je smanjiti parcijalni tlak nastale vodene pare. **Izračunajte** gornju granicu parcijalnog tlaka vodene pare koja omogućuje reakciju (7) pri  $300^\circ\text{C}$ . Gibbsove energije stvaranja cinkova oksida i vodene pare pri  $300^\circ\text{C}$  i 1 bar za plinovite vrste iznose  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 4pt

Od elementarnog cinka izrađuju se negativne elektrode (anode) u baterijama tipa metal-zrak. Anoda se sastoji od  $\text{Zn}$  i  $\text{ZnO}$ . U tom galvanskom članku zbiva se sljedeća redoks reakcija s elektromotivnošću (e.m.f.)  $E^\circ$  pri  $25^\circ\text{C}$  i tlaku 1 bar.



**B.2** Baterija cink-zrak isprazni se nakon 24 sata pri jakosti struje 20 mA. **Izračunajte** promjenu masu anode u toj bateriji. 3pt



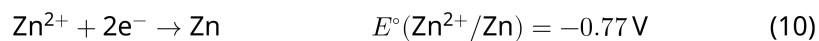
Planina Fuji

- B.3** Razmotrite promjenu e.m.f. baterije cink-zrak o okolnim uvjetima. **Izračunajte** 5pt  
 e.m.f. na vrhu planine Fuji na visini od 3776 m, gdje je u veljači temperatura  $-38^\circ\text{C}$ . Atmosferski tlak opisan je sljedećom formulom

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left( 1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

pri visini  $h$  [m] i temperaturi  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Množinski udio kisika u atmosferi je 21%. Reakcijska Gibbsova energija za reakciju (8) iznosi  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pri  $-38^\circ\text{C}$  i 1 bar.

- B.4** **Izračunajte** reakcijsku Gibbsovu energiju za reakciju (6) pri  $25^\circ\text{C}$ . Standardni 9pt  
 redukcijski potencijali,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  i  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  pri  $25^\circ\text{C}$  i 1 bar dani su s (10) i (11).





HRV-1 C-4 A-1

**A4-1**  
Croatian (Croatia)

## Redoks reakcije s cinkom

### Dio A

**A.1** (6 pt)

< pH <



HRV-1 C-4 A-2

**A4-2**  
Croatian (Croatia)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



HRV-1 C-4 A-3

**A4-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$  \_\_\_\_\_ bar

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



HRV-1 C-4 A-4

**A4-4**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v





HRV-1 C-4 A-5

**A4-5**  
Croatian (Croatia)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

HRV-1 C-5 C-1

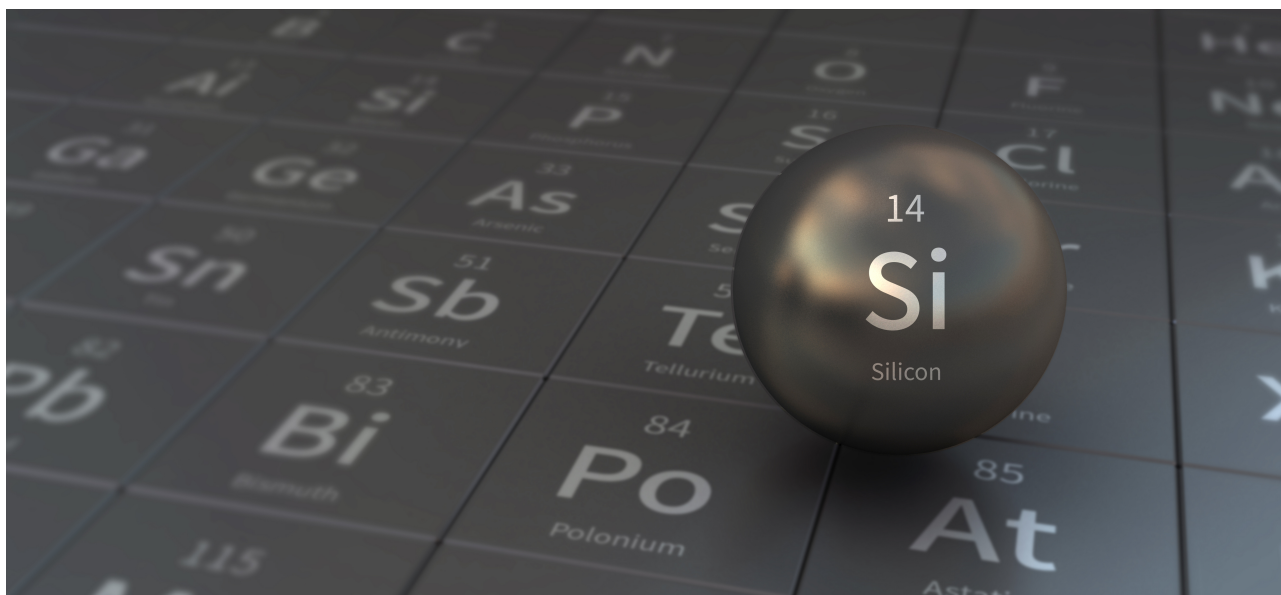
**HRV-1 C-5 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Misteriozni silicij

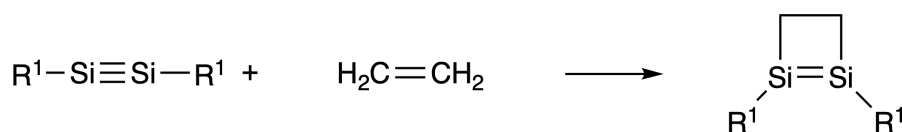
12 % ukupnih bodova								
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Ukupno
Bodovi	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Rezultat								



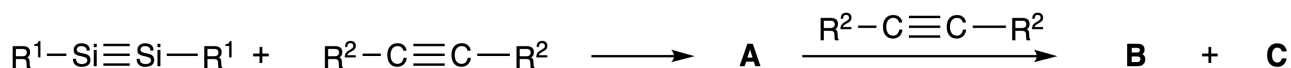
Iako je silicij element 14. skupine kao i ugljik, njihova svojstva se značajno razlikuju.

### Dio A

Za razliku od ugljik–ugljik trostruke veze, silicij–silicij trostruka veza u spojevima tipa  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (gdje je R organski supstituent) ekstremno je reaktivna. Npr., reagira s etenom pri čemu nastaje produkt s četveročlanim prstenom.



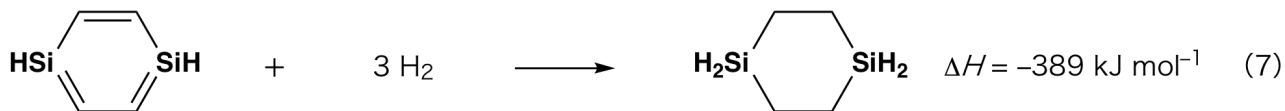
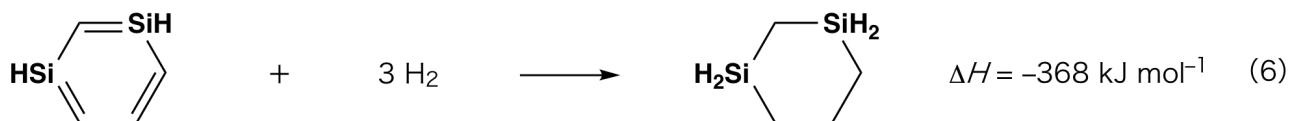
Spoj  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  s nekim alkinom ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), prvo nastaje intermedijer **A** s četveročlanim prstenom. Daljnjom reakcijom intermedijera **A** s drugom molekulom  $R^2-C \equiv C-R^2$  nastaju izomeri **B** i **C**, koju imaju cikličke konjugirane strukture slične benzenu, takozvani 'disilabenzeni'. Takvi spojevi sadrže šesteročlani prsten koji se može prikazati formulom  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



$^{13}C$  NMR spektar odgovarajućeg šesteročlanog prstena  $Si_2C_4$  ima dva signala za **B** i jedan signal za **C**.

**A.1** Nacrtajte strukturne formule (jednu od mogućih rezonantnih struktura) spojeva **A**, **B** i **C** koristeći  $R^1$ ,  $R^2$ , Si i C. 9pt

**A.2** Izračunajte apsolutnu vrijednost energije aromatske stabilizacije (ASE) za benzen i spoj **C** (ako je  $R^1 = R^2 = H$ ), uzimajući u obzir reakcijske entalpije reakcija hidrogenacije nezasićenih sustava (Slika 1). 7pt



Slika 1

Kada se otopina spoja **C** u ksilenu zagrijava, zbiva se izomerizacija pri čemu nastaje ravnotežna smjesa spojeva **D** i **E**. Množinski omjer **D** : **E** = 1 : 40.0 pri 50.0 °C i **D** : **E** = 1 : 20.0 pri 120.0 °C.

**A.3** **Izračunajte**  $\Delta H$  za reakciju transformacije **D** u **E**. Pretpostavite da  $\Delta H$  ne ovisi o temperaturi. 6pt

Izomerizacija **C** u **D** i **E** zbiva se preko transformacije  $\pi$ -veza u  $\sigma$ -veze bez kidanja  $\sigma$ -veza.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar pokazuje jedan signal za  $\text{Si}_2\text{C}_4$  okosnicu u spoju **D** i dva signala u spoju **E**. U spoju **D** nema tročlanih prstenova, dok u spoju **E** postoje dva tročlana prstena povezana istim bridom.

**A.4** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **D** i **E** koristeći  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si i C. 10pt

## Dio B

Silicij može tvoriti visoko koordinirane spojeve (> 4 supstituenta) s elektronegativnim elementima poput fluora. Fluoridi metala često se koriste kao reagensi za fluoriranje. U istu svrhu se mogu koristiti i visokokoordinirani fluoridi silicija.

Fluoriranje  $\text{CCl}_4$  pomoću  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  provedena je na slijedeći način.

- **Standardizacija otopine  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

• Propis

Vodena otopina **F**: 0.855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) otopi se u vodi (konačni volumen je 200 mL).

Vodena otopina **G**: 6.86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) otopi se u vodi (konačni volumen je 200 mL).

• Postupak

Taložna titracija otopine **F** (50.0 mL) provedena je postupnim dodavanjem otopine **G** u prisutnosti indikatora ksilenol narančastog, koji koordinativno veže ione  $\text{Ce}^{3+}$ . Nakon dodatka 18.8 mL otopine **G**, boja otopine se promijenila iz žute u crveno-ljubičastu (magenta). Nastali talog sadrži binarni spoj s  $\text{Ce}^{3+}$ . U reakciji nastaje i  $\text{Si}(\text{OH})_4$  kao jedini produkt sa silicijem.

**B.1** **Napišite** i izjednačite jednadžbu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  s  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reakcija  $\text{CCl}_4$  s  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Gubitak supstancija, npr. isparavanjem, je zanemariv.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  je dodan u  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) i zagrijan na 300 °C u hermetički zatvorenoj posudi. Neizreagirani  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  i nastali  $\text{NaCl}$  uklonjeni su filtracijom. Filtrat je razrijeđen sa  $\text{CCl}_4$  do ukupnog volumena 1.00 L (otopina **H**).  $^{29}\text{Si}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR spektri otopine **H** pokazali su da je  $\text{SiF}_4$  jedini prisutan spoj silicija. U  $^{19}\text{F}$  NMR spektru, uz signale za  $\text{SiF}_4$ , prisutni su i signali koji odgovaraju spojevima  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  i  $\text{CF}_4$  (vidi Tablicu 1). Omjeri integrala u  $^{19}\text{F}$  NMR spektru proporcionalni su broju atoma fluora.

Tablica 1

$^{19}\text{F}$ NMR podaci	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Omjeri integrala	45.0	65.0	18.0	2.0



$\text{SiF}_4$  hidrolizira u  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  prema jednadžbi 8:



Otopini **H** (10 mL) dodana je voda u suvišku, što je rezultiralo potpunom hidrolizom  $\text{SiF}_4$ . Nakon izolacije,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  koji nastaje hidrolizom je neutraliziran i potpuno preveden u  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (vodena otopina **J**).

Talog neizreagirano  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  i  $\text{NaCl}$ , koji je uklonjen filtracijom u početnom koraku (vidi podcrtani tekst), potpuno je otopljen u vodi pri čemu nastaje vodena otopina (otopina **K**; 10.0 L).

Nakon toga, provedene su nove taložne titracije s otopinom **G** i završne točke titracija su postignute kako slijedi:

• Za otopinu **J** (za cijelu količinu) utrošak titranta je 61.6 mL.

• Za 100 mL otopine **K** utrošak titranta je 44.4 mL.

Treba napomenuti da prisutnost  $\text{NaCl}$  i  $\text{SiO}_2$  ne utječe na taložnu titraciju.

<b>B.2</b>	<b>Izračunajte</b> masu $\text{NaCl}$ koji nastaje u reakcijskoj posudi (vidi podcrtani tekst) i <b>izračunajte</b> masu ( $x$ [g]) početnog reaktanta $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .	15pt
------------	--	------

<b>B.3</b>	77.8 % $\text{CCl}_4$ je ostao neizreagirano. <b>Izračunajte</b> masu $\text{CF}_3\text{Cl}$ koji nastaje.	8pt
------------	--	-----



HRV-1 C-5 A-1

**A5-1**  
Croatian (Croatia)

## Misteriozni silicij

### Dio A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

$\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** :

$\text{kJ mol}^{-1}$



HRV-1 C-5 A-2

**A5-2**  
Croatian (Croatia)

**A.3** (6 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)





HRV-1 C-5 A-3

**A5-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)



HRV-1 C-5 A-4

**A5-4**  
Croatian (Croatia)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



HRV-1 C-5 A-5

**A5-5**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

HRV-1 C-6 C-1

**HRV-1 C-6 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala

13 % ukupnih bodova											
Pozadatak	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Ukupno
Bodovi	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Rezultat											



Vulkan na otoku Sakurajima

### Dio A

Japan je jedna od država s najvećim brojem vulkana. Kada silikatni minerali kristaliziraju iz magme, dio iona prijelaznih metala ( $M^{n+}$ ) u magmi se ugrađuje u silikatne minerale.  $M^{n+}$  ioni koji se proučava u ovom zadatku koordinirani su oksidnim ionima ( $O^{2-}$ ) u tetraedarskoj geometriji ( $T_d$ ) u magmi, a u oktaedarskoj geometriji ( $O_h$ ) u silikatnim mineralima. U obje geometrije ioni metala su u visokospinskoj elektronskoj konfiguraciji. Koeficijent razdjeljenja  $M^{n+}$  između silikatnih minerala i magme,  $D$ , može se prikazati izrazom:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

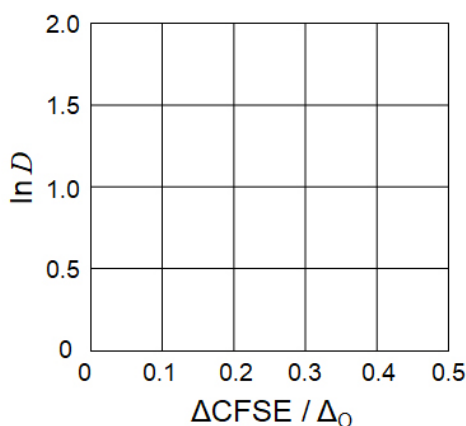
pri čemu su  $[M]_s$  i  $[M]_l$  koncentracije  $M^{n+}$  u silikatnim mineralima, odnosno u magmi. Tablica ispod prikazuje  $D$  vrijednosti za ione  $Cr^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  kao primjer.

	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1

Neka su  $\Delta_o$  i  $CFSE^O$  energije cijepanja d-orbitala iona  $M^{n+}$  i energije stabilizacije kristalnog polja u  $O_h$  polju. Neka su  $\Delta_T$  i  $CFSE^T$  odgovarajuće energije za tetraedarsko  $T_d$  polje.

**A.1** **Izračunajte**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  u smislu  $\Delta_o$  za ione  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  i  $Co^{2+}$ ; 6pt  
Pretpostavite da je  $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$ .

**A.2** Ako se grafički prikaže ovisnost  $\ln D$  o  $\Delta CFSE / \Delta_o$  u kartezijevom koordinativnom sustavu prikazanom dolje, dobiva se linearni odnos. 3pt  
**Procijenite**  $D$  za  $Co^{2+}$ .



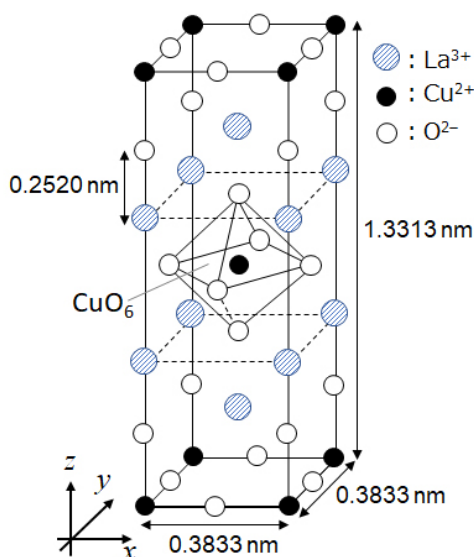
Oksidi metala MO ( $M = Ca, Ti, V, Mn$  ili  $Co$ ) kristaliziraju po tipu kristalne strukture kuhinjske soli, gdje su ioni  $M^{n+}$  poprimaju  $O_h$  geometriju s visokospinskom elektronskom konfiguracijom. Entalpija kristalne rešetke tih oksida uglavnom ovisi o Coulombovim interakcijama, tj. o radijusu i naboju iona te djelomično o doprinosu  $CFSE$  iona  $M^{n+}$  u  $O_h$  polju.

**A.3** **Izaberite** skup entalpija kristalne rešetke [ $kJ mol^{-1}$ ] od ponuđenih opcija (a) do (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

**Dio B**

Mješoviti oksid **A**, koji sadrži  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , kristalizira u tetragonskoj jediničnoj ćeliji prikazanoj na Slici 1. U oktaedru  $[\text{CuO}_6]$ , duljina Cu–O veze duž z-osi ( $l_z$ ) je dulja nego duž x-osi ( $l_x$ ) pa  $[\text{CuO}_6]$  odstupa od pravilne  $O_h$  geometrije. Ta distorzija uklanja degeneraciju nivoa  $e_g$  orbitala ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ ).



Slika 1

**A** se može sintetizirati termičkom razgradnjom (pirolizom) kompleksa **B**, koji se priređuje miješanjem klorida metala u razrijeđenoj vodenoj otopini amonijaka koja sadrži kvadratnu kiselinu  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , tj. dikiselinu. Pirolizom spoja **B** u struji suhog zraka dolazi do gubitka mase za 29.1 % do 200 °C zbog gubitka kristalizacijske vode, nakon čega slijedi gubitak mase do 700 °C, zbog oslobađanja  $\text{CO}_2$ . Ukupni gubitak mase prilikom nastanka **A** iz **B** je 63.6 %. Uočite da tijekom pirolize izlaze samo voda i  $\text{CO}_2$ .

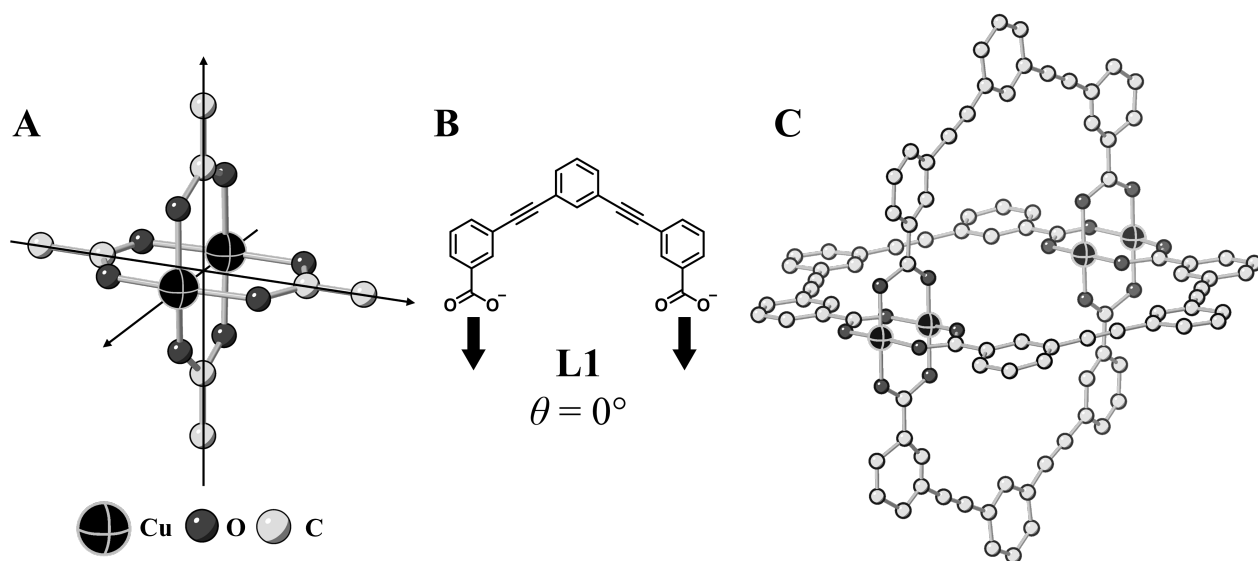
<b>B.1</b>	<b>Odredite</b> kemijske formule spojeva <b>A</b> i <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Izračunajte</b> $l_x$ i $l_z$ koristeći Sliku 1.	4pt
<b>B.3</b>	Za ione $\text{Cu}^{2+}$ u deformiranom oktaedru $[\text{CuO}_6]$ u <b>A</b> na Slici 1, <b>napišite</b> oznake pocijepanih $e_g$ orbitala ( $d_{x^2-y^2}$ i $d_{z^2}$ ) u (i) i (ii) i <b>skicirajte</b> elektronsku konfiguraciju u odgovarajućem polju u obrascu za odgovore.	4pt

**A** je izolator. Ako se jedan ion  $\text{La}^{3+}$  supstituira s jednim ionom  $\text{Sr}^{2+}$ , nastaje šupljina u kristalnoj rešetki. Zbog toga **A** postaje supravodljiv na temperaturi nižoj od 38 K. Navedenom supstitucijom nastaje u spoju **A**  $2.05 \times 10^{27}$  šupljina po kubnom metru.

**B.4** **Izračunajte** postotak iona  $\text{Sr}^{2+}$  koji su supstituirali ione  $\text{La}^{3+}$  temeljem množinskog omjera u supstitucijskoj reakciji. Imajte na umu da se valencije navedenih iona, kao i kristalna struktura ne mijenjaju reakcijom supstitucije. 4pt

### Dio C

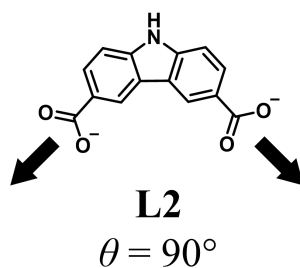
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  sastoji se od četiri  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  koordiniranih na dva  $\text{Cu}^{2+}$  iona (Slika 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  pokazuje visoku razinu strukturne simetrije, s dvije osi koje prolaze kroz atome ugljika u četiri iona  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  i jednom osi koja prolazi kroz dva iona  $\text{Cu}^{2+}$ . Sve osi međusobno su okomite. Kada se dikarboksilatni ligand koristi umjesto  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , nastaje "kavezasti kompleks". Kavezasti kompleks  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  sastoji se od planarnog dikarboksilata **L1** (Slika 2B) i  $\text{Cu}^{2+}$  iona (Slika 2C). Kut  $\theta$  između koordinacijskih smjerova dva karboksilata, označen strelicama na Slici 2B, određuje strukturu kavezastog kompleksa. Kut  $\theta$  iznosi  $0^\circ$  za **L1**. Atomi vodika nisu prikazani na Slici 2.



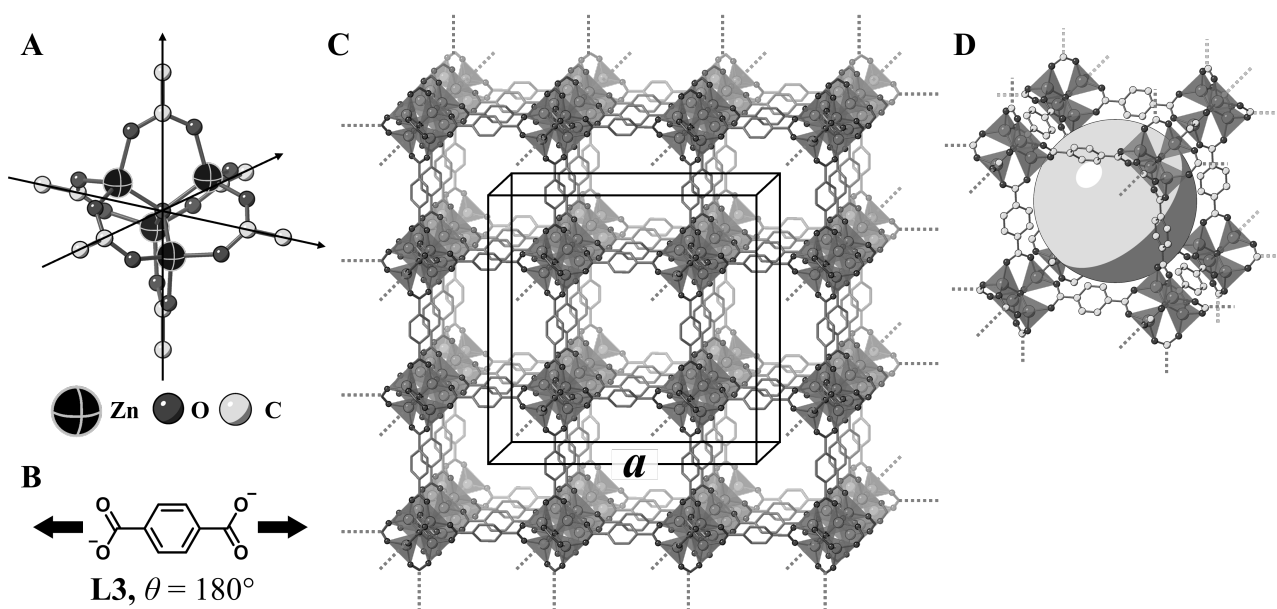
Slika 2



- C.1 Kut  $\theta$  planarnog dikarboksilata **L2** prikazanog na slici ispod iznosi  $90^\circ$ . Ako se sastav kavezastog kompleksa liganda **L2** s ionima  $\text{Cu}^{2+}$  prikaže kao  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **odredite** najmanju cjelobrojnu kombinaciju brojeva  $n$  i  $m$ . Pretpostavite da samo  $\text{CO}_2^-$  skupine liganda **L2** tvore koordinacijske veze s ionima  $\text{Cu}^{2+}$ . 5pt



Cinkov kompleks,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , sadrži četiri tetraedarski koordinirana iona  $Zn^{2+}$ , šest  $CH_3CO_2^-$  i jedan ion  $O^{2-}$  (Slika 3A). U  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , ioni  $O^{2-}$  nalaze se u ishodištu, a tri osi koje prolaze kroz atome ugljika u ionima  $CH_3CO_2^-$  međusobno su okomite. Kada se *p*-benzendikarboksilat (Slika 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) upotrijebi umjesto  $CH_3CO_2^-$ , klasteri  $Zn^{2+}$  međusobno su povezani tvoreći kristalnu krutinu (**X**) koja se naziva "porozni koordinacijski polimer" (Slika 3C). Sastav spoja **X** je  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s porama nanometarskih dimenzija. Jedna pora prikazana je kao sfera na Slici 3D, a svaki tetraedarsko koordinirani  $Zn^{2+}$ -klaster prikazan je tamnosivim poliedrom na Slikama 3C i 3D. Atomi vodika nisu prikazani na Slici 3.



Slika 3

**C.2** Spoj **X** ima kubičnu jediničnu ćeliju s duljinom brida  $a$  (Slika 3C) i gustoćom  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Izračunajte**  $a$  u [cm]. 5pt

**C.3** Spoj **X** sadrži značajan broj pora, gdje 1 g spoja **X** može prihvatiti  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  plinovitog  $CO_2$  u pore pri tlaku 1 bar i temperaturi  $25^\circ\text{C}$ . **Izračunajte** prosječan broj molekula  $CO_2$  po pori. 5pt



HRV-1 C-6 A-1

**A6-1**  
Croatian (Croatia)

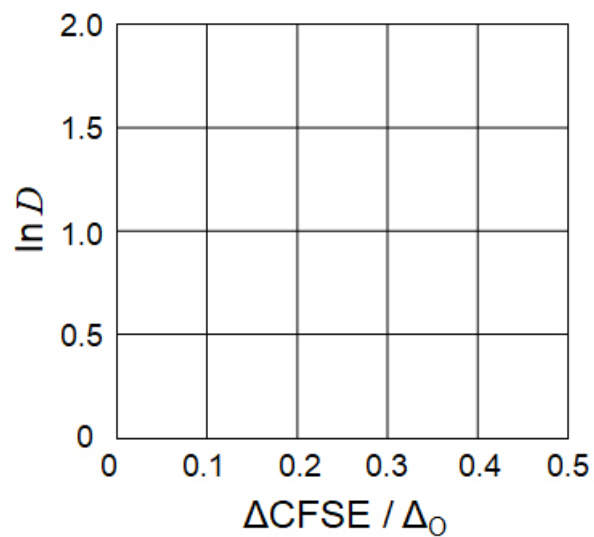
## Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala

### Dio A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



HRV-1 C-6 A-3

**A6-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (6 pt)

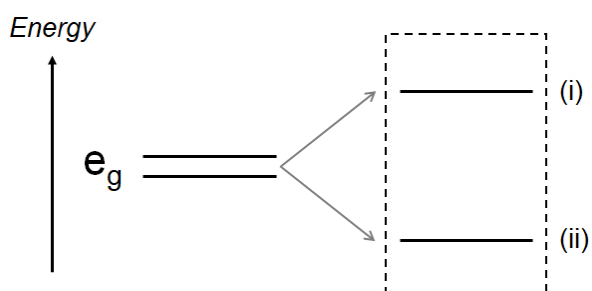
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



HRV-1 C-6 A-5

**A6-5**  
Croatian (Croatia)

**Dio C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



HRV-1 C-6 A-6

**A6-6**  
Croatian (Croatia)

**C.3** (5 pt)

---



HRV-1 C-7 C-1

**HRV-1 C-7 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Igre s nebenzoidnom aromatičnošću

13 % ukupnih bodova					
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	B.1	Ukupno
Bodovi	5	2	19	10	<b>36</b>
Rezultat					

Profesor Nozoe (1902–1996) otvorio je polje istraživanja nebenzenoidnih aromatskih spojeva, koji su danas sveprisutni u organskoj kemiji.



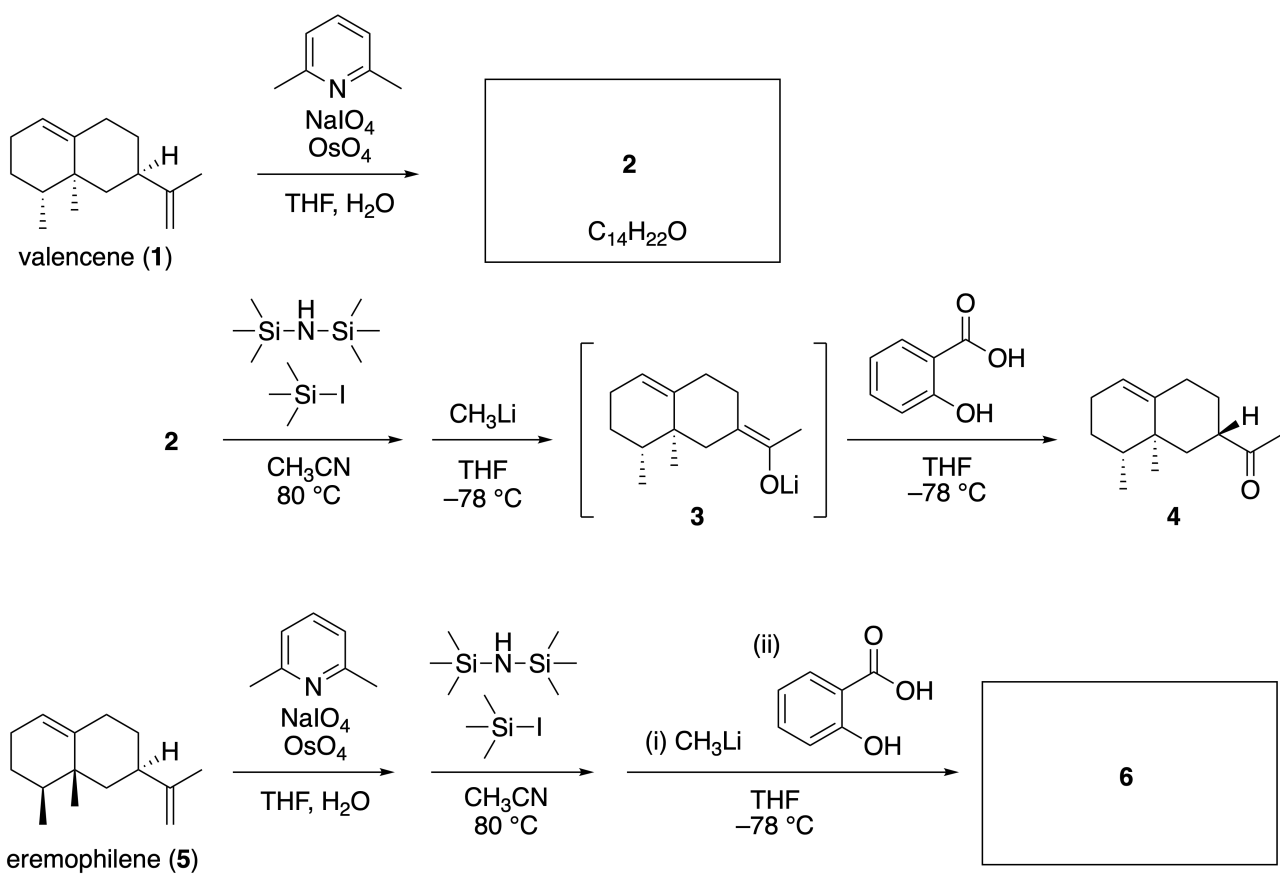
Fotografija dobivena ljubaznošću Tohoku Univ.

### Dio A

Lineariifolianon je prirodni spoj jedinstvene strukture koji je izoliran iz biljke *Inula linariifolia*. Iz valencina (**1**) se u jednom koraku dobiva spoj **2**, iz kojeg se u tri koraka, preko spoja **3**, dobiva keton **4**. Analogno se iz eremofilena (**5**) u četiri koraka dobiva spoj **6**.



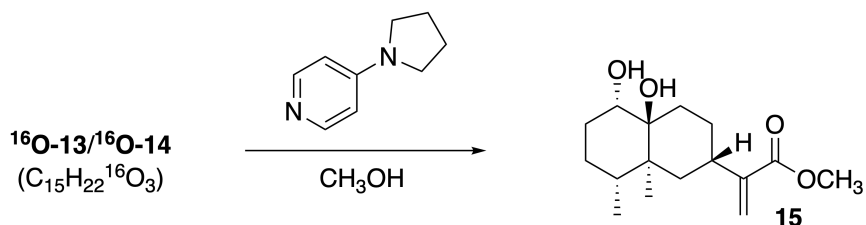
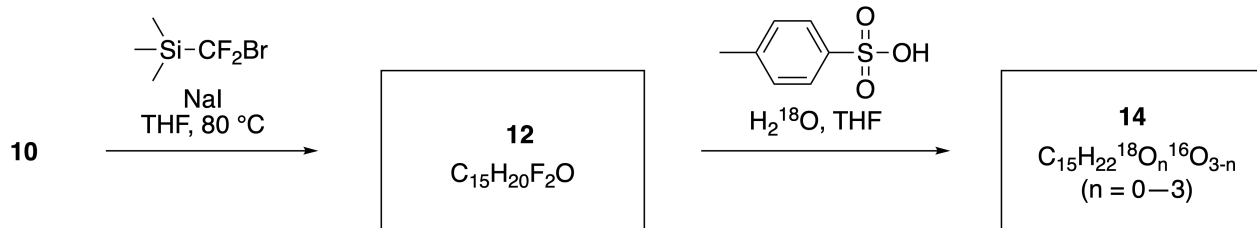
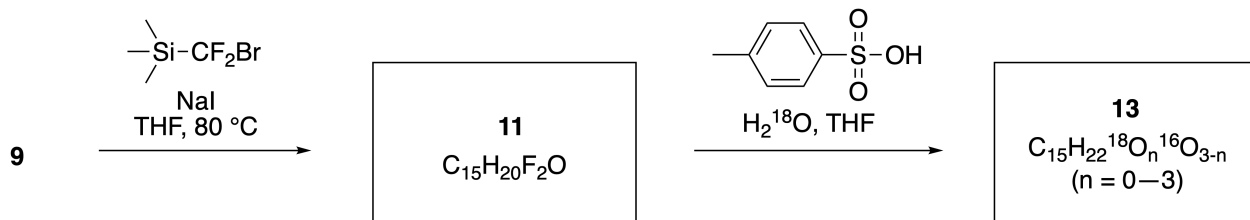
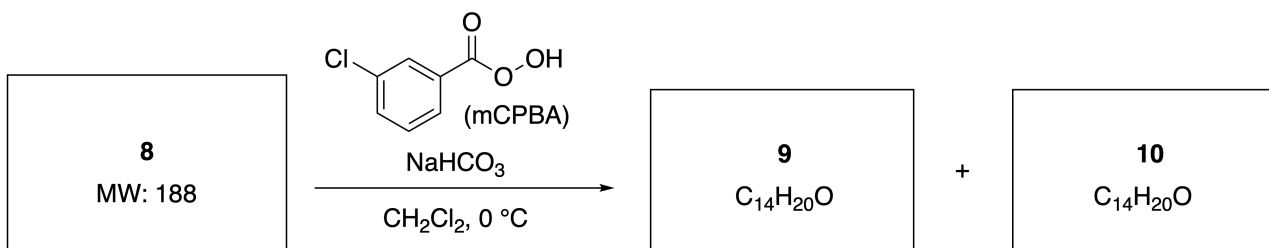
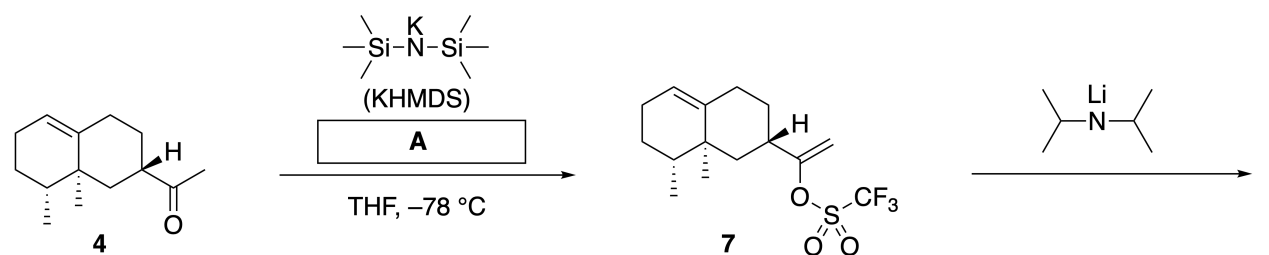
*Inula linariifolia*



**A.1** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **2** i **6** i gdje je potrebno jasno označi 5pt stereokemijske značajke.

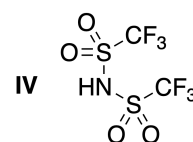
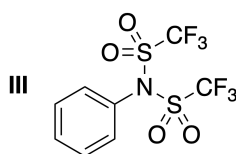
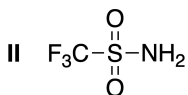
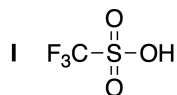
Zatim je keton **4** preveden u ester **15**. Spoj **8** ( $M_r = 188$ ) zadržava sve stereocentre od spoja **7**. Spojevi **9**

i **10** imaju 5 stereocentara i nemaju ugljik-ugljik dvostruku vezu. Pretpostavite da je  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  upotrebljen umjesto  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  u sintezi  $^{18}\text{O}$ -obilježenih lineariifolianona **13** i **14** iz spojeva **11**, odnosno **12**. Spojevi **13** i **14** su  $^{18}\text{O}$ -obilježeni izotopomeri. Ako zanemarimo izotopno obilježavanje, oba spoja **13** i **14** vode do istog produkta **15** identične stereokemije.

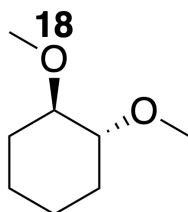


**A.2** Izaberite strukturu spoja **A**.

2pt

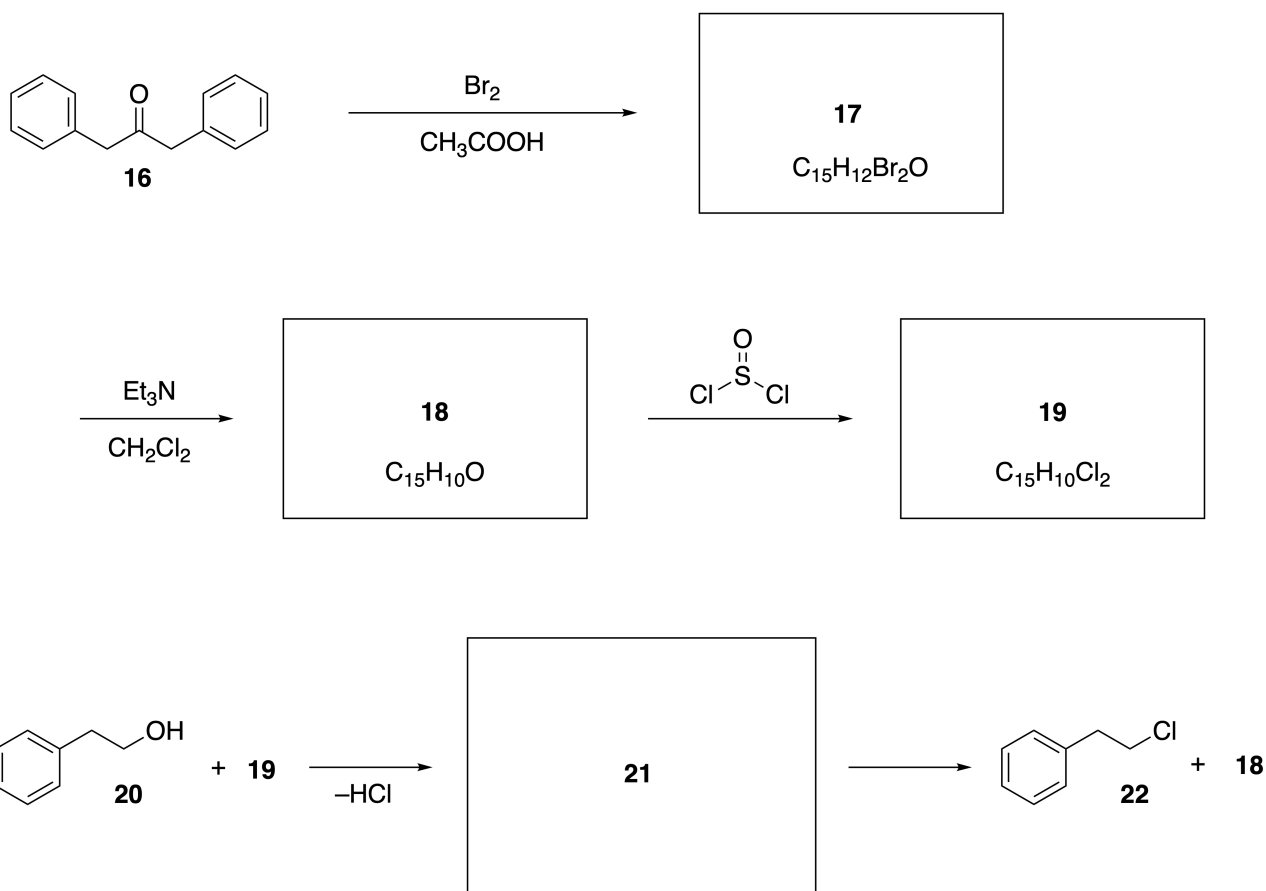


**A.3** Nacrtajte strukture spojeva **8-14** i jasno navedite strekemijske značajke gdje je potrebno. Označite izotope  $^{18}\text{O}$  u spojevima **13** i **14** kao što je prikazano u donjem primjeru.



**Dio B**

Spoj **19** se može koristiti kao aktivator alkoholne skupine. Njegova sinteza prikazana je na donjoj slici. Spoj **20** se prevodi u spoj **22**, preko ionskog međuprodukta **21**. Iako je nastajanje intermedijera **21** dokazano NMR-om, on se postupno raspada dajući produkte **18** i **22**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **17–19** i **21**. Navedite strekemijske značajke gdje je potrebno. 10pt



HRV-1 C-7 A-1

**A7-1**  
Croatian (Croatia)

## Igre s nebenzoidnom aromatičnošću

### Dio A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)





HRV-1 C-7 A-3

**A7-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

HRV-1 C-8 C-1

**HRV-1 C-8 C**  
Olga Jerkovic Peric

**ICHO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

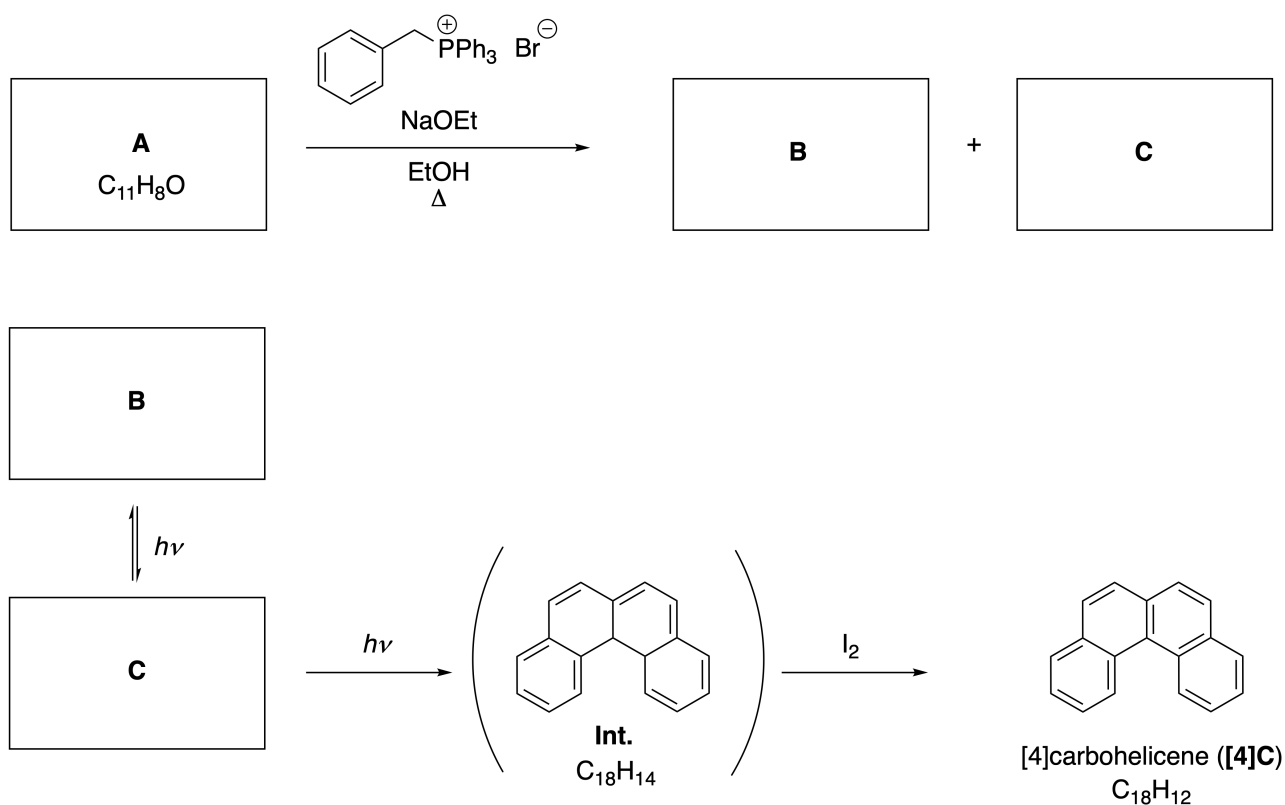
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dinamične organske molekule i njihova kiralnost

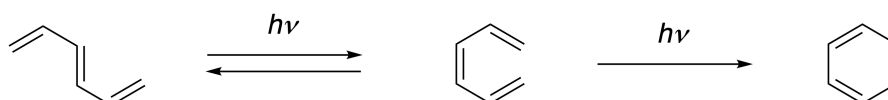
11 % ukupnih bodova						
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Ukupno
Bodovi	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Rezultat						

### Dio A

Polciklični aromatski ugljikovodici s uzastopnim orto-vezama nazivaju se [n]karboheliceni (ovdje n predstavlja broj šesteročlanih prstenova) (vidi dolje). [4]Karbohelicen (**[4]C**) se učinkovito priprema fotoreakcijom koja je prikazana dolje, preko intermedijera (**Int.**) koji se lako oksidira jodom.



Fotoreakcija ide na sličan način kao u donjem primjeru.

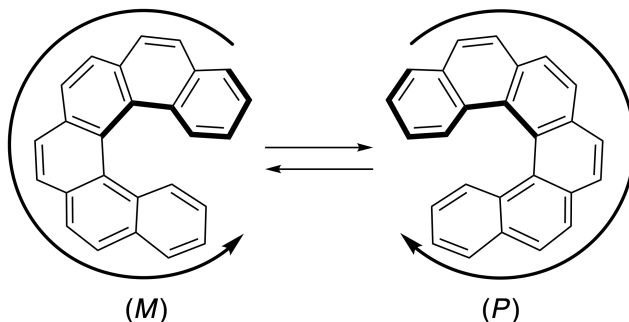


**Napomena: U cijelom Zadatku 8, za konjugirani  $\pi$  sustav ne koristete kružice nego naizmjenične dvostruke i jednostruke veze.**

**A.1** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **A–C**. Stereoizomere crtajte odvojeno. 9pt

**A.2** Pokušaji sinteze [5]karbohelicena iz iste fosfonijeve soli i odgovarajućeg polaznog spoja rezultirali su stvaranjem [5]karbohelicena u tragovima. Umjesto njega nastao je produkt **D** čija je molekulska masa bila 2 Da niža od mase [5]karbohelicena.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja **D**:  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]  
**Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **D**. 3pt

[5] - i veći [n]karboheliceni pokazuju helikalnu kiralnost. Međusobna konverzija između enantiomera helicena je spora na sobnoj temperaturi. Kiralnost [n]karbohelicena označava se s (*M*) ili (*P*) kao što je prikazano dolje.

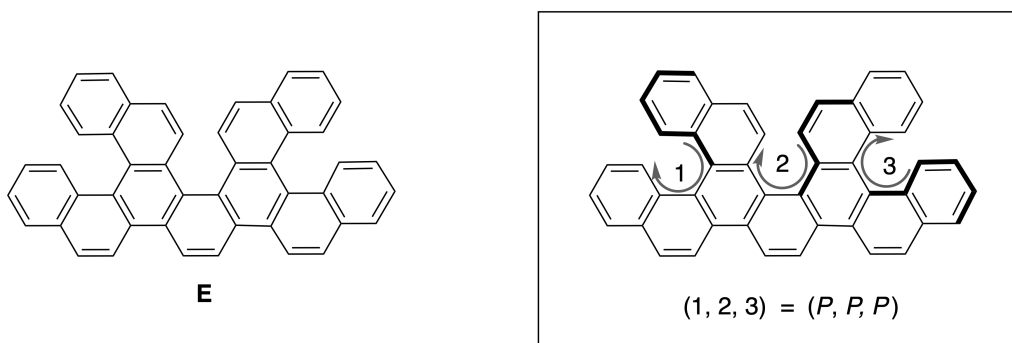


Enantiomeri [n]karbohelicena u kojima je n veći od 4 mogu se razdvojiti na kiralnim kromatografskim kolonama koje je razvio Prof. Yoshio Okamoto.

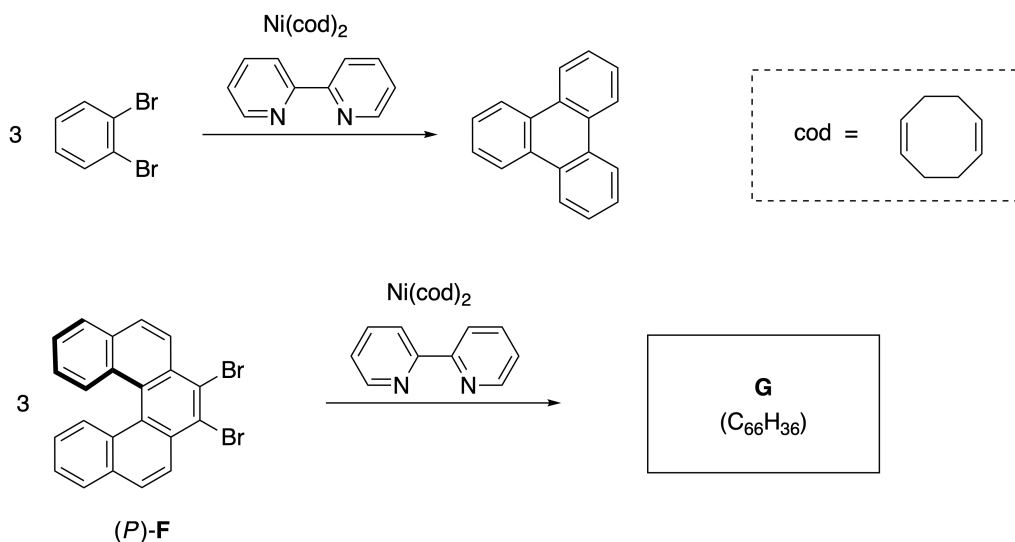


Fotografija dobivena ljubaznošću *The Japan Prize Foundation*

Višestruki (multipli) heliceni su molekule koje sadrže dva ili više helicenska motiva. Postoje nekoliko stereoisomera. Npr. spoj **E** sadrži tri [5]karbohelicenska motiva. Jedan od mogućih stereoisomera prikazan je na slici, a označava se kao  $(P, P, P)$

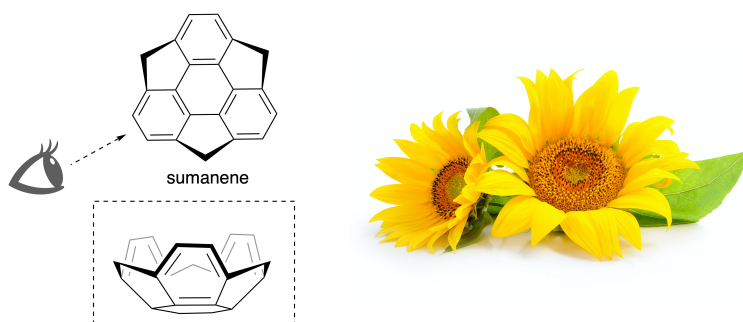


- A.3** Trimerizacija 1,2-dibromobenzena u prisutnosti nikla daje trifenilen. Istom reakcijom iz enantiomera **F**,  $(P)$ -**F**, nastaje višestruki helicen **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Ako uzmemo da tijekom reakcije ne dolazi do interkonverzije stereoisomera, **odredite sve** moguće stereoisomere spoja **G**. Jedan izomer nacrtajte i označite brojkama i slovima kao u gornjem primjeru. Ostale stereoisomere samo označite brojkama i slovima; Npr., ostali stereoisomeri spoja **E** su:  $(1, 2, 3) = (P, M, P)$ ,  $(P, M, M)$ ,  $(P, P, M)$ ,  $(M, M, M)$ ,  $(M, M, P)$ ,  $(M, P, P)$ , and  $(M, P, M)$ . 7pt

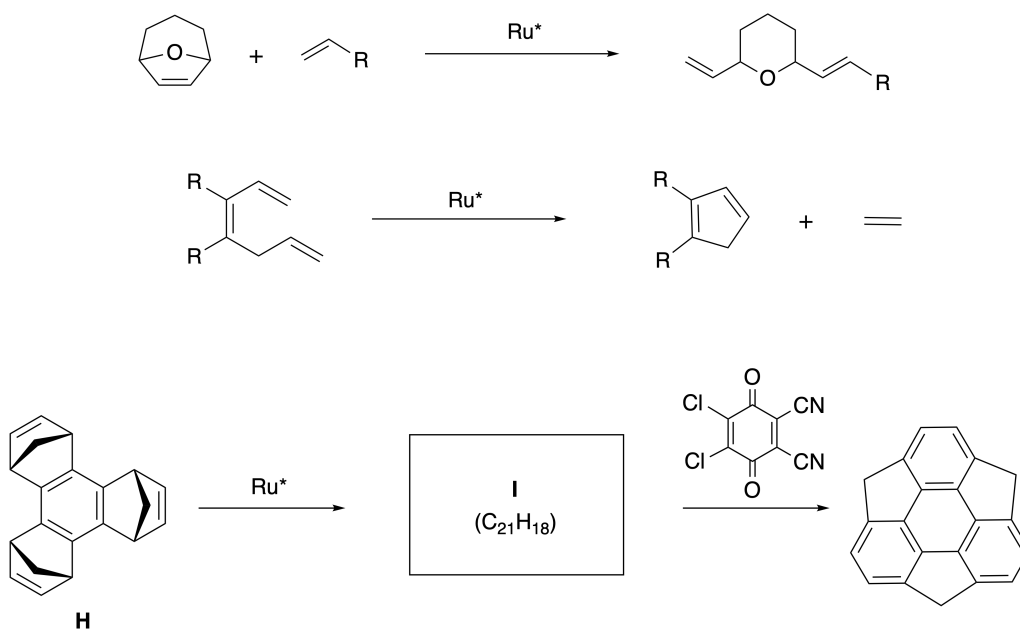


**Dio B**

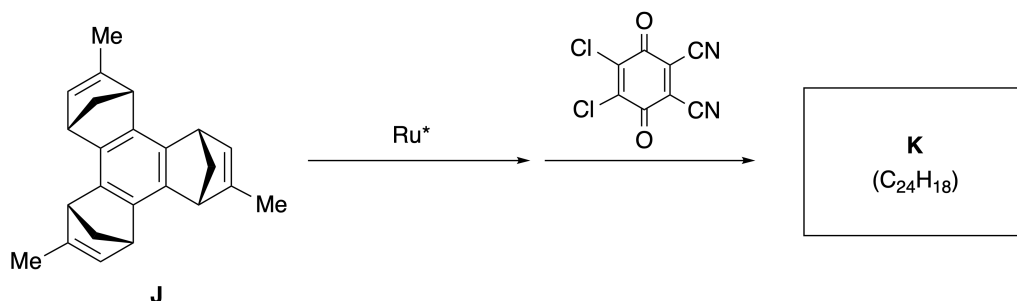
Sumanen je ugljikovodik u obliku zdjelice. Prvi put je sintetiziran u 2003. godine u Japanu. Naziv sumanen dolazi iz riječi "suman" koja u Sanskrit-Hindu jeziku znači suncokret. Sinteza sumanena zbiva se u nizu reakcija koje uključuju otvaranje i zatvaranje prstenova.



Representativna reakcija koja ide uz rutenij kao katalizator ( $\text{Ru}^*$ ) prikazana je dolje.



**B.1** Nacrtajte strukturnu formulu intermedijera **I** (nije potrebno označiti njegovu streokemiju). 3pt



- B.2** Polazeći iz optički aktivnog prekursora **J**, isti reakcijski slijed daje spoj **K** koji je optički aktivni derivat sumanena. Tijekom reakcije ne dolazi do inverzije konfiguracije u stereocentrima. **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **K** s odgovarajućim streokemijskim značajkama. 4pt



HRV-1 C-8 A-1

**A8-1**  
Croatian (Croatia)

## Dinamične organske molekule i njihova kiralnost

### Dio A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)





HRV-1 C-8 A-2

**A8-2**  
Croatian (Croatia)

**A.3** (7 pt)



HRV-1 C-8 A-3

**A8-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

HRV-1 C-9 C-1

**HRV-1 C-9 C**  
Olga Jerkovic Peric

**IChO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

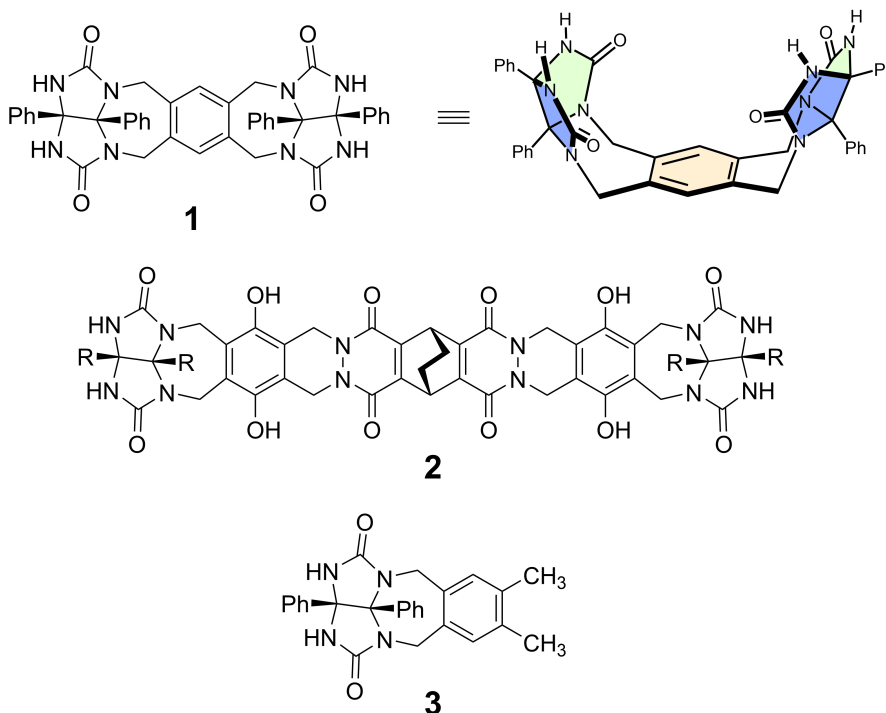
## Kapsule

10 % ukupnih bodova						
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Ukupno
Bodovi	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Rezultat						

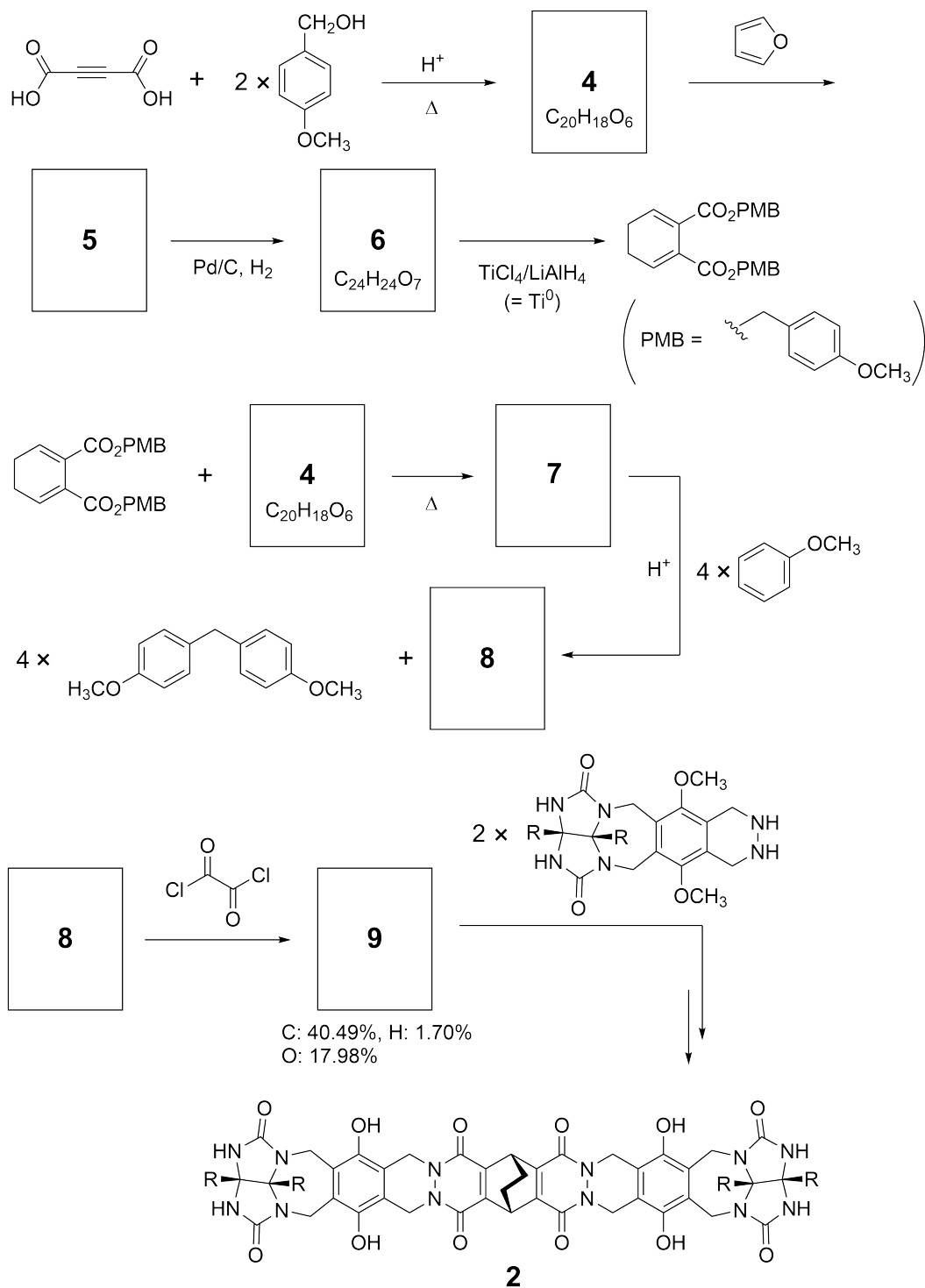
Dobra djeca to ne čine, ali ako rastavite tenisku lopticu, možete je rastaviti na dva dijela u obliku slova U.



Po uzoru na rastavljenu lopticu sintetizirani su spojevi **1** i **2** čije su molekule u obliku slova U različitim veličina. Spoj **3** je sličan spoju **1**. Istraživana su njihova svojstva inkapsuliranja.



Sinteza spoja **2** prikazana je u nastavku. Udio elemenata u spoju **9**: C; 40,49 %, H; 1,70 % i O; 17,98 % (maseni udjeli).





HRV-1 C-9 Q-3

# Q9-3

Croatian (Croatia)

**A.1** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **4–9**; Zanimarite stereokemiju. Upotrijebite "PMB" kao supstituent, umjesto da nacrtate cijelu strukturu *p*-metoksibenzilne skupine. 13pt

U spektru masa spoja **1** jasno se opaža signal iona dimera ( $1_2$ ), dok se signal za  $3_2$  ne vidi. U  $^1\text{H}$  NMR spektru otopine spoja  $1_2$ , svi NH protoni u spoju **1** su kemijski ekvivalenti i njihovi kemijski pomaci značajno se razlikuju od pomaka NH protona u spoju **3**. Ti podaci ukazuju da u spoju **1** NH skupine tvore vodikovu vezu s atomima **X** iz druge molekule **1**, pri čemu nastaju dimerne kapsule.

**A.2** **Zaokružite** prikladni atom ili prikladne atome **X** u spoju **1**. 2pt

**A.3** **Odredite** broj vodikovih veza u dimernim kapsulama ( $1_2$ ). 2pt

Dimerne kapsule spoja **1** ( $1_2$ ) imaju unutrašnji prostor u koji se može inkapsulirati odgovarajuća mala molekula Z. Taj fenomen je prikazan sljedećom jednadžbom:

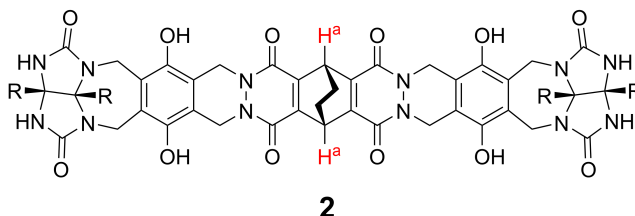


Konstanta ravnoteže procesa inkapsuliranja molekule Z u  $1_2$  dana je izrazom:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Inkapsuliranje neke molekule može se pratiti NMR spektroskopijom. Npr.,  $1_2$  u  $C_6D_6$  daje različite signale u  $^1H$  NMR spektru prije i poslije inkapsuliranja molekule  $CH_4$ .

Spoj **2** također tvori rigidne i velike dimerne kapsule ( $2_2$ ).  $^1H$  NMR spektar dimera  $2_2$  snimljen je u  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$  i smjesi otapala  $C_6D_6/C_6D_5F$  (svi ostali uvjeti snimanja su isti). Kemijski pomaci protona  $H^a$  u spoju **2** u navedenim otapalima dani su u tablici dolje. Osim navedenih, nisu primijećeni nikakvi drugi signali za  $H^a$ . Pretpostavite da je unutrašnjost kapsule uvijek popunjena najvećim mogućim brojem molekula otapala i da svaki signal odgovara jednoj speciji napunjene kapsule.



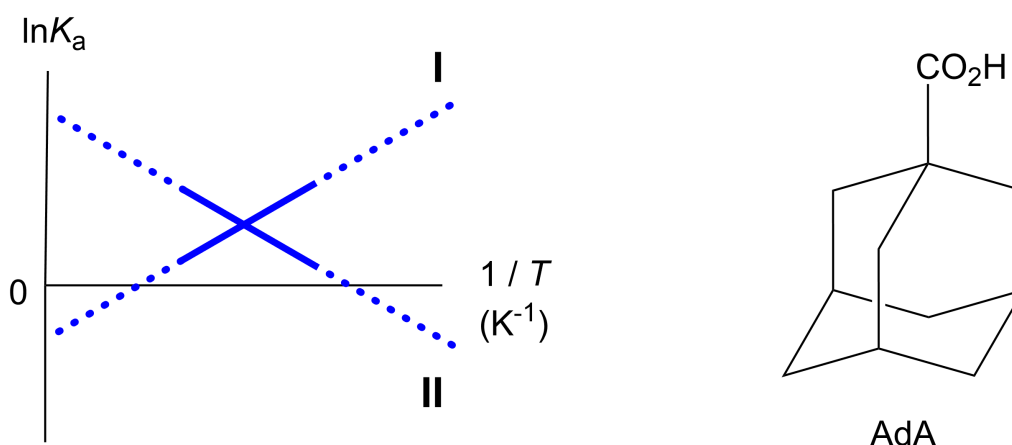
otapalo	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Odredite** broj  $C_6D_6$  i  $C_6D_5F$  molekula koji je inkapsuliran u  $2_2$  uz svaki  $H^a$  signal. 3pt

$^1\text{H}$  NMR spektar u  $\text{C}_6\text{D}_6$  pokazuje da  $2_2$  može inkorporirati jednu molekulu 1-adamantankarboksilne kiseline (AdA). Određene su asocijacijske konstante ( $K_a$ ) pri različitim temperaturama.  $[\text{solvent}@2_2]$  označava vrstu koja sadržava jednu ili više molekula otapala. Izraz za konstantu prikazan je dolje:

$$K_a = \frac{[\text{Z}@2_2]}{[\text{Z}][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

Slično,  $K_a$  vrijednosti vezanja  $\text{CH}_4$  u  $1_2$  u  $\text{C}_6\text{D}_6$  određene su pomoću  $^1\text{H}$  NMR pri različitim temperaturama. Izraz za  $K_a$  dan je jednadžbom (2). Graf ovisnosti  $\ln K_a$  o  $1/T$  za dvije reakcije inkapsuliranja prikazan je niže.



Nijedna  $\text{C}_6\text{D}_6$  molekula nije inkapsulirana u dimeru  $1_2$ . Za pravac **II** u tablici dolje odaberite ispravan predznak: (1) za promjenu entropije ( $\Delta S$ ) i (2) za promjenu entalpije ( $\Delta H$ ). U retku (3) odredite koja fizikalna veličina pokreće reakciju. U retku (4) odredite koje inkapsuliranje odgovara pravcu **I**, a u retku (5) pravcu **II**.

**A.5** Zaokružite točan odgovor.

3pt

	A	B
(1)	pozitivna	negativna
(2)	pozitivna	negativna
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$1_2$ i $\text{CH}_4$	$2_2$ i AdA
(5)	$1_2$ i $\text{CH}_4$	$2_2$ i AdA





HRV-1 C-9 A-1

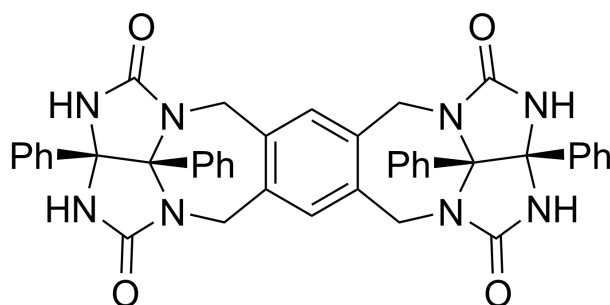
**A9-1**  
Croatian (Croatia)

## Kapsule

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pt)	<b>5</b> (3 pt)
<b>6</b> (2 pt)	<b>7</b> (2 pt)
<b>8</b> (2 pt)	<b>9</b> (2 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) of H <sup>a</sup>	broj C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	broj C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_