

HRV-3 C-0 C-1

**HRV-3 C-0 C**  
Fran Miletic

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

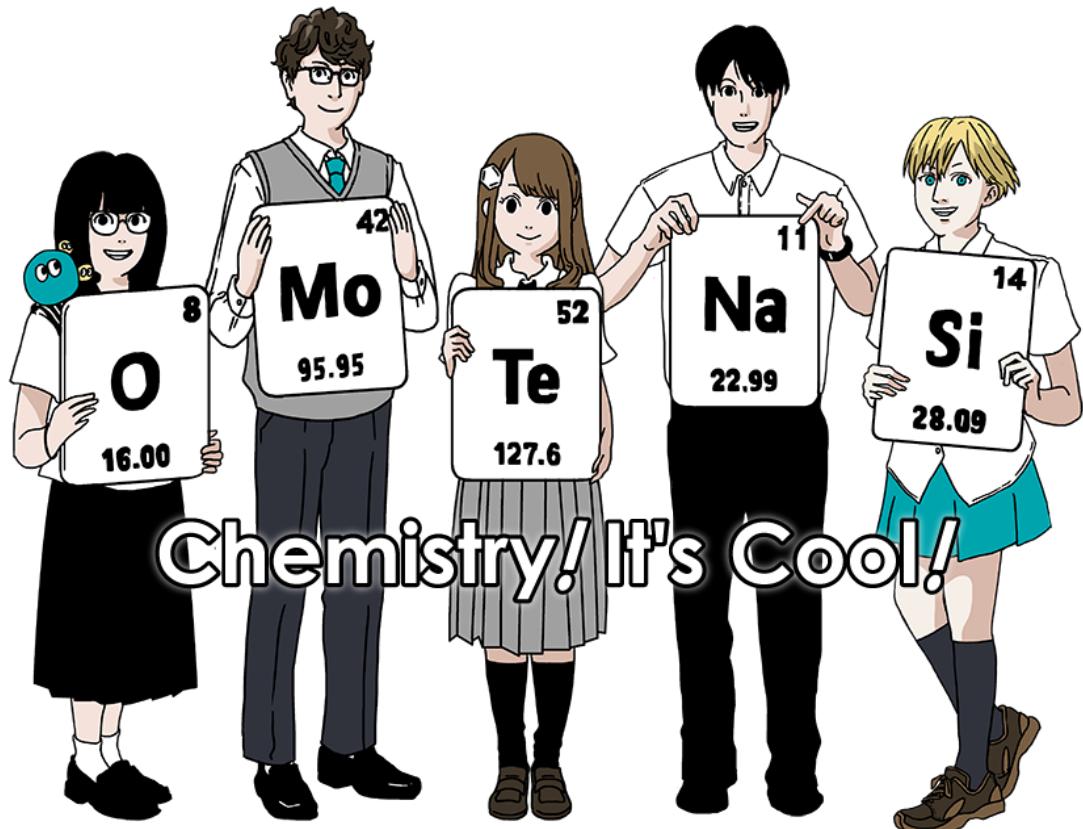
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Međunarodna kemijska olimpijada 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. srpnja do 2. kolovoza 2021

<https://www.icho2021.org>





## Upute

- Smijete koristiti samo kemijsku olovku.
- Kalkulator koji koristite ne smije biti programabilni.
- Test sadrži 9 zadataka.
- Možete rješavati bilo kojim redom.
- Na raspolažanju imate 5 sati.
- Smijete početi s radom tek nakon znaka START.
- Svi rezutati 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 prikažete 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 će vam 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>	Vodič 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>

## 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	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
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, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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.



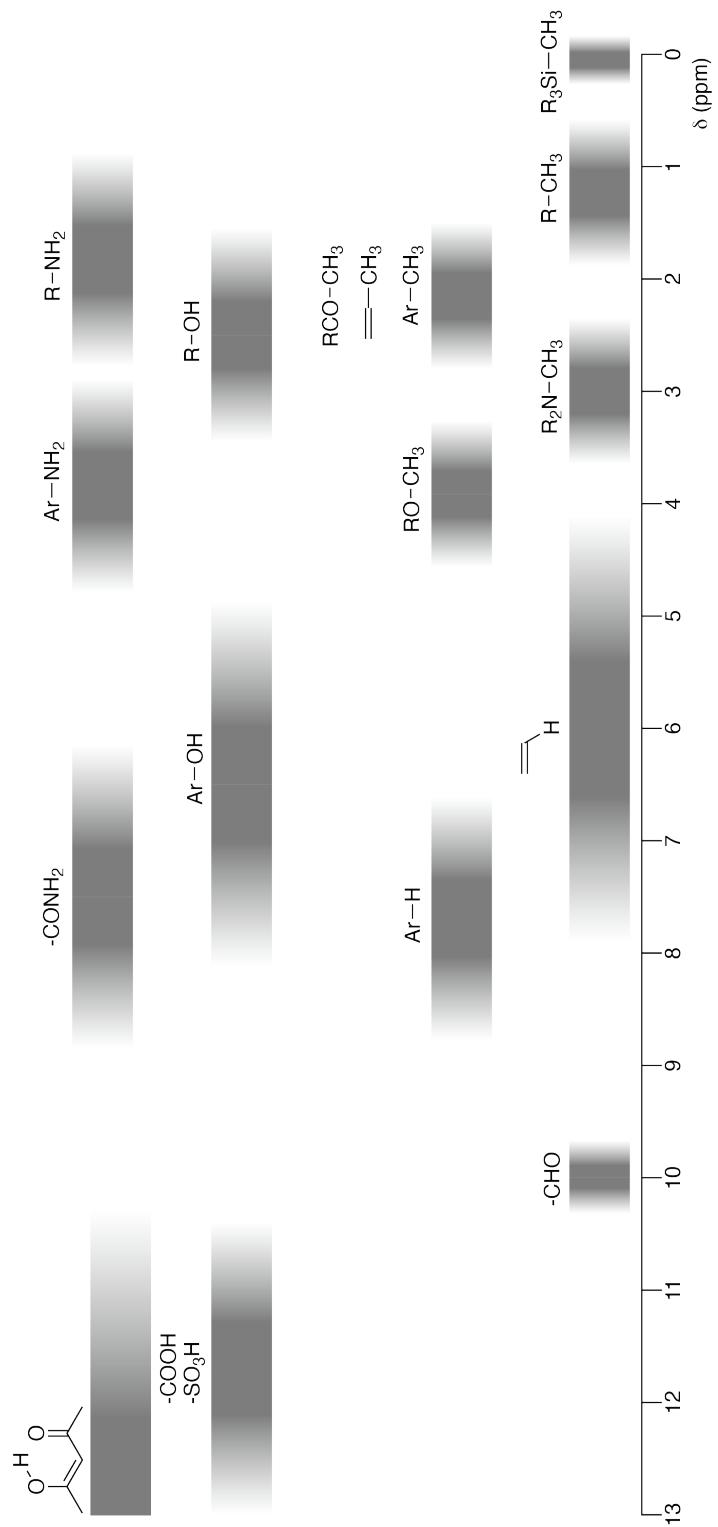
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m\Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ 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	$A = \varepsilon lc$ , where $A$ is the absorbance, $\varepsilon$ 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					
<b>1</b> <b>H</b> Hydrogen 1.008	<b>3</b> <b>Li</b> Lithium 6.968	<b>4</b> <b>Be</b> Beryllium 9.012	<b>11</b> <b>Na</b> Sodium 22.990	<b>12</b> <b>Mg</b> Magnesium 24.306	<b>19</b> <b>K</b> Potassium 39.098	<b>20</b> <b>Ca</b> Calcium 40.078	<b>21</b> <b>Sc</b> Scandium 44.956	<b>22</b> <b>Ti</b> Titanium 47.867	<b>23</b> <b>V</b> Vanadium 50.942	<b>24</b> <b>Cr</b> Chromium 51.996	<b>25</b> <b>Mn</b> Manganese 54.938	<b>26</b> <b>Fe</b> Iron 55.845	<b>27</b> <b>Co</b> Cobalt 58.933	<b>28</b> <b>Ni</b> Nickel 58.693	<b>29</b> <b>Cu</b> Copper 63.546	<b>30</b> <b>Zn</b> Zinc 65.38	<b>31</b> <b>Ga</b> Gallium 69.723	<b>32</b> <b>Ge</b> Germanium 72.630	<b>33</b> <b>As</b> Arsenic 74.922	<b>34</b> <b>Se</b> Selenium 78.971	<b>35</b> <b>Br</b> Bromine 79.904	<b>2</b> <b>He</b> Helium 4.003
Key: <b>113</b> <b>Nh</b> Nihonium [278]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]					
<b>37</b> <b>Rb</b> Rubidium 85.468	<b>38</b> <b>Sr</b> Strontium 87.62	<b>39</b> <b>Zr</b> Zirconium 88.906	<b>40</b> <b>Nb</b> Niobium 91.224	<b>41</b> <b>Tc</b> Technetium [99]	<b>42</b> <b>Mo</b> Molybdenum 95.95	<b>43</b> <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	<b>44</b> <b>Pd</b> Rhodium 102.906	<b>45</b> <b>Rh</b> Rhodium 106.42	<b>46</b> <b>Ag</b> Silver 107.888	<b>47</b> <b>Cd</b> Cadmium 112.414	<b>48</b> <b>In</b> Indium 114.818	<b>49</b> <b>Tl</b> Thallium 118.710	<b>50</b> <b>Sn</b> Tin 121.760	<b>51</b> <b>Te</b> Antimony 127.60	<b>52</b> <b>Pb</b> Lead 126.904	<b>53</b> <b>Bi</b> Bismuth 127.60	<b>54</b> <b>Xe</b> Xenon 131.293	<b>Kr</b> Krypton 83.738				
<b>55</b> <b>Cs</b> Cesium 132.905	<b>56</b> <b>Ba</b> Barium 137.327	<b>57-71</b> <b>La-Lu</b> Lanthanoids	<b>72</b> <b>Ta</b> Tantalum 178.49	<b>73</b> <b>Hf</b> Hafnium 180.948	<b>74</b> <b>W</b> Tungsten 183.84	<b>75</b> <b>Re</b> Rhenium 186.207	<b>76</b> <b>Os</b> Osmium 190.23	<b>77</b> <b>Ir</b> Iridium 192.217	<b>78</b> <b>Pt</b> Platinum 195.084	<b>79</b> <b>Au</b> Gold 196.967	<b>80</b> <b>Hg</b> Mercury 200.592	<b>81</b> <b>Tl</b> Thallium 204.384	<b>82</b> <b>Pb</b> Lead 207.2	<b>83</b> <b>Bi</b> Bismuth 208.98	<b>84</b> <b>Po</b> Polonium [210]	<b>85</b> <b>At</b> Astatine [210]	<b>86</b> <b>Rn</b> Radon [222]					
<b>87</b> <b>Fr</b> Francium [223]	<b>88</b> <b>Ra</b> Radium [226]	<b>89-103</b> <b>Ac-Lr</b> Actinoids	<b>105</b> <b>Db</b> Dubnium [268]	<b>106</b> <b>Sg</b> Seaborgium [271]	<b>107</b> <b>Bh</b> Bohrium [272]	<b>108</b> <b>Hs</b> Hassium [277]	<b>109</b> <b>Mt</b> Meitnerium [276]	<b>110</b> <b>Ds</b> Darmstadtium [281]	<b>111</b> <b>Rg</b> Roentgenium [280]	<b>112</b> <b>Cn</b> Copernicium [285]	<b>113</b> <b>Nh</b> Nihonium [278]	<b>114</b> <b>Fl</b> Flerovium [289]	<b>115</b> <b>Mc</b> Moscovium [289]	<b>116</b> <b>Lv</b> Livermorium [293]	<b>117</b> <b>Ts</b> Tennessine [293]	<b>118</b> <b>Og</b> Oganesson [294]						
<b>57-71</b> <b>La-Lu</b> Lanthanoids	<b>58</b> <b>Ce</b> Ceium 138.905	<b>59</b> <b>Pr</b> Praseodymium 140.908	<b>60</b> <b>Nd</b> Neodymium 144.242	<b>61</b> <b>Pm</b> Promethium [145]	<b>62</b> <b>Sm</b> Samarium 150.36	<b>63</b> <b>Eu</b> Europium 151.964	<b>64</b> <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	<b>65</b> <b>Tb</b> Terbium 158.925	<b>66</b> <b>Dy</b> Dysprosium 162.500	<b>67</b> <b>Ho</b> Holmium 164.930	<b>68</b> <b>Er</b> Erbium 167.259	<b>69</b> <b>Tm</b> Thulium 168.934	<b>70</b> <b>Yb</b> Ytterbium 173.045	<b>71</b> <b>Lu</b> Lutetium 174.967								
<b>89-103</b> <b>Ac-Lr</b> Actinoids	<b>90</b> <b>Pa</b> Protactinium 232.038	<b>91</b> <b>Th</b> Thorium 231.036	<b>92</b> <b>U</b> Uranium 238.029	<b>93</b> <b>Np</b> Neptunium [237]	<b>94</b> <b>Pu</b> Plutonium [239]	<b>95</b> <b>Am</b> Americium [243]	<b>96</b> <b>Cm</b> Curium [247]	<b>97</b> <b>Bk</b> Berkelium [247]	<b>98</b> <b>Cf</b> Californium [252]	<b>99</b> <b>E</b> Einsteinium [252]	<b>100</b> <b>Fm</b> Fermium [257]	<b>101</b> <b>Md</b> Mendelevium [258]	<b>102</b> <b>No</b> Nobelium [259]	<b>103</b> <b>Lr</b> Lawrencium [262]								

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



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

HRV-3 C-1 C-1

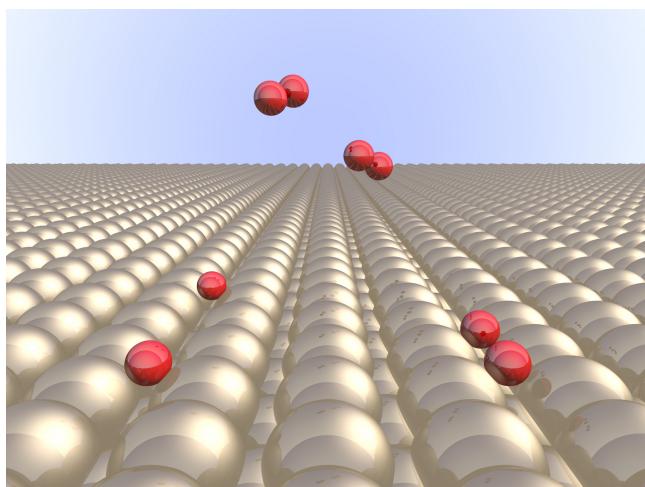
**HRV-3 C-1 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 1  
Cover sheet**

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

## Vodik na površini metala

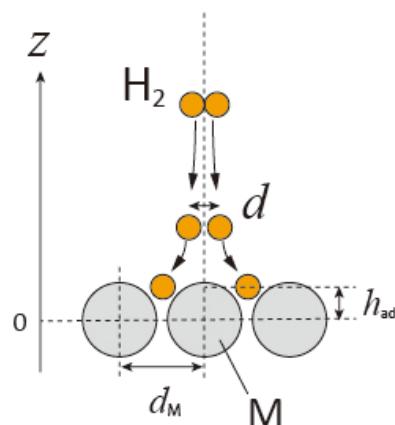
11 % ukupnih bodova							
Podzadatak	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	<b>Ukupno</b>
Bodovi	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Rezultat							



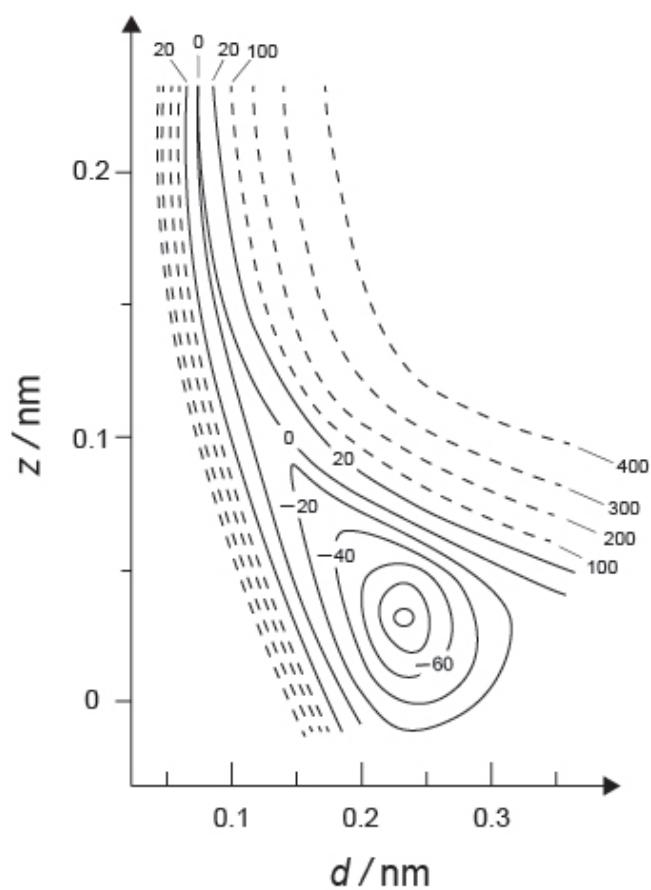
Očekuje se da će vodik biti budući izvor energije koji ne ovisi o fosilnim gorivima. Ovdje ćemo razmotriti postupak skladištenja vodika u metalu, koji je povezan s tehnologijom transporta i skladištenja vodika.

### Dio A

Kako se vodik apsorbira preko površine metala, prvo razmotrimo postupak adsorpcije vodika na površini metala,  $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ; (g) označava plinoviti vodik, a (ad) adsorbirani vodik. Molekule vodika ( $H_2$ ) koje dopiru do površine metala (M) disociraju na površini i adsorbiraju se kao atomi H (Slika 1). Potencijalna energija  $H_2$  ovisi o dvije varijable: međuatomskoj udaljenosti,  $d$ , i udaljenosti od površine atoma metala,  $z$ . Prepostavlja 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  $H_2$ . 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** najблиžu vrijednost među 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** najблиžu vrijednost među 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. $20\text{ kJ mol}^{-1}$  | B. $40\text{ kJ mol}^{-1}$  | C. $60\text{ kJ mol}^{-1}$  | D. $100\text{ kJ mol}^{-1}$ |
| E. $150\text{ kJ mol}^{-1}$ | F. $200\text{ kJ mol}^{-1}$ | G. $300\text{ kJ mol}^{-1}$ | H. $400\text{ kJ mol}^{-1}$ |

### 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 adsorpcijском 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

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

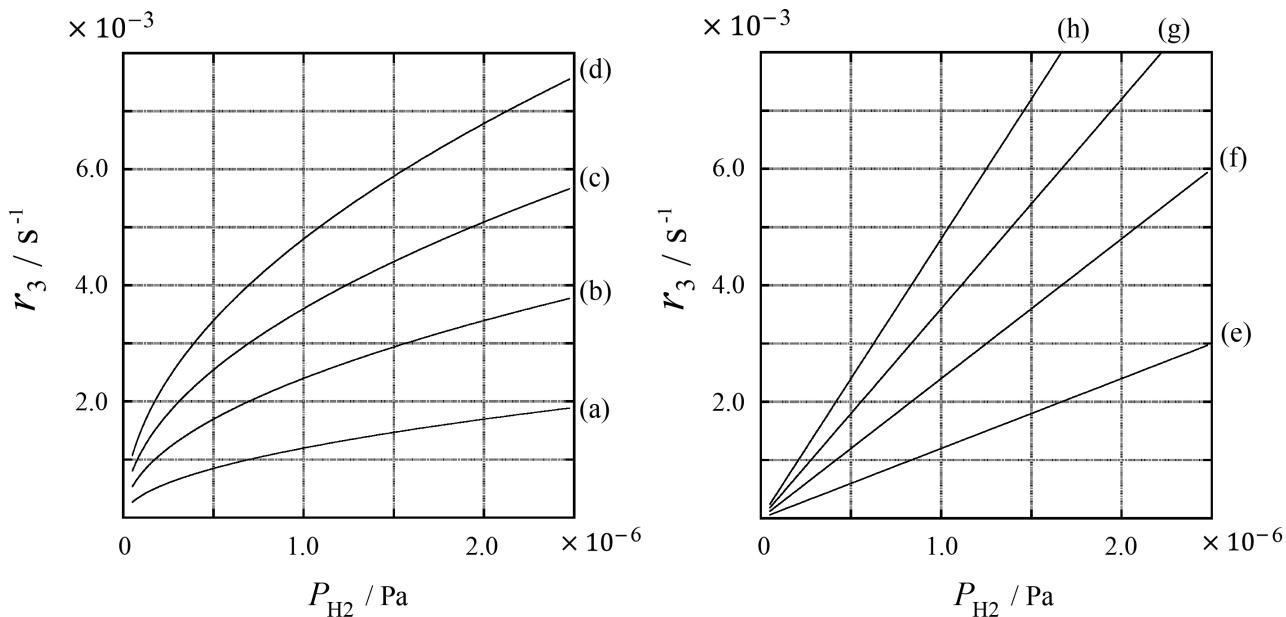
**Izrazite**  $C$  koristeći  $k_1$  i  $k_2$ .

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 daje  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 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-3 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-3 C-1 A-2

**A1-2**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (5 pt)

$$C = \underline{\hspace{5cm}}$$

**B.2** (3 pt)

$$A = \underline{\hspace{5cm}} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$



HRV-3 C-1 A-3

**A1-3**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ s}^{-1}$$

**B.4** (3 pt)

HRV-3 C-2 C-1

**HRV-3 C-2 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 2  
Cover sheet**

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

## Izotopna vremenska kapsula

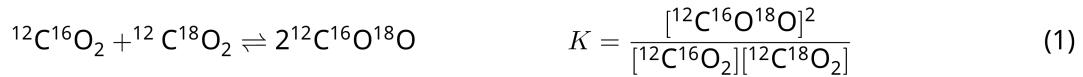
11 % ukupnih bodova					
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	<b>Ukupno</b>
Bodovi	8	8	10	9	<b>35</b>
Rezultat					



Molekule koje se razlikuju samo po izotopnom sastavu, poput  $\text{CH}_4$  i  $\text{CH}_3\text{D}$ , nazivaju se izotopolozima. Smatra se da izotopolizi 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,  $W$ :

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

$W = 1$  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. Prepostavite 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.

$$2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2 \quad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} \quad (4)$$

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



Prepostavite 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  $H_2$ ,  $HD$  i  $D_2$  u uravnoteženom sustavu ovisi o temperaturi. U izrazu koji slijedi  $\Delta_{D_2}$  predstavlja promjenu množinskog udjela  $D_2$ .

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

U navedenom izrazu,  $R_{D_2}$  se odnosi na omjer  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  u uzorku, a  $R_{D_2}^*$  se odnosi na omjer  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  pri  $T \rightarrow +\infty$ . Treba primijetiti da raspodjela izotopa postaje nasumična pri  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** Izračunajte  $\Delta_{D_2}$  uz prirodnu zastupljenost izotopa D u slučaju kad je izotopna 10pt  
izmjena u ravnotežnom stanju pri temperaturi pri kojoj  $K$  za reakciju prikazanu  
jednadžbom (4) iznosi 0.300. Prepostavite da je udio izotopa D i H u prirodi  
 $1.5576 \times 10^{-4}$ , odnosno  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ .

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 dalnjem 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  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **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-3 C-2 A-1

**A2-1**  
Croatian (Croatia)

## Izotopna vremenska kapsula

**A.1** (8 pt)

**A.2** (8 pt)



HRV-3 C-2 A-2

**A2-2**  
Croatian (Croatia)

**A.3** (10 pt)



HRV-3 C-2 A-3

**A2-3**  
Croatian (Croatia)

**A.4** (9 pt)

HRV-3 C-3 C-1

**HRV-3 C-3 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 3  
Cover sheet**

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

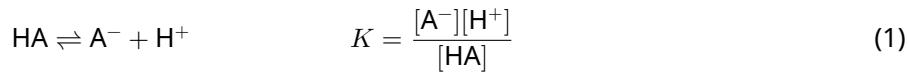
## Lambert-Beerov zakon?

8 % ukupnih bodova				
Podzadatak	A.1	B.1	B.2	<b>Ukupno</b>
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  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Dio A

Priređena je vodena otopina **X** koristeći HA i NaA. Koncentracije  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{HA}]$  i  $[\text{H}^+]$  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).

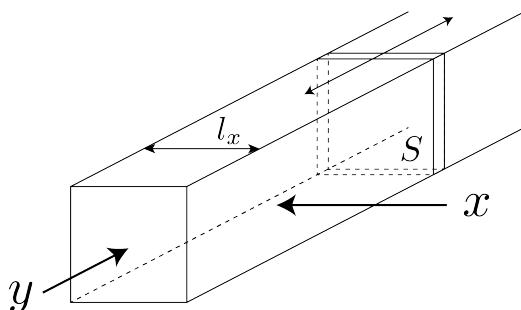
- A.1** Apsorbancija otopine **X** iznosi  $A_1$  pri valnoj duljini  $\lambda_1$ . Otopina **X** razrijedjena je otopinom klorovodične kiseline čiji je  $\text{pH} = 2.500$  pri čemu je volumen udvostručen. Nakon razrijeđivanja, apsorbancija je ostala jednaka  $A_1$  pri  $\lambda_1$ . **Odredite**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

**Dio B**

Razmotrimo sljedeću ravnotežu u plinskoj fazi.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

Čistim plinom D napunjena je kiveta s prozirnom pomicnom 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. Prepostavite da se svi plinovi ponašaju kao idealni.

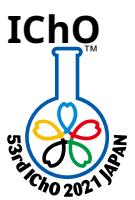


Ako je potrebno, koristite sljedeće definicije:

	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-3 C-3 A-1

**A3-1**  
Croatian (Croatia)

## Lambert-Beerov zakon?

### Dio A

**A.1** (10 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)



HRV-3 C-3 A-2

**A3-2**  
Croatian (Croatia)

**A.1 (cont.)**

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

---



HRV-3 C-3 A-3

**A3-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{5cm}}$$



HRV-3 C-3 A-4

**A3-4**  
Croatian (Croatia)

**B.2** (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{5cm}}$$

HRV-3 C-4 C-1

**HRV-3 C-4 C**  
Fran Miletic

**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	<b>Ukupno</b>
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  $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  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** Piređena 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 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  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Gibbsove energije stvaranja cinkova oksida i vodene pare pri  $300\text{ }^\circ\text{C}$  i 1 bar za plinovite vrste iznose  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ }^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ }^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 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  $25\text{ }^\circ\text{C}$  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



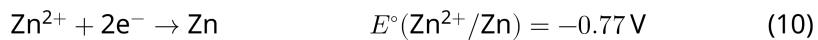
Planina Fuji

- 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 reduksijski 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-3 C-4 A-1

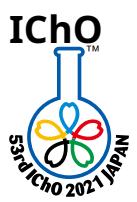
**A4-1**  
Croatian (Croatia)

## Redoks reakcije s cinkom

### Dio A

**A.1** (6 pt)

$\text{pH}$  < \_\_\_\_\_



HRV-3 C-4 A-2

**A4-2**  
Croatian (Croatia)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



HRV-3 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-3 C-4 A-4

**A4-4**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V

**B.4** (9 pt)

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J mol}^{-1}$$

HRV-3 C-5 C-1

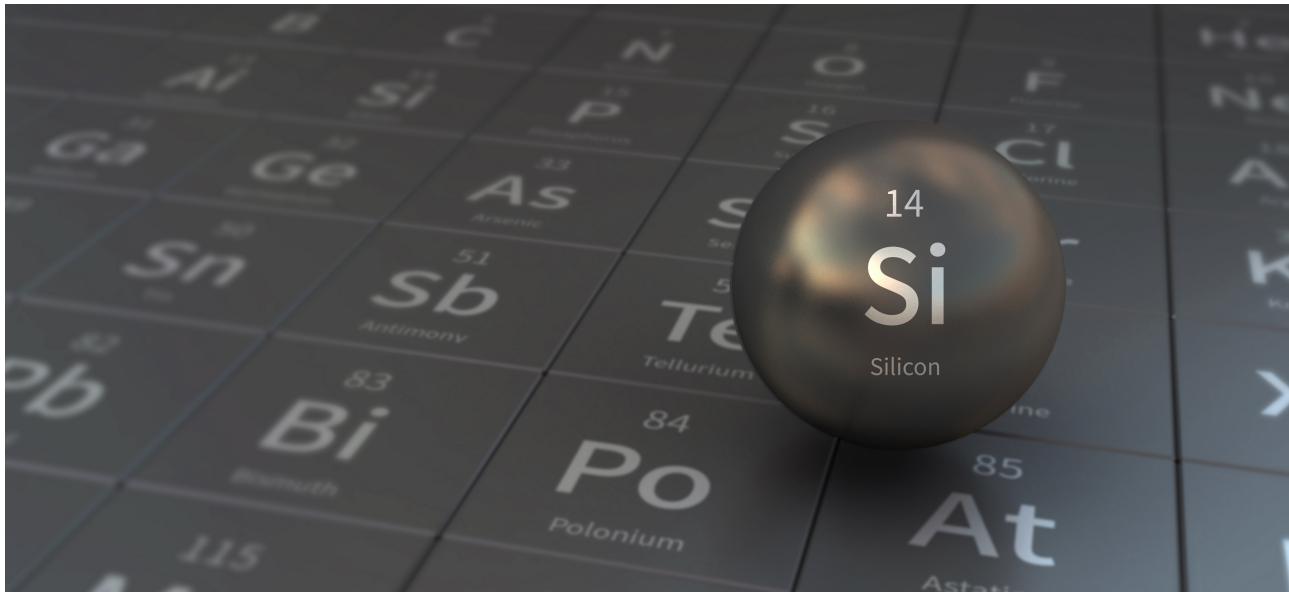
**HRV-3 C-5 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 5  
Cover sheet**

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

## Misteriozni silicij

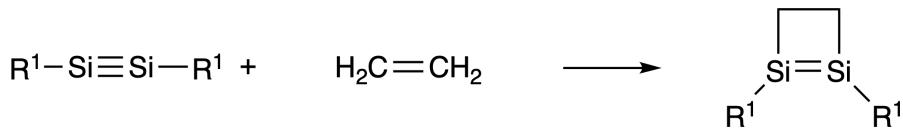
12 % ukupnih bodova								
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	<b>Ukupno</b>
Bodovi	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Rezultat								



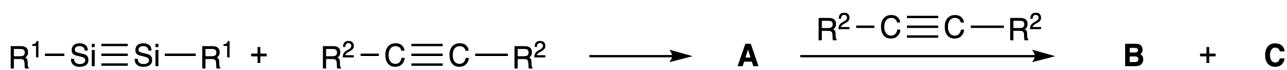
Iako je silicij element 14. skupine kao i ugljik, njihova svojstva se značajno razlikuju.

### Dio A

Za razliku od ugljik-ugljik trostrukе 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.



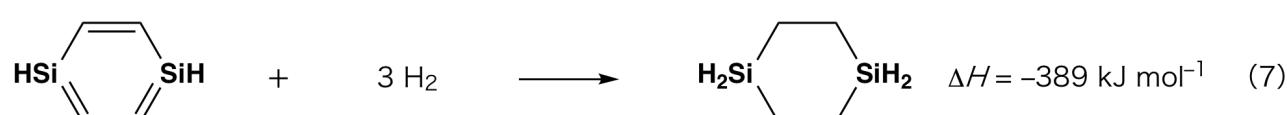
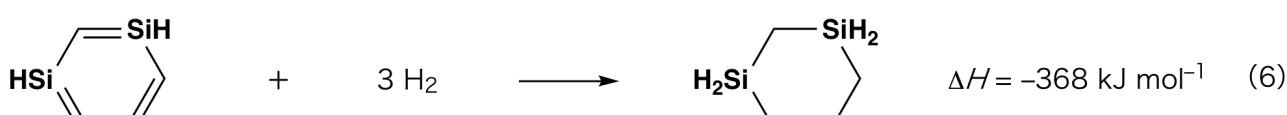
Spoj  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  s nekim alkinom ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), prvo nastaje intermedijer **A** s četveročlanim prstenom. Daljnjom reakcijom intermedijera **A** s drugom molekulom  $R^2-C \equiv C-R^2$  nastaju izomeri **B** i **C**, koju imaju cikličke konjugirane strukture slične benzenu, takozvani '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.

**A.2** **Izračunajte** absolutnu 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).



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**. Prepostavite da  $\Delta H$  ne ovisi 6pt o temperaturi.

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 visoko koordinirani 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 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 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 ksilenskog, koji koordinativno veže ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Nakon dodatka 18.8 mL otopine **G**, boja otopine se promjenila 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.)

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

**B.3** 77.8 %  $\text{CCl}_4$  je ostao neizreagiran. Izračunajte masu  $\text{CF}_3\text{Cl}$  koji nastaje. **8pt**



HRV-3 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)

$\text{C}_6\text{H}_6$  :

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

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



HRV-3 C-5 A-2

**A5-2**  
Croatian (Croatia)

**A.3** (6 pt)

$$\Delta H = \underline{\hspace{10em}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

**A.4** (10 pt)

<b>D</b> (5 pt)	<b>E</b> (5 pt)
-----------------	-----------------



HRV-3 C-5 A-3

**A5-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (5 pt)

**B.2** (15 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)



HRV-3 C-5 A-4

**A5-4**  
Croatian (Croatia)

**B.2 (cont.)**

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



HRV-3 C-5 A-5

**A5-5**  
Croatian (Croatia)

**B.3** (8 pt)

CF<sub>3</sub>Cl : \_\_\_\_\_ g

HRV-3 C-6 C-1

**HRV-3 C-6 C**  
Fran Miletic

**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	<b>Ukupno</b>
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:

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

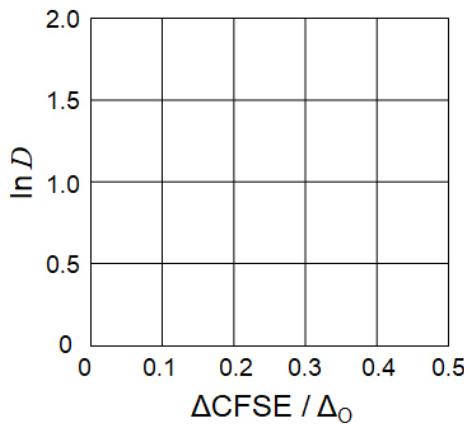
pri čemu su  $[M]_s$  i  $[M]_l$  koncentracije  $M^{n+}$  u silikatnim mineralima, odnosno u magmi. Tablica ispod prikazuje  $D$  vrijednosti za ione  $Cr^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  kao primjer.

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

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

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

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



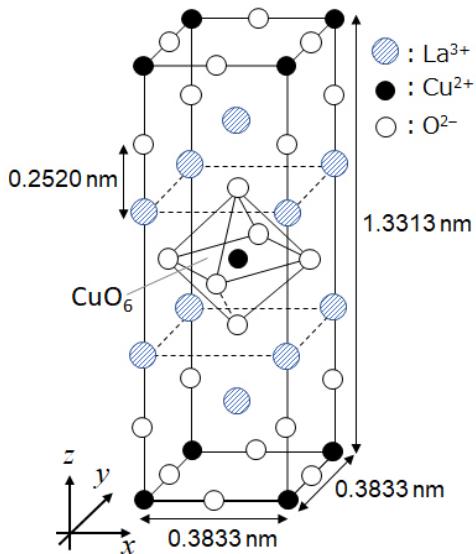
Oksidi metala MO ( $M = \text{Ca}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$  ili  $\text{Co}$ ) kristaliziraju po tipu kristalne strukture kuhinjske soli, gdje su ioni  $M^{n+}$  poprimaju  $O_h$  geometriju s visokospinskom elektronskom konfiguracijom. Entalpija kristalne rešetke tih oksida uglavnom ovisi o 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 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] od ponuđenih opcija (a) do (f). 3pt

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

### Dio B

Mješoviti oksid **A**, koji sadrži  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , kristalizira u tetragonskoj jediničnoj čeliji 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  $200^\circ\text{C}$  zbog gubitka kristalizacijske vode, nakon čega slijedi gubitak mase do  $700^\circ\text{C}$ , 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
------------	---	-----

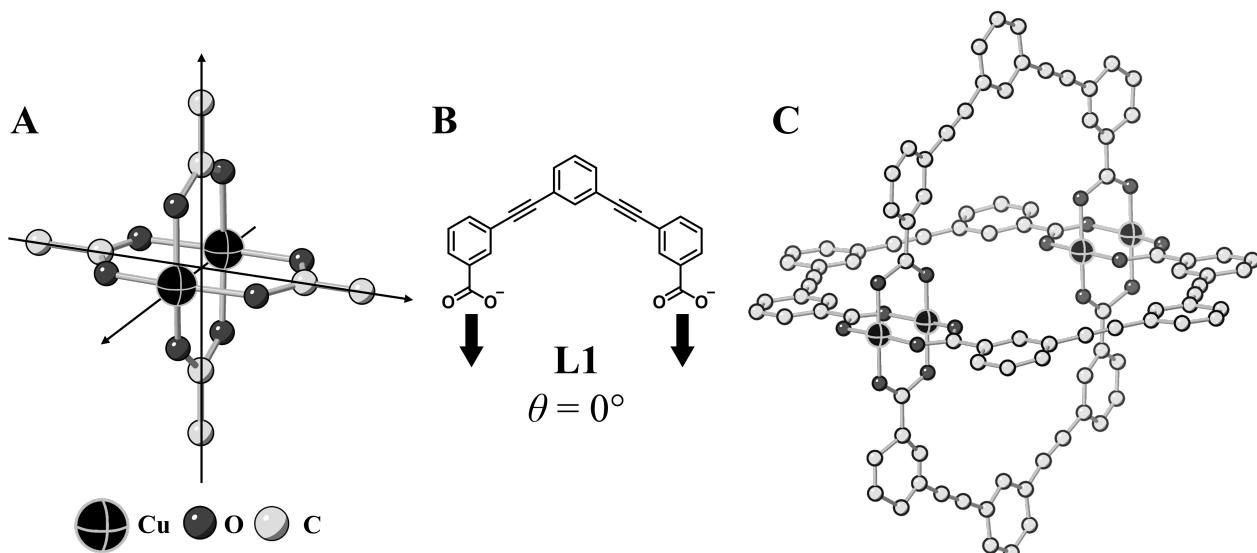
<b>B.3</b>	Za ione $\text{Cu}^{2+}$ u deformiranom oktaedru $[\text{CuO}_6]$ u <b>A</b> na Slici 1, <b>napišite</b> oznake pocijepanih $e_g$ orbitala ( $d_{x^2-y^2}$ i $d_{z^2}$ ) u (i) i (ii) i <b>skicirajte</b> elektronsku konfiguraciju u odgovarajućem polju u obrascu za odgovore.	4pt
------------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

**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 spolu  $\mathbf{A} 2.05 \times 10^{27}$  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

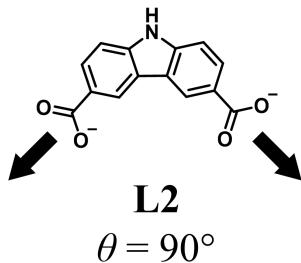
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  sastoji se od četiri  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  koordiniranih na dva  $\text{Cu}^{2+}$  iona (Slika 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  pokazuje visoku razinu strukturne simetrije, s dvije osi koje prolaze kroz atome ugljika u četiri iona  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  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.



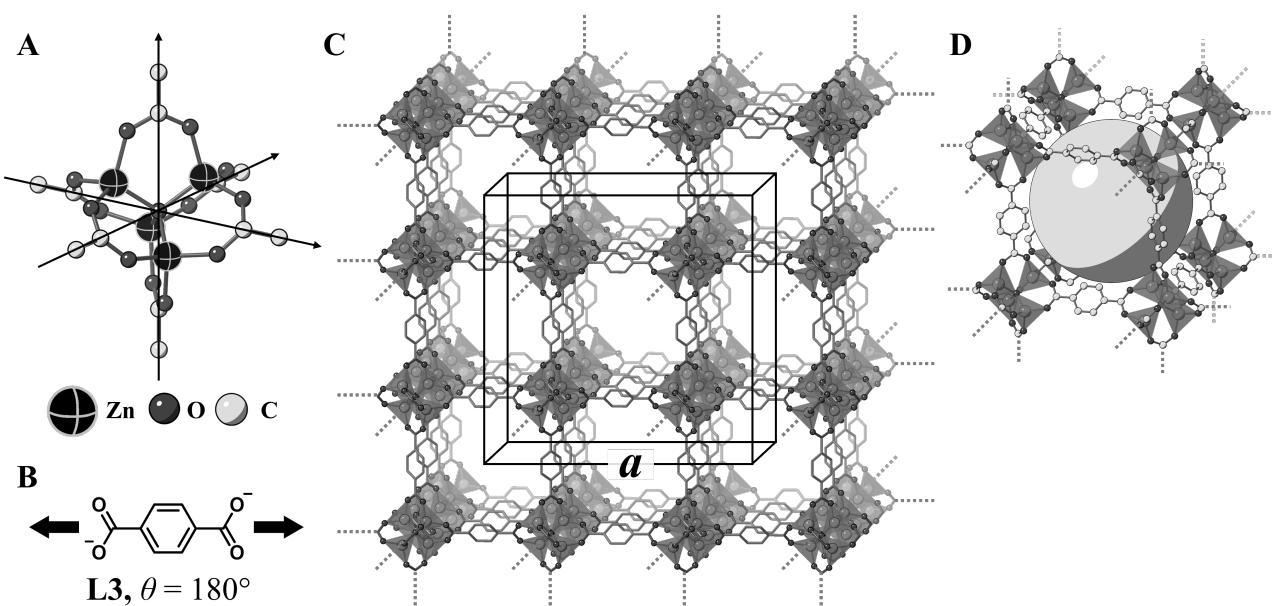
Slika 2

HRV-3 C-6 Q-5

- 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  $m$ . Prepostavite da samo  $\text{CO}_2^-$  skupine liganda **L2** tvore koordinacijske veze s ionima  $\text{Cu}^{2+}$ .



Cinkov kompleks,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , sadrži četiri tetraedarski koordinirana iona  $\text{Zn}^{2+}$ , šest  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  i jedan ion  $\text{O}^{2-}$  (Slika 3A). U  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , ioni  $\text{O}^{2-}$  nalaze se u ishodištu, a tri osi koje prolaze kroz atome ugljika u ionima  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  međusobno su okomite. Kada se *p*-benzendikarboksilat (Slika 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) upotrijebi umjesto  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , klasteri  $\text{Zn}^{2+}$  međusobno su povezani tvoreći kristalnu krutinu (**X**) koja se naziva "porozni koordinacijski polimer" (Slika 3C). Sastav spoja **X** je  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s porama nanometarskih dimenzija. Jedna pora prikazana je kao sfera na Slici 3D, a svaki tetraedarsko koordinirani  $\text{Zn}^{2+}$ -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 prihvati  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  plinovitog  $\text{CO}_2$  u pore pri tlaku 1 bar i temperaturi  $25^\circ\text{C}$ . Izračunajte prosječan broj molekula  $\text{CO}_2$  po pori. 5pt



HRV-3 C-6 A-1

**A6-1**  
Croatian (Croatia)

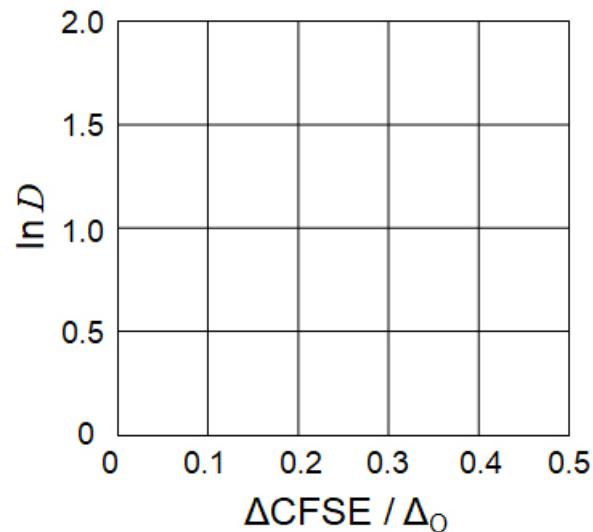
## Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala

### Dio A

**A.1** (6 pt)

Cr<sup>2+</sup> : \_\_\_\_\_ Δ<sub>O</sub>, Mn<sup>2+</sup> : \_\_\_\_\_ Δ<sub>O</sub> , Co<sup>2+</sup> : \_\_\_\_\_ Δ<sub>O</sub>

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



HRV-3 C-6 A-3

**A6-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (6 pt)

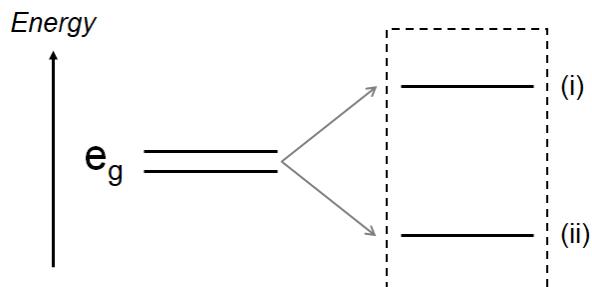
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



HRV-3 C-6 A-5

**A6-5**  
Croatian (Croatia)

**Dio C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



HRV-3 C-6 A-6

**A6-6**  
Croatian (Croatia)

**C.3** (5 pt)

HRV-3 C-7 C-1

**HRV-3 C-7 C**  
Fran Miletic

**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	<b>Ukupno</b>
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.



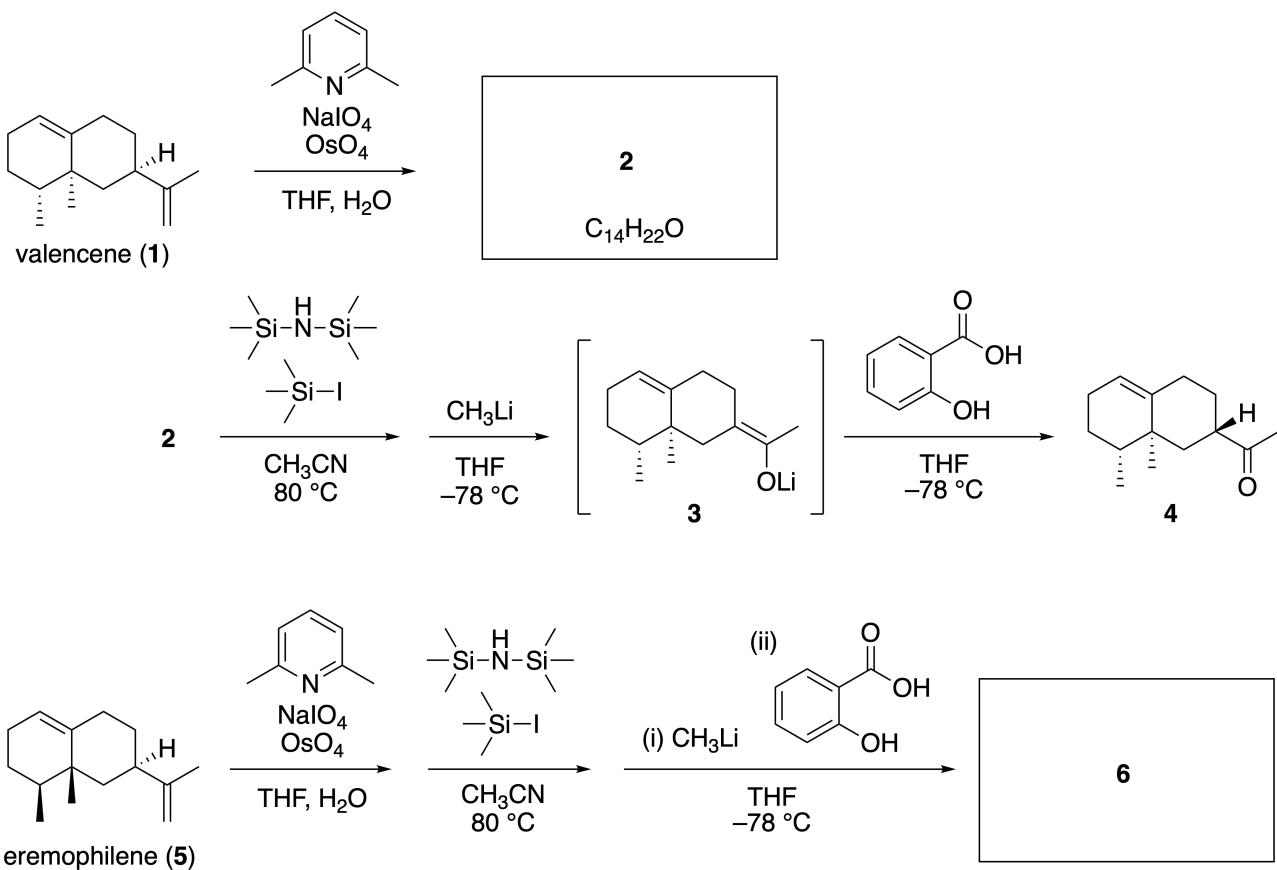
Fotografija dobivena ljubaznošću Tohoku Univ.

### Dio A

Linearifolianon 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**.



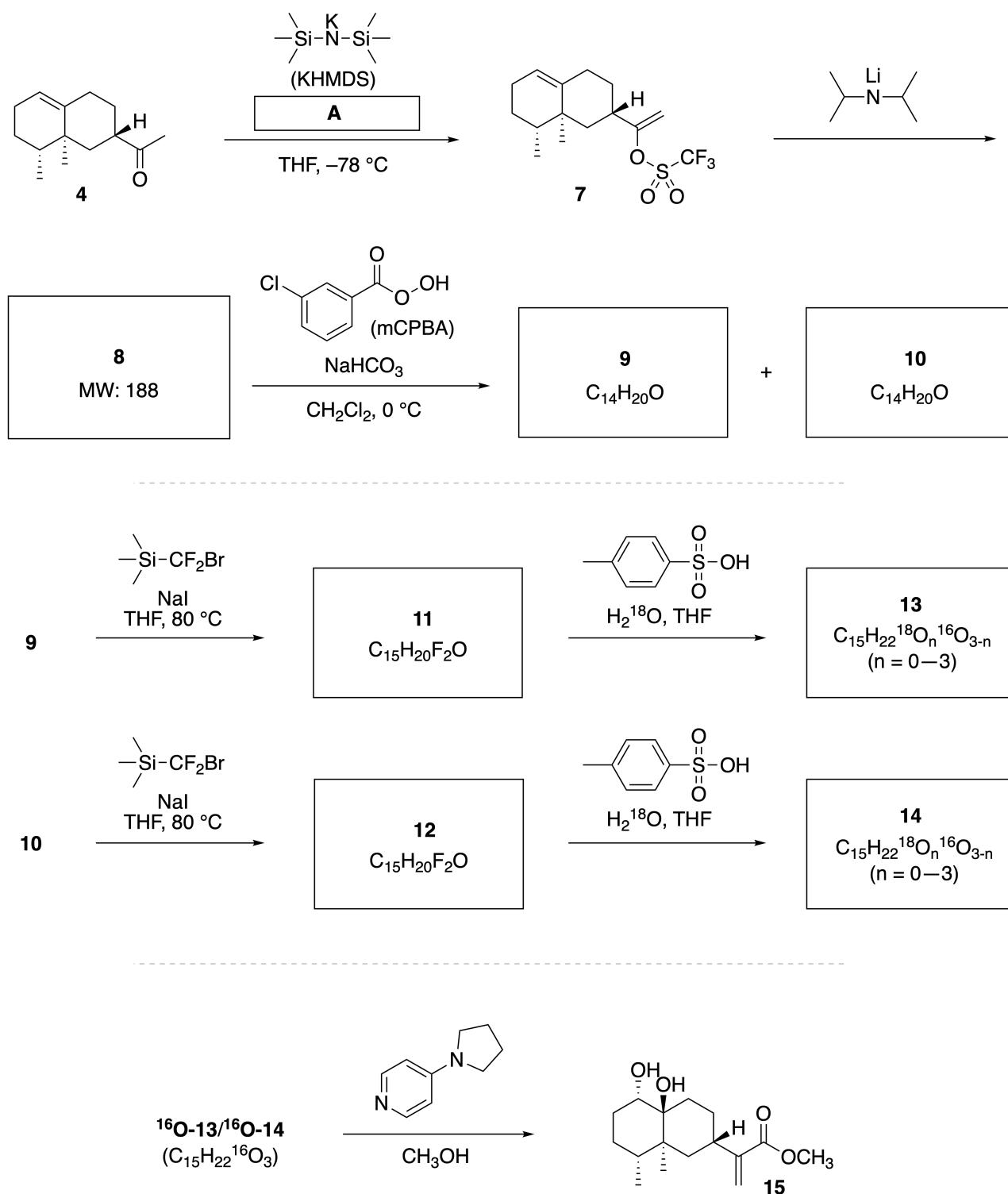
*Inula linariifolia*



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

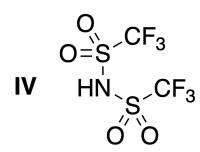
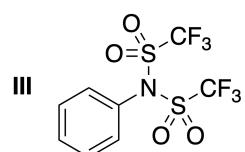
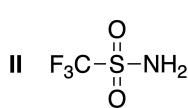
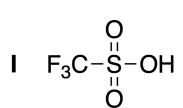
Zatim je keton **4** preveden u ester **15**. Spoj **8** ( $M_r = 188$ ) zadržava sve stereocentre od spoja **7**. Spojevi **9**

i **10** imaju 5 stereocentara i nemaju ugljik-ugljik dvostruku vezu. Prepostavite da je  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  upotrebljen umjesto  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  u sintezi  $^{18}\text{O}$ -obilježenih linearifolianona **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.



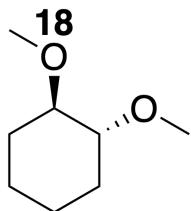
A.2 **Izaberite** strukturu spoja A.

2pt



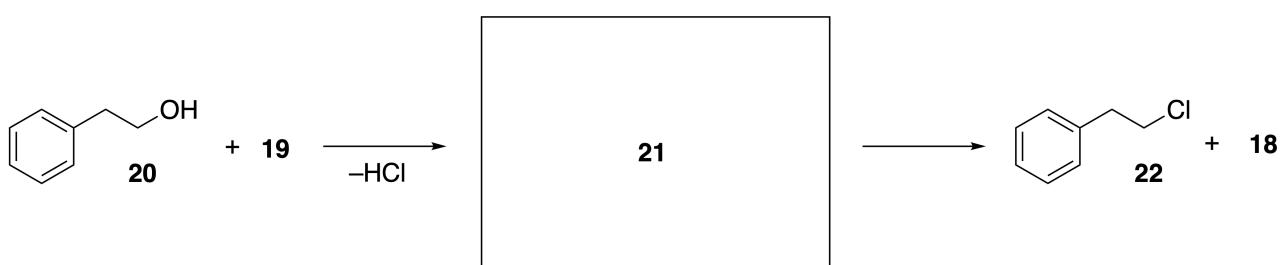
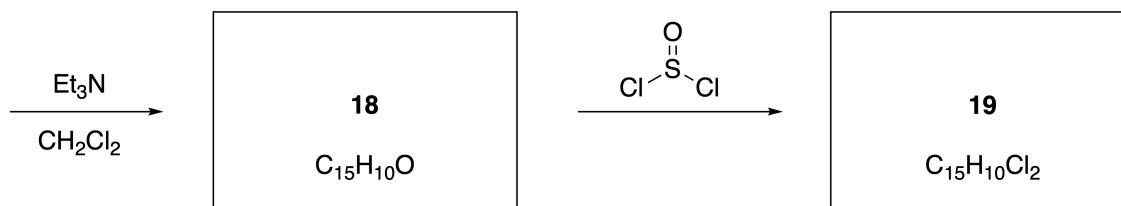
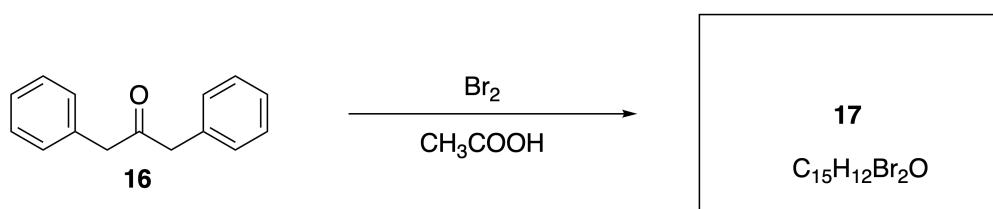
A.3 **Nacrtajte** strukture spojeva **8-14** i jasno navedite streokemijske značajke gdje je potrebno. **Označite** izotope  $^{18}\text{O}$  u spojevima **13** i **14** kao što je prikazano u donjem primjeru.

19pt



## 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 međuproducta **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 streekemijske značajke gdje je potrebno. 10pt



HRV-3 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)



HRV-3 C-7 A-2

**A7-2**  
Croatian (Croatia)

**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-3 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-3 C-8 C-1

**HRV-3 C-8 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 8  
Cover sheet**

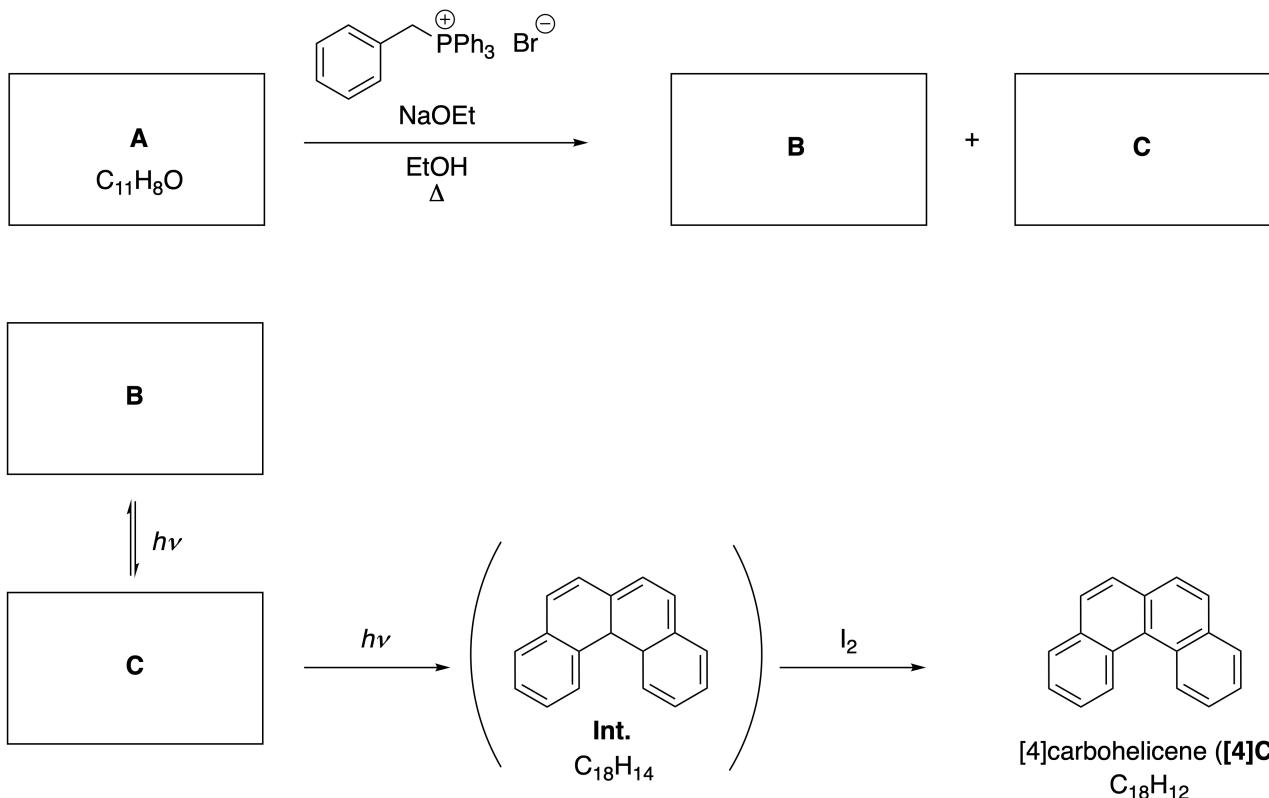
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dinamične organske molekule i njihova kiralnost

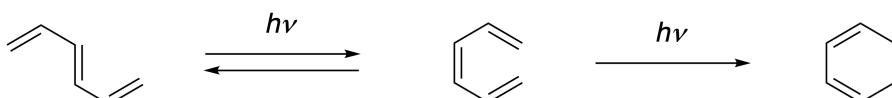
11 % ukupnih bodova						
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	<b>Ukupno</b>
Bodovi	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Rezultat						

### Dio A

Policiklični 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.

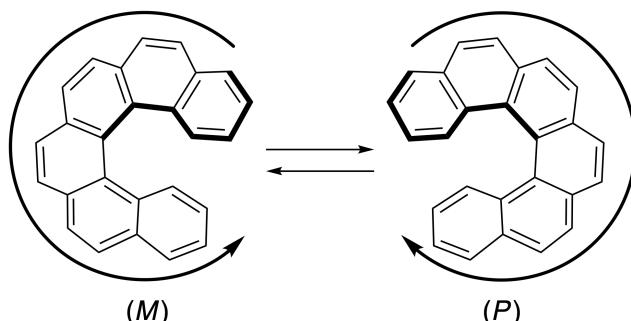


**Napomena:** U cijelom Zadatku 8, za konjugirani  $\pi$  sustav ne koristete kružiće nego naizmjenične dvostrukе i jednostrukе veze.

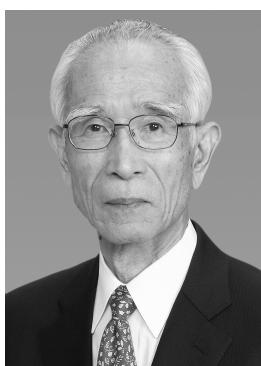
**A.1** Nacrtajte strukturne formule spojeva **A-C**. Stereoizomere crtajte odvojeno. 9pt

**A.2** Pokušaji sinteze [5]karbohelicina iz iste fosfonijeve soli i odgovarajućeg polaznog spoja rezultirali su stvaranjem [5]karbohelicina u tragovima. Umjesto njega nastao je produkt **D** čija je molekulska masa bila 2 Da niža od mase [5]karbohelicina.  $^1\text{H}$  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 strukturu formulu spoja **D**.

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

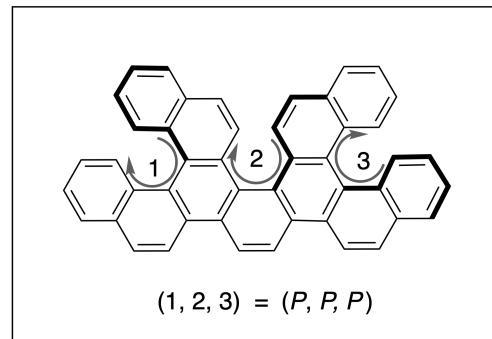
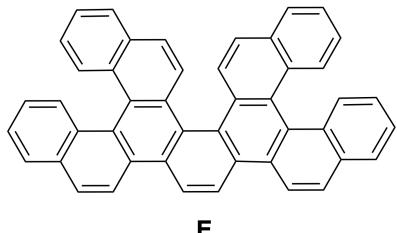


Enantiomeri [n]karbohelicina u kojima je n veći od 4 mogu se razdvojiti na kiralnim kromatografskim kolonama koje je razvio Prof. Yoshio Okamoto.

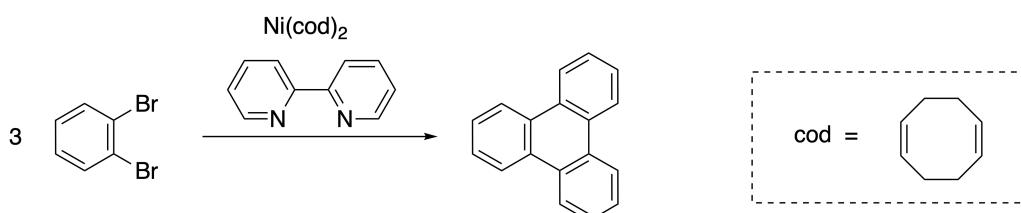


Fotografija dobivena ljubaznošću *The Japan Prize Foundation*

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



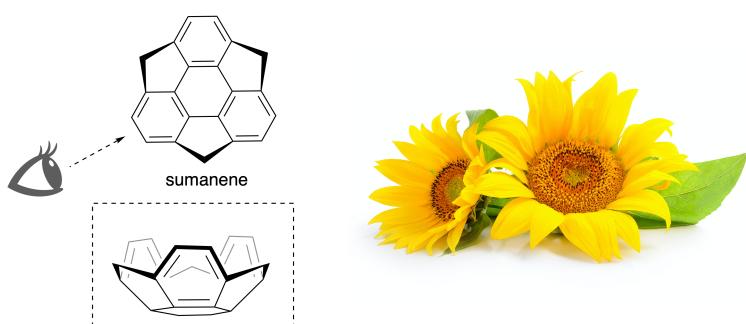
- A.3** Trimerizacija 1,2-dibromobenzena u prisutnosti nikla daje trifeniлен. Istom reakcijom iz enantiomera **F**, (*P*)-**F**, nastaje višestruki helicen **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Ako uzmemos da tijekom reakcije ne dolazi do interkonverzije stereoizomera, **odredite sve** moguće stereoizomere spoja **G**. Jedan izomer nacrtajte i označite brojkama i slovima kao u gornjem primjeru. Ostale stereoizomere samo označite brojkama i slovima; Npr., ostali stereoizomeri 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  $(M, P, M)$ .



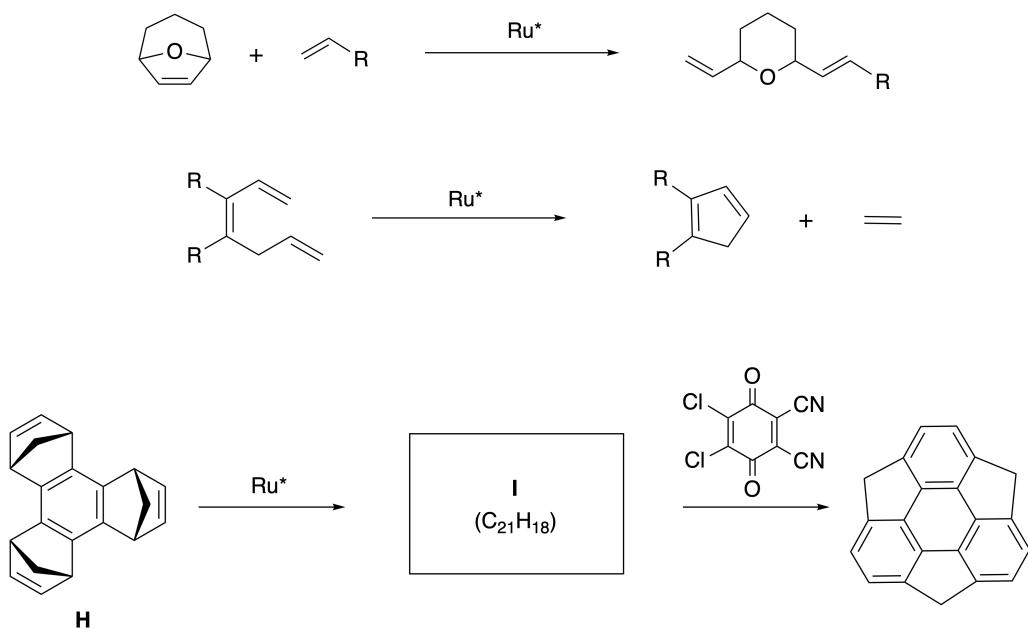
(*P*)-F

### Dio B

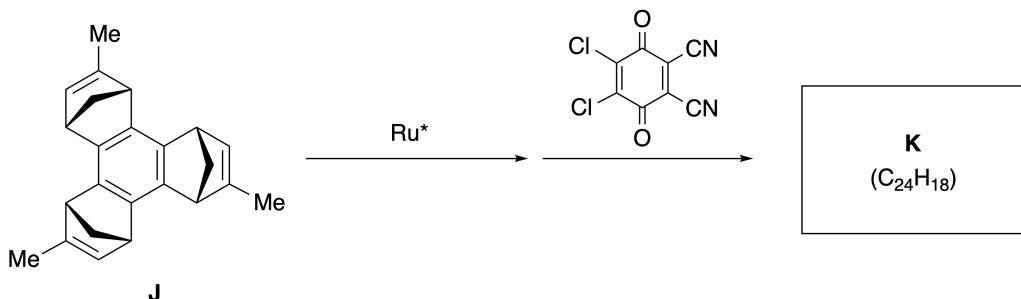
Sumanen je ugljikovodik u obliku zdjelice. Prvi put je sintetiziran u 2003. godine u Japanu. Naziv sumanen dolazi iz riječi "suman" koja u Sanskrit-Hindu jeziku znači suncokret. Sinteza sumanena zbiva se u nizu reakcija koje uključuju otvaranje i zatvaranje prstenova.



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



**B.1** **Nacrtajte** strukturnu formulu intermedijera **I** (nije potrebno označiti njegovu streeokemiju). **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 strookemijskim značajkama. 4pt



HRV-3 C-8 A-1

**A8-1**  
Croatian (Croatia)

## Dinamične organske molekule i njihova kiralnost

### Dio A

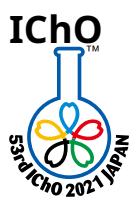
**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



HRV-3 C-8 A-2

**A8-2**  
Croatian (Croatia)

**A.3** (7 pt)



HRV-3 C-8 A-3

**A8-3**  
Croatian (Croatia)

**Dio B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

HRV-3 C-9 C-1

**HRV-3 C-9 C**  
Fran Miletic

**IChO  
Problem 9  
Cover sheet**

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

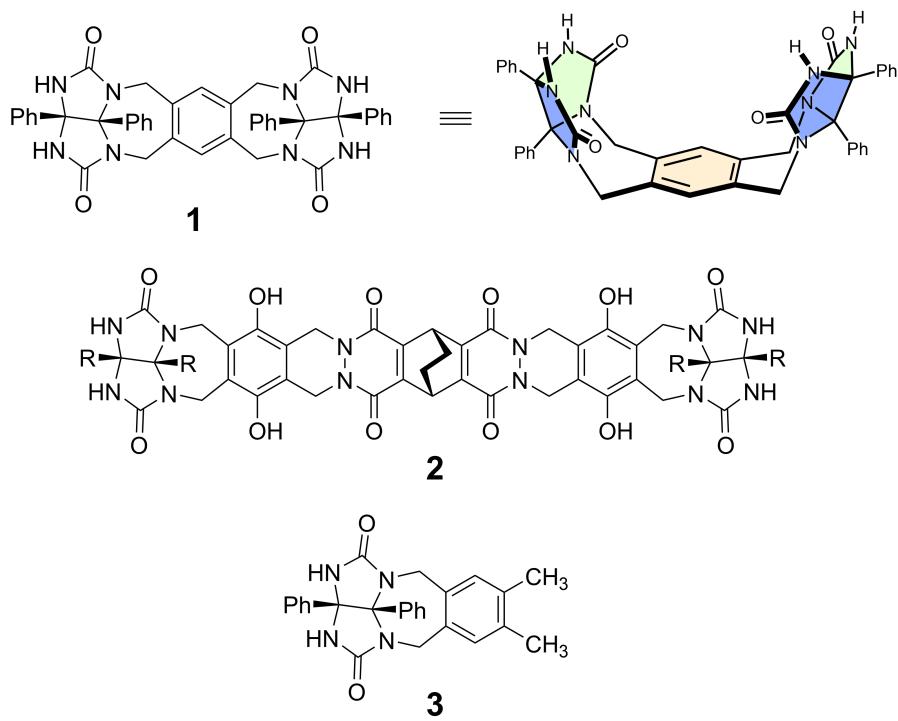
## Kapsule

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

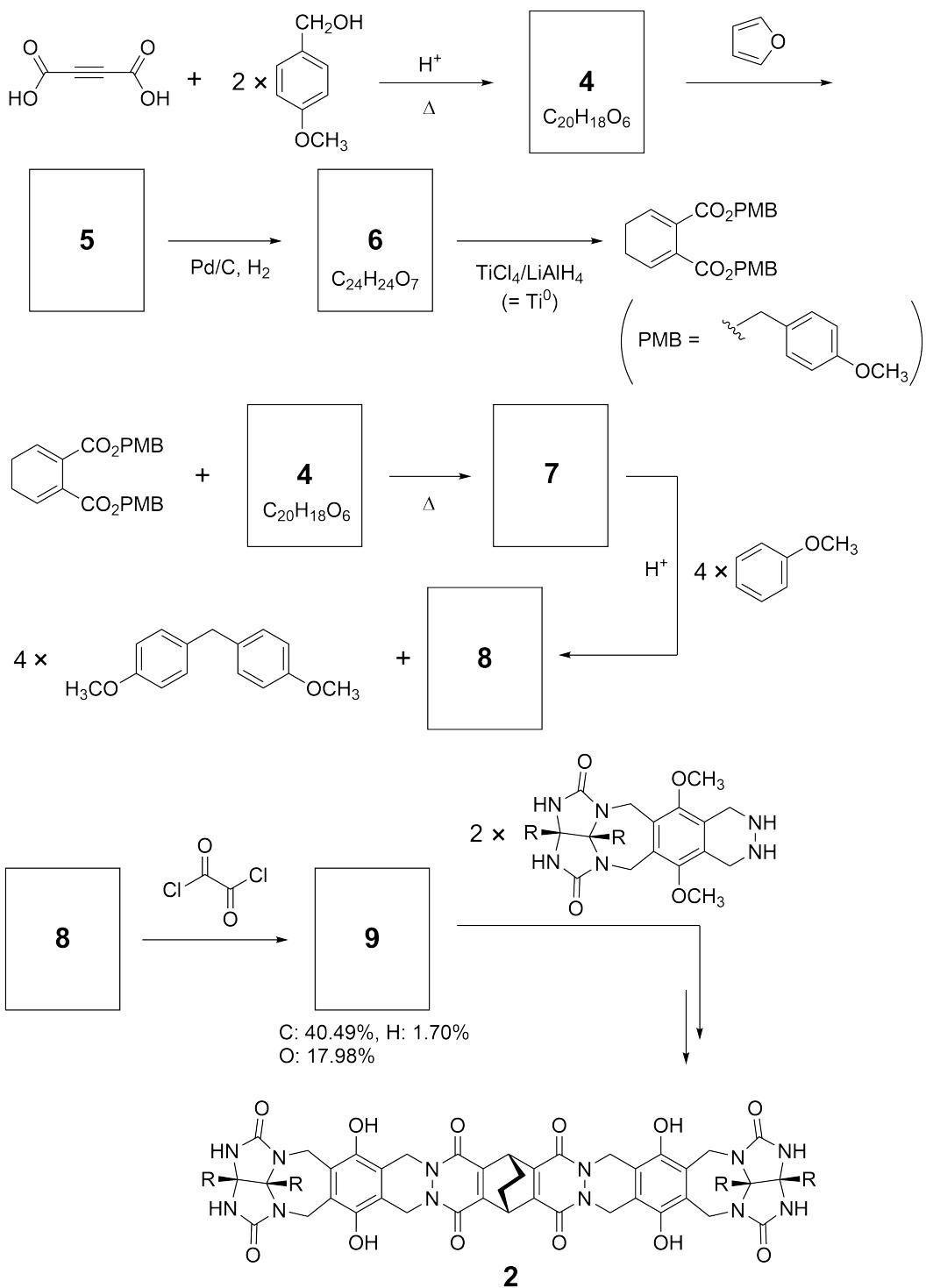
Dobra djeca to ne čine, ali ako rastavite tenisku lopticu, možete je rastaviti na dva dijela u obliku slova U.



Po uzoru na rastavljenu lopticu sintetizirani su spojevi **1** i **2** čije su molekule u obliku slova U različitih 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).



- A.1** **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **4–9**; Zanemarite 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 ( $\text{1}_2$ ), dok se signal za **3**<sub>2</sub> ne vidi. U  $^1\text{H}$  NMR spektru otopine spoja **1**<sub>2</sub>, 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 ( $\text{1}_2$ ). 2pt

Dimerne kapsule spoja **1** (**1**<sub>2</sub>) imaju unutrašnji prostor u koji se može inkapsulirati odgovarajuća mala molekula Z. Taj fenomen je prikazan sljedećom jednadžbom:

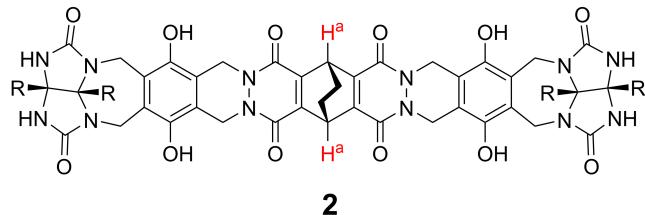


Konstanta ravnoteže procesa inkapsuliranja molekule Z u **1**<sub>2</sub> dana je izrazom:

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

Inkapsuliranje neke molekule može se pratiti NMR spektroskopijom. Npr., **1**<sub>2</sub> u C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> daje različite signale u <sup>1</sup>H NMR spektru prije i poslije inkapsuliranja molekule CH<sub>4</sub>.

Spoj **2** također tvori rigidne i velike dimerne kapsule (**2**<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR spektar dimera **2**<sub>2</sub> snimljen je u C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F i smjesi otapala C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F (svi ostali uvjeti snimanja su isti). Kemijski pomaci protona H<sup>a</sup> u spoju **2** u navedenim otapalima dani su u tablici dolje. Osim navedenih, nisu primjećeni nikakvi drugi signali za H<sup>a</sup>. Prepostavite da je unutrašnjost kapsule uvijek popunjena najvećim mogućim brojem molekula otapala i da svaki signal odgovara jednoj speciji napunjene kapsule.



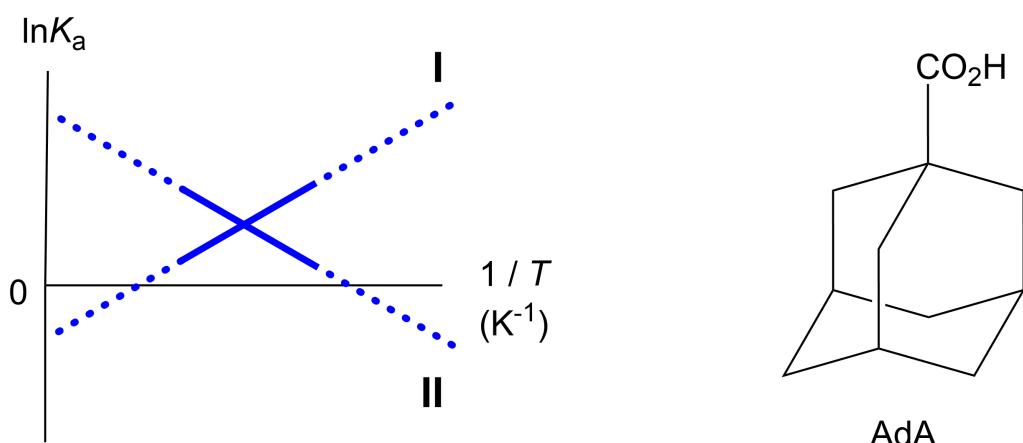
otapalo	$\delta$ (ppm) of H <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.60
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4.71
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** Odredite broj C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> i C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F molekula koji je inkapsuliran u **2**<sub>2</sub> uz svaki H<sup>a</sup> signal. 3pt

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

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

Slično,  $K_a$  vrijednosti vezanja  $\text{CH}_4$  u  $\mathbf{1}_2$  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  $\mathbf{1}_2$ . 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)	$\mathbf{1}_2$ i $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ i AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ i $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ i AdA



HRV-3 C-9 A-1

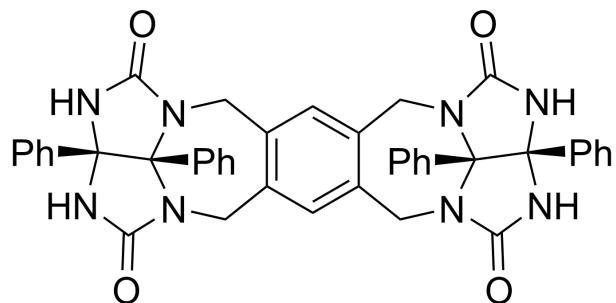
**A9-1**  
Croatian (Croatia)

## 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) : \_\_\_\_\_