HRV-4 C-0 C
Marko Preocanin

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

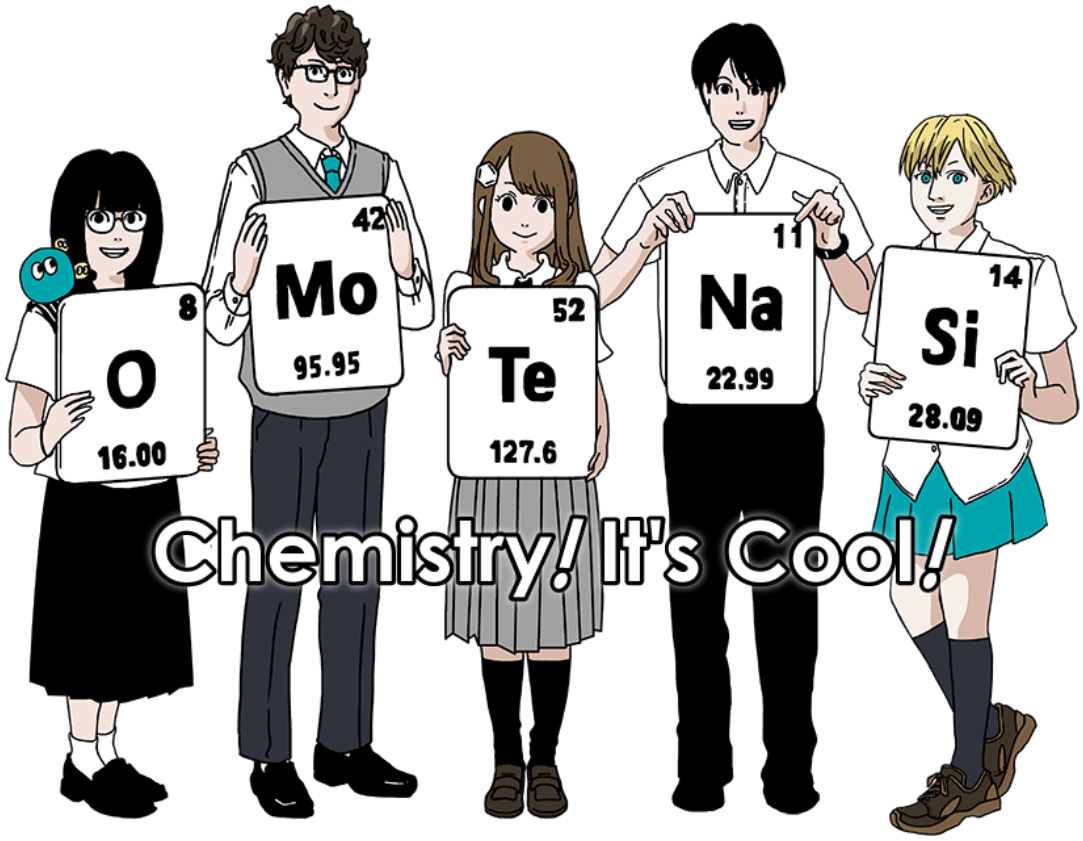
Croatian (Croatia)

Međunarodna kemijska olimpijada 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. srpnja do 2. kolovoza 2021

https://www.icho2021.org



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 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, vodtelj ispita će vas upozoriti na vrijeme.

• Nakon komande STOP morate prestati s radom i pisanjem. Ako to ne učinte, 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
1	Vodik na površini metala	**24**	**11**
2	Izotopna vremenska kapsula	**35**	**11**
3	Lambert–Beerov zakon?	**22**	**8**
4	Redoks reakcije cinka	**32**	**11**
5	Misteriozni silicij	**60**	**12**
6	Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala	**45**	**13**
7	Igre s nebenzoidnom aromatičnošću	**36**	**13**
8	Dinamične organske molekule i njihova kiralnost	**26**	**11**
9	Kapsule	**23**	**10**
		Ukupno	**100**

Fizikalne konstante i jednadžbe

Konstante

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro constant	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann constant	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday constant	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gas constant	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unified atomic mass unit	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standard pressure	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Zero degree Celsius	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picometer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Electronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Part-per-million	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Jednadžbe

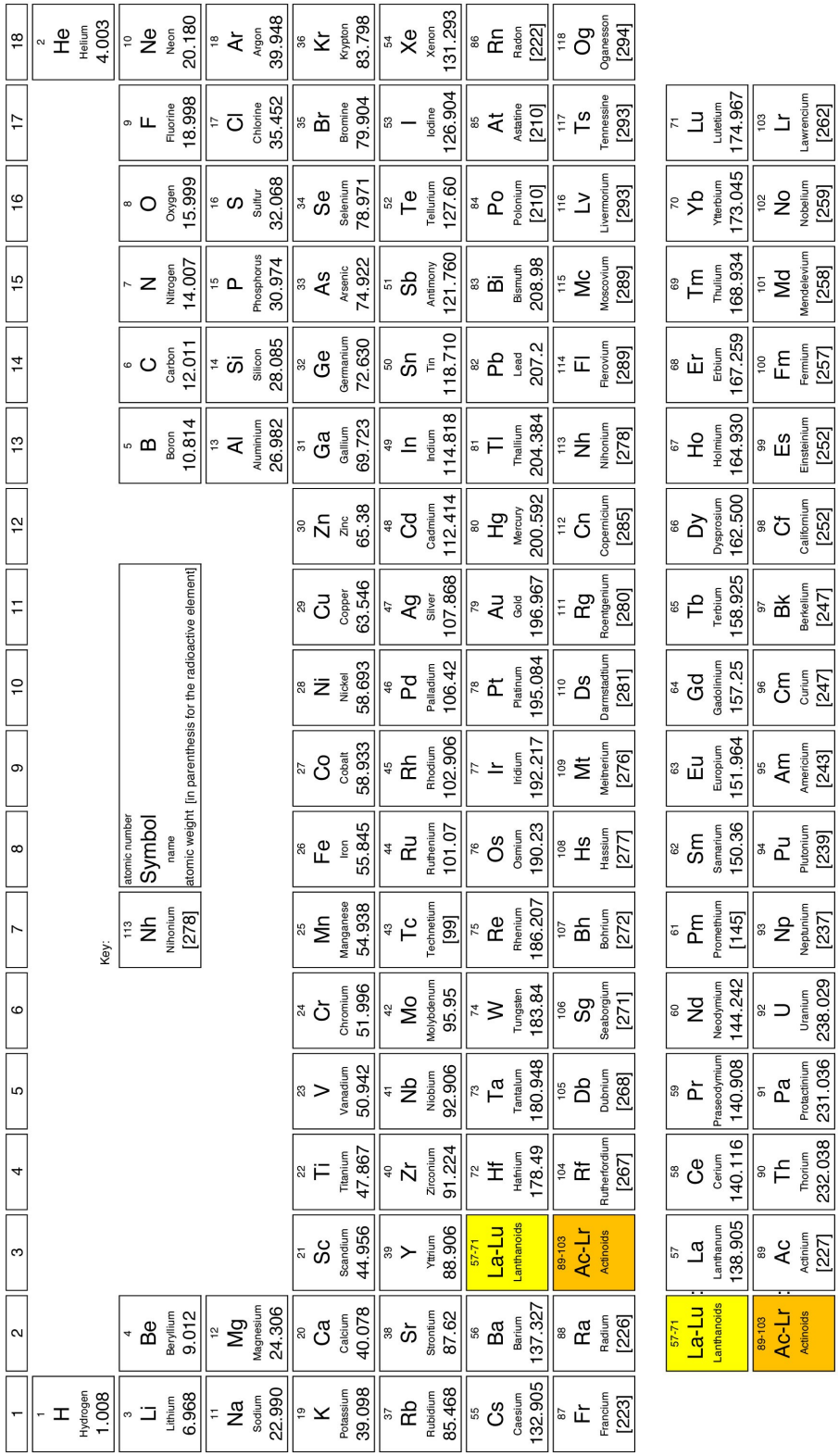
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_\mathrm{e} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ is 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 ΔU 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	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, where q_rev is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where [A] is the concentration of A.

Heat change Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, where c_{m} is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{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, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.
Henderson–Hasselbalch equation	For an equilibrium $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, where equilibrium constant is K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energy of a photon	
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

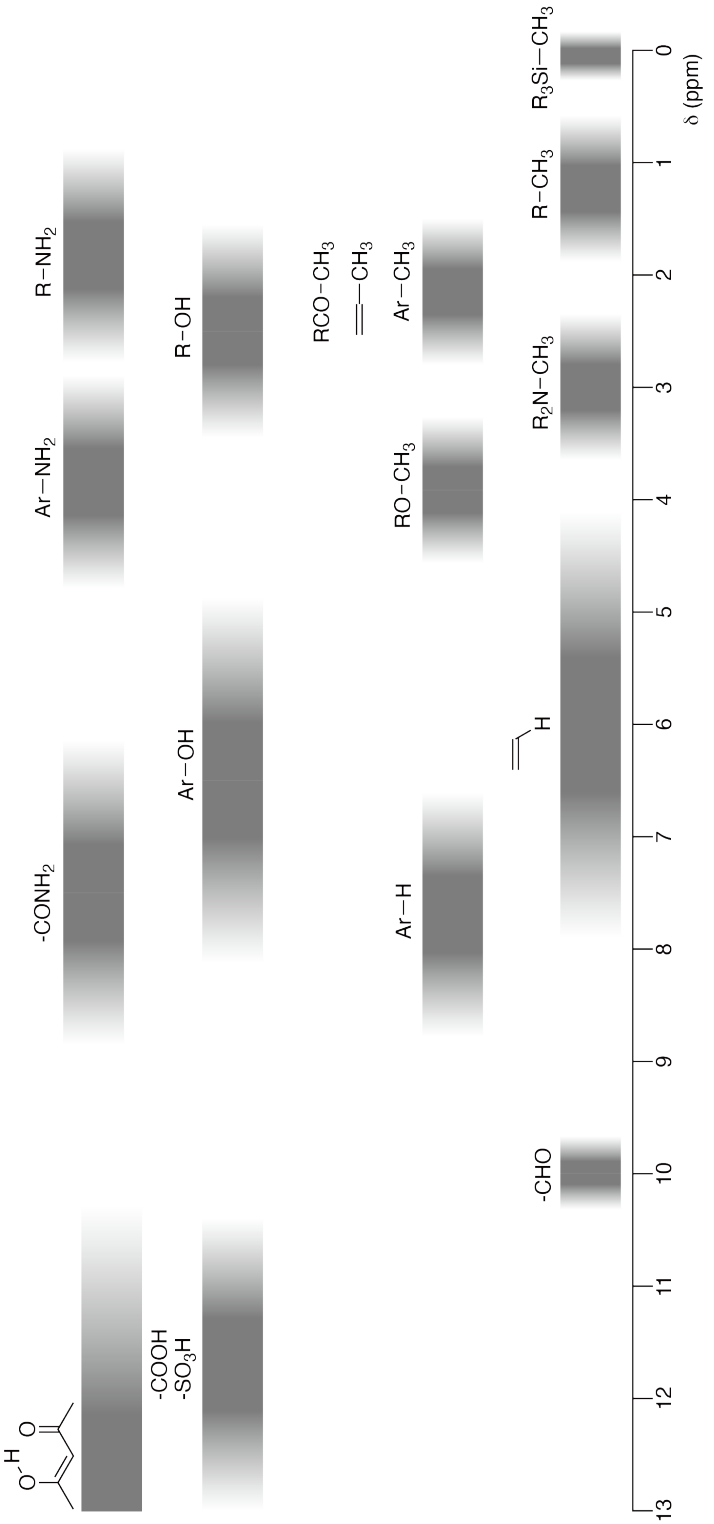
G0-6

Croatian (Croatia)

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

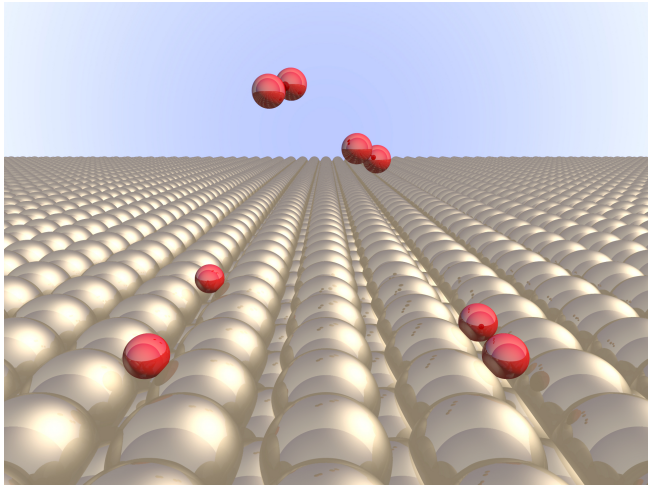
HRV-4 C-1 C
Marko Preocanin

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Vodik na površini metala

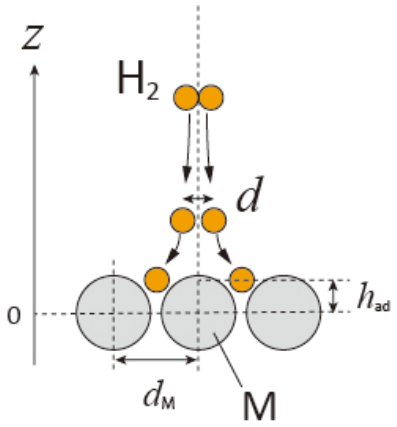
11 % ukupnih bodova							
Podzadatak	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Ukupno**
Bodovi	6	4	5	3	3	3	**24**
Rezultat							



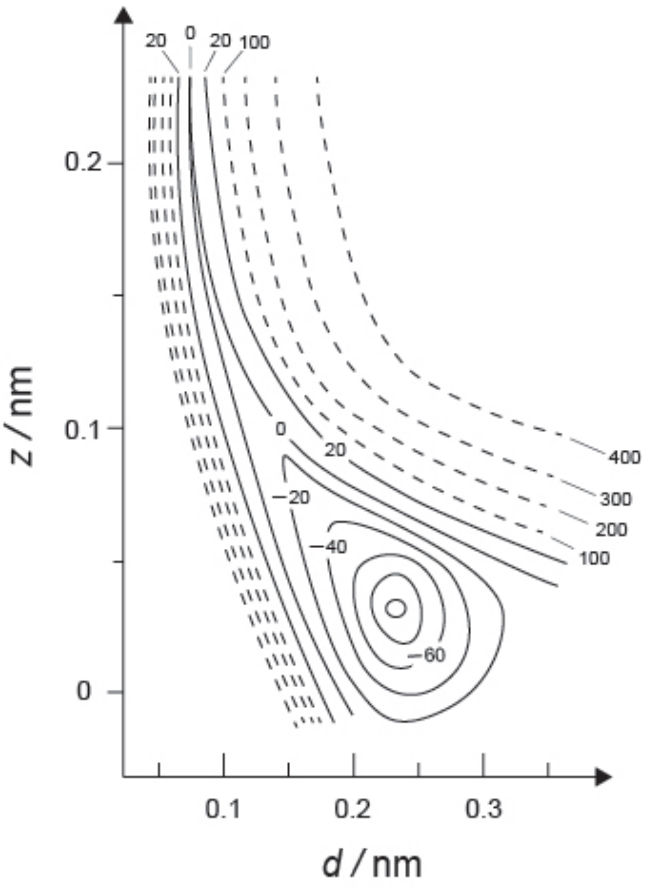
Očekuje se da će vodik biti budući izvor energije koji ne ovisi o fosilnim gorivima. Ovdje ćemo razmotriti postupak skladištenja vodika u metalu, koji je povezan s tehnologijom transporta i skladištenja vodika.

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. 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 H_2. Razmak između punih linija je 20 kJ mol^{-1}, između isprekidanih linija 100 kJ mol^{-1}, a razmak između punih i isprekidanih je 80 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 ponuđenim vrijednostima A–G. 6pt

(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 ponuđenim vrijednostima A–H. 4pt

(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^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 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.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

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

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

gdje su k_1 $[\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}], k_2$ $[\mathrm{s}^{-1}]$ i k_3 $[\mathrm{s}^{-1}]$ koeficijenti brzina reakcija, a $P_{\mathrm{H_2}}$ je parcijalni tlak $\mathrm{H_2}$. Među mjestima dostupnim na površini metala, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) 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 θ nepromjenjen.

B.1 r_3 se može izraziti kao: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

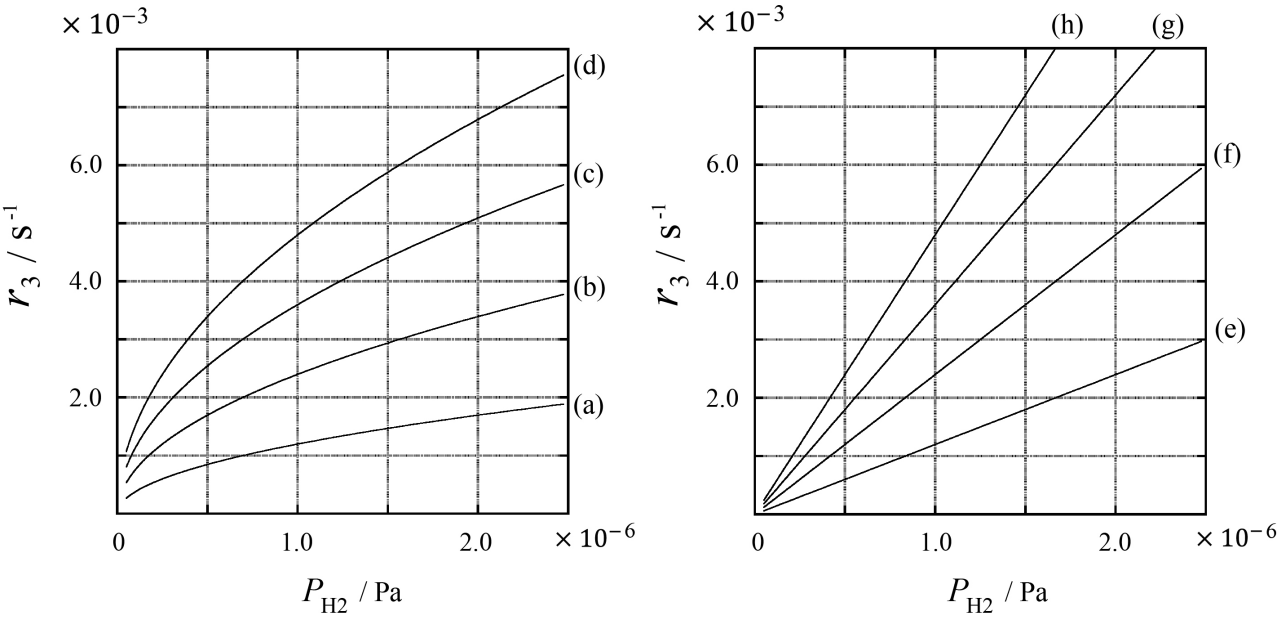
Izrazite C koristeći k_1 i k_2.

Uzorak metala površine $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 smješten je u spremnik (1 L = 1.0×10^{-3} m^3) s plinovitim H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Površinska gustoća zauzetih adsorpcijskih mjesta za atome vodika pri ovim uvjetima iznosi $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Temperatura površine je održana stalnom pri $T = 400$ K. Kako reakcija (1) napreduje, P_{H_2} se smanjuje konstantnom brzinom od $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Pretpostavite da je 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 [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

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

B.4 Pri nekoj drugoj temperaturi T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} i $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Među ponuđenim krivuljama (a)–(h) za ovisnost r_3 o P_{H_2} pri temperaturi T, **zaokružite** onu koju smatrate ispravnom. 3pt



Vodik na površini metala

Dio A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Dio B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

HRV-4 C-2 C
Marko Preocanin

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	**35**
Rezultat					



Molekule koje se razlikuju samo po izotopnom sastavu, poput CH_4 i CH_3D, 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:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

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

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ za $^{12}C^{16}O_2$ i $^{12}C^{18}O_2$. Nasuprot tome, $W = 2$ za molekulu $^{12}C^{16}O^{18}O$ jer se atomi kisika u toj molekuli razlikuju. Budući da su na desnoj strani jednadžbe (1) dvije molekule $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Promjena entalpije, ΔH, u jednadžbi (3) pozitivnog je predznaka neovisno o temperaturi. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

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

Δ*H* procesa navedenog u nastavku može se objasniti molekulskim vibracijama.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

Pri T = 0 K, vibracijska energija dvoatomne molekule čija je vibracijska frekvencija ν [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 μ 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 H_2 izražena valnim brojem iznosi 4161.0 cm^{-1}. **Izračunajte** ΔH za sljedeću reakciju pri T = 0 K u mjernim jedinicama J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \quad (8)$$

Pretpostavite sljedeće:

- samo vibracijska energija doprinosi ΔH.
- vrijednosti k za H_2, HD i 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 Δ_{D_2} predstavlja promjenu množinskog udjela D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

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 $T \to +\infty$. Treba primijetiti da raspodjela izotopa postaje nasumična pri $T \to +\infty$.

A.3 **Izračunajte** Δ_{D_2} uz prirodnu zastupljenost izotopa D u slučaju kad je izotopna izmjena u ravnotežnom stanju pri temperaturi pri kojoj K za reakciju prikazanu jednadžbom (4) iznosi 0.300. Pretpostavite da je udio izotopa D i H u prirodi 1.5576×10^{-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 CO_2 relativnih molekulskih masa 44 and 47, koje su u daljnjem tekstu označene kao $CO_2[44]$ i $CO_2[47]$. Veličina Δ_{47} definirana je na sljedeći način:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

R_{47} odnosi se na omjer $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ u uzorku, a R_{47}^* odnosi se na omjer $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ pri $T \to +\infty$. Prirodna zastupljenost pojedinih izotopa ugljika i kisika dana je u sljedećoj tablici; zanemarite ostale izotope.

	^{12}C	^{13}C
prirodna zastupljenost	0.988888	0.011112

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

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

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

A.4 R_{47} fosilnog planktona nađenog na morskom dnu oko Antarktike iznosi 4.50865×10^{-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 $CO_2[47]$. 9pt

Izotopna vremenska kapsula

A.1 (8 pt)

A.2 (8 pt)

A.3 (10 pt)

A.4 (9 pt)

HRV-4 C-3 C
Marko Preocanin

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	**22**
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 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1} i 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, a povezane su sljedećom kiselo-baznom ravnotežom:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

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

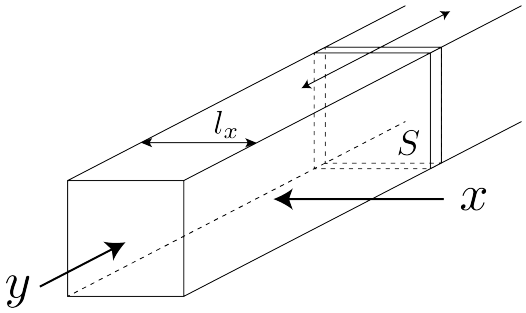
A.1 Apsorbancija otopine **X** iznosi A_1 pri valnoj duljini λ_1. Otopina **X** razrijeđena je otopinom klorovodične kiseline čiji je pH = 2.500 pri čemu je volumen udvostručen. Nakon razrijeđivanja, apsorbancija je ostala jednaka A_1 pri λ_1. **Odredite** omjer $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, gdje su ε_{HA} i ε_{A^-} molarni apsorpcijski koeficijenti vrsta HA i A^- pri λ_1. 10pt

Dio B

Razmotrimo sljedeću ravnotežu u plinskoj fazi.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

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 ε, 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 λ_{B1} mjerena u smjeru x ($l = l_x$) je A_{B1} u početnom stanju i nakon uspostavljanja ravnoteže. **Odredite** omjer $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ pri λ_{B1}, pri čemu su ε_D i ε_M molarni apsorpcijski koeficijenti plinova D i M. 6pt

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

Lambert–Beerov zakon?

Dio A

A.1 (10 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)

A.1 (cont.)

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

Dio B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

HRV-4 C-4 C
Marko Preocanin

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	**32**
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 $Zn(OH)_2(s)$ pri 25 °C i odgovarajuće ravnotežne konstantne dane su jednadžbama (1)–(4).

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

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

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

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

A.2 Priređena je zasićena vodena otopina $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ pri pH = 7.00. Otopina je profiltrirana i filtrat je zalužen pomoću NaOH do 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:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

Cinkov oksid je zatim vodikom reduciran u elementarni cink:

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

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 °C. Gibbsove energije stvaranja cinkova oksida i vodene pare pri 300 °C i 1 bar za plinovite vrste iznose $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ i $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. 4pt

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

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

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** e.m.f. na vrhu planine Fuji na visini od 3776 m, gdje je u veljači temperatura $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$. Atmosferski tlak opisan je sljedećom formulom 5pt

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

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

B.4 **Izračunajte** reakcijsku Gibbsovu energiju za reakciju (6) pri $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Standardni redukcijski potencijali, $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ i $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ pri $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ i 1 bar dani su s (10) i (11). 9pt

$$\mathrm{Zn^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Zn} \qquad E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0.77\,\mathrm{V} \quad (10)$$

$$\mathrm{O_2} + 4\mathrm{H^+} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 2\mathrm{H_2O} \qquad E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1.23\,\mathrm{V} \quad (11)$$

Redoks reakcije s cinkom

Dio A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Dio B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

HRV-4 C-5 C
Marko Preocanin

IChO
Problem 5
Cover sheet

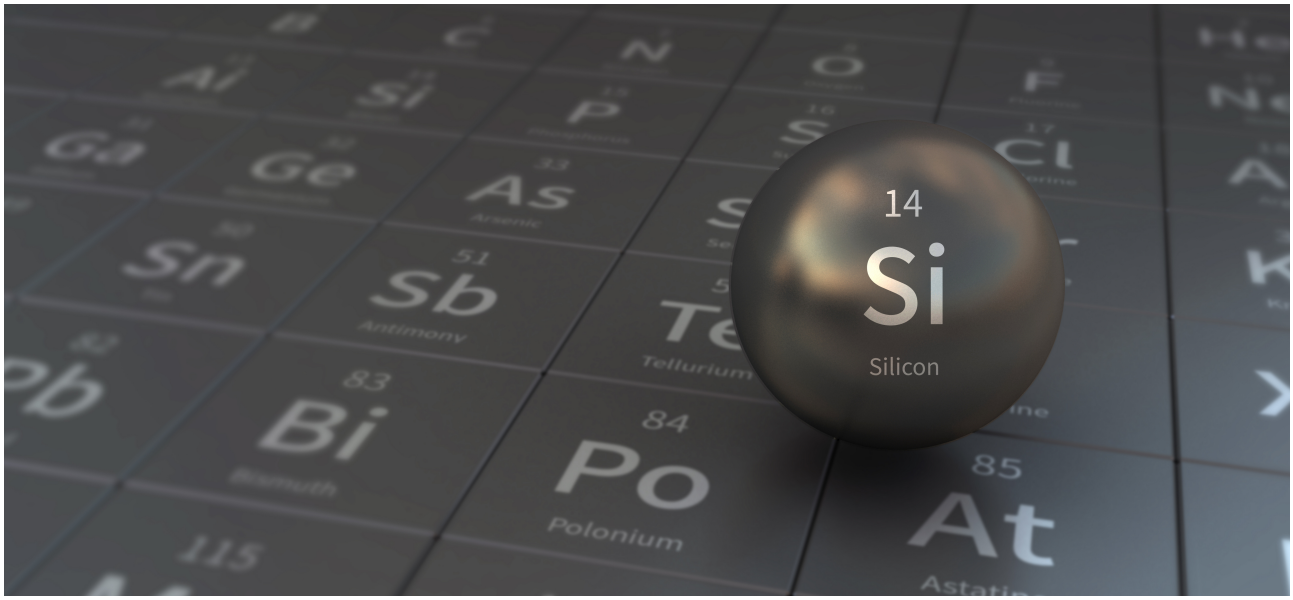
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Croatian (Croatia)

Misteriozni silicij

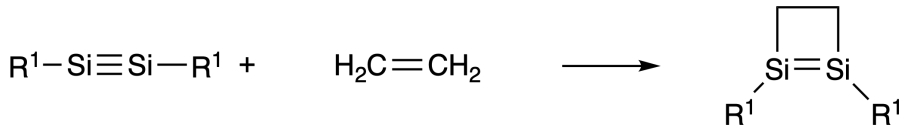
12 % ukupnih bodova								
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Ukupno**
Bodovi	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Rezultat								



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

Dio A

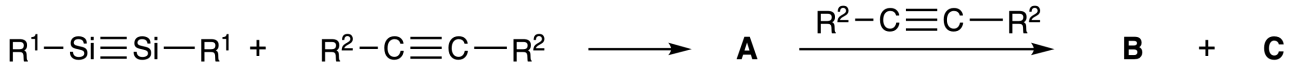
Za razliku od ugljik–ugljik trostruke veze, silicij–silicij trostruka veza u spojevima tipa $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (gdje je R organski supstituent) ekstremno je reaktivna. Npr., reagira s etenom pri čemu nastaje produkt s četveročlanim prstenom.



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 $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

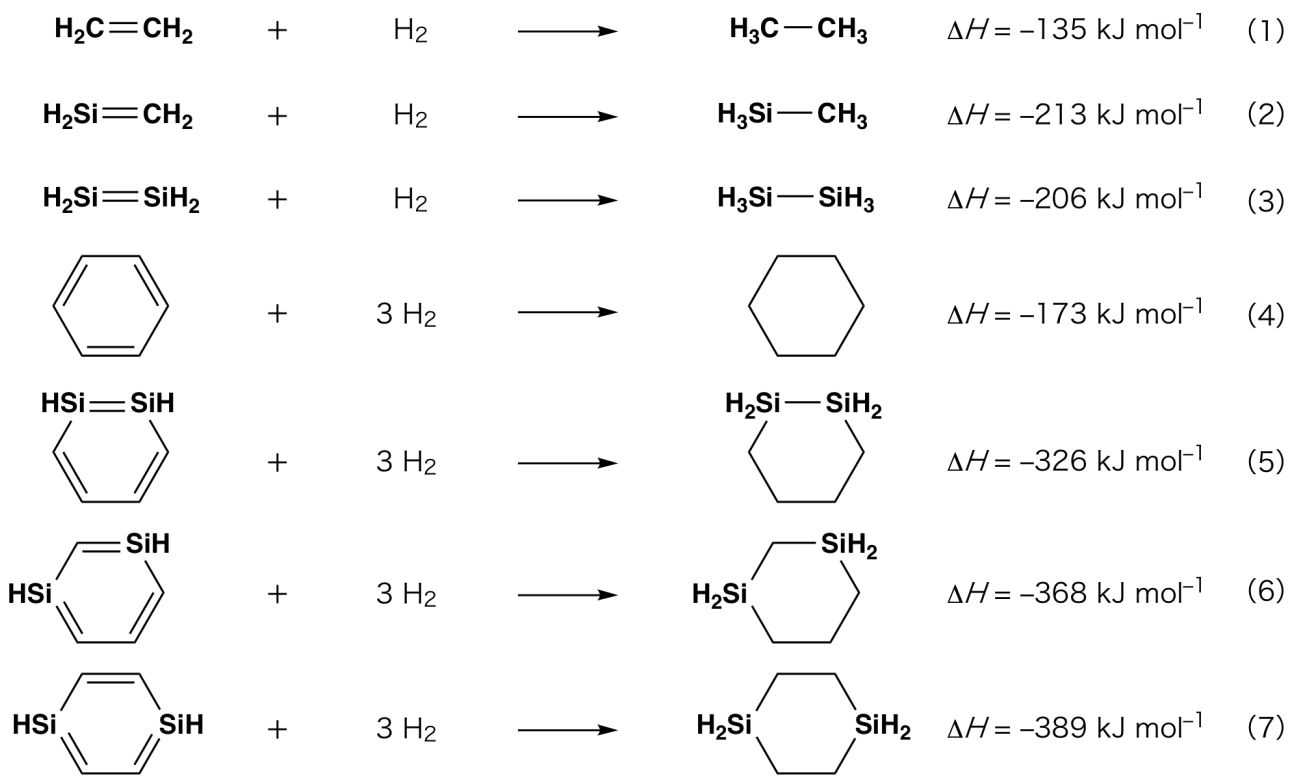
Croatian (Croatia)



^{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** ΔH za reakciju transformacije **D** u **E**. Pretpostavite da ΔH ne ovisi o temperaturi. 6pt

Izomerizacija **C** u **D** i **E** zbiva se preko transformacije π-veza u σ-veze bez kidanja σ-veza. ^{13}C NMR spektar pokazuje jedan signal za Si_2C_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 R^1, 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 CCl_4 pomoću Na_2SiF_6 provedena je na slijedeći način.

- **Standardizacija otopine Na_2SiF_6**:

· Propis

Vodena otopina **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) otopi se u vodi (konačni volumen je 200 mL).

Vodena otopina **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (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 ksilenol narančastog, koji koordinativno veže ione 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 Ce^{3+}. U reakciji nastaje i $Si(OH)_4$ kao jedini produkt sa silicijem.

B.1 **Napišite** i izjednačite jednadžbu Na_2SiF_6 s $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reakcija CCl_4 s Na_2SiF_6:**

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

Na_2SiF_6(x [g]) je dodan u CCl_4 (500.0 g) i zagrijan na 300 °C u hermetički zatvorenoj posudi. Neizreagirani Na_2SiF_6 i nastali NaCl uklonjeni su filtracijom. Filtrat je razrijeđen sa CCl_4 do ukupnog volumena 1.00 L (otopina **H**). ^{29}Si i ^{19}F NMR spektri otopine **H** pokazali su da je SiF_4 jedini prisutan spoj silicija. U ^{19}F NMR spektru, uz signale za SiF_4, prisutni su i signali koji odgovaraju spojevima $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl i CF_4 (vidi Tablicu 1). Omjeri integrala u ^{19}F NMR spektru proporcionalni su broju atoma fluora.

Tablica 1

^{19}F NMR podaci	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Omjeri integrala	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 hidrolizira u H_2SiF_6 prema jednadžbi 8:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

Otopini **H** (10 mL) dodana je voda u suvišku , što je rezultiralo potpunom hidrolizom SiF_4. Nakon izolacije, H_2SiF_6 koji nastaje hidrolizom je neutraliziran i potpuno preveden u Na_2SiF_6 (vodena otopina **J**).

Talog neizreagiranog Na_2SiF_6 i 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 NaCl i SiO_2 ne utječe na taložnu titraciju.

B.2	**Izračunajte** masu NaCl koji nastaje u reakcijskoj posudi (vidi podcrtani tekst) i **izračunajte** masu (x [g]) početnog reaktanta Na_2SiF_6.	15pt

B.3	77.8 % CCl_4 je ostao neizreagiran. **Izračunajte** masu CF_3Cl koji nastaje.	8pt

Misteriozni silicij

Dio A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ mol^{-1}, **C** : kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Dio B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Nastavak na sljedećoj stranici)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

HRV-4 C-6 C
Marko Preocanin

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Croatian (Croatia)

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	**45**
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:

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

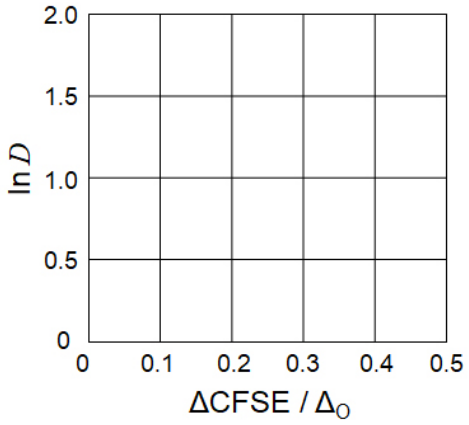
pri čemu su $[M]_s$ i $[M]_l$ koncentracije M^{n+} u silikatnim mineralima, odnosno u magmi. Tablica ispod prikazuje D vrijednosti za ione Cr^{2+}i Mn^{2+} kao primjer.

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

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

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

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



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

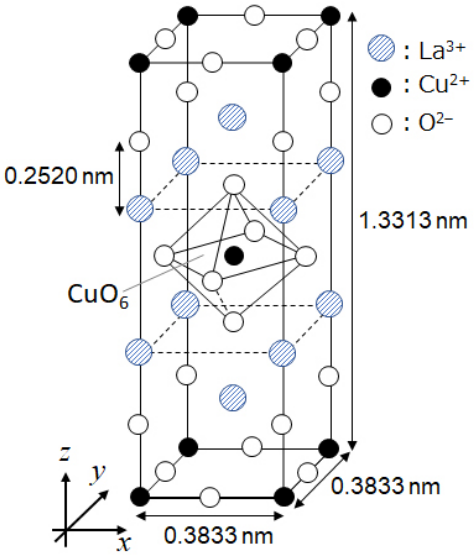
	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-3

Croatian (Croatia)

Dio B

Mješoviti oksid **A**, koji sadrži La^{3+} i Cu^{2+}, kristalizira u tetragonskoj jediničnoj ćeliji prikazanoj na Slici 1. U oktaedru $[CuO_6]$, duljina Cu–O veze duž *z*-osi (l_z) je dulja nego duž *x*-osi (l_x) pa $[CuO_6]$ 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 $C_4H_2O_4$, 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 CO_2. Ukupni gubitak mase prilikom nastanka **A** iz **B** je 63.6 %. Uočite da tijekom pirolize izlaze samo voda i CO_2.

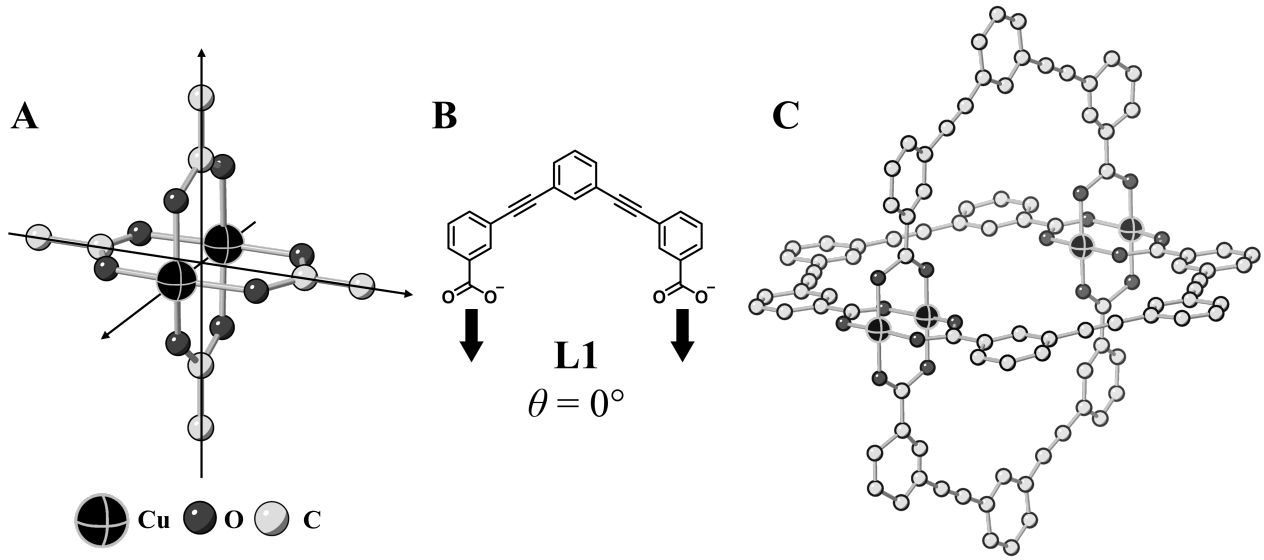
B.1	**Odredite** kemijske formule spojeva **A** i **B**.	6pt
B.2	**Izračunajte** l_x i l_z koristeći Sliku 1.	4pt
B.3	Za ione Cu^{2+} u deformiranom oktaedru $[CuO_6]$ u **A** na Slici 1, **napišite** oznake pocijepanih e_g orbitala ($d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2}) u (i) i (ii) i **skicirajte** elektronsku konfiguraciju u odgovarajućem polju u obrascu za odgovore.	4pt

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

B.4	**Izračunajte** postotak iona Sr^{2+} koji su supstituirali ione 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

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ sastoji se od četiri $CH_3CO_2^-$ koordiniranih na dva Cu^{2+} iona (Slika 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ pokazuje visoku razinu strukturne simetrije, s dvije osi koje prolaze kroz atome ugljika u četiri iona $CH_3CO_2^-$ i jednom osi koja prolazi kroz dva iona Cu^{2+}. Sve osi međusobno su okomite. Kada se dikarboksilatni ligand koristi umjesto $CH_3CO_2^-$, nastaje "kavezasti kompleks". Kavezasti kompleks $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ sastoji se od planarnog dikarboksilata **L1** (Slika 2B) i Cu^{2+} iona (Slika 2C). Kut θ između koordinacijskih smjerova dva karboksilata, označen strelicama na Slici 2B, određuje strukturu kavezastog kompleksa. Kut θ iznosi 0° za **L1**. Atomi vodika nisu prikazani na Slici 2.

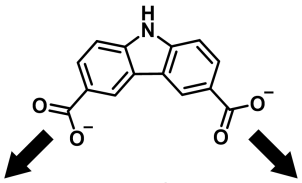


Slika 2

Q6-5

Croatian (Croatia)

C.1 Kut θ planarnog dikarboksilata **L2** prikazanog na slici ispod iznosi 90˚. Ako se sastav kavezastog kompleksa liganda **L2** s ionima Cu^{2+} prikaže kao $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **odredite** najmanju cjelobrojnu kombinaciju brojeva *n* i *m*. Pretpostavite da samo CO_2^- skupine liganda **L2** tvore koordinacijske veze s ionima Cu^{2+}. 5pt



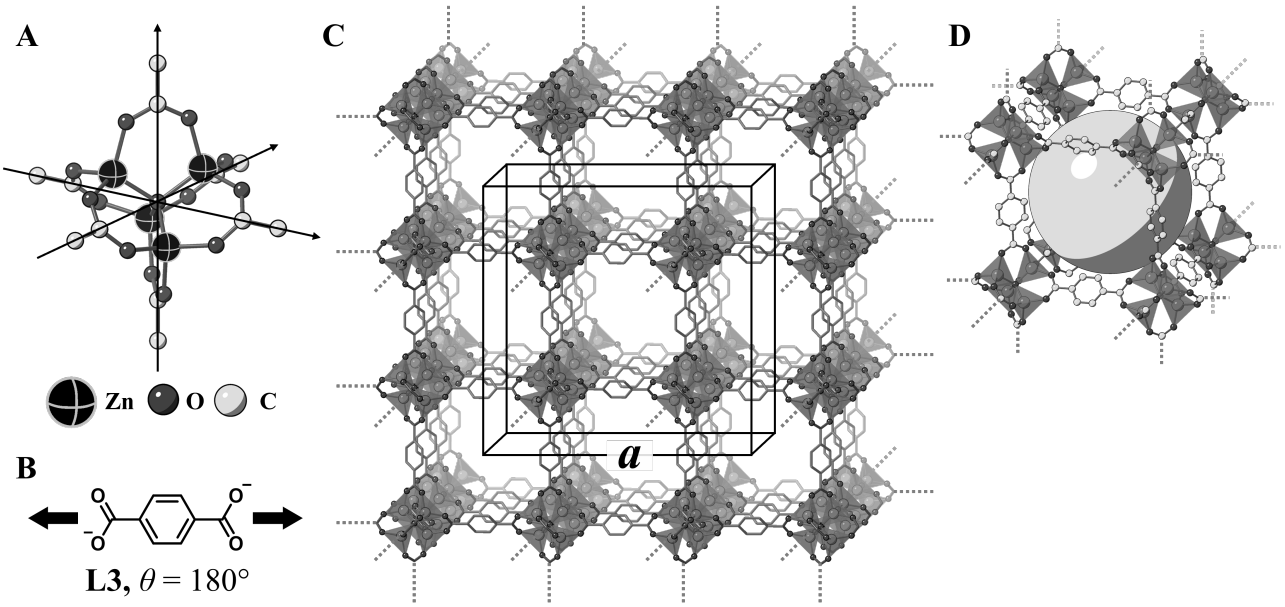
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Croatian (Croatia)

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**, θ = 180°) 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 $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, 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 g cm^{-3}. **Izračunajte** a u [cm].	5pt

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

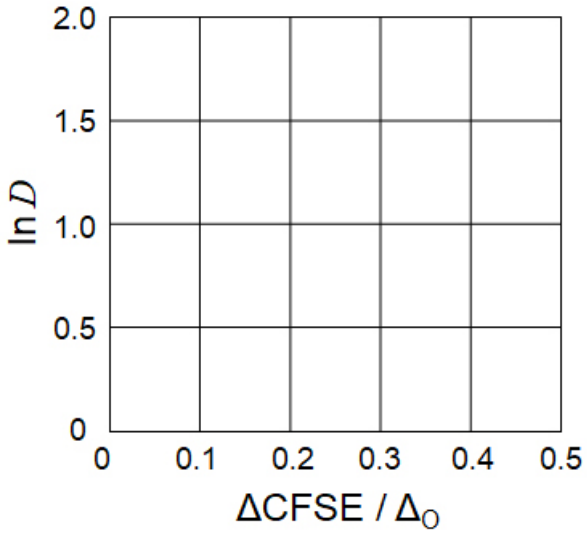
Kemija čvrstog stanja prijelaznih metala

Dio A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Dio B

B.1 (6 pt)

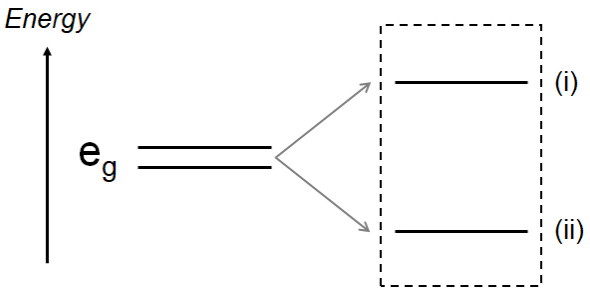
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Dio C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

HRV-4 C-7 C
Marko Preocanin

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	**36**
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

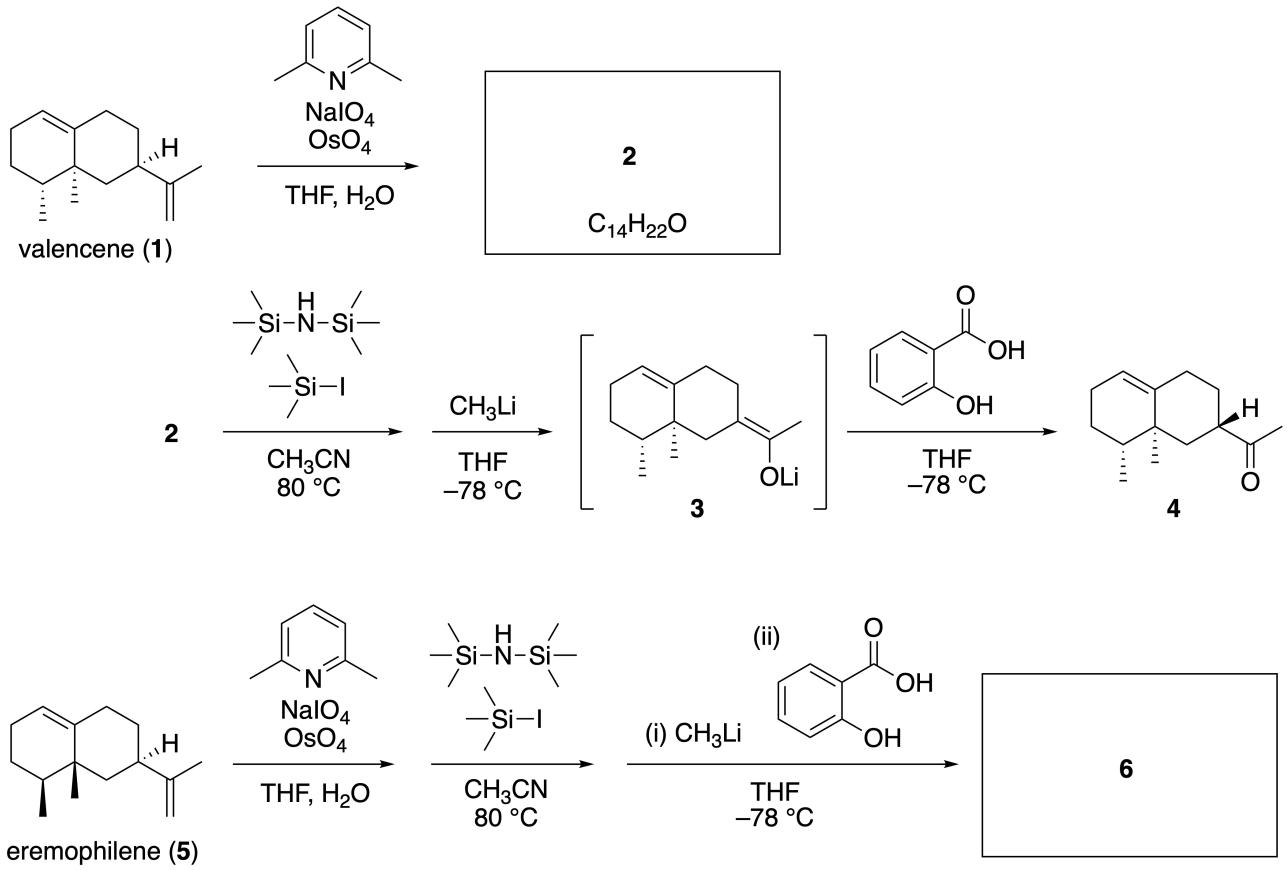
Lineariifolianon je prirodni spoj jedinstvene strukture koji je izoliran iz biljke *Inula linariifolia*. Iz valencina (**1**) se u jednom koraku dobiva spoj **2**, iz kojeg se u tri koraka, preko spoja **3**, dobiva keton **4**. Analogno se iz eremofilena (**5**) u četiri koraka dobiva spoj **6**.

Q7-2

Croatian (Croatia)



Inula linariifolia



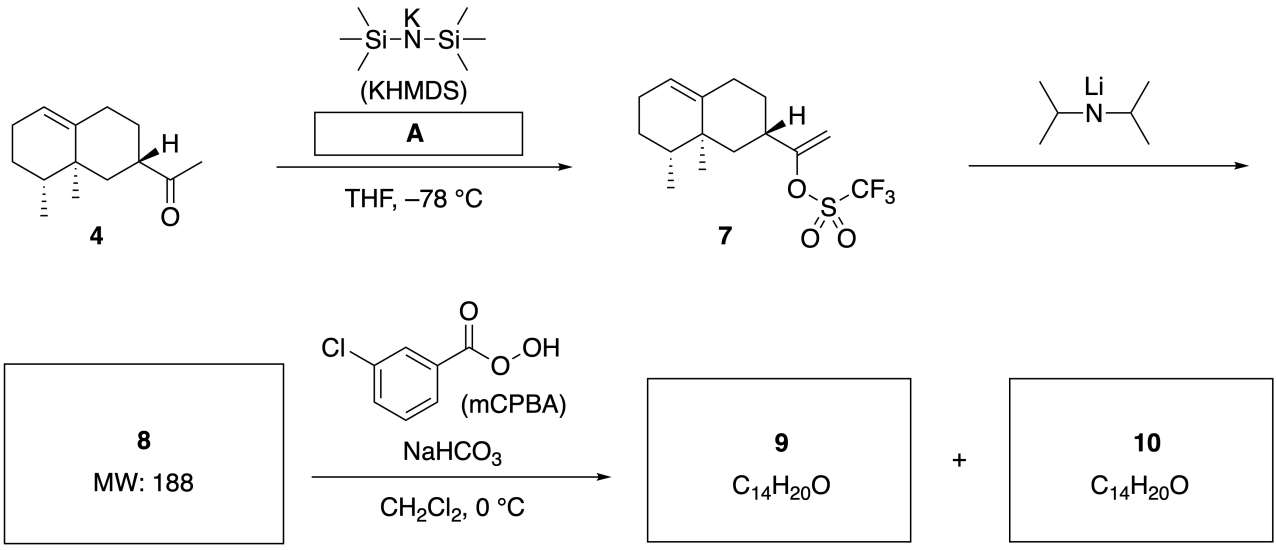
A.1 **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **2** i **6** i gdje je potrebno jasno označi stereokemijske značajke . 5pt

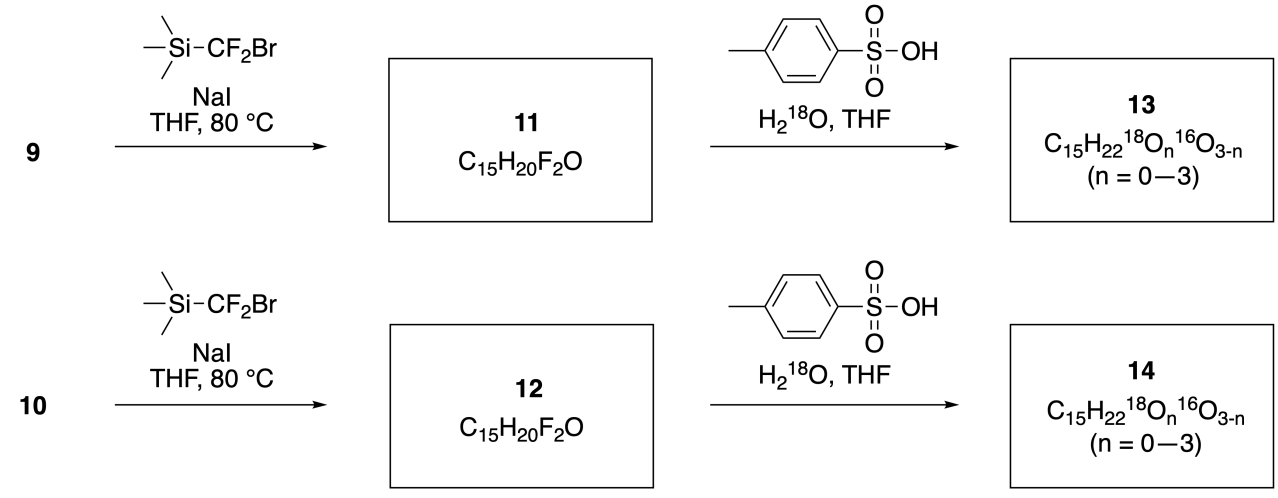
Zatim je keton **4** preveden u ester **15**. Spoj **8** (*Mr* = 188) zadržava sve stereocentre od spoja **7**. Spojevi **9**

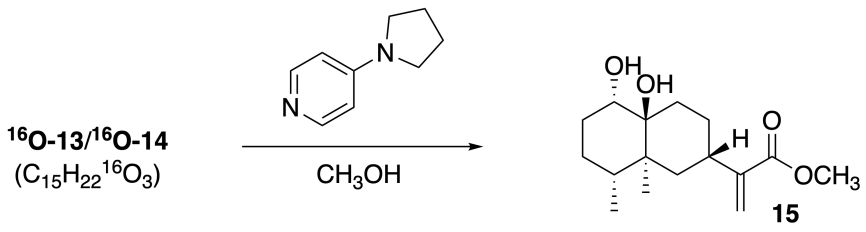
Q7-3

Croatian (Croatia)

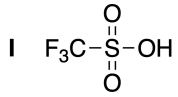
i **10** imaju 5 stereocentara i nemaju ugljik-ugljik dvostruku vezu. Pretpostavite da je $H_2{}^{18}O$ upotrebljen umjesto $H_2{}^{16}O$ u sintezi ^{18}O-obilježenih lineariifolianona **13** i **14** iz spojeva **11**, odnonso **12**. Spojevi **13** i **14** su ^{18}O-obilježeni izotopomeri. Ako zanemarimo izotopno obilježavanje, oba spoja **13** i **14** vode do istog produkta **15** identične stereokemije.

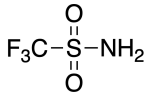


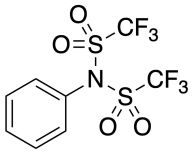


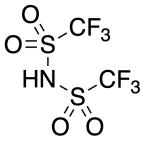


A.2 **Izaberite** strukturu spoja **A**. 2pt

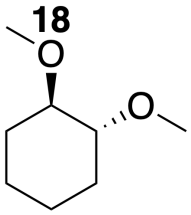
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Nacrtajte** strukture spojeva **8**–**14** i jasno navedite streokemijske značajke gdje je potrebno. **Označite** izotope ^{18}O u spojevima **13** i **14** kao što je prikazano u donjem primjeru. 19pt

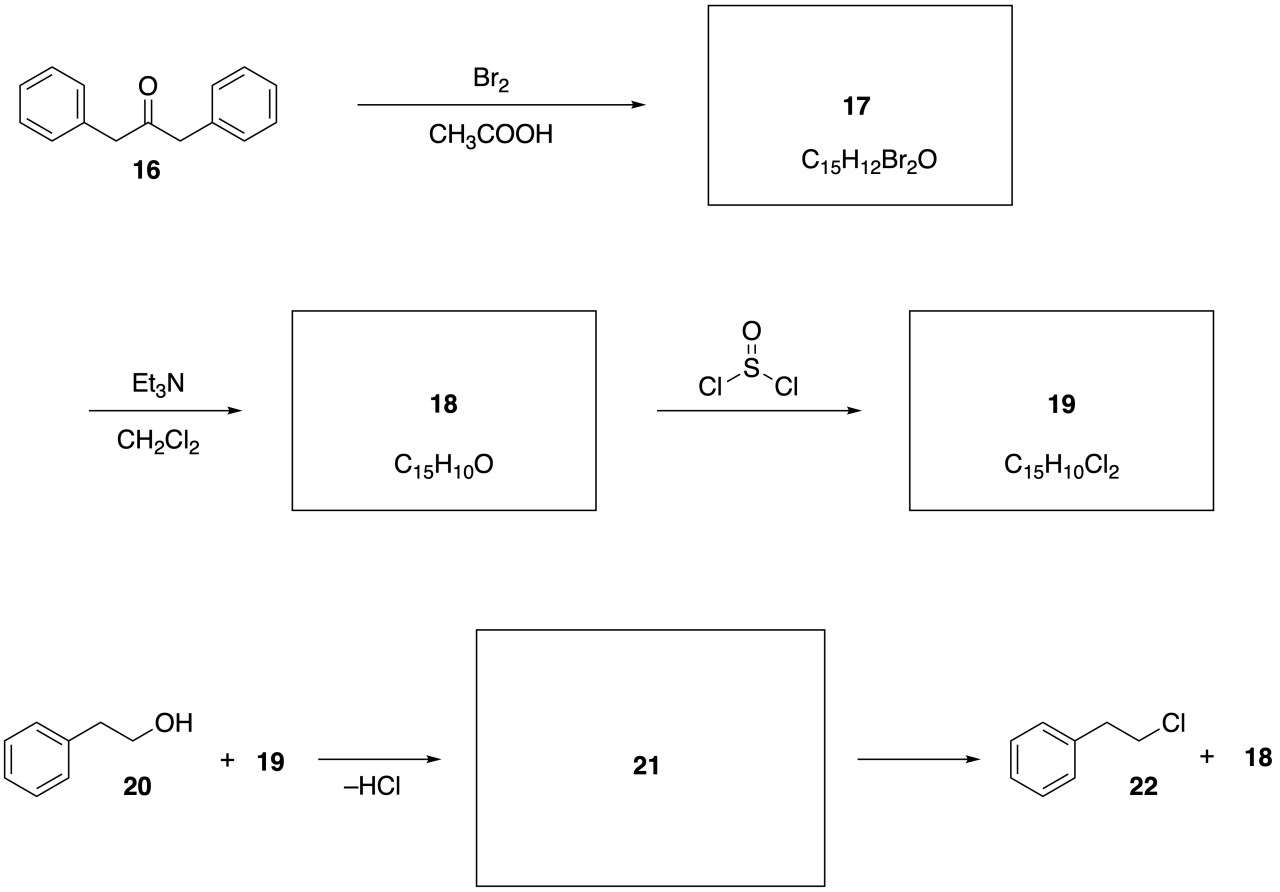


Q7-5

Croatian (Croatia)

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}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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

Igre s nebenzoidnom aromatičnošću

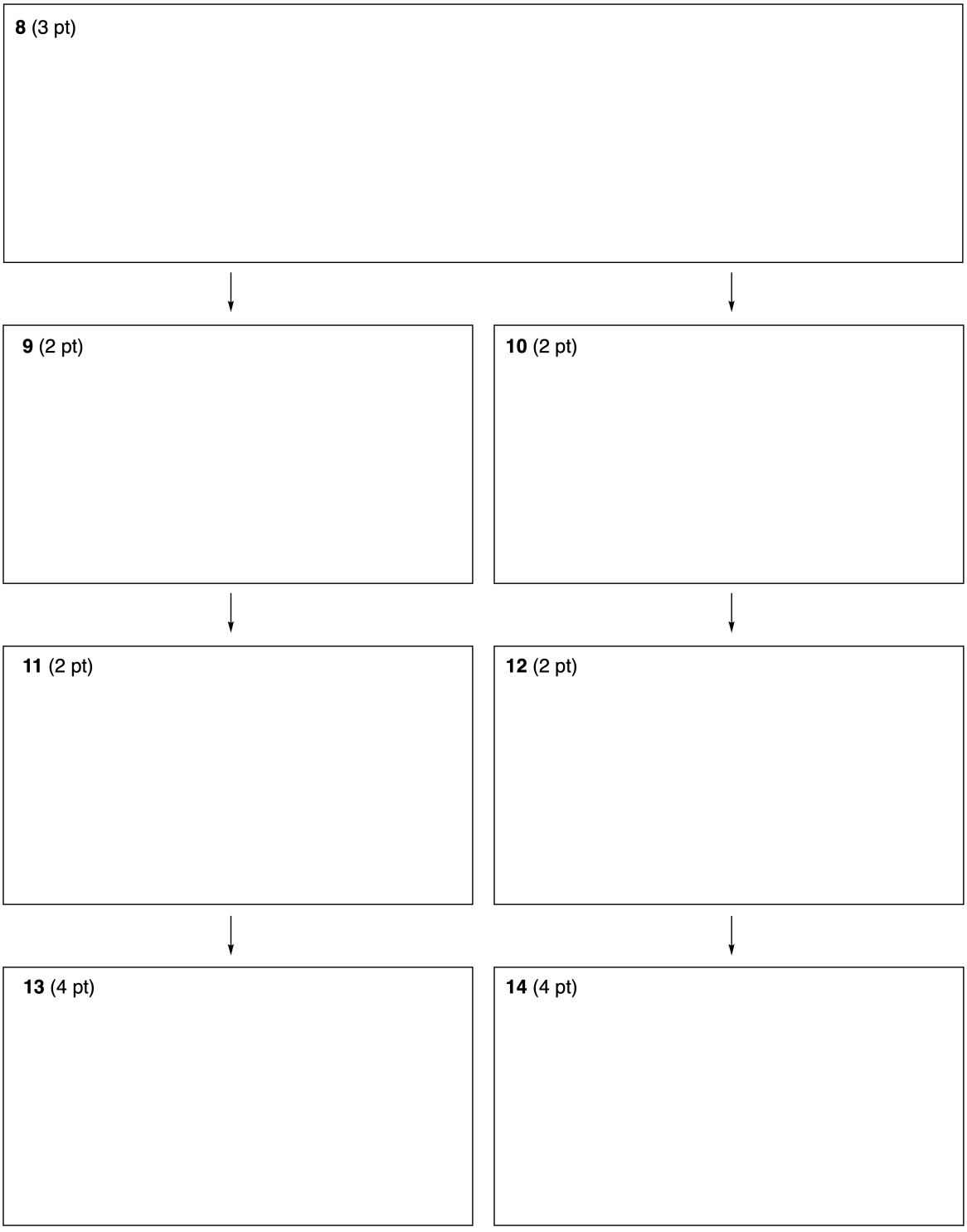
Dio A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)



Dio B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

HRV-4 C-8 C
Marko Preocanin

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

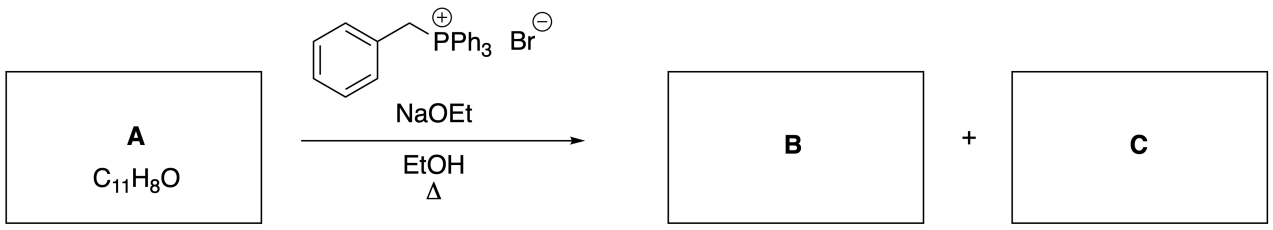
Croatian (Croatia)

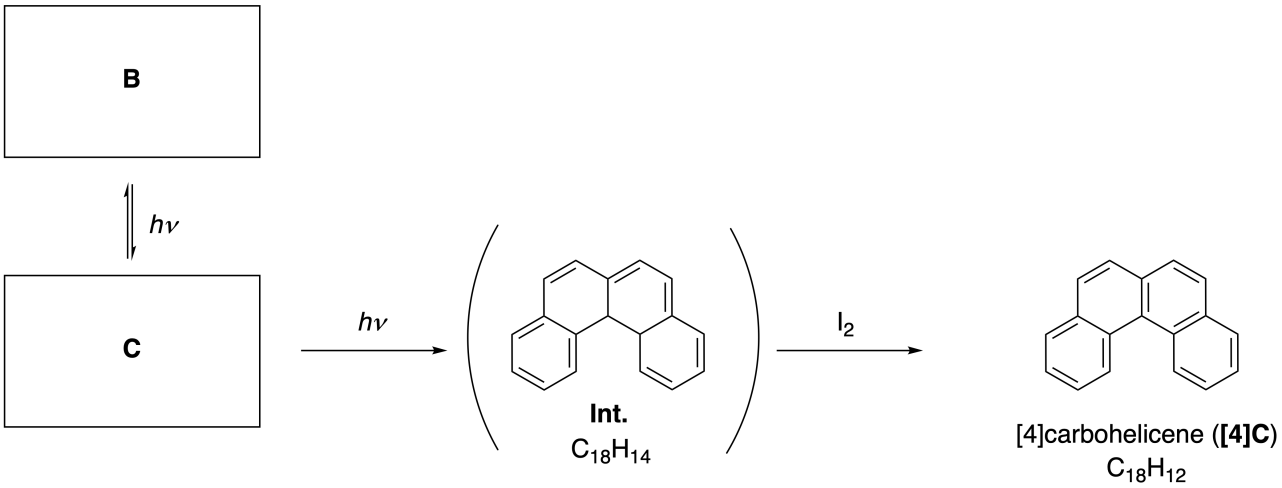
Dinamične organske molekule i njihova kiralnost

11 % ukupnih bodova						
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Ukupno**
Bodovi	9	3	7	3	4	**26**
Rezultat						

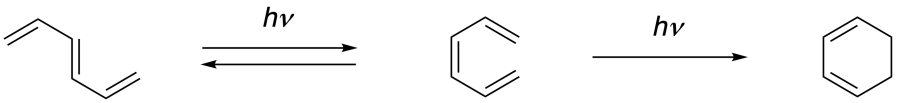
Dio A

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.

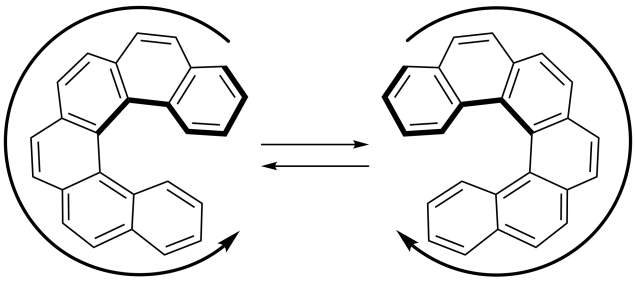


Napomena: U cijelom Zadatku 8, za konjugirani π sustav ne koristete kružiće nego naizmjenične dvostruke i jednostruke veze.

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

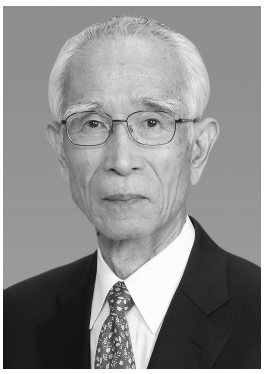
A.2	Pokušaji sinteze [5]karbohelicena iz iste fosfonijeve soli i odgovarajućeg polaznog spoja rezultirali su stvaranjem [5]karbohelicena u tragovima. Umjesto njega nastao je produkt **D** čija je molekulska masa bila 2 Da niža od mase [5]karbohelicena. ^{1}H NMR spektar spoja **D**: **[D** (δ, ppm in 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.



(*M*) (*P*)

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

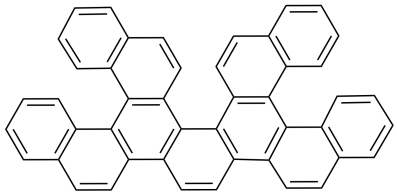


Fotografija dobivena ljubaznošću *The Japan Prize Foundation*

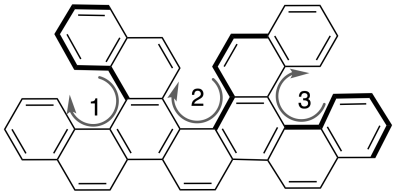
Q8-3

Croatian (Croatia)

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

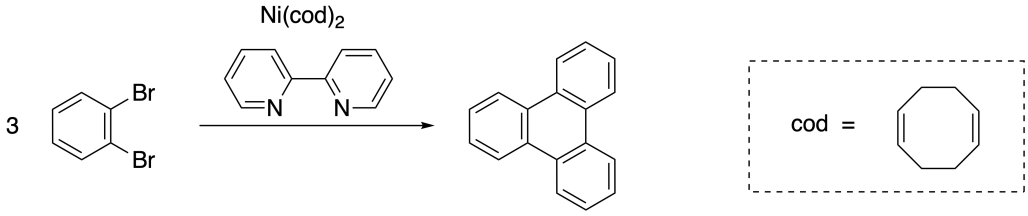


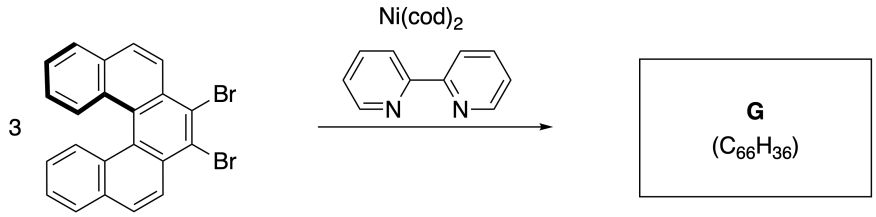
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Trimerizacija 1,2-dibromobenzena u prisutnosti nikla daje trifenilen. Istom rekacijom iz enantiomera **F**, (*P*)-**F**, nastaje višestruki helicen **G** ($C_{66}H_{36}$). Ako uzmemo da tijekom reakcije ne dolazi do interkonverzije stereoizomera, **<u>odredite sve</u>** moguće stereoizomere spoja **G**. Jedan izomer nacrtajte i označite brojkama i slovima kao u gornjem primjeru. Ostale streoizomere 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*). 7pt





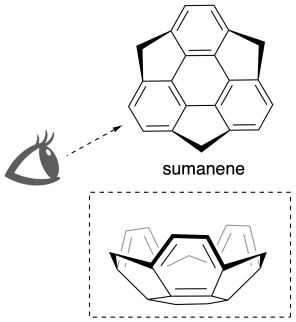
(*P*)-**F**

Q8-4

Croatian (Croatia)

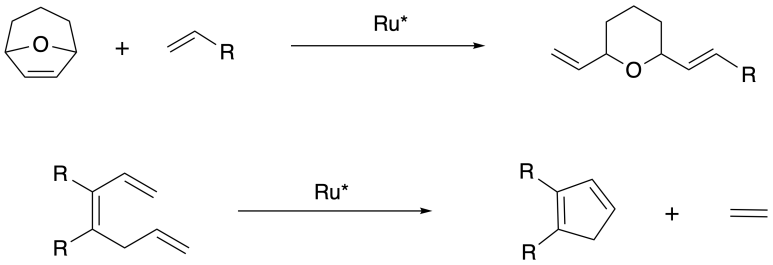
Dio B

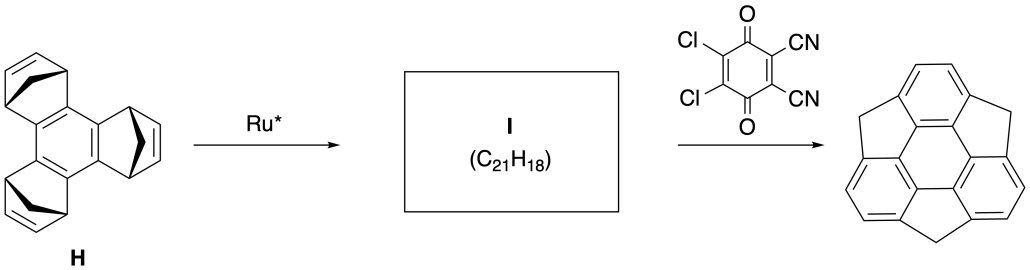
Sumanen je ugljikovodik u obliku zdjelice. Prvi put je sintetiziran u 2003. godine u Japanu. Naziv sumanen dolazi iz riječi "suman" koja u Sanskrit-Hindu jeziku znači suncokret. Sinteza sumanena zbiva se u nizu reakcija koje uključuju otvaranje i zatvaranje prstenova.





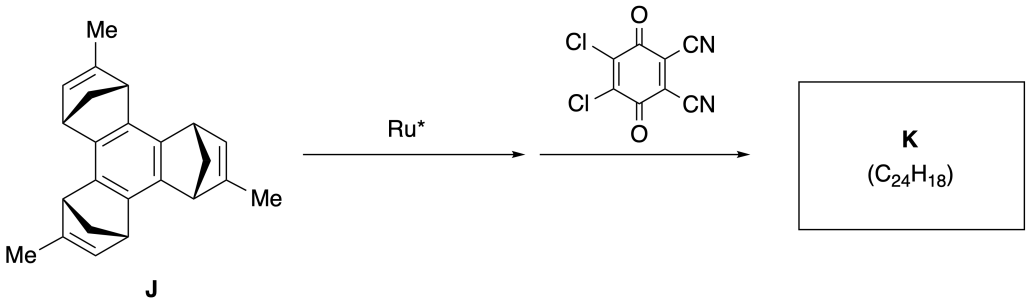
Representativna reakcija koja ide uz rutenij kao katalizator (Ru*) prikazana je dolje.





H

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



J

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

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)

A.3 (7 pt)

Dio B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

HRV-4 C-9 C
Marko Preocanin

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Croatian (Croatia)

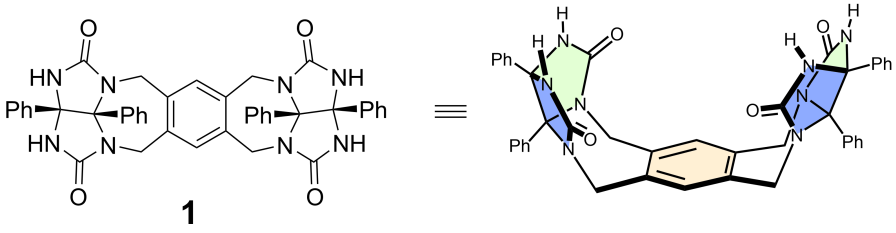
Kapsule

10 % ukupnih bodova						
Podzadatak	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Ukupno**
Bodovi	13	2	2	3	3	**23**
Rezultat						

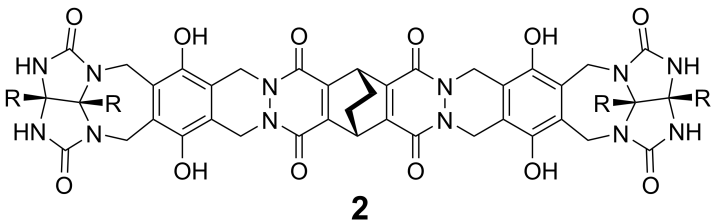
Dobra djeca to ne čine, ali ako rastavite tenisku lopticu, možete je rastaviti na dva dijela u obliku slova U.



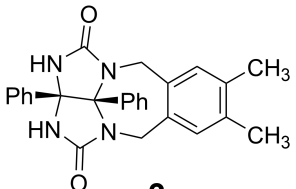
Po uzoru na rastavljenu lopticu sintetizirani su spojevi **1** i **2** čije su molekule u obliku slova U različitih veličina. Spoj **3** je sličan spoju **1**. Istraživana su njihova svojstva inkapsuliranja.



1

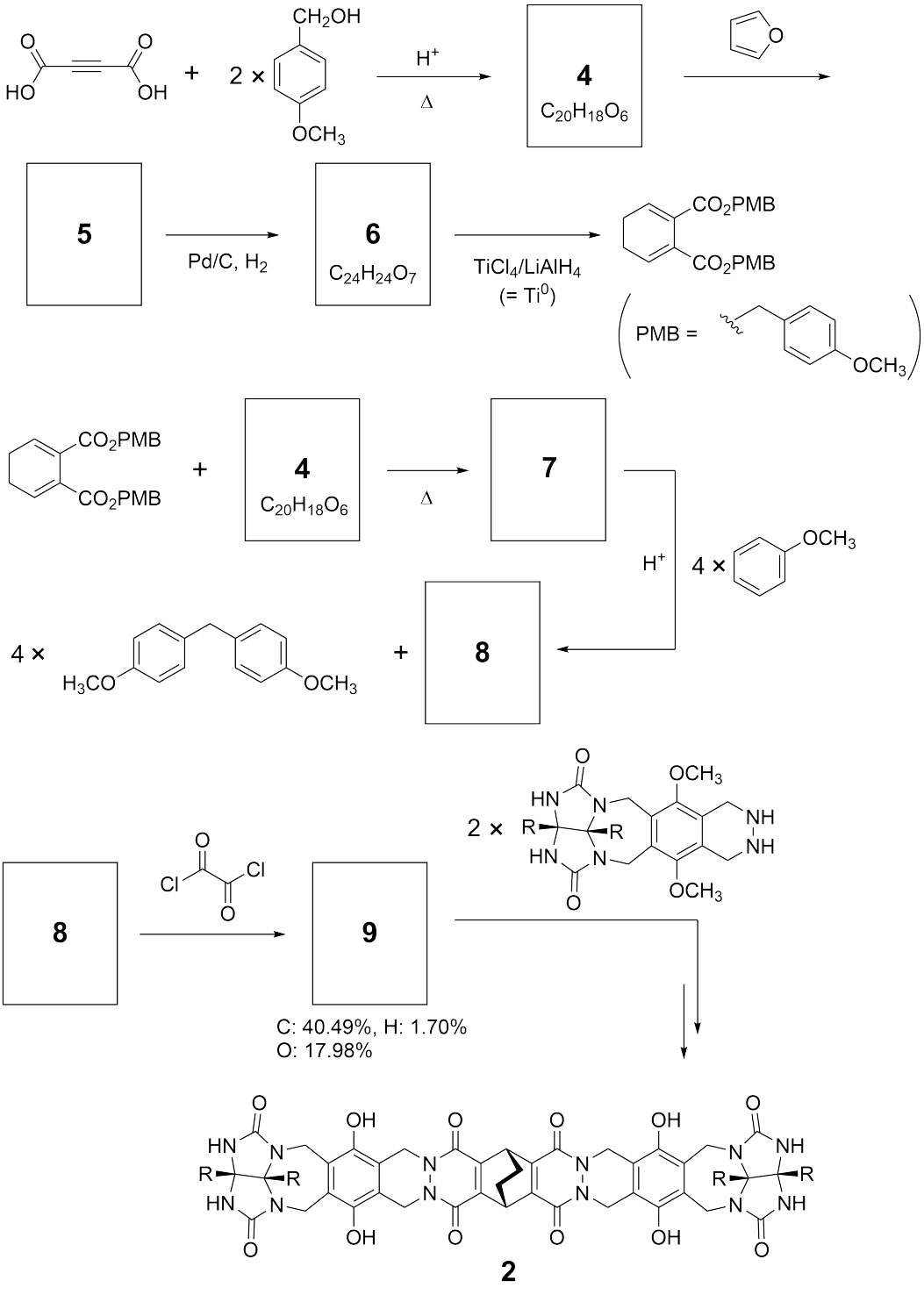


2



3

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 ($\mathbf{1}_2$), dok se signal za $\mathbf{3}_2$ ne vidi. U ^{1}H NMR spektru otopine spoja $\mathbf{1}_2$, 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 ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Q9-4

Croatian (Croatia)

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

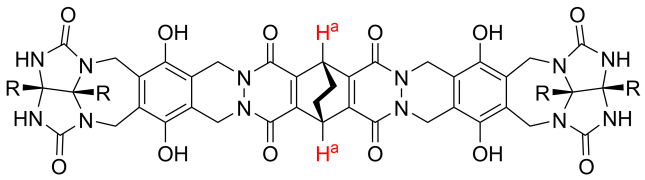
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Konstanta ravnoteže procesa inkapsuliranja molekule Z u $\mathbf{1}_2$ dana je izrazom:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

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

Spoj **2** također tvori rigidne i velike dimerne kapsule ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H NMR spektar dimera $\mathbf{2}_2$ 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.



2

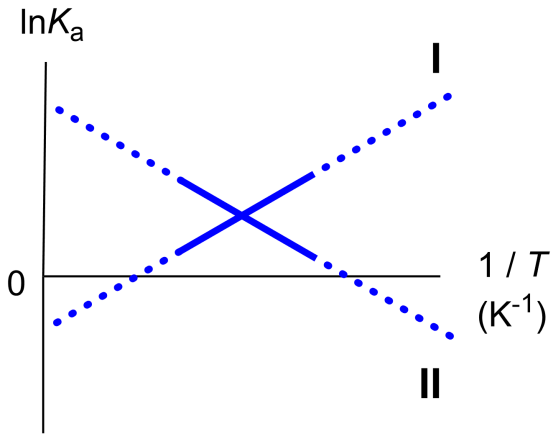
otapalo	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

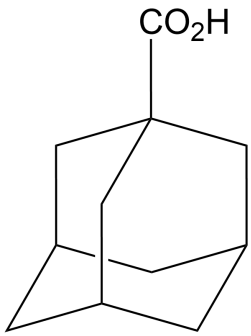
A.4 **<u>Odredite</u>** broj C_6D_6 i C_6D_5F molekula koji je inkapsuliran u $\mathbf{2}_2$ uz svaki H^a signal. 3pt

^{1}H NMR spektar u C_6D_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:

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

Slično, K_a vrijednosti vezanja CH_4 u $\mathbf{1}_2$ u C_6D_6 određene su pomoću ^{1}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.





AdA

Nijedna C_6D_6 molekula nije inkapsulirana u dimeru $\mathbf{1}_2$. Za pravac **II** u tablici dolje odaberite ispravan predznak: (1) za promjenu entropije (ΔS) i (2) za promjenu entalpije (ΔH). 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

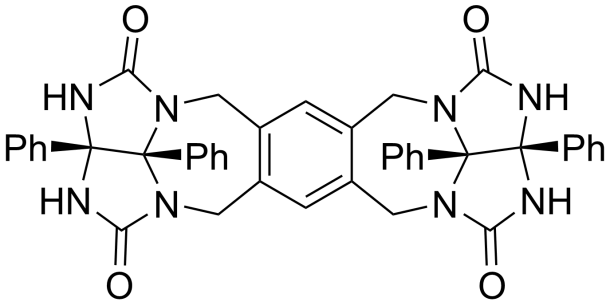
	A	B
(1)	pozitivna	negativna
(2)	pozitivna	negativna
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ i CH_4	$\mathbf{2}_2$ i AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ i CH_4	$\mathbf{2}_2$ i AdA

Kapsule

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) of H[a]	broj C_6D_6	broj C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____