ARM-1 C-0 C-1

ARM-1 C-0 C
Leonid Asatryan

IChO
General instructions
Cover sheet

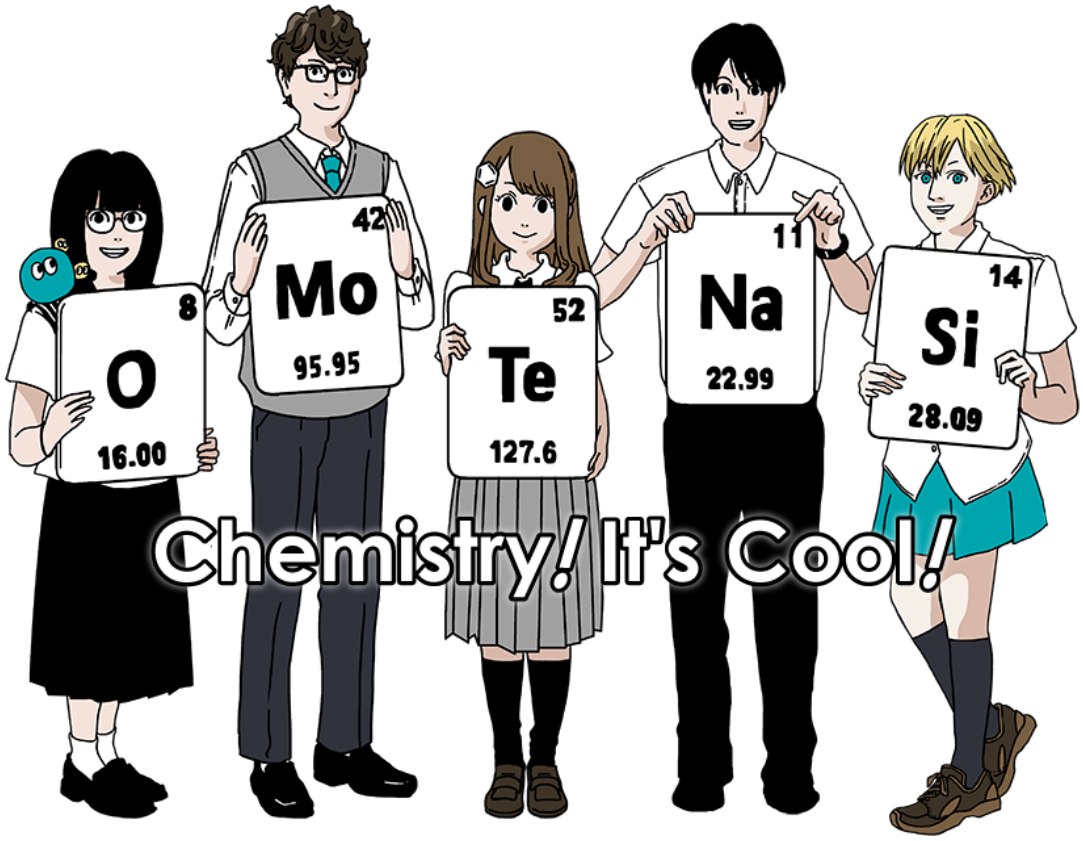
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your examination.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc), raise your hand and wait until an invigilator arrives.

Հաջողություն

Problems and Grading Information

	Title	Total Score	Percentage
1	Hydrogen at a Metal Surface	**24**	**11**
2	Isotope Time Capsule	**35**	**11**
3	Lambert–Beer Law?	**22**	**8**
4	The Redox Chemistry of Zinc	**32**	**11**
5	Mysterious Silicon	**60**	**12**
6	The Solid-State Chemistry of Transition Metals	**45**	**13**
7	Playing with Non-benzenoid Aromaticity	**36**	**13**
8	Dynamic Organic Molecules and Their Chirality	**26**	**11**
9	Likes and Dislikes of Capsules	**23**	**10**
		Total	**100**

Physical Constants and Equations

Constants

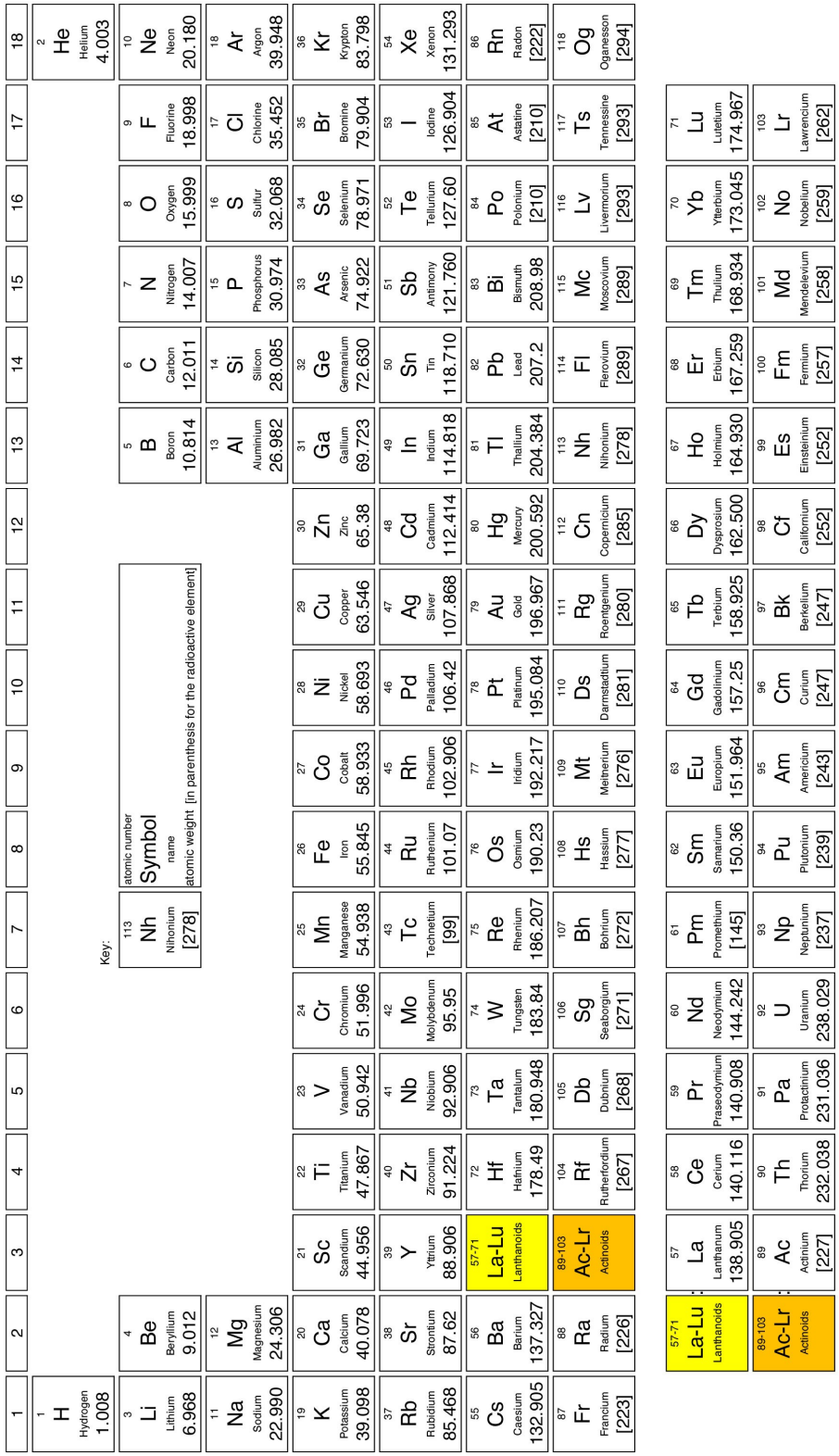
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity 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)	$e = 2.718281828459045$

Equations

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 $[\mathrm{A}]$ is the concentration of A.

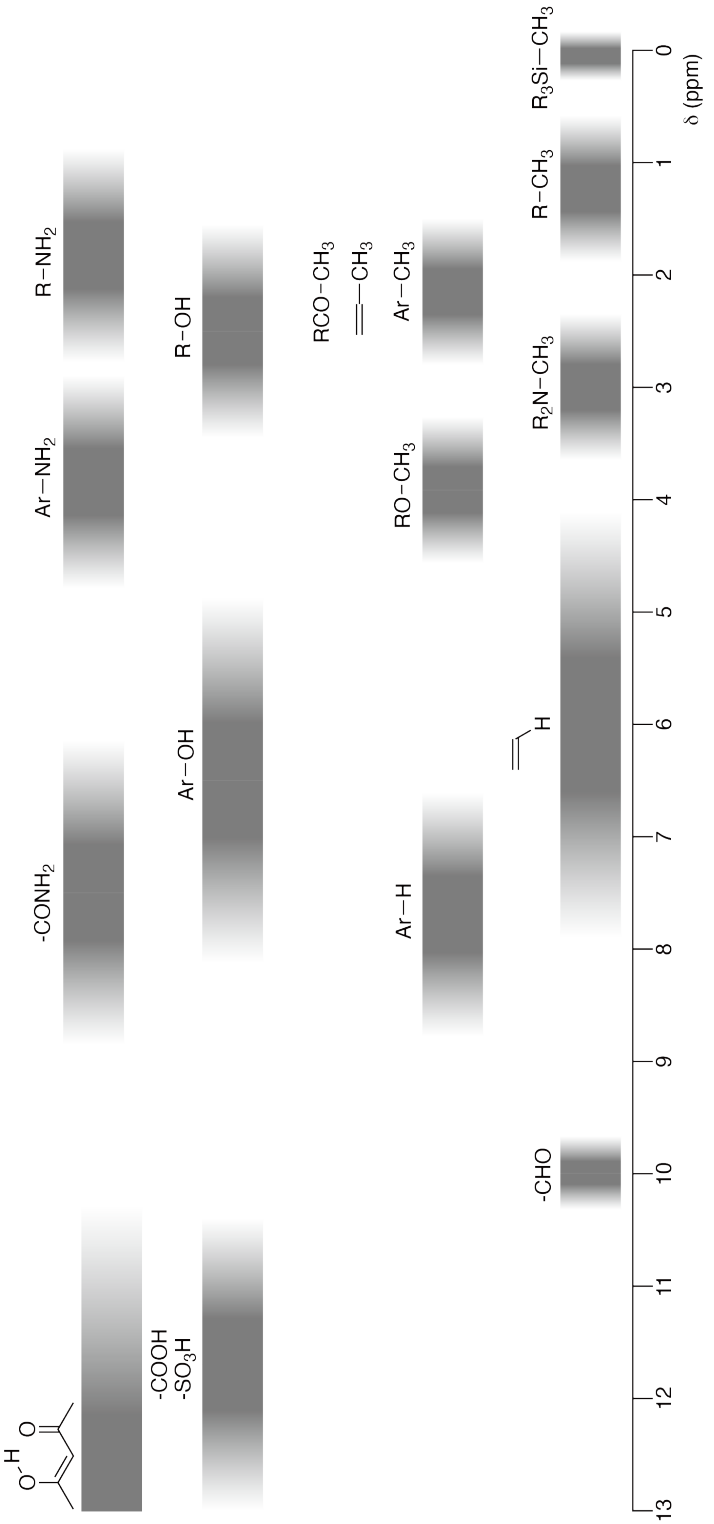
Heat change Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, where c_{m} is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration 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	$A = \varepsilon l c$, 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	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
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 $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Periodic Table



Armenian (Armenia)

^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

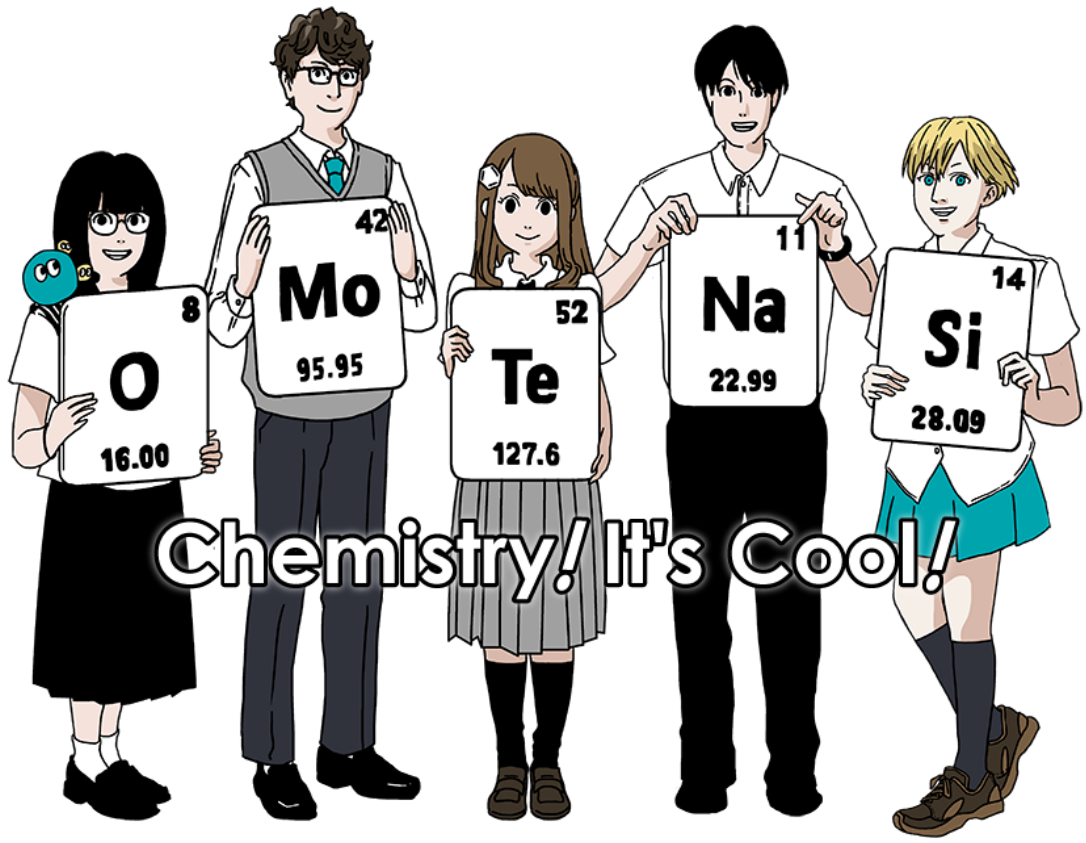
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your examination.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc), raise your hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

	Title	Total Score	Percentage
1	Hydrogen at a Metal Surface	**24**	**11**
2	Isotope Time Capsule	**35**	**11**
3	Lambert–Beer Law?	**22**	**8**
4	The Redox Chemistry of Zinc	**32**	**11**
5	Mysterious Silicon	**60**	**12**
6	The Solid-State Chemistry of Transition Metals	**45**	**13**
7	Playing with Non-benzenoid Aromaticity	**36**	**13**
8	Dynamic Organic Molecules and Their Chirality	**26**	**11**
9	Likes and Dislikes of Capsules	**23**	**10**
		Total	**100**

Physical Constants and Equations

Constants

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)	$e = 2.718281828459045$

Equations

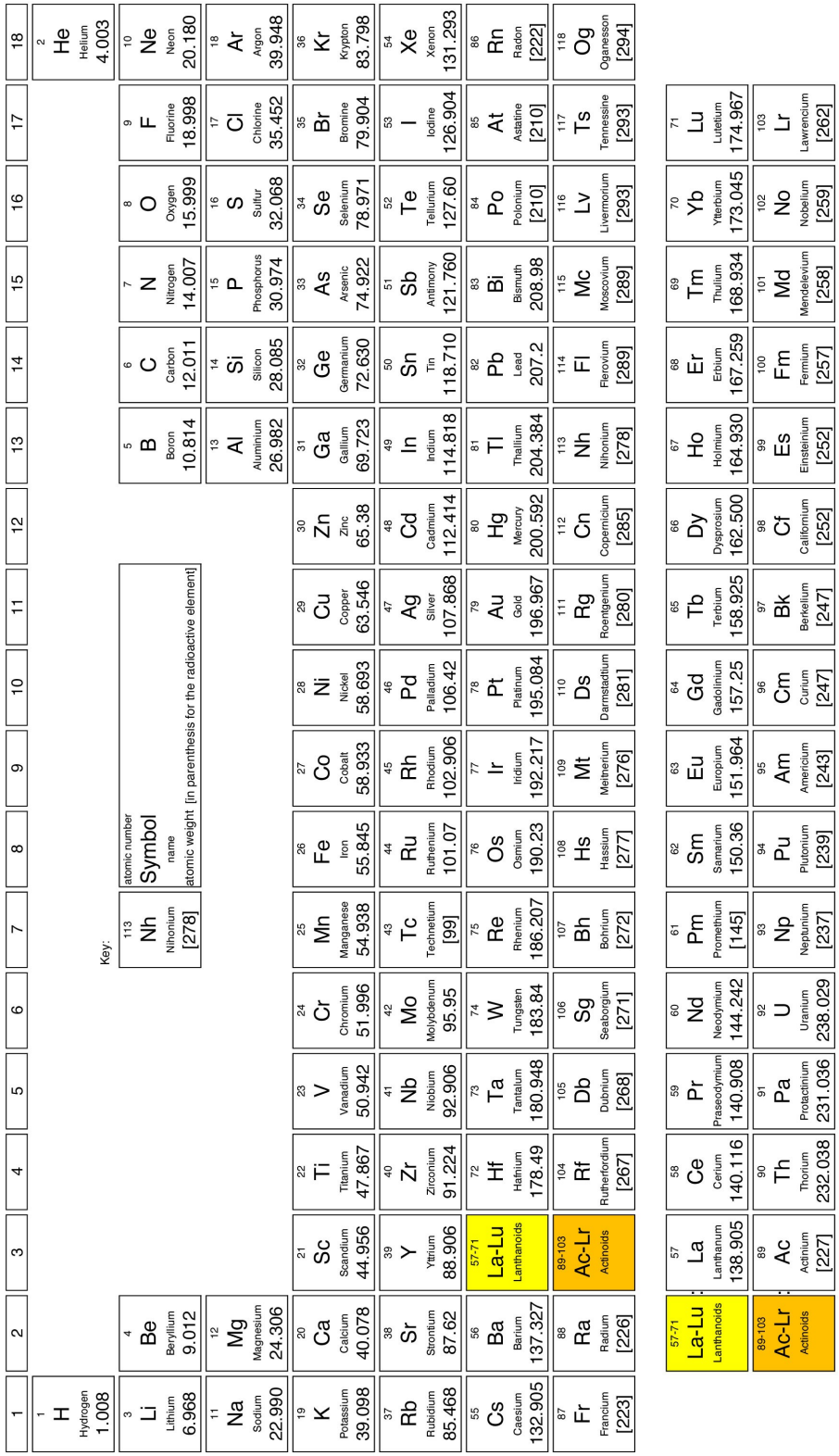
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ 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	$\Delta S = \dfrac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$, 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 $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where $[\mathrm{A}]$ 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	$E = E^{\circ} + \dfrac{RT}{zF} \ln \dfrac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A \exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$, 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	$A = \varepsilon l c$, 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}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\dfrac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \dfrac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$, $\dfrac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

G0-6

English (Official)

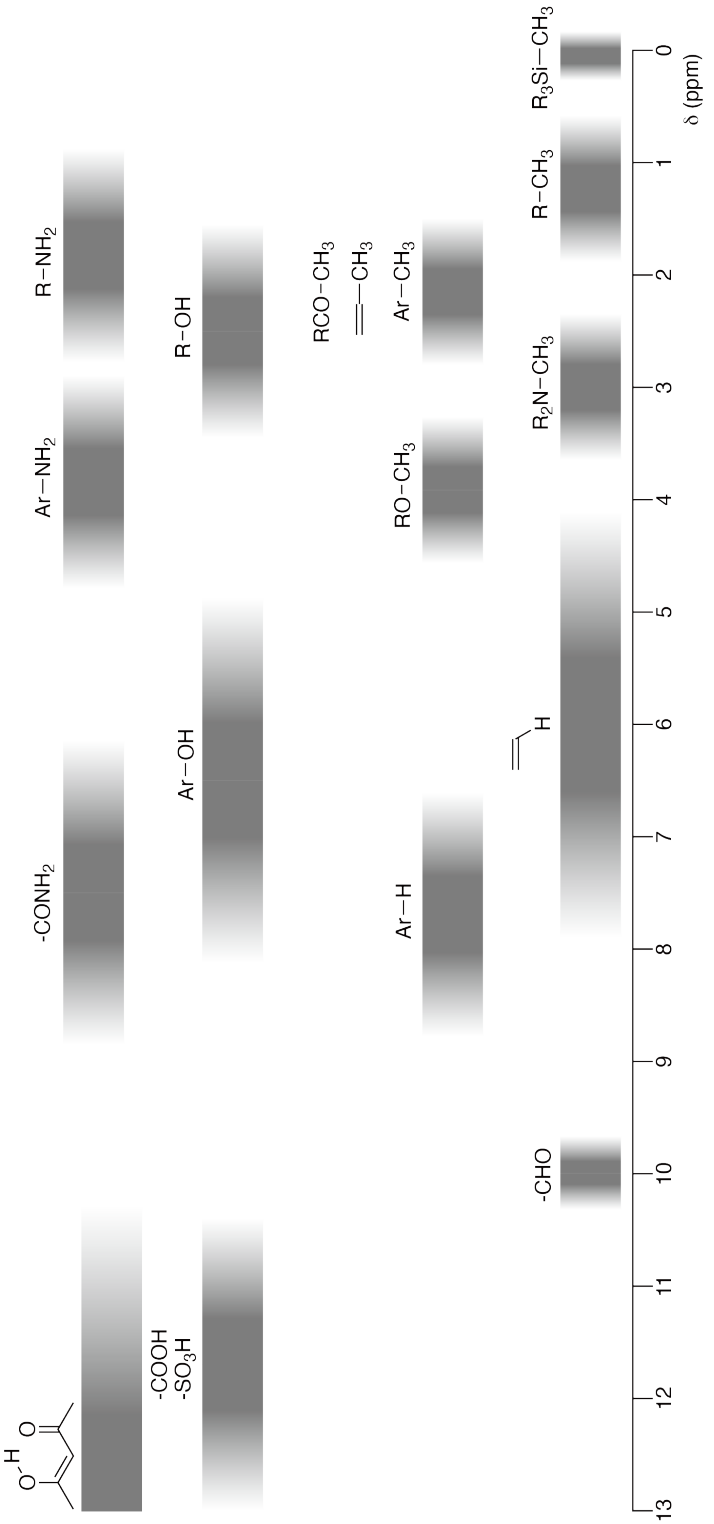
Periodic Table



G0-7

English (Official)

^{1}H NMR Chemical Shifts



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

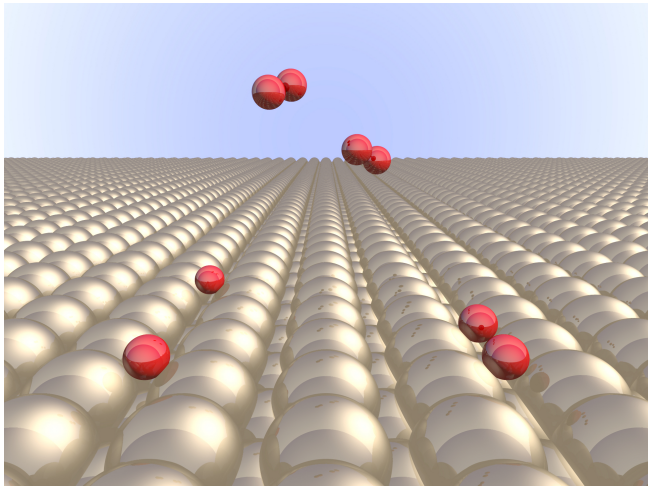
ARM-1 C-1 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Ջրածինը մետաղի մակերեսին

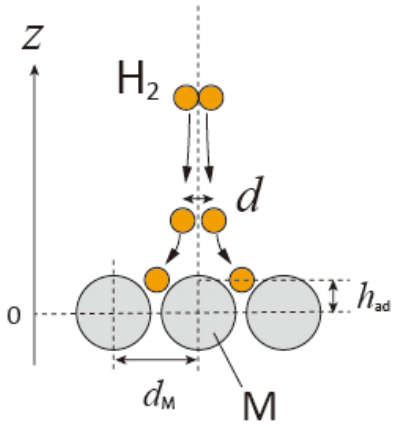
Ընդհանուրի 11 %-ը							
Հարց	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Ընդհանուր**
Միավոր	6	4	5	3	3	3	**24**
Գնահա-տական							



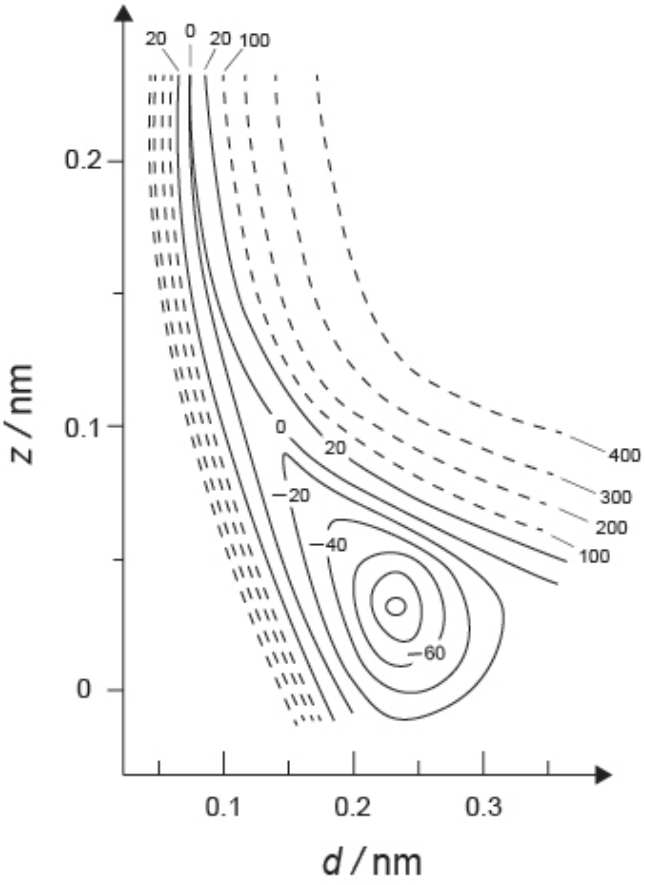
Ակնկալվում է, որ ջրածինն ապագայի էներգիայի աղբյուր է, որը կախված չէ հանածո վառելիքնե-րից: Այստեղ մենք կքննարկենք ջրածնի պահպանման գործընթացը մետաղի մեջ, որը կապված է ջրածնի տեղափոխման և պահեստավորման տեխնոլոգիայի հետ:

Բաժին A

Քանի որ ջրածինը աբսորբվում է մետաղի մակերևույթով, նախ դիտարկենք ջրածնի ադսորբման գործընթացը մետաղի մակերեսին, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, որտեղ ջրածնի գազային և ադսորբված վի-ճակները ներկայացված են որպես (g) և (ad): Ջրածնի մոլեկուլները H_2, որոնք հասնում են մետաղի մակերեսին (M), դիսոցվում են ատոմների և ադսորբվում են որպես H ատոմներ (նկ. 1): Այստեղ H_2- ի պոտենցիալ էներգիան ներկայացված է երկու փոփոխականներով. միջատոմային հեռավո-րությամբ - d, և բարձրությամբ, որը կախված է, համապատասխան մետաղի մակերեսի ատոմից՝ z: Ենթադրվում է, որ երկու H ատոմների երկայնքով անցնող առանցքը զուգահեռ է մակերևույթին, և որ ծանրության կենտրոնը միշտ գտնվում է նկ. 1-ում պատկերված ուղղահայաց կետագծի վրա: Նկ. 2-ը ցույց է տալիս պոտենցիալ էներգիայի ուրվագծային գծապատկերը մետաղի մակերեսին ընթացող դիսոցացիայի համար: Թվային արժեքները ցույց են տալիս պոտենցիալ էներգիան արտահայտած kJ-ներով յուրաքանչյուր 1 մոլ H_2-ի համար: Հոծ գծի միջակայքը 20 kJ mol^{-1}է, կետագծի միջակայքը՝ 100 kJ mol^{-1} է, իսկ հոծ գծի և կետագծի միջև եղած հեռավորությունը 80 kJ mol^{-1} է : Զրոյական կետի տատանման էներգիան անտեսվում է:



Նկ.1 Փոփոխականների սահմանում. նկարը մաշտաբային չէ:



նկ.2

A.1 Հետևյալ կետերից (i)–(iii), յուրաքանչյուրի համար **ընտրեք** ամենամոտ արժեքները՝ A–G-տարբերակներից: 6pt

(i) H_2 մոլեկուլում միջատոմային հեռավորությունը

(ii) Մետաղի ատոմների միջատոմային հեռավորությունը (d_M Նկ. 1-ում)

(iii) Ադսորբված H-ի ատոմների և մետաղի մակերեսի հեռավորությունը (h_{ad} Նկ. 1-ում)

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

A.2 4pt

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}

Բաժին B

Ադսորբված ջրածնի ատոմները հետագայում կամ աբսորբվում են մետաղի ծավալի մեջ, կամ վերամիավորվում են ջրածնի մոլեկուլների և դեսորբվում են գազային ֆազ, ինչպես ցույց է տրված (1a) և (1b) ռեակցիաներում: H(ab) նշանակում է մետաղի ծավալում աբսորբված:

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

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

Ադսորբցիայի, դեսորբցիայի և աբսորբցիայի արագությունները արտահայտած միավոր մակերեսներով՝ $r_1[\mathrm{s^{-1}}], r_2[\mathrm{s^{-1}}]$ և $r_3[\mathrm{s^{-1}}]$են: Որոշվում են հետևյալ կերպ.

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

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

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

որտեղ $k_1\,[\mathrm{s^{-1}\,Pa^{-1}}], k_2\,[\mathrm{s^{-1}}]$ և $k_3\,[\mathrm{s^{-1}}]$ ռեակցիաների արագությունների հաստատուններն են, իսկ $P_{\mathrm{H_2}}$-ը $\mathrm{H_2}$-ի ճնշումն է: θ $(0 \leq \theta \leq 1)$-ն մետաղի մակերեսին առկա ակտիվ կենտրոնների ֆրակցիան է, որը զբաղեցված է H ատոմներով: Ընդունեք, որ ադսորբցիայի և դեսորբցիայի արագությունները շատ մեծ են աբսորբցիայի արագությունից($r_1, r_2 \gg r_3$), իսկ θ-ն մնում է հաստատուն:

B.1 r_3-ը կարելի է արտահայտել հետևյալ կերպ. 5pt

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

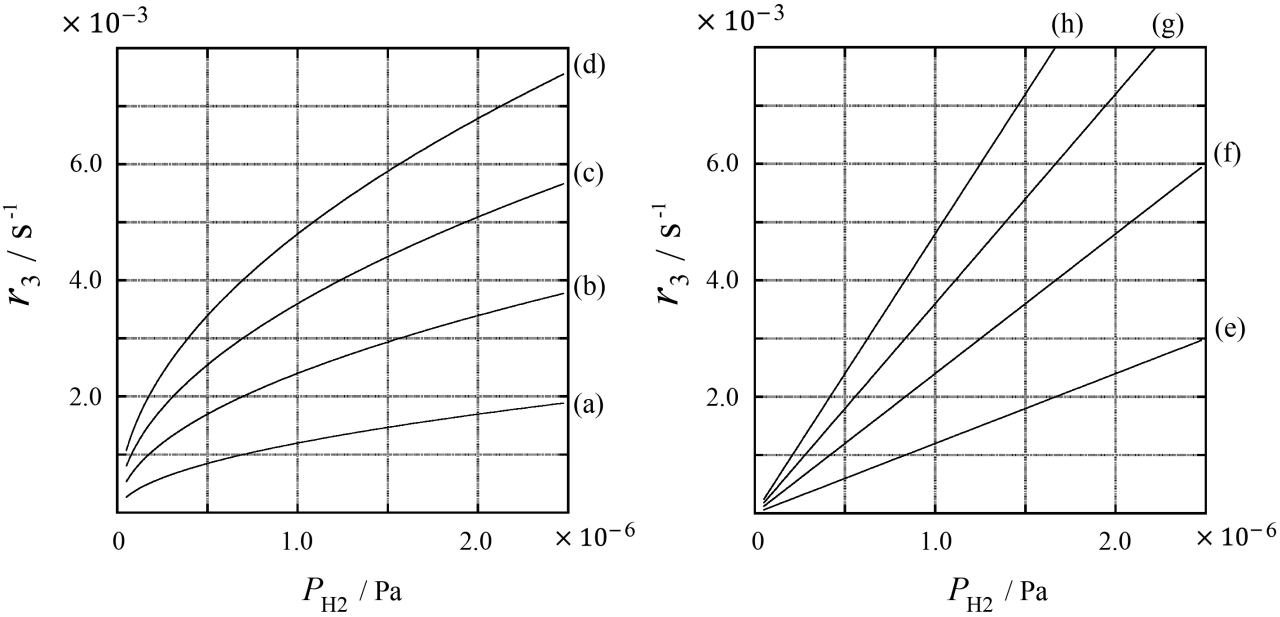
C-ն **արտահայտեք** k_1-ով և k_2-ով:

$S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 մակերես ունեցող մետաղի նմուշը տեղադրվել է (1L= 1.0×10^{-3} m^3) ծավալ ունեցող ջրածնով լցված տարրայի մեջ ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa): Մետաղի մակերեսին ջրածնի ատոմների ադսորբցիայի իրականացման ակտիվ կենտրոնների խտությունը $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2} է: Մետաղի մակերեսի ջերմաստիճանը պահվում է հաստատուն՝ $T = 400$ K: (1) ռեակցիայի ընթացքի հետ մեկտեղ P_{H_2}-ը փոքրանում է $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} հաստատուն արագությունով: H_2-ը ընդունեք որպես իդեալական գազ, իսկ մետաղի ծավալը տարրայում անտեսեք:

B.2 **Հաշվեք** մետաղի միավոր մակերեսով և միավոր ժամանակում աբսորբված H ատոմների մոլերի քանակը A [mol s^{-1} m^{-2}]: 3pt

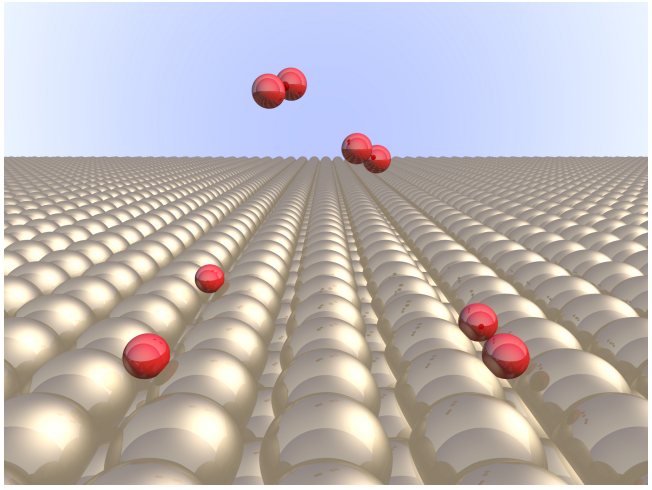
B.3 $T = 400$ K, $C = 1.0 \times 10^2$ Pa^{-1}. **Հաշվեք** k_3-ի արժեքը 400 K-ում: Եթե B.2 կետում չեք կարողացել ստանալ պատասխանը ընդունեք $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} արժեքը: 3pt

B.4 Այլ ջերմաստիճանում՝ T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1}, իսկ $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}: Ներքևում տրված գրաֆիկներում r_3-ը ներկայացվածէ որպես P_{H_2}-ի ֆունկցիա տվյալ ջերմաստիճանում: **Ընտրեք** ճիշտ կախվածությունը (a)–(h): 3pt



Hydrogen at a Metal Surface

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	4	5	3	3	3	**24**
Score							



Hydrogen is expected to be a future energy source that does not depend on fossil fuels. Here, we will consider the hydrogen-storage process in a metal, which is related to hydrogen-transport and -storage technology.

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d, and the height relative to the surface metal atom, z. It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2. The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1}, the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1}, and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1}. The zero-point vibration energy is ignored.

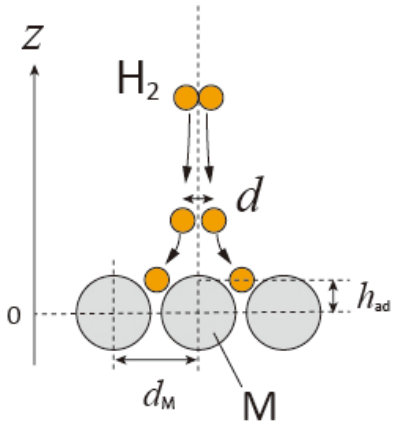


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

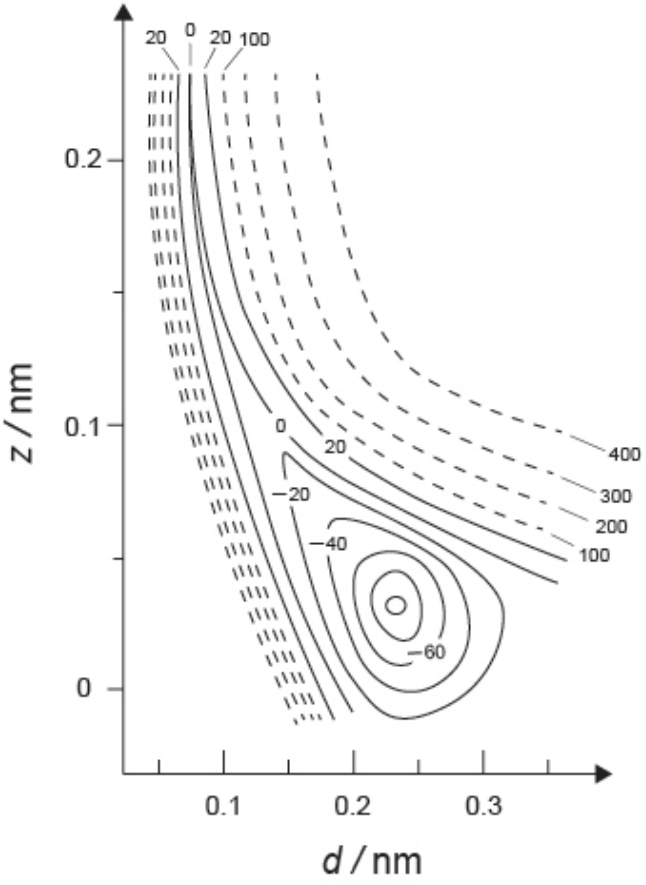


Fig.2

A.1 For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt

(i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
(ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 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 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt

(i) the energy required for the dissociation of gaseous H_2 to gaseous H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous 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}

Part B

The adsorbed hydrogen atoms are then either absorbed into the bulk, or recombine and desorb back into the gas phase, as shown in the reactions (1a) and (1b). H(ab) represents a hydrogen atom absorbed in the bulk.

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

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

The reaction rates per surface site for adsorption, desorption, and absorption are $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ and $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$, respectively. They are expressed as:

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

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

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

where $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ and $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ are the reaction rate constants and $P_{\mathrm{H_2}}$ is the pressure of $\mathrm{H_2}$. Among the sites available on the surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

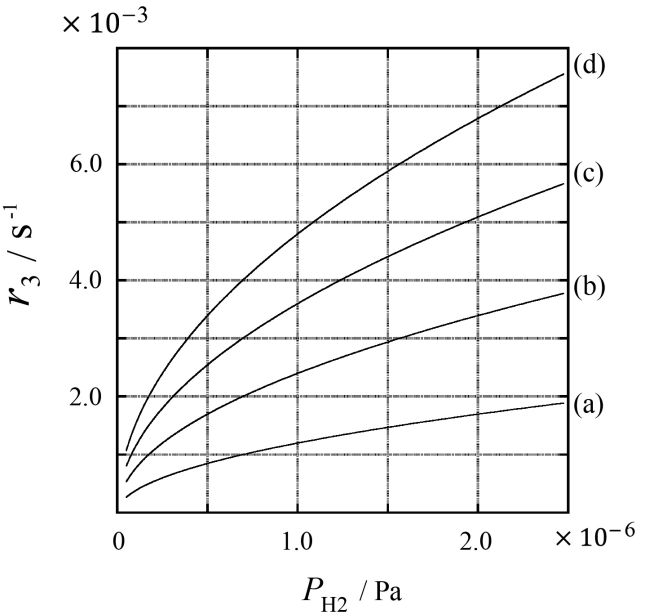
Express C using k_1 and k_2.

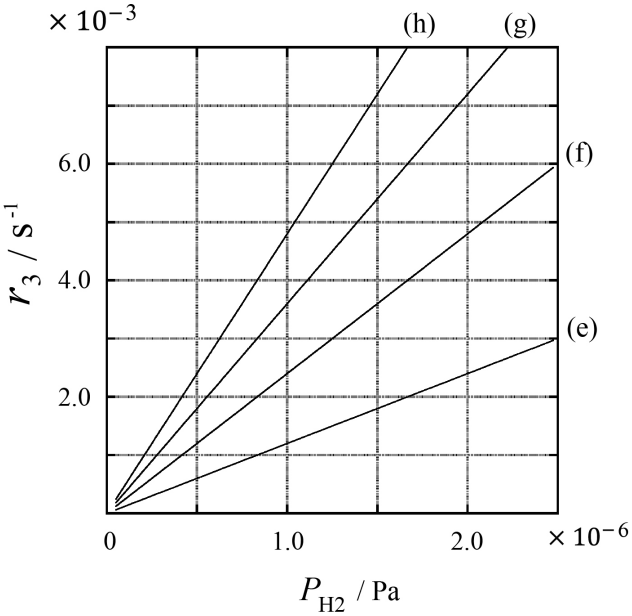
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$ K. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

B.2 **Calculate** the amount of H atoms in moles absorbed per unit area of the surface per unit time, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 At $T = 400$ K, C equals 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Calculate** the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt





Ջրածինը մետաղի մակերեսին

Բաժին A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Բաժին B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

ARM-1 C-2 C-1

ARM-1 C-2 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Իզոտոպները բնությունում

Ընդհանուրի 11 %-ը					
Հարց	A.1	A.2	A.3	A.4	**Ընդհանուր**
Միավոր	8	8	10	9	**35**
Գնահա-տական					



Մոլեկուլները, որոնք իրարից տարբերվում են միայն իզոտոպային կազմով, օրինակ CH_4 և CH_3D , կոչվում են իզոտոպոլոգ: Համարվում է, որ իզոտոպոլոգները ունեն նույն քիմիական հատկությունները, բայց իրականում դրանք քիմիական հատկություններով իրարից ինչ որ չափով տարբերվում են:

Ընդունեք, որ այս խնդրում քննարկվող բոլոր նյութերը գտնվում են գազային վիճակում:

Եկեք քննարկենք հետևյալ հավասարակշռությունը.

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

Էնթրոպիան՝ S, համակարգի հնարավոր միկրովիճակների քանակի (W) աճի հետ մեծանում է:

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

$^{12}C^{16}O_2$ -ի և $^{12}C^{18}O_2$ -ի համար $W = 1$: Հակառակ սրան $^{12}C^{16}O^{18}O$-ի համար $W = 2$, քանի որ այս մոլեկուլում թթվածնի ատոմները տարբեր են: 1 հավասարման մեջ, հավասարակշռության աջ կողմում առաջանում է $^{12}C^{16}O^{18}O$-ի 2 մոլեկուլ, ուստի՝ $W = 2^2 = 4$:

A.1 Էնթալպիայի փոփոխությունը՝ ΔH, 3 ռեակցիայի համար, անկախ ջերմաստիճանից միշտ դրական է: 8pt

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

Հաշվեք 3 ռեակցիայի համար հավասարակշռության հաստատունը՝ K, շատ ցածր($T \to 0$) և շատ բարձր ($T \to +\infty$) ջերմաստիճանների դեպքերում: Ընդունեք, որ ռեակցիան այդ ջերմաստիճաններում չի փոխվում, իսկ ΔH-ը ձգտում է հաստատուն արժեքի բարձր ջերմաստիճաններում:

Հետևյալ պրոցեսի ΔH -ը կարելի է բացատրել մոլեկուլային տատանումներով:

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

T=0 Կ ջերմաստիճանում երկատոմանի մոլեկուլի տատանման էներգիան, որի տատանման հաճախականությունը՝ν [s^{-1}] է, որոշվում է հետևյալ կերպ.

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

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

Որտեղ k-ն կապի ուժային հաստատունն է, իսկ μ -ն բերված զանգվածը՝ որը որոշվում է երկատոմանի մոլեկուլի ատոմների զանգվածների՝m_1 և m_2 միջոցով:

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

A.2 H_2 մոլեկուլի տատանումը 4161.0 cm^{-1} երբ ներկայացվում է որպես ալիքային թիվ: T=0 Կ ջերմաստիճանում **հաշվեք** հետևյալ ռեակցիայի ΔH-ը J mol^{-1} երով: 8pt

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

H_2-ի, HD -ի և D_2 -ի մոլային բաժինները կախված են հավասարակշռված համակարգի ջերմաստիճանից: Այստեղ, Δ_{D_2}-ը նշանակում է D_2 -ի մոլային բաժնի փոփոխություն:

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

Այստեղ R_{D_2}-ը վերաբերվում է $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ -ին նմուշում, իսկ $R^*_{D_2}$-ն $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ -ին $T \to +\infty$ -ում: Հաշվի առեք, որ իզոտոպների բաշխումը $T \to +\infty$-ում դառնում է պատահական:

A.3 **Հաշվեք** Δ_{D_2}-ը D-ի բնական տարածվածությամբ, երբ իզոտոպային փոխանակումը հավասարակշռային (4 հավասարում) է այն ջերմաստիճանում որտեղ ռեակցիայիK =0.300: Ընդունեք, որ D-ի և H-ի բնական տարածվածության հարաբերությունները համապատասխանաբար 1.5576×10^{-4} և $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ են: 10pt

Երկտեղակալված իզոտոպոլոգի (պարունակում են երկու ծանր իզոտոպների ատոմներ մեկ մոլեկուլում) մոլային բաժինը ջերմաստիճանը իջեցնելիս բարձրանում է: Դիտարկենք CO_2-ի 44 և 47 մոլեկուլային զանգվածներ ունեցող մոլեկուլների մոլային բաժինները, որոնք նշանակվուն են համապատասխանաբար $CO_2[44]$ և $CO_2[47]$:

Δ_{47}-ի քանակը որոշվում է հետևյալ կերպ.

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

R_{47}-ը վերաբերվում է $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$-ին նմուշում, իսկ R^*_{47}-ը վերաբերվում է $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$-ին $T \to +\infty$ դեպքում: Ածխածնի և թթվածնի իզոտոպների բնական տարածվածությունը տրված է ստորև: Անտեսեք բոլոր այն իզոտոպները, որոնք այստեղ ներկայացված չեն:

	^{12}C	^{13}C
Բնական տարածվածությունը	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Բնական տարածվածությունը	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47}-ի ջերմաստիճանային կախվածությունը ներկայացված է ստորև: Ջերմաստիճանը տրված է բացարձակ արժեքով՝ Կ:

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

A.4 Անտարկտիդայի ափամերձ ջրերի հատակից հանված բրածո պլանկտոնի R_{47}-ը 4.50865×10^{-5} է: Օգտագործելով R_{47} -ը **<u>հաշվեք</u>** ջերմաստիճանը: Այդ ջերմաստիճանը համարվում է այն ժամանակաշրջանի օդի ջերմաստիճանը, որի ժամանակ ապրել է պլանկտոնը: Հաշվարկ կատարելիս հաշվի առեք CO_2-ի միայն ամենատարածված իզոտոպոլոգը՝ $CO_2[47]$: 9pt

Isotope Time Capsule

11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Points	8	8	10	9	**35**
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as CH_4 and CH_3D, are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

Assume that all of the substances shown in this Question are in a gas phase.

Let us consider the following equilibrium:

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

The entropy, S, increases with increasing the number of possible microscopic states of a system, W:

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

$W = 1$ for $^{12}C^{16}O_2$ and $^{12}C^{18}O_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

A.1 The enthalpy change, ΔH, of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt

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

Calculate the equilibrium constants, K, for eq. 3 at very low (think of $T \to 0$) and very high (think of $T \to +\infty$) temperatures. Assume that the reaction remains unchanged at these temperatures and that ΔH converges to a constant value for high temperatures.

The Δ*H* of the following process can be explained by molecular vibrations.

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

At T = 0 K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is ν [s^{-1}] is expressed as:

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

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

Wherein k is the force constant and μ the reduced mass, which is expressed in terms of the mass of the two atoms in the diatomic molecule, m_1 and m_2, according to:

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

A.2 The vibration of H_2 is at 4161.0 cm^{-1} when reported as a wavenumber. 8pt
Calculate the ΔH of the following equation at T = 0 K in units of J mol^{-1}.

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

Assume that:
- only the vibrational energy contributes to the ΔH.
- the k values for H_2, HD, and D_2 are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of H_2, HD, and D_2 depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D_2.

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

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in the sample and $R^*_{D_2}$ to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ at $T \to +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \to +\infty$.

A.3 **Calculate** Δ_{D_2} with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where K in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO_2 molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as $CO_2[44]$ and $CO_2[47]$ below. The quantity Δ_{47} is defined as:

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

R_{47} refers to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ at $T \to +\infty$. The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	^{12}C	^{13}C
natural abundance	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of Δ_{47} is determined as follows, where T is given as the absolute temperature in units of K:

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

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5}. **Estimate** the temperature using this R_{47}. This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of $CO_2[47]$ for the calculation. 9pt

Իզոտոպները բնությունում

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

ARM-1 C-3 C-1

ARM-1 C-3 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Բուգրի-Լաբերտի-Բերի օրենքը՞

Ընդհանուրի 8 %-ը				
Հարց	A.1	B.1	B.2	**Ընդհանուր**
Միավոր	10	6	6	**22**
Գնահա-տական				

Այս խնդրում անտեսել բջջի և լուծիչի կլանումը: Բոլոր գազերի և լուծույթների ջերմաստիճանը հաստատուն է և հավասար 25 °C:

Բաժին A

X ջրային լուծույթը պատրաստված է HA-ից և NaA-ից: **X** լուծույթում $[A^-]$, $[HA]$, և $[H^+]$ կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար հավասար են 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, և 1.00×10^{-4} mol L^{-1}: Համակարգը գտնվում է թթվա-հիմնային հավասարակշռության մեջ.

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \qquad (Ա)$$

Բաժին A օպտիկական ճանապարհի երկարությունը հավասար է l: Համարել, որ համակարգում չի ընթանում այլ ռեակցիաներ, բացի (1) ռեակցիայից:

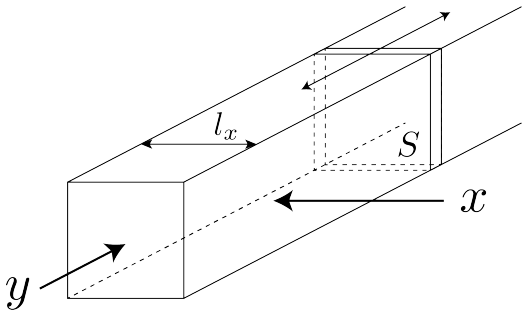
A.1 λ_1 ալիքի երկարության տակ **X**-ի աբսորբցիան A_1 է: Չափումից հետո **X** լուծույթը երկու անգամ նոսրացվել է pH = 2.500 աղաթթվով: Նոսրացումից հետո λ_1 ալիքի երկարության տակ **X**-ի աբսորբցիան մնացել է անփոփոխ և կազմում է A_1: **Որոշել** $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ հարաբերությունը, որտեղ ε_{HA} և ε_{A^-} համապատասխանաբար HA-ի և A^- -ի λ_1-ի տակ կլանման մոլային գործակիցներն են: 10pt

Բաժին B

Դիտարկենք գազային ֆազում հետևյալ հավասարակշռությունը

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \qquad (\text{Բ})$$

S մակերեսով թափանցիկ շարժական պատով ուղանկյուն տարան լցված է P ճնշման տակ մաքուր D գազով (ստորև բերված նկար): Համակարգում ստեղծվել է հավասարակշռություն, որի ժամանակ համակարգի ընդհանուր ճնշումը չի փոխվել և հավասար է P: Գազի աբսորբցիան հավասար է $A = \varepsilon(n/V)l$, որտեղ ε, n, V, և l համապատասխանաբար՝ աբսորբցիայի մոլային գործակիցն է, գազի քանակությունն է մոլերով, գազի ծավալն է և օպտիկական ճանապարհի երկարությունն է: Համարել, որ գազային խառնուրդի բոլոր բաղադրիչները համապատասխանում են իդեալական գազին:



Օգտագործել հետևյալ նշանակումներ

	Սկզբնական վիճակում		Հավասարակշռումից հետո	
	D	M	D	M
Պարցիալ ճնշում	P	0	p_D	p_M
Քանակությունը մոլերով	n_0	0	n_D	n_M
Ծավալ	V_0		V	

B.1 λ_{B1} -ի տակ գազի աբսորբցիան, որը չափվել x ($l = l_x$) ուղղության երկայնքով կազմել է A_{B1}, ինչպես ելային վիճակում այնպես էլ հավասարակշռության հասնելիս: **Որոշել** $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ հարաբերությունը λ_{B1}-ի տակ, որտեղ ε_D և ε_M համապատասխանաբար D-ի և M-ի աբսորբցիայի մոլային գործակիցներն են: 6pt

B.2 λ_{B2}-ի տակ գազի աբսորբցիան, որը չափվել y ուղղության երկայնքով կազմել է A_{B2}, ինչպես ելային վիճակում ($l = l_{y0}$), այնպես էլ հավասարակշռության հասնելիս ($l = l_y$): **Որոշել** $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ հարաբերությունը λ_{B2}-ի տակ: 6pt

Lambert–Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	**Total**
Points	10	6	6	**22**
Score				

In this problem, ignore the absorption of the cell and the solvent. The temperatures of all solutions and gases are kept constant at 25 °C.

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, and 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:

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

The optical path length is l in Part A. Ignore the density change upon dilution. Assume that no chemical reactions other than eq 1 occur.

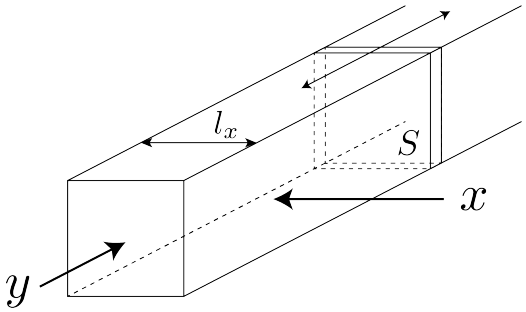
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-} represent the absorption coefficients of HA and of A^-, respectively, at λ_1. 10pt

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

Pure gas D is filled into a cuboid container that has a transparent movable wall with a cross-section of S (see the figure below) at a pressure P, and equilibrium is established while the total pressure is kept at P. The absorbance of the gas is $A = \varepsilon(n/V)l$, where ε, n, V, and l are the absorption coefficient, amount of the gas in moles, volume of the gas, and optical path length, respectively. Assume that all components of the gas mixture behave as ideal gases.



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	P	0	p_{D}	p_{M}
Amount in moles	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Volume	V_0		V	

B.1 The absorbance of the gas at λ_{B1} measured from direction x ($l = l_x$) was A_{B1} both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ at λ_{B1}, where ε_{D} and ε_{M} represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

B.2 The absorbance of the gas at λ_{B2} measured from direction y was A_{B2} both at the initial state ($l = l_{y0}$) and after the equilibrium ($l = l_y$). **Determine** the ratio $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ at λ_{B2}. 6pt

Բուգրի-Լաբերտի-Բերի օրենքը՞

Բաժին A

A.1 (10 pt)

(շարունակությունը հաջորդ էջում)

A.1 (cont.)

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

Բաժին B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

ARM-1 C-4 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Ցինկի ռեդօք-քիմիան

Ընդհանուրի 11 %-ը							
Հարց	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Ընդհանուր**
Միավոր	6	5	4	3	5	9	**32**
Գնահա-տական							



Արդյունաբերական կեղտաջրերում պարունակվող ցինկը ջրից առանձնացնում են նստվացքագոյացմամբ: Առաջացած նստվածքը հետագայում վերականգնում են և ստացված ցինկը նորից են օգտագործում:

Բաժին A

Ցինկի հիդրօքսիդի $Zn(OH)_2(s)$ լուծելիության հավասարակշռությունը և համապատասխան հավասարակշռությունների հաստատունները (25°C) տրված են 1-4 հավասարումներում:

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

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

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

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

Ցինկի լուծելիությունը, S (ցինկի կոնցենտրացիան դրա հագեցած ջրային լուծույթում) տրված է 5 հավասարումում:

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

A.1 Ընդունեք՝ որ 1-4 հավասարումներում նշված հավասարակշռություններ-ը հաստատվել են: **Հաշվեք** pH-ի այն միջակայքը, որում $[Zn(OH)_2(aq)]$-ի կոնցենտրացիան $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ և $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$ շարքում ամե-նամեծն է: 6pt

A.2 Պատրաստվել է $Zn(OH)_2(s)$-ի հագեցած ջրային լուծութ (pH = 7.00) և ֆիլտրվել է: Ֆիլտրատին ավելացվել է NaOH մինչև լուծույթի pH-ը դարձել է 12.00: **Հաշվեք,** նստվածք անցած ցինկի մոլային բաժինը: Ծավալի և ջերմաստիճանի փոփոխություններն անտեսել: 5pt

Բաժին B

Ցինկի հիդրօքսիդը տաքացնում են ցինկի օքսիդ ստանալու համար ըստ հետևյալ ռեակցիայի:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

Հետո ցինկի օքսիդը ջրածնով վերականգնում են մինչև մետաղական ցինկ:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1 Որպեսզի (7) ռեակցիան ընթանա, ջրածնի ճնշումը պետք է պահվի 1 բար, անհրաժեշտ է նաև իջեցնել առաջացած ջրային գոլորշիների պարցիալ ճնշումը: **Հաշվեք** 300 °C-ում ջրային գոլորշիների պարցիալ ճնշման առա-վելագույն արժեքը, որի դեպքում (7) ռեակցիան դեռ կընթանա: 300 °C-ջերմաստիճանում և 1 բար ճնշման պայմաններում ցինկի օքսիդի և ջրի առաջացման Գիբբսի էներգիաներն են համապատասխանաբար՝ $\Delta G_{ZnO}(300^{\circ}C) = -2.90 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$ և $\Delta G_{H_2O}(300^{\circ}C) = -2.20 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$: 4pt

Մետաղական ցինկը օգտագործվում է որպես բացասական էլեկտրոդ (անոդ) մետաղ-օդային մարտկոցներում: Էլեկտրական հոսանք առաջացնելու համար ընթանում է ստորև ներկայացված ռեակցիան: E° էլեկտրշարժ ուժով (1բար, 25 °C):

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

B.2 Ցինկ-օդային մարտկոցը լիցքաթափվում է 20 մԱ-ում 24 ժամում: **Հաշվեք** մարտկոցի բացասական էլեկտրոդի (անոդի) զանգվածի փոփոխությունը այդ ընթացքում: 3pt



Ֆուջի լեռը

B.3 Քննարկենք ցինկ-օդային մարտկոցի էլեկտրաշարժ ուժի փոփոխությունը կախված միջավայրի պայմաններից: **Հաշվեք** ցինկ-օդային մարտկոցի էլեկտրաշարժ ուժը Ֆուջի լեռան գագաթին համապատասխան պայմանների համար՝ $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (փետրվար) 3776 մ բարձրություն: Մթնոլորտային ճնշումը որոշվում է հետևյալ կերպ. 5pt

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

$h\,[\mathrm{m}]$ բարձրությունում և $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ ջերմաստիճանում: Թթվածնի մոլային բաժինը մթնոլորտում 21% է: 8 ռեակցիայում Գիբբսի էներգիայի փոփոխությունը՝ $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ($-38\,^{\circ}\mathrm{C}$, 1 բար):

B.4 **Հաշվեք** (6) ռեակցիայի Գիբբսի էներգիայի փոփոխությունը $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ ջերմաստիճան և 1 բար ճնշման պայմաններում: Ստանդարտ վերականգնման պոտենցիալների արժեքները՝ $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ և $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ ($25\,^{\circ}\mathrm{C}$ և 1 բար), տրված են (10) և (11) հավասարումներում: 9pt

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

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

The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	5	4	3	5	9	**32**
Score							



Zinc has long been used as alloys for brass and steel materials. The zinc contained in industrial wastewater is separated by precipitation to detoxify the water, and the obtained precipitate is reduced to recover and reuse it as metallic zinc.

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $Zn(OH)_2(s)$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1–4.

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

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

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

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

The solubility, S, of zinc (concentration of zinc in a saturated aqueous solution) is given in eq. 5.

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

A.1	When the equilibria in eq. 1–4 are established, **calculate** the pH range in which $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ is the greatest among $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ and $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	A saturated aqueous solution of $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature changes.	5pt

Part B

Next, the recovered zinc hydroxide is heated to obtain zinc oxide according to the reaction below:

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

The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:

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

B.1	In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ and $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, respectively.	4pt

Metallic zinc is used as a negative electrode (anode) material for metal-air batteries. The electrode consists of Zn and ZnO. It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25 °C and pressure of 1 bar, E°.

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

B.2	A zinc–air battery was discharged at 20 mA for 24 hours. **Calculate** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery.	3pt



Mt. Fuji

B.3 Consider the change of e.m.f. of a zinc–air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

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

at altitude $h\,[\mathrm{m}]$ and temperature $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ at $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ and 1 bar.

B.4 **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ and $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ at $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt

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

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

Ցինկի ռեդօք-քիմիան

Բաժին A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Բաժին B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

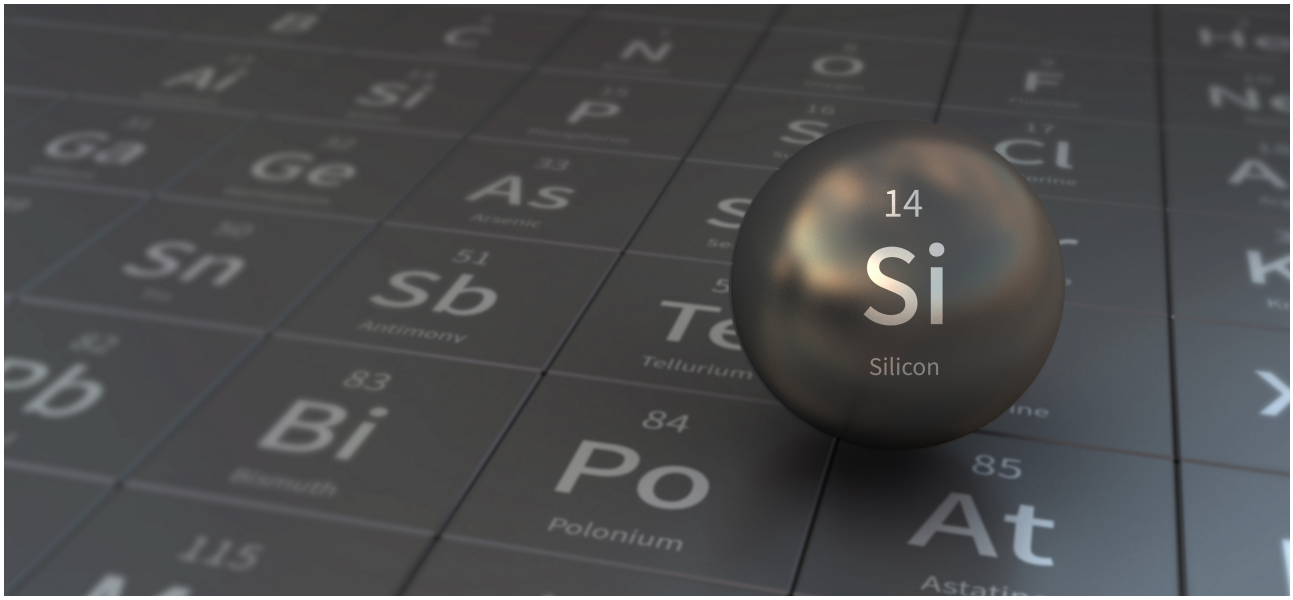
ARM-1 C-5 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Հանելուկային Սիլիցիումը

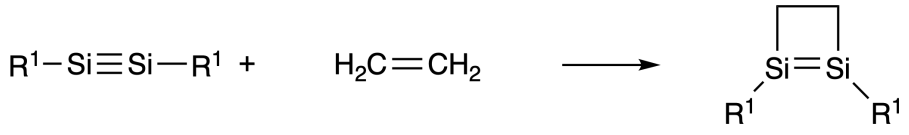
Ընդհանուրի 12 %-ը								
Հարց	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Ընդհանուր**
Միավոր	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Գնահա-տական								



Սակայն սիլիցիումը և ածխածինը գտնվում են նույն 14-րդ խմբում, դրանց հատկությունները էականորեն տարբերվում են:

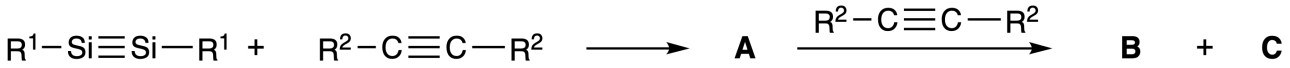
Բաժին A

Ի տարբերություն ածխածին-ածխածին եռակի կապի, սիլիցիում-սիլիցիում եռակի կապը $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: օրգանական տեղակալիչ) ցուցաբերում է առանձնահատուկ ռեակցիոնունակություն: Օրինակ, միացությունը փոխազդում է էթիլենի հետ առաջացնելով ցիկլիկ միացություն, որը պարունակում է քառանդամանի ցիկլ:



$R^1–Si \equiv Si–R^1$ փոխազդեցությունը ալկինի ($R^2–C \equiv C–R^2$) հետ, որպես ելային միջանկյալ միա-

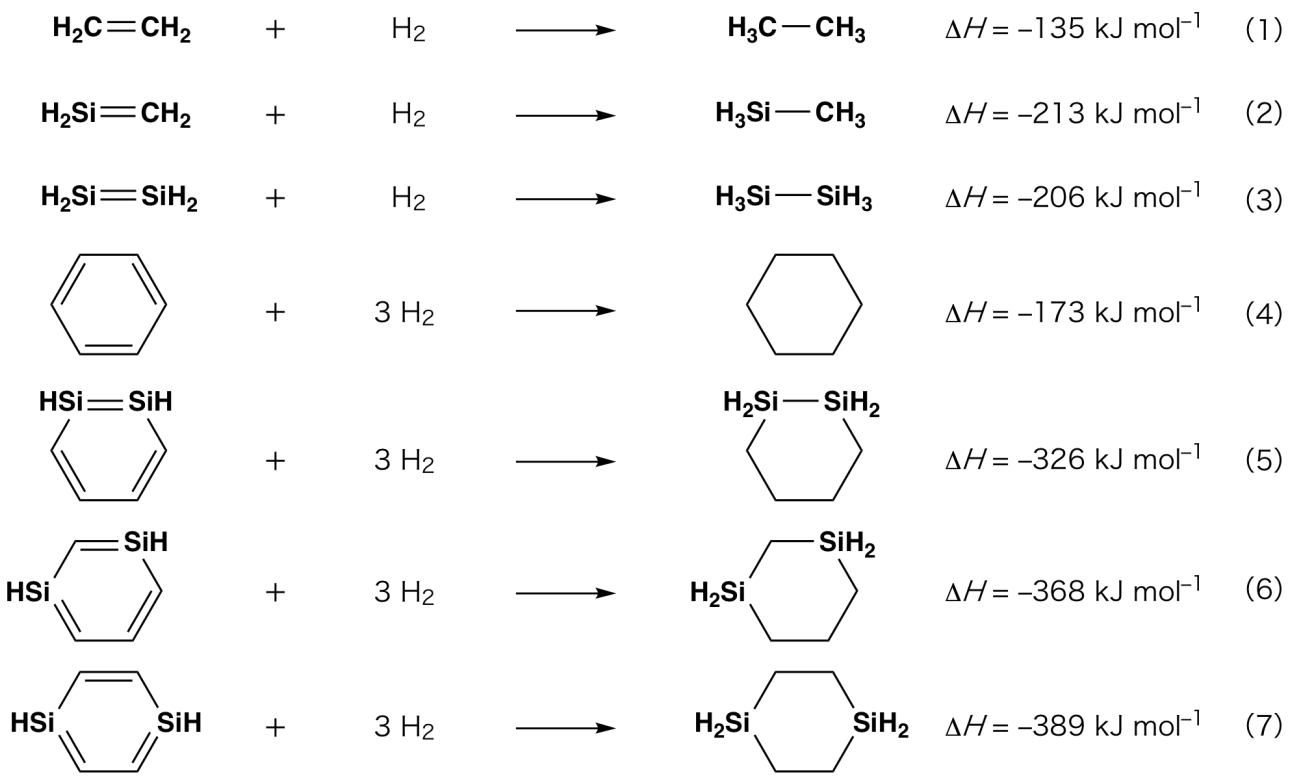
ցություն առաջանում է **A**-ն, որը պարունակում է քառանդամանի ցիկլ: Հաջորդաբար ևս մեկ մոլեկուլ $R^2–C\equiv C–R^2$-ի հետ փոխազդելիս **A**-ն բերում է **B** և **C** իզոմերների առաջացմանը, երկուսն էլ ունեն բենզոլի նման ցիկլիկ զուգորդված կապերի համակարգ: Այդ, այսպես կոչված "դիսիլաբենզոլները" պարունակում են վեցանդամանի ցիկլ և կարող են գրվել հետևյալ կերպ $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$:



ՄՄՌ ^{13}C անալիզի տվյալներով Si_2C_4կմախքը **B**-ի դեպքում տալիս է երկու ազդանշան, իսկ **C**-ի դեպքում մեկ:

A.1 **Պատկերել** **A**-ի, **B**-ի, և **C**-ի մեկական ռեզոնանսային բանաձևեր՝ օգտագործելով R^1, R^2, Si, և C, նշանակումները: 9pt

A.2 **Հաշվարկել** դրական արժեքի տեսքով արոմատիկության ստաբիլացման էներգիան (aromatic stabilization energy: ASE) բենզոլի և **C** միացության (երբ $R^1 = R^2 = H$) համար՝ օգտագործելով որոշ չհագեցած համակարգերի հիդրման ռեակցիաների էնթալպիայի փոփոխությունները, որոնք բերված են ստորև (Նկ.1) 7pt



Նկ. 1

C միացության քսիլոլային լուծույթը տաքացնելիս **C**-ն ենթարկվում է իզոմերման՝ առաջացնելով **D** և **E** միացությունների խառնուրդի հավասարակշռային համակարգ: Հաստատվել է հետևյալ մոլային հարաբերությունները 50.0 ˚C-ում **D**: **E** = 1 : 40.0 և 120.0 ˚C-ում **D** : **E** = 1 : 20.0:

A.3	**Հաշվարկել** **D**-ից **E**-ի փոխարկման ΔH-ը: Ընդունել, որ ΔH -ը կախված չէ ջերմաստիճանից:	6pt

C-ի իզոմերումը **D**-ի և **E**-ի ընթանում է π-կապը σ-կապի փոխարկմամբ առանց որևէ σ-կապի ճեղքման: ՄՄՌ ^{13}C անալիզի օգնությամբ հաստատվել է, որ **D**-ի համար Si_2C_4 կմախքը ունի մեկ ազդանշան, իսկ **E**-ի համար՝ երկու: **D**-ում բացակայում է եռանդամանի ցիկլ, իսկ **E**-ում առկա է ընդհանուր կողով եկու եռանդամանի ցիկլ:

A.4	Պատկերել **D**-ի և **E**-ի կառուցվածքային բանաձևերը՝ օգտագործելով R^1, R^2, Si, և C, նշանակումները:	10pt

Բաժին B

Սիլիցիումը էլեկտրաբացասական տարրերի հետ ունակ է նաև առաջացնել բարձրկոորդինացված միացություններ (> չորս տեղակալիչից), ինչպիսին է ֆտորը: Մետաղների ֆտորիդների պես, բարձրկոորդինացված սիլիցիումի ֆտորիդները օգտագործվում են որպես ֆտորացնող ռեագենտներ:

CCl_4-ի ֆտորացման ռեակցիան Na_2SiF_6-ով իրականացվում է հետևյալ կերպ

- **Na_2SiF_6 լուծույթի ստանդարտավորում** :

· պատրաստում

F ջրային լուծույթ: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) լուծում են ջրում (ընդհանուր ծավալը: 200 mL).

G ջրային լուծույթ: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) լուծում են ջրում (ընդհանուր ծավալը: 200 mL).

· մեթոդ

Իրականացվել է նստվածքագոյացմամբ **F** լուծույթի (50.0 mL) տիտրում, կաթիլներով ավելացնելով **G** լուծույթից, որպես ինդիկատոր օգտագործելով xylenol orange, որը կոորդինացվում է Ce^{3+} հետ: 18.8 mL **G** լուծույթ ավելացնելուց հետո դիտվում է տիտրվող լուծույթի գույնի փոփոխություն՝ դեղինից պուրպուր կարմի: Առաջացած նստվածքը իրենից ներկայացնում է բինար միացություն, որը պարունակում է Ce^{3+}, իսկ սիլիցիումի միակ առաջացրած միացությունը $Si(OH)_4$ է:

B.1	**Գրել** Na_2SiF_6 և $Ce_2(SO_4)_3$ միջև ընթացող ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը:	5pt

- **CCl_4**-ի ռեակցիան **Na_2SiF_6** հետ**:**

(Ներքևի փուլերում անտեսել նյութերի կորուստը, օրինակ գոլորշիացման հետևանքով)

Ջոդված ճնշումային անոթի մեջ Na_2SiF_6(x [գ])-ին ավելացվել է CCl_4 (500.0 g) և տաքացվել մինչև 300˚C: Չփոխազդած Na_2SiF_6-ը և առաջացած NaCl-ը հեռացվել է ֆիլտրմամբ: Ֆիլտրատը նոսրացվել է CCl_4-ով մինչև 1.00 L (**H** լուծույթ): **H** լուծույթի ՄՄՌ ^{29}Si և ^{19}F սպեկտրները ցույց տվեցին, որ որպես սիլիցիումի միակ միացություն պարունակվում է միայն SiF_4: ՄՄՌ ^{19}F սպեկտրում, բացի SiF_4-ից, հայտնաբերվել է նաև $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, և CF_4 (Աղյուսակ 1). ՄՄՌ ^{19}F սպեկտրում ինտեգրալ մակերեսը համեմատական է ֆտորի միջուկների թվին:

Աղյուսակ 1

^{19}F ՄՄՌ տվյալ	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Ինտեգալ մակերես	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4-ը հիդրոլիզվում է առաջացնելով H_2SiF_6 ըստ 8 հավասարման:

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

H լուծույթին (10 mL) ավելացվել է ջրի ավելցուկ, որը բերել է SiF_4-ի ամբողջական հիդրոլիզին: Ջրային լուծույթում հիդրոլիզի արդյունքում ստացված H_2SiF_6-ի բաժանումից հետո, այն չեզոքացվել է և վերափոխվել է Na_2SiF_6-ի (**J** ջրային լուծույթ):

Նստվածքը, որը պարունակում է չփոխազդած Na_2SiF_6 և NaCl, որը ստացվել է ֆիլտրմամբ սկզբնական փուլում (վերևի տեքստում ընդգծվածը), աբողջությամբ լուծել են ջրում ստանալով ջրային լուծույթ (**K** լուծույթ; 10.0 L).

Այնուհետև իրականեցրել են նոր նստվածքագոյացմամբ տիտրում, օգտագործելով **G** լուծույթը: **G** լուծույթով տիտրման վերջնական կետերը բերված են ստորև

·ամբողջ **J** լուծույթի համար: 61.6 mL.

·100 mL **K** լուծույթի համար: 44.4 mL.

Հաշվի առեք, որ NaCl կամ SiO_2 առկայությունը չի ազդում նստվածքագոյացմամբ տիտրման վրա:

B.2 **Հաշվարկել** NaCl-ի զանգվածը, որը ստացվել է ռեակցիոն անոթում (վերևի տեքստում ընդգծվածը), և **հաշվարկել** Na_2SiF_6 զանգված (x [գ]) որը օգտագործվել է որպես ելանյութ: 15pt

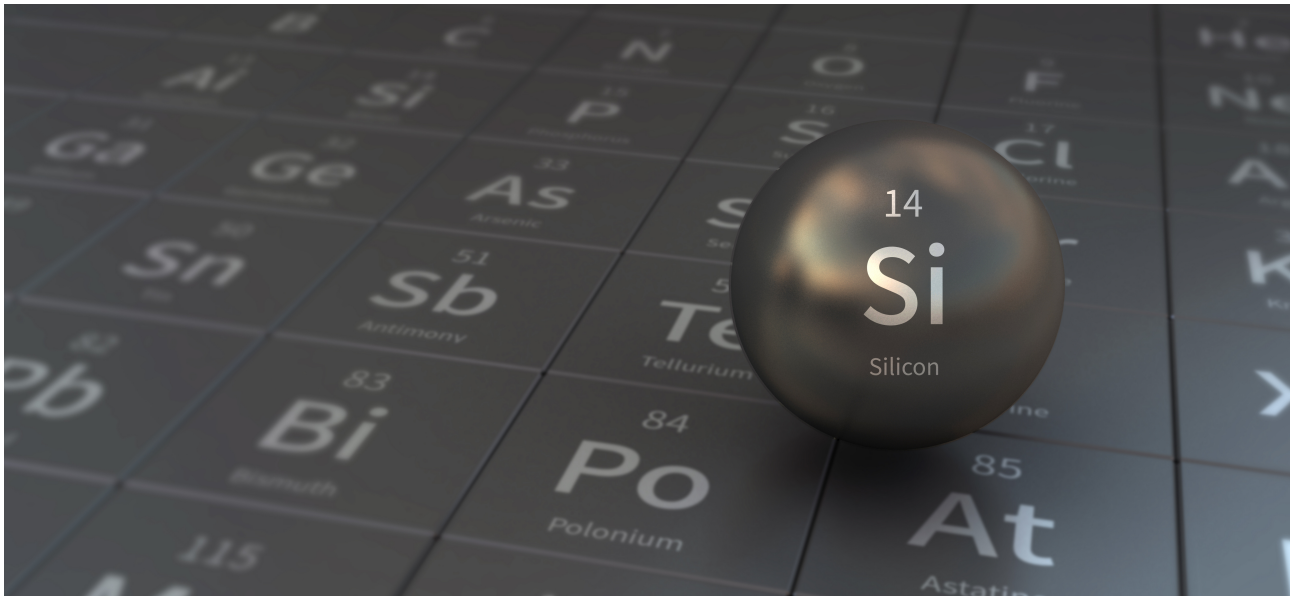
B.3 Որպես ելանյութ օգտագործված CCl_4-ի 77.8%-ը մնացել է չփոխազդած: **Հաշվարկել** առաջացած CF_3Cl զանգվածը: 8pt

Q5-1

English (Official)

Mysterious Silicon

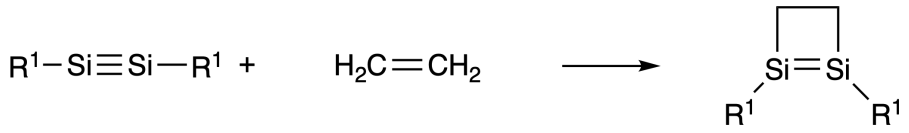
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



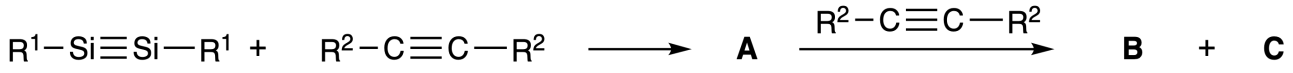
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

Unlike the carbon–carbon triple bond, the silicon–silicon triple bond in a compound formulated as R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



When R^1–Si ≡ Si–R^1 is treated with an alkyne (R^2–C ≡ C–R^2), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of R^2–C ≡ C–R^2 with **A** affords isomers **B** and **C**, both of which have benzene-like cyclic conjugated structures, so-called 'disilabenzenes' that contain a six-membered ring and can be formulated as $(R^1\text{–Si})_2(R^2\text{–C})_4$.



The ^{13}C NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons Si_2C_4 shows two signals for **B** and one signal for **C**.

A.1 **Draw** the structural formulae of **A**, **B**, and **C** using R^1, R^2, Si, and C, with one of the possible resonance structures. 9pt

A.2 **Calculate** the aromatic stabilization energy (ASE) for benzene and **C** (in the case of $R^1 = R^2 = H$) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1). 7pt

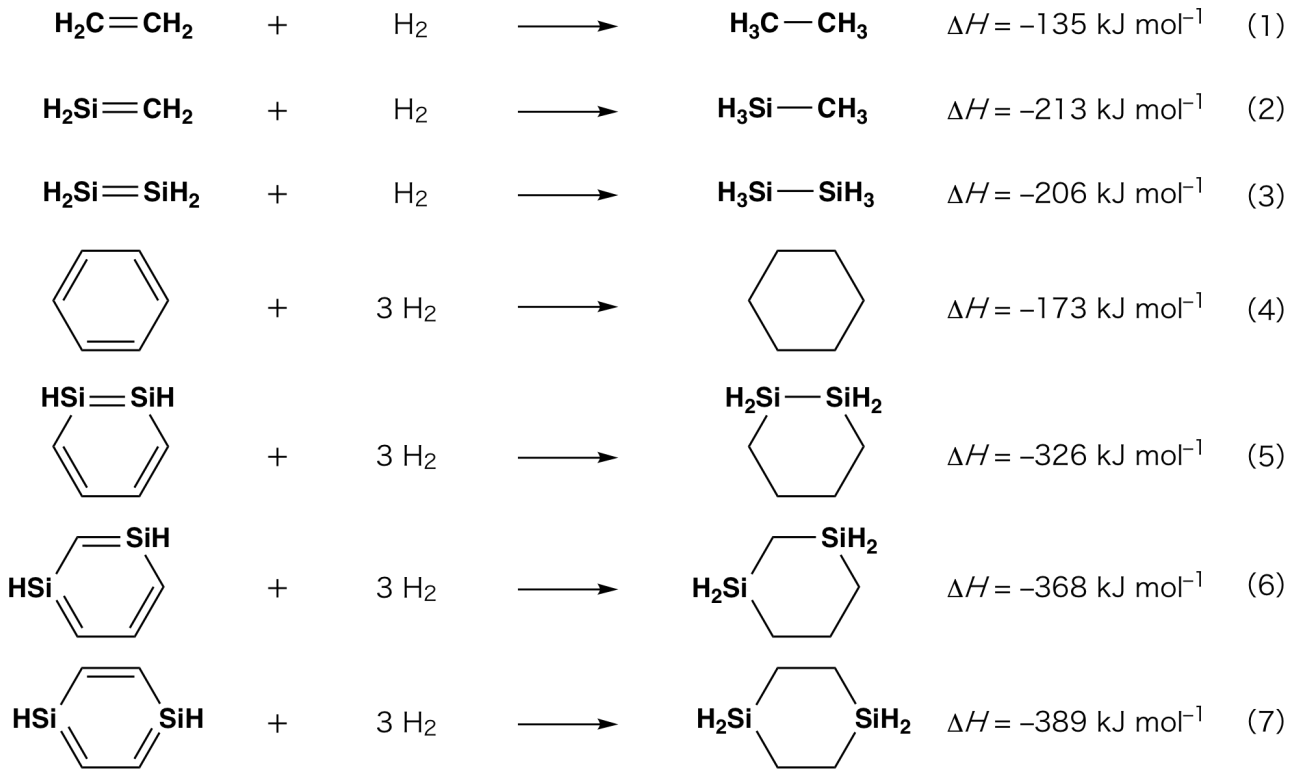


Fig. 1

When a xylene solution of **C** is heated, it undergoes isomerization to give an equilibrium mixture of compounds **D** and **E**. The molar ratio is **D** : **E** = 1 : 40.0 at 50.0 ˚C and **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 ˚C.

A.3 **Calculate** ΔH for the transformation of **D** to **E**. Assume that ΔH does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of π-bonds into σ-bonds without breaking any σ-bonds. A ^{13}C NMR analysis revealed one signal for the Si_2C_4 skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

A.4 **Draw** the structural formulae of **D** and **E** using R^1, R^2, Si, and C. 10pt

Part B

Silicon is able to form highly coordinated compounds (> four substituents) with electronegative elements such as fluorine. As metal fluorides are often used as fluorination reagents, highly coordinated silicon fluorides also act as fluorination reagents.

The fluorination reaction of CCl_4 using Na_2SiF_6 was carried out as follows.

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

· Procedure

Precipitation titration of a solution **F** (50.0 mL) by dropwise adding solution **G** in the presence of xylenol orange, which coordinates to Ce^{3+}, as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+}, and the only resulting silicon compound is $Si(OH)_4$.

B.1 **Write** the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

(Substance losses by *e.g.* evaporation are negligible during the following operations.)

Na_2SiF_6(x [g]) was added to CCl_4 (500.0 g) and heated to 300˚C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4, signals corresponding to $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

^{19}F NMR data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 is hydrolyzed to form H_2SiF_6 according to the following eq. 8:

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

Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of SiF_4. After separation, the H_2SiF_6 generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to Na_2SiF_6 (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted Na_2SiF_6 and NaCl, which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

Then, additional precipitation titrations using solution **G** were carried out, and the endpoints of the titrations with **G** were as follows:

·For solution **J** (entire amount): 61.6 mL.

·For 100 mL of solution **K**: 44.4 mL.

It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

B.2	**Calculate** the mass of the NaCl produced in the reaction vessel (information underlined), and **calculate** the mass (x [g]) of the Na_2SiF_6 used as a starting material.	15pt

B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Հանելուկային Սիլիցիումը

բաժին 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)

Բաժին B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(շարունակությունը հաջորդ էջում)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

ARM-1 C-6 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Անցումային մետաղների պինդ միացությունների քիմիան

Ընդհանուրի 13 %-ը											
Հարց	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Ընդհանուր**
Միավոր	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Գնահատական											



Հրաբուխ Sakurajima կղզիում

Բաժին A

Ճապոնիան այն երկրներից է, որտեղ կան բազմաթիվ գործող հրաբուխներ: Երբ սիլիկատային ապարները բյուրեղանում են մագմայից, անցումային մետաղների իոնների (M^{n+}) մի մասը ներմուծվում է սիլիկատային ապարների մեջ: Այս խնդրում ուսումնասիրվող M^{n+} իոնները կոորդինացվում են օքսիդ (O^{2-}) իոններով, մագմայում ձեռք բերելով 4 կոորդինացիոն թիվ ունեցող տետրաեդրիկ (T_d) երկրաչափական կառուցվածք, իսկ բյուրեղացած սիլիկատային ապարներում՝ 6 կոորդինացիոն թիվ ունեցող օկտաեդրիկ (O_h) երկրաչափական կառուցվածք: Երկու դեպքում էլ ցուցաբերում են բարձր սպինային էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաներ: M^{n+} Իոնների բաշխման գործակիցը՝ D-ն, սիլիկատային ապարների և մագմայի միջև արտահայտվում է հետևյալ կերպ.

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

Որտեղ $[M]_s$-ը և $[M]_l$-ը M^{n+}-ի կոնցենտրացիաներն են համապատասխանաբար սիլիկատային

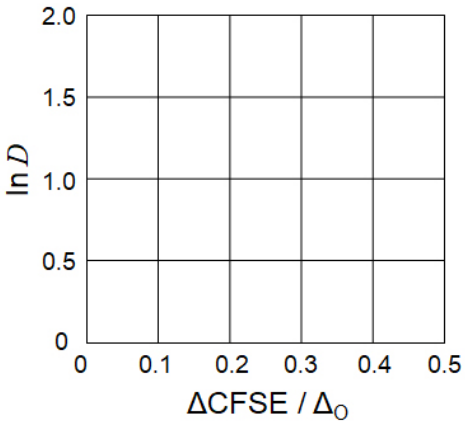
ապարներում և մագմայում: Ստորև աղյուսակում տրված են Cr^{2+}-ի և Mn^{2+}-ի D-ի արժեքները:

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

Δ_O-ն և $CFSE^O$-ն M^{n+}-ի d օրբիտալների ճեղքման և դաշտում բյուրեղական դաշտի կայունացման էներգիաներն են համապատասխանաբար: Նույնանման Δ_T -ն և $CFSE^T$ T_d դաշտի համար են:

A.1 **Հաշվեք** $CFSE^O$-$CFSE^T$=ΔCFSE արտահայտած Δ_O -ով , Cr^{2+}, Mn^{2+} և Co^{2+} իոնների համար:Ընդունեք, որ $\Delta_T = 4/9\Delta_O$: 6pt

A.2 Կոորդինատային համակարգում $\ln D$ -ի կախվածությունը ΔCFSE/ Δ_O -ից գծային է: **Հաշվեք** D-ի արժեքը Co^{2+} -ի համար: 3pt



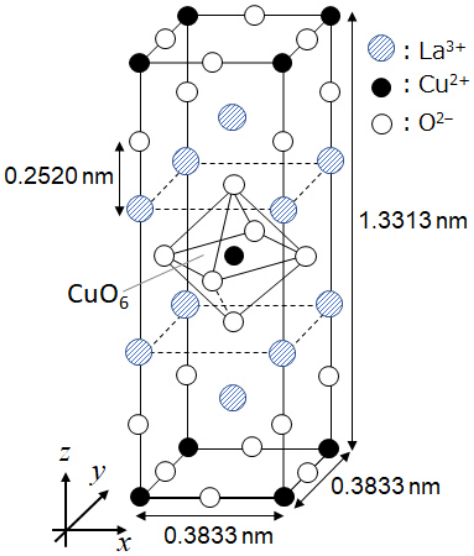
Մետաղների օքսիդները՝ MO, (M՝ Ca, Ti, V, Mn և Co) բյուրեղանում են ապարների կառուցվածքներում, որտեղ M^{n+}-ը ձեռք է բերում O_h երկրաչափական կառուցվածք՝ բարձր սպինային էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիայով: Այս օքսիդների բյուրեղավանդակների էնթալպիաները հիմնականում որոշվում են Կուլոնյան փոխազդեցություններով, որոնք հիմնված են իոնների շառավիղների և լիցքերի վրա, ինչպես նաև որոշակի ներդրում ունեն M^{n+}-ների CFSE-ը O_h դաշտում:

A.3 Տրված a-f տարբերակներից **Ընտրեք** համապատասխան բյուրեղա- 3pt վանդակների էնթալպիաները [kJ mol^{-1}]:

	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

Բաժին B

A խառը օքսիդը, որը պարունակում է La^{3+} և Cu^{2+}, ունի ուղղանկյունանիստ տարրական բջիջ, ինչպես պատկերված է նկ 1-ում: $[CuO_6]$ օկտաեդրում Cu-O կապի երկարությունը z-առանցքի l_z ուղղությամբ ավելի երկար է, քան x-առանցքի l_x ուղղությամբ և $[CuO_6]$-ի կառուցվածքը աղավաղված է կանոնավոր O_h երկրաչափական կառուցվածքից: Այդ աղավաղումը հանգեցնում է e_g օրբիտալենրի ($d_{x^2-y^2}$ և d_{z^2}) վերածնվածության վերացմանը:



Նկ. 1

A-ն կարելի է սինթեզել **B** կոմպլեքսի թերմիկ քայքայմամբ (պիրոլիզով): **B**-ն առաջանում է երբ նոսր ամոնիակային ջրային լուծույթում, որում պարունակում է քառակուսի թթուն՝ $C_4H_2O_4$ օրինակ երկհիմն թթուն, խառնում են մետաղների քլորիդները: **B**-ն չոր օդում 200 °C-ում տաքացնելից զանգվածի կորուստը կազմում է ՝ 29.1%, բյուրեղական ջրի հեռանալու պատճառով: Հաջորդ զանգվածի կորուստը լինում է 700 °C -ում՝ CO_2 -ի անջատվելու պատճառով: **B**-ից **A**-ի առաջացման ընդհանուր զանգվածի կորուստը կազմել է 63.6% : Պետք է նշել, որ պիրոլիզի հետևանքով միայն ջուր և CO_2 է անջատվում:

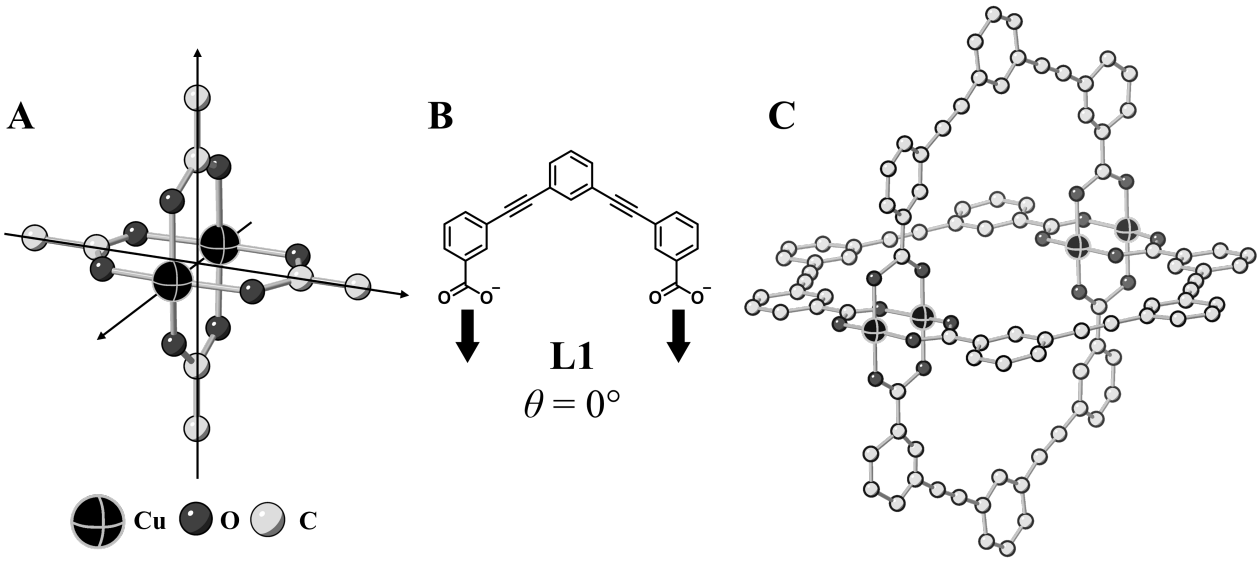
B.1	**Գրեք** **A**-ի և **B**-ի քիմիական բանաձևերը:	6pt
B.2	**Հաշվեք** l_x -ը և l_z -ը՝ օգտագործելով նկ. 1-ը:	4pt
B.3	Նկ. 1-ի **A**-ում՝ $[CuO_6]$ աղավաղված օկտաեդրում Cu^{2+} -ի համար **Գրեք** ճեղքված e_g օրբիտալենրի ($d_{x^2-y^2}$և d_{z^2}) անունները (i)-ում և (ii)-ում, և **Նկարեք** էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան ձեզ տրված պատասխանների թերթիկի վանդակներում (dotted box):	4pt

A-ն մեկուսիչ է: Երբ մեկ La^{3+}-ը տեղակալվում է Sr^{2+}-ով, բյուրեղավանդակում առաջանում է դատարկություն (hole), որի շնորհիվ կարող է էլեկտրական հոսանք հաղորդել: Արդյունքում Sr^{2+}-ով լեգիրացված **A**-ն ձեռք է բերում գերհաղորդականություն 38Կ-ից ցածր ջերմաստիճաններում: **A**-ում տեղակալման ռեակցիայի հետևանքով առաջանում է 2.05×10^{27} դատարկություններ m^{-3}-ում:

B.4 **Հաշվեք** La^{3+}-ը տեղակալված Sr^{2+}-ի տոկոսային բաժինը՝ հիմնվելով տեղակալման ռեակցիայում մոլային հարաբերությունից: Ուշադրություն դարձրեք, որ բաղկացուցիչ իոնների վալենտականությունները և բյուրեղավանդակի կառուցվածքը տեղակալման ռեակցիայում հետևանքով չեն փոխվում: 4pt

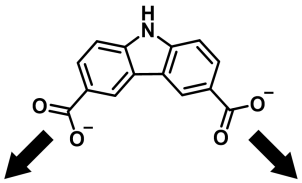
Բաժին C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$-ը կազմված է չորս $CH_3CO_2^-$-ներից, որոնք կոորդինացված են երկու Cu^{2+} վրա (նկ. 2A): $Cu_2(CH_3CO_2)_4$-ը ցուցաբերում է կառուցվածքային սիմետրիկության բարձր մակարդակ: Սիմետրիան ունի երկու առանցք, որոնք անցնում են չորս $CH_3CO_2^-$-ների ածխածինների ատոմների միջով, և մեկ առանցք, որը անցնում է երկու Cu^{2+}-ների միջով: Բոլոր առանցքները փոխուղղահայաց են միմյանց: Երբ $CH_3CO_2^-$-ի փոխարեն օգտագործում ենք դիկարբօքսիլատ լիգանդ, առաջանում է «ծավալային կոմպլեքս» (“cage complex”): Ծավալային կոմպլեքս՝ $Cu_4(\mathbf{L1})_4$-ը (նկ. 2C) կազմված է հարթ դիկարբօքսիլատ **L1**-ից (նկ. 2B) և Cu^{2+} իոններից: θ երկու կարբօքիլատների ուղղությունների կազմած անկյունն է, ինչպես ցույց է տրված նկ. 2B-ում: Այդ անկյունը որոշում է կոմպլեքսի կառուցվածքը: **L1**-ի θ = 0°: Ուշադրություն դարձրեք, որ նկ. 2-ում ջրածնի ատոմները պատկերված չեն:



Նկ. 2

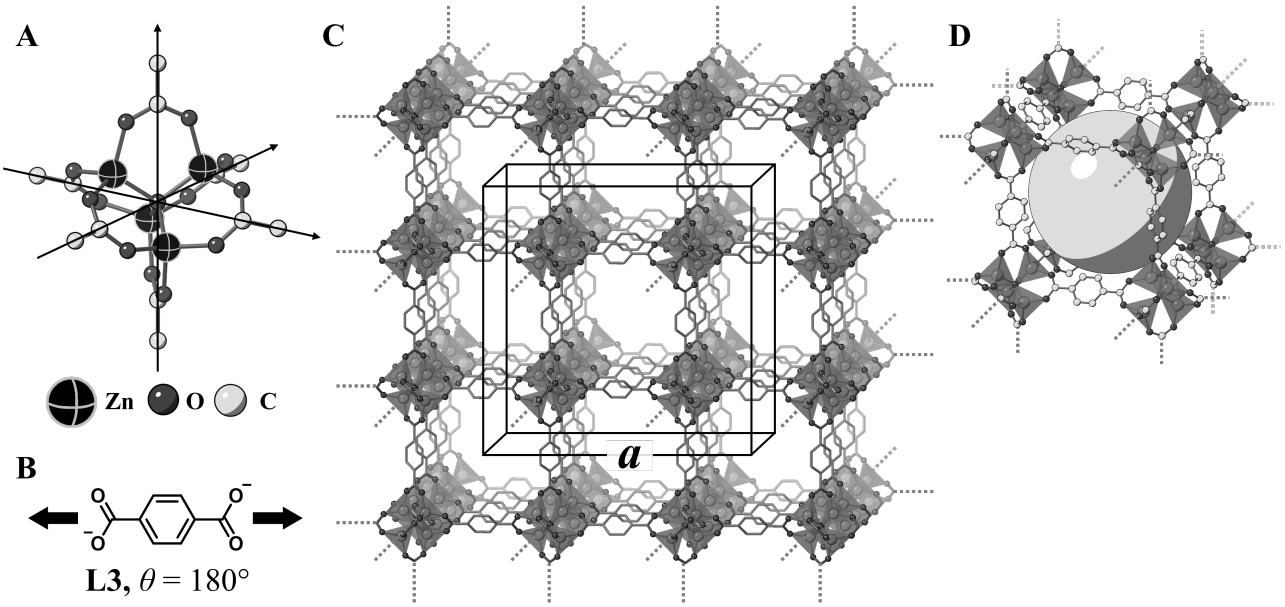
C.1 Ստորև տրված դիկարբօքսիլատ **L2** -ի θ=90˚: Ծավալային կոմպլեքսը, որը առաջանում է **L2** -ից և Cu^{2+}-ից, ունի $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ բանաձևը: Հաշվեք n-ի և m-ի նվազագույն բնական արժեքները: Ընդունեք, որ Cu^{2+}-ը կոորդինացվում է միայն L2-ի CO_2^- խմբերի հետ: 5pt



L2

$\theta = 90°$

Ցինկի կոմպլեքսը՝ $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, պարունակում է չորս տետրաեդրիկ Zn^{2+}, վեց $CH_3CO_2^-$ և մեկ O^{2-} (նկ. 3A): $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$-ում O^{2-}-ը գտնվում է առանցքների կենտրոնում, իսկ երեք առանցքները, որոնք միմյանց փոխուղղահայաց են, անցնում են $CH_3CO_2^-$-ների ածխածինների միջով: Երբ $CH_3CO_2^-$-ի փոխարեն օգտագործում ենք պ-բենզոլդիկարբօքսիլատ (նկ. 3B, L3, θ = 180°), Zn^{2+}-ի կլաստերները միանում են մեկը մյուսին՝ առաջացնելով բյուրեղական պինդ նյութ (**X**), որը կոչվում է «ծակոտկեն կոորդինացիոն պոլիմեր» (“porous coordination polymer”) (նկ. 3C): **X**-ը ունի $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ բանաձև և խորանարդ բյուրեղավանդակ՝ նանոչափերի ծակոտիներով: Մեկ ծակոտին իրենից ներկայացնում է գունդ (նկ. 3D) և յուրաքանչյուր տետրաեդրիկ Zn^{2+}-ի կլաստեր ներկայացված է մուգ մոխրագույն բազմանիստի ձևով: նկ. 3C-ում և նկ. 3D-ում: Ուշադրություն դարձրեք, որ նկ. 3-ում ջրածնի ատոմները պատկերված չեն:



Նկ. 3

C.2	**X**-ը ունի խորանարդ տարրական բջիջ, որի կողի երկարությունը a է (նկ. 3C): Խտությունը 0.592 g cm^{-3}է: **Հաշվեք** a-ի արժեքը [սմ]:	5pt

C.3	**X**-ը պարունակում է նշանակելի քանակով ծակոտիներ: 1 գ **X**-ը կարող է 1 բար և 25 °C պայմաններում իր ծակոտիներում պահել 3.0×10^2 մլ CO_2 գազ: **Հաշվեք** CO_2 մոլեկուլների միջին քանակը յուրաքանչյուր ծակոտիում:	5pt

Q6-1

English (Official)

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

13 % of the total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Points	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Score											



Volcano at Sakurajima island

Part A

Japan is one of the countries with the highest numbers of volcanos worldwide. When silicate minerals crystallize from magma, a part of the transition-metal ions (M^{n+}) in the magma is incorporated into the silicate minerals. The M^{n+} studied in the problem are coordinated by oxide ions (O^{2-}) and adopt a four-coordinate tetrahedral (T_d) geometry in the magma and six-coordinate octahedral (O_h) geometry in the silicate minerals, both of which exhibit a high-spin electron configuration. The distribution coefficient of M^{n+} between the silicate minerals and magma, D, can be expressed by:

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

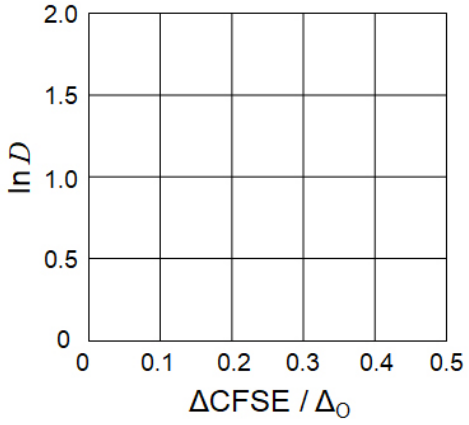
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of $Cr^{2+}$and Mn^{2+} as examples.

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

Let Δ_O and $CFSE^O$ be the energy separation of the d-orbitals of M^{n+} and the crystal-field stabilization energy in a O_h field, respectively. Let Δ_T and $CFSE^T$ be those in a T_d field.

A.1 **Calculate** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ in terms of Δ_O for Cr^{2+}, Mn^{2+}, and Co^{2+}; assume $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 A linear relationship is observed by plotting $\ln D$ against $\Delta CFSE / \Delta_O$ in the Cartesian coordinate system shown below. 3pt
Estimate D for Co^{2+}.



Metal oxides MO (M: Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the M^{n+} adopts an O_h geometry with a high-spin electron configuration. The lattice enthalpy of these oxides is mainly governed by the Coulomb interactions based on the radius and charge of the ions and some contributions from the CFSE of M^{n+} in the O_h field.

A.3 **Choose** the appropriate set of lattice enthalpies [kJ mol^{-1}] from one of the options (a) to (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

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+}, crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[CuO_6]$ octahedron, the Cu–O length along the *z*-axis (l_z) is longer than that of the *x*-axis (l_x), and $[CuO_6]$ is distorted from the regular O_h geometry. This distortion removes the degeneracy of the e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

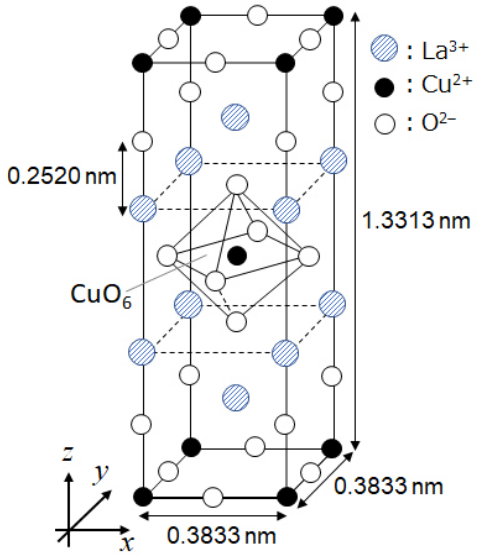


Fig. 1

A can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid $C_4H_2O_4$, i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200 °C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700 °C due to the release of CO_2. The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

B.1	**Write** the chemical formulae for **A** and **B**.	6pt
B.2	**Calculate** l_x and l_z using Fig. 1.	4pt
B.3	For Cu^{2+} in the distorted $[CuO_6]$ octahedron in **A** of Fig. 1, **write** the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and **draw** the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

A is an insulator. When one La^{3+} is substituted with one Sr^{2+}, one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the Sr^{2+}-doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**, 2.05×10^{27} holes m^{-3} were generated.

B.4	**Calculate** the percentage of Sr^{2+} substituted for La^{3+} based on the mole ratio in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction.	4pt

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ is composed of four $CH_3CO_2^-$ coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four $CH_3CO_2^-$ and an axis passing through the two Cu^{2+}, all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of $CH_3CO_2^-$, a "cage complex" is formed. The cage complex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

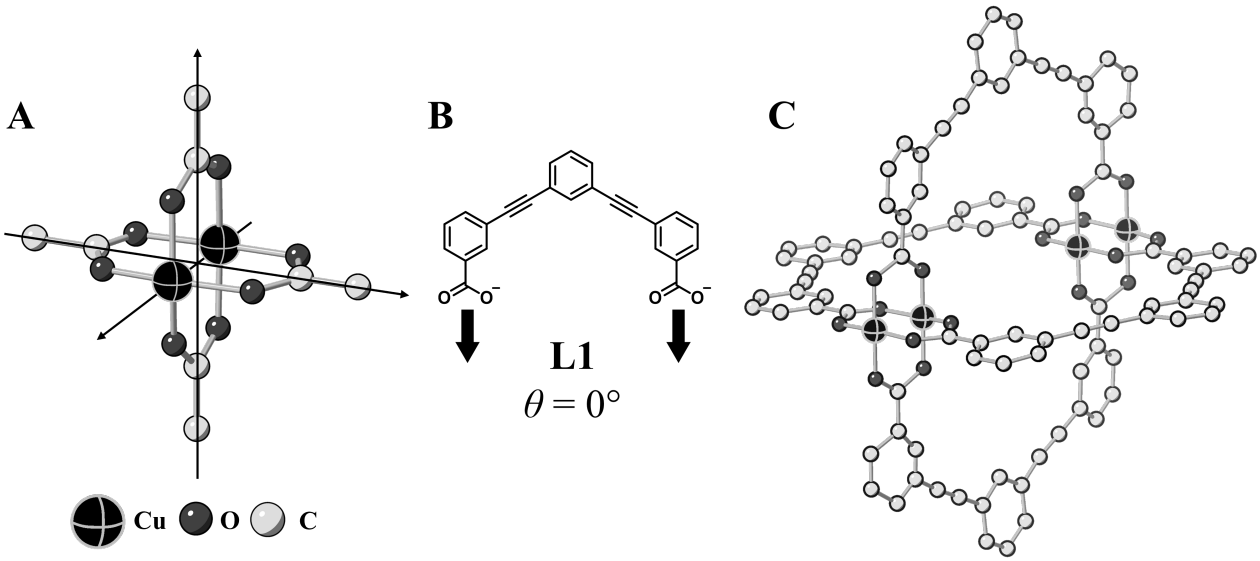
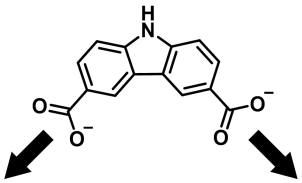


Fig. 2

C.1 The θ of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to 90˚. If the composition of the cage complex formed from **L2** and Cu^{2+} is $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **give** the smallest integer combination of *n* and *m*. Assume that only the CO_2^- groups of **L2** form a coordination bond to Cu^{2+} ions. 5pt



L2

$\theta = 90°$

A zinc complex, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+}, six $CH_3CO_2^-$, and one O^{2-} (Fig. 3A). In $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of $CH_3CO_2^-$ are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) is used instead of $CH_3CO_2^-$, the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a "porous coordination polymer" (Fig. 3C). The composition of **X** is $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

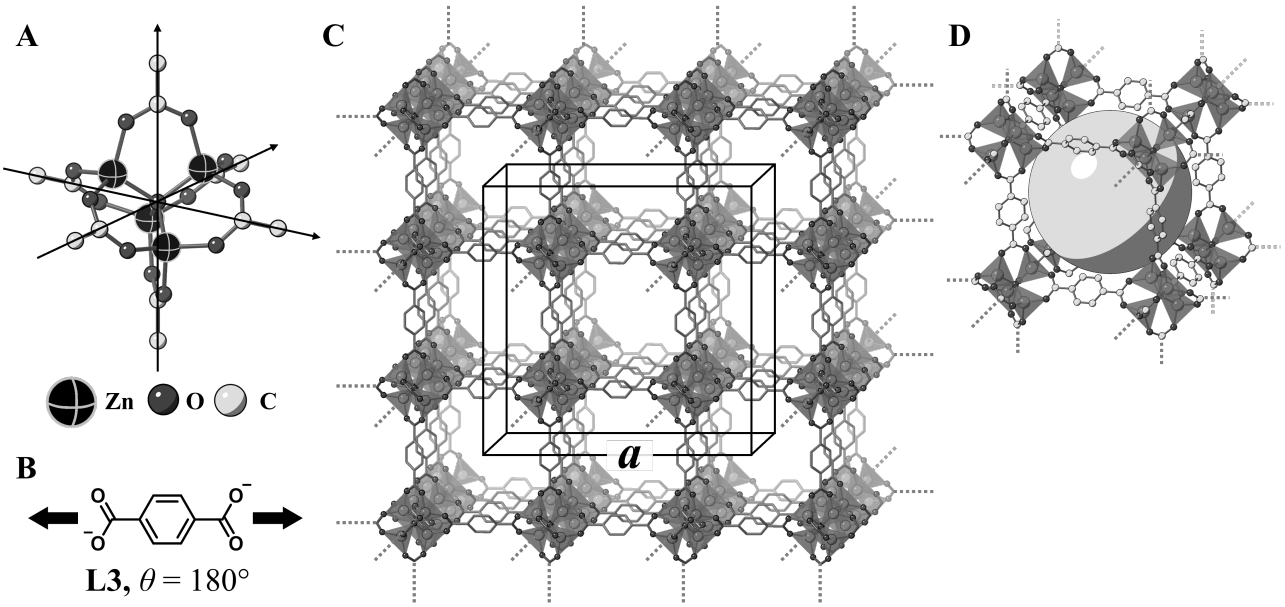


Fig. 3

C.2	**X** has a cubic unit cell with a side length of a (Fig. 3C) and a density of 0.592 g cm^{-3}. **Calculate** a in [cm].	5pt

C.3	**X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate 3.0×10^2 mL of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25 °C. **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore.	5pt

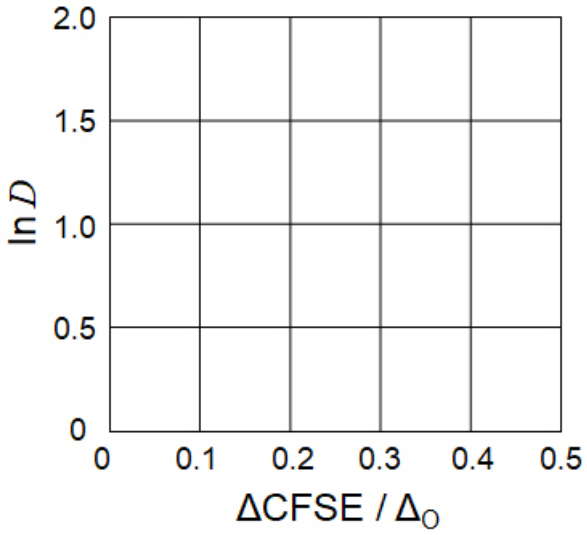
Անցումայինմետաղների պինդ միացությունների քիմիան

Բաժին 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)

_____

Բաժին B

B.1 (6 pt)

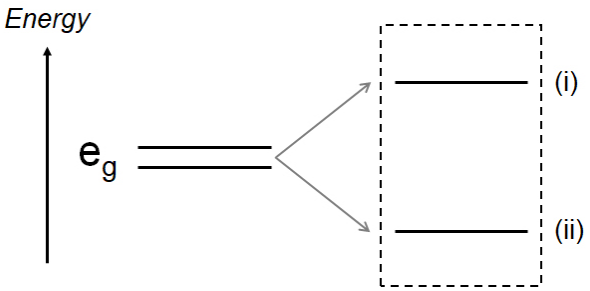
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Բաժին C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

ARM-1 C-7 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Ոչբենզոլային տիպի արոմատիկություն

Ընդհանուրի 13 %-ը					
Հարց	A.1	A.2	A.3	B.1	**Ընդհանուր**
Միավոր	5	2	19	10	**36**
Գնահա-տական					

Պրոֆ. Nozoe (1902–1996) բացեց ուղղություն, որը ուսումնասիրում էր ոչբենզոլային տիպի արոմա-տիկ միացություններ:



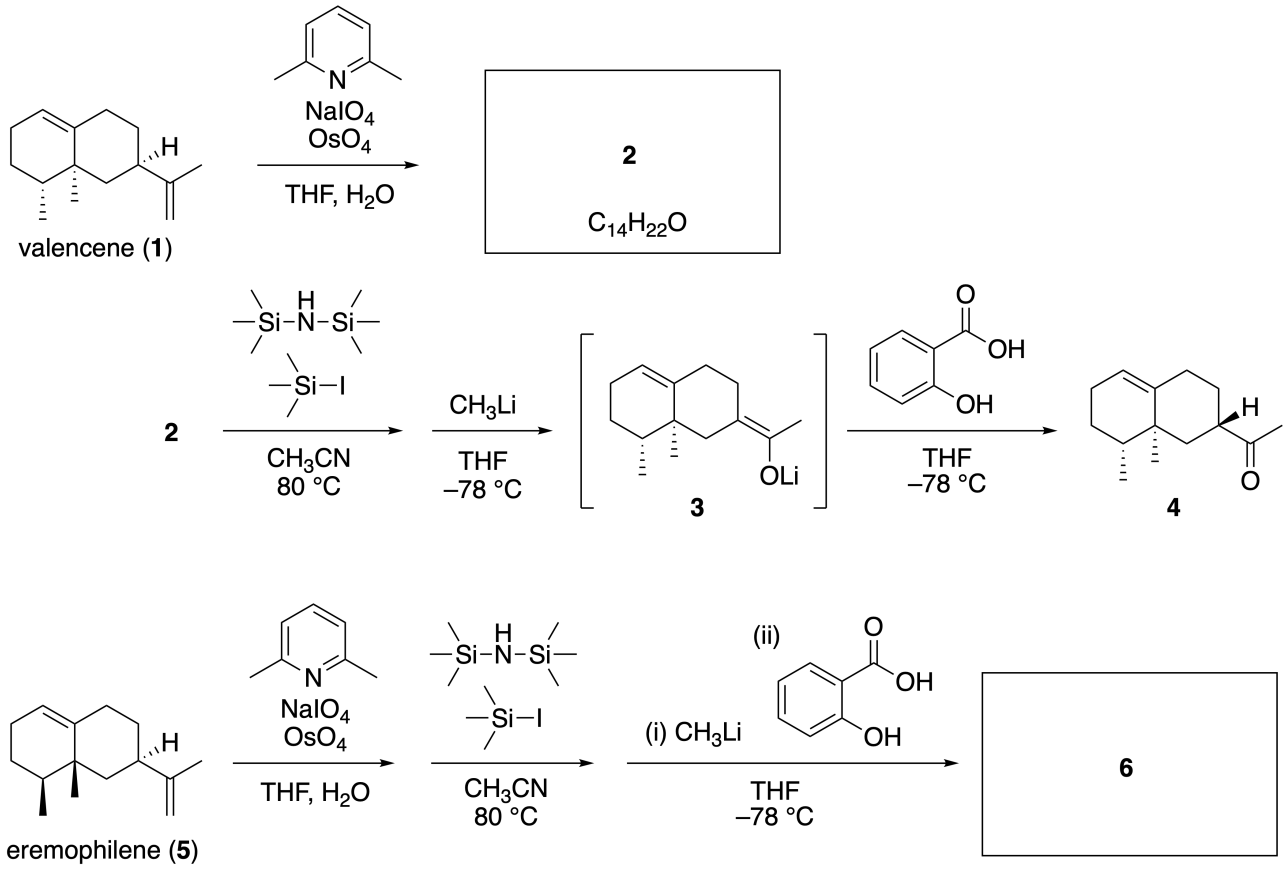
Tohoku համալսարանի արխիվից

Բաժին A

Linearііfolianone-ը, բնական միացություն է յուրահատուկ կառուցվածքով, որը անջատվել է Inula linariifolia-ից: Սինթետիկ ճանապարհը հետևյալն է. valencene (**1**)-ի միափուլ փոխարկումից ստացվում է **2** միացությունը, իսկ եռափուլ փոխարկումը **3** միջանկյալ վիճակի վրայով բերում է **4** կետոնին: Eremophilene (**5**) նույն չորս փուլով փոխարվում է **6** միացությանը:



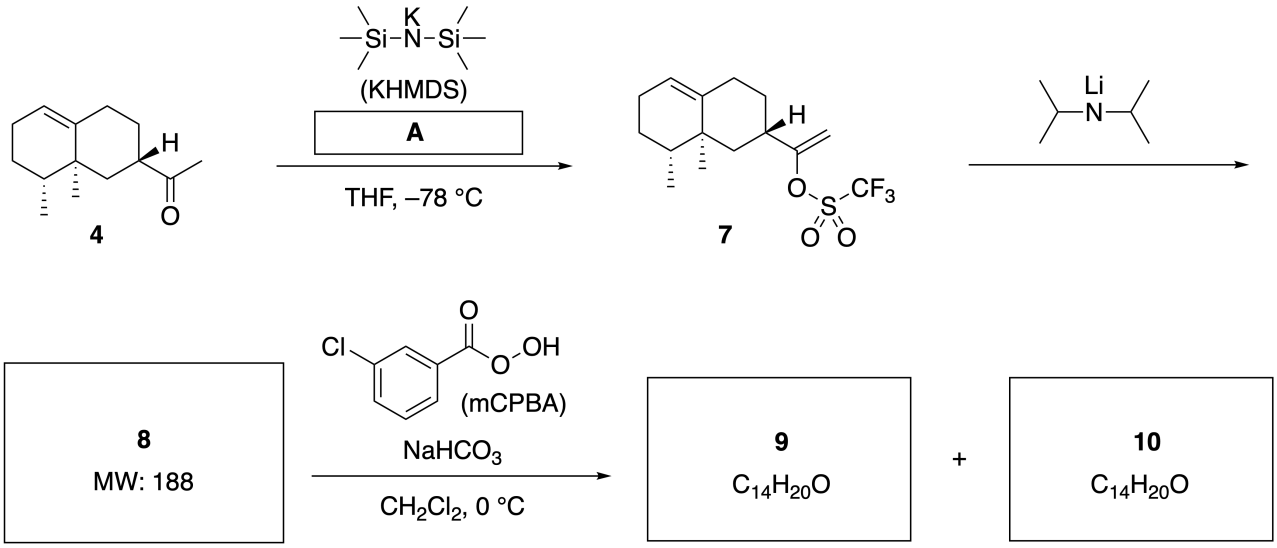
Inula linariifolia

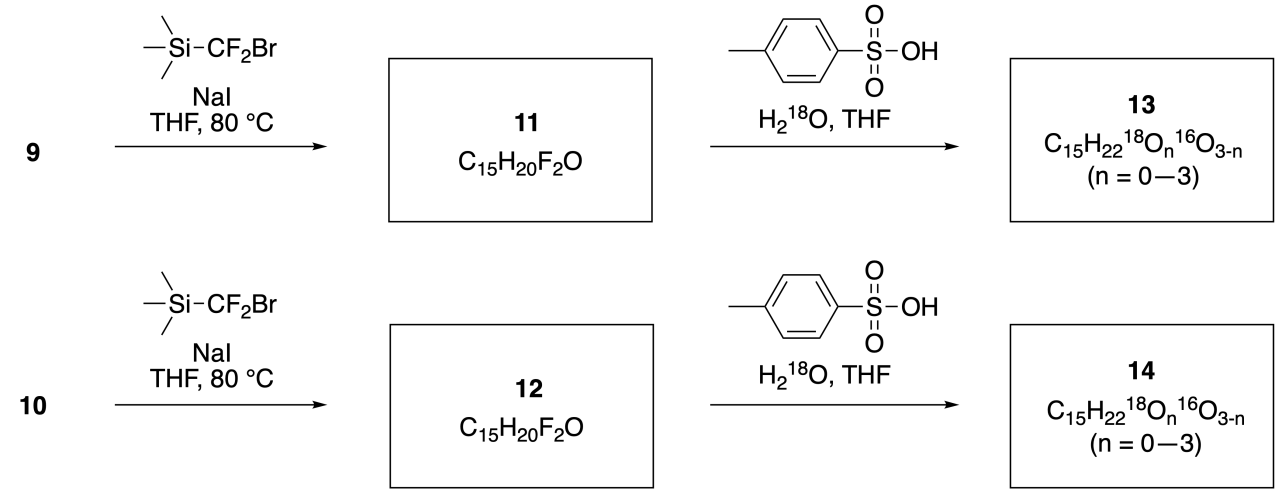


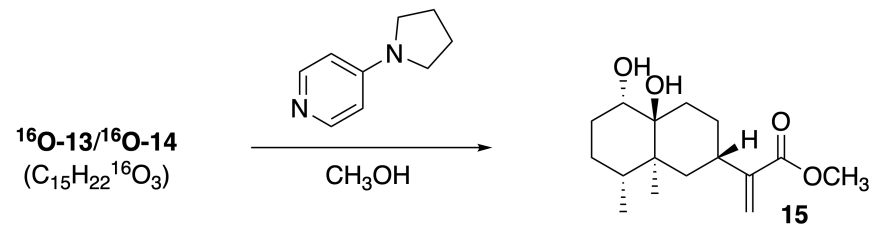
A.1 **Պատկերել** **2** և **6** միացությունների կառուցվածքները և որտեղ անհրաժեշտ է հստակ նշեք ստերեոքիմիան: 5pt

Այնուհետև **4** կետոնը փոխարկվում է **15** էսթերի: **8** միացության (մոլեկուլային զանգված՝ 188) մեջ պահպանվում են բոլոր ստերեոկենտրոնները որոնք առկա են **7**-ում: **9** և **10** միացությունները

պարունակում են 5-ական ստերեոկենտրոն և չեն պարունակում ածխածին-ածխածին կրկնակի կապեր: $H_2{}^{18}O$ օգտագործվում է **11** և **12**-ից համապատասխանաբար $H_2{}^{16}O$ փոխարեն ^{18}O-նշանադրված-lineariifolianones **13** և **14** սինթեզելու համար: Եթե անտեսել իզոտոպային պարունակությունը **13** և **14** բերում են համարժեք ստերեոքիմիայով **15** միացության :

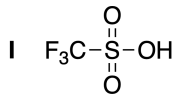




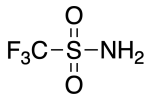


A.2 **Ընտրել** **A**-ին համապատասխանող կառուցվածքը: 2pt

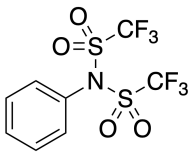
I



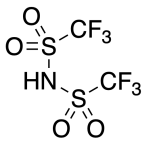
II



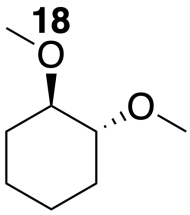
III



IV

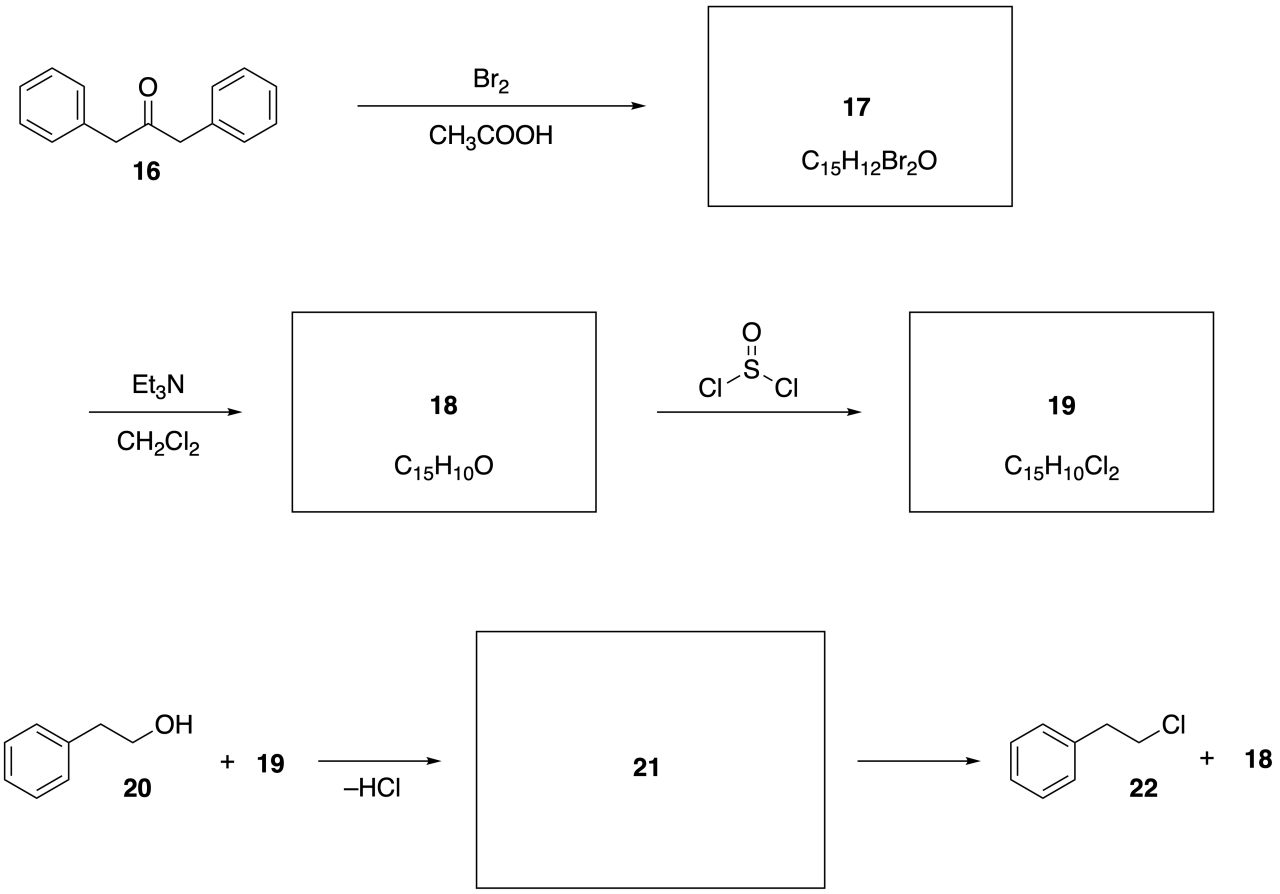


A.3 **Պատկերել** **8-14** միացությունների կառուցվածքները և որտեղ անհրաժեշտ է հստակ նշեք ստերեոքիմիան: Ինչպես նաև **13** և **14** միացություններում **նշել** ներմուծված ^{18}O ատոմը, ինչպես բերված է ստորև: 19pt



Բաժին B

19 միացությունը սինթեզում են ինչպես բերված է ստորև: Ինչ վերաբերում է ոչբենզոլային տիպի արոմատիկությունը, **19** միացությունը կարելի է օգտագործել որպես սպիրտների ակտիվատոր, իսկ **20**-ը փոխարկվել է **22**-ի **21** էլեկտրոնային զույգով միջնկյալ միացության վրայով: Չնայած **21**-ի առաջացումը ապացուցվել է ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայով, սակայն այն քայքայվում է առաջացնելով **18** և **22** միացությունները:



^{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	**Պատկերել 17-19** և **21** միացությունների կառուցվածքները: Ստերեոքիմիայի նշումը պարտադիր չէ:	10pt

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

13 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Points	5	2	19	10	**36**
Score					

Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.



Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

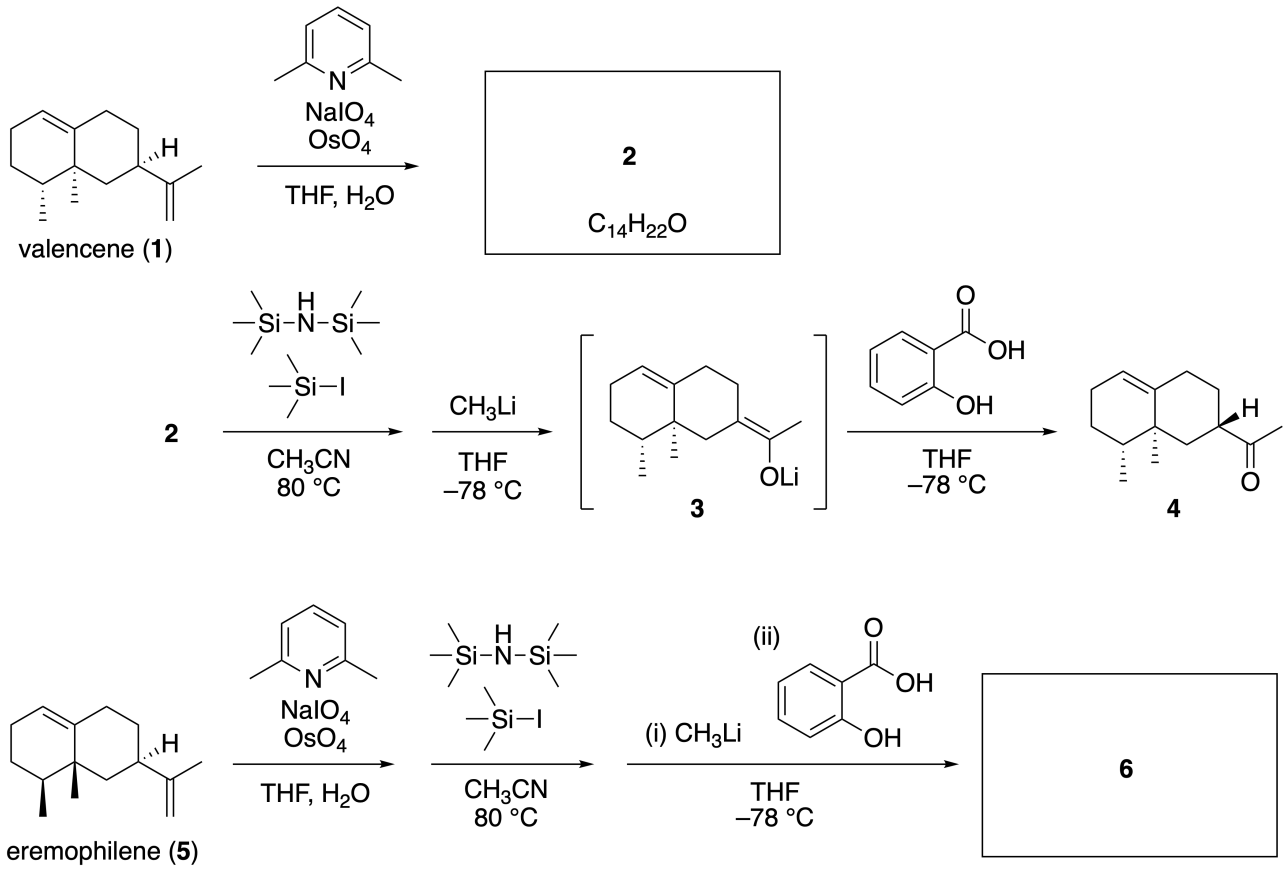
Lineariifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step conversion.

Q7-2

English (Official)



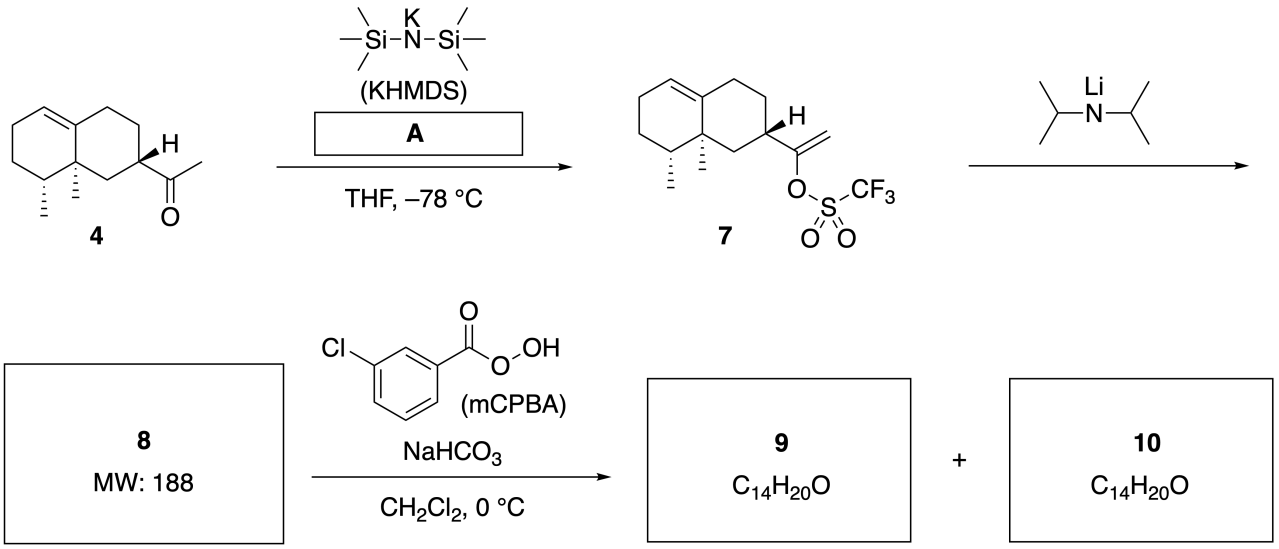
Inula linariifolia

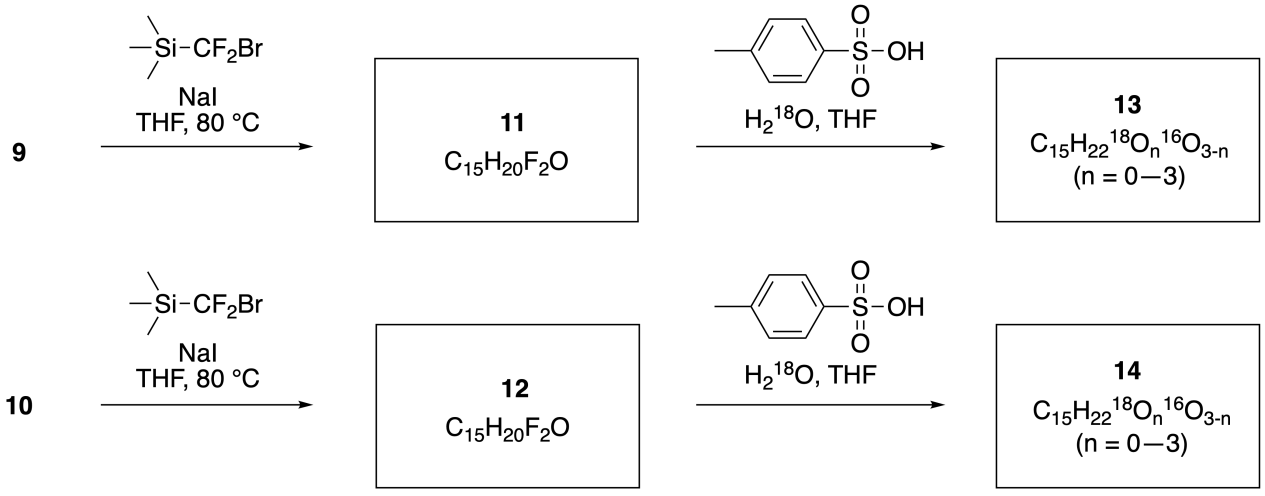


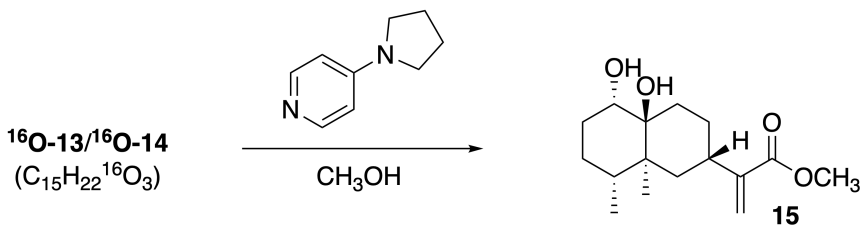
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

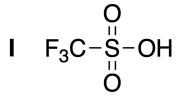
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

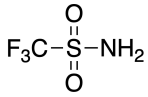


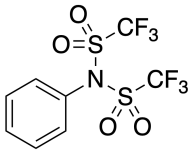


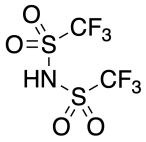


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

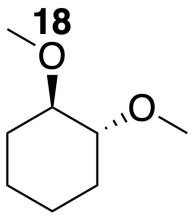
I 

II 

III 

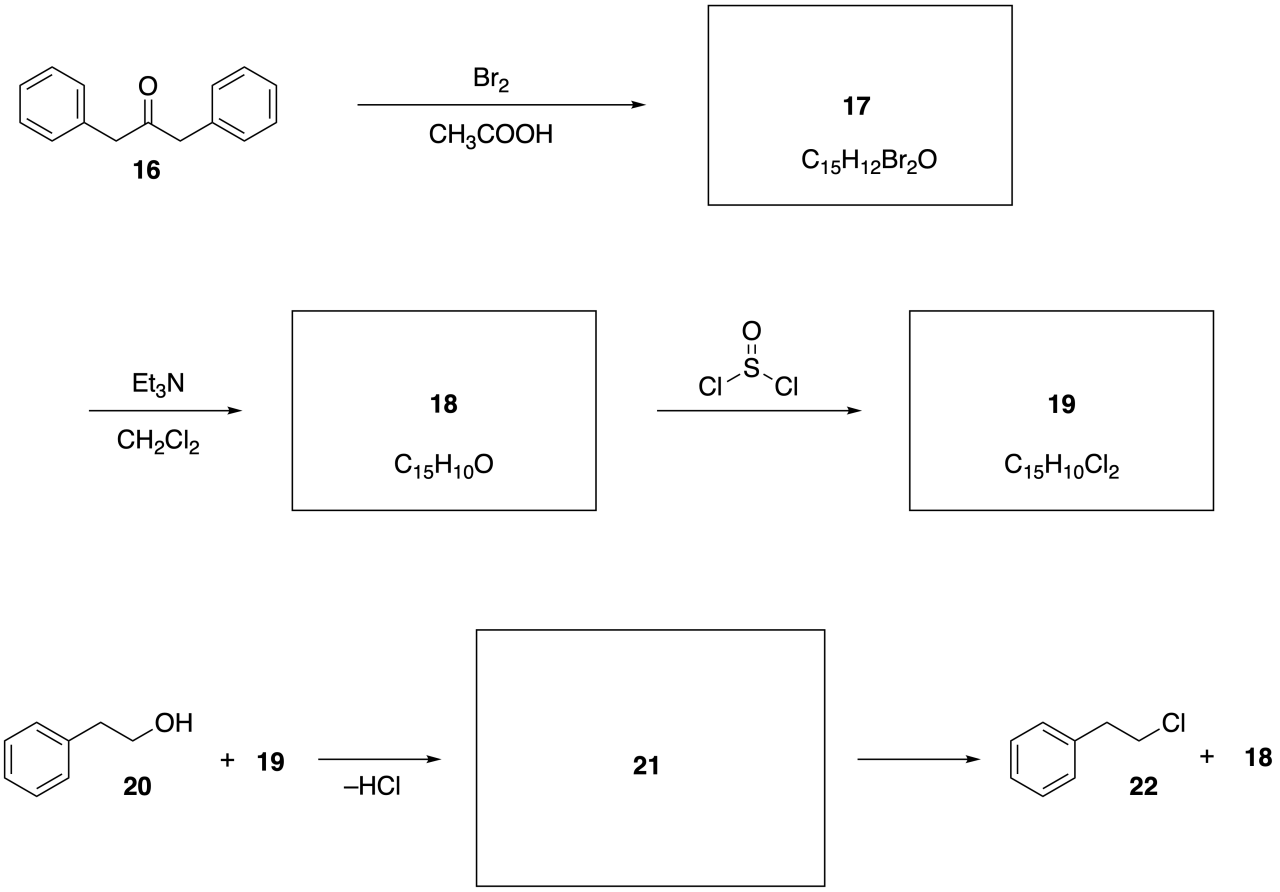
IV 

A.3 **Draw** the structures of **8**–**14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **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	**Draw** the structures of **17**–**19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary.	10pt

Ոչբենզոլային տիպի արոմատիկություն

Բաժին A

A.1 (5 pt)

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

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Բաժին B

B.1 (10 pt)

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

ARM-1 C-8 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 8
Cover sheet

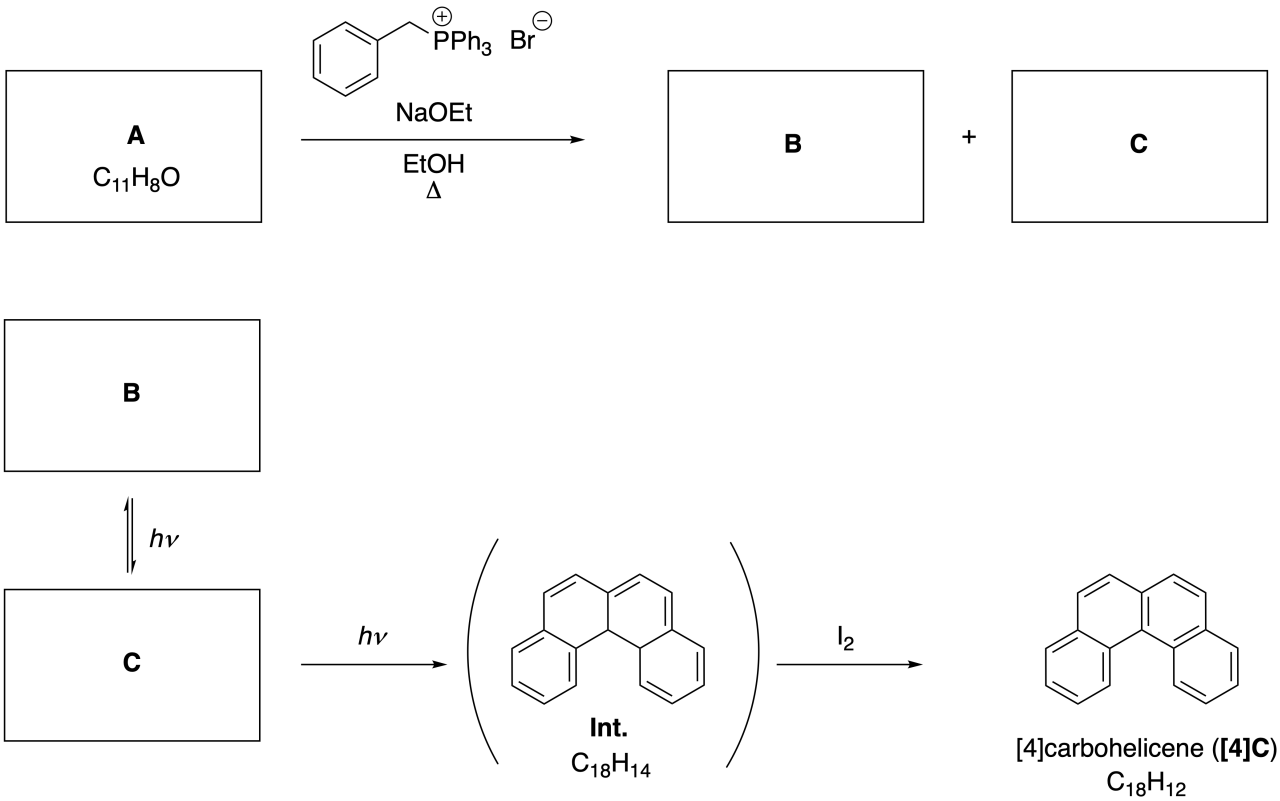
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Դինամիկ օրգանական մոլեկուլներն և դրանց քիրալությունը

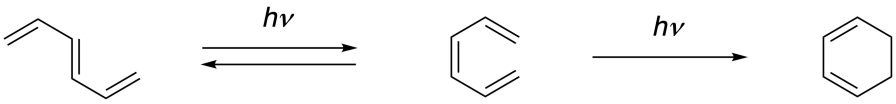
Ընդհանուրի 11 %-ը						
Հարց	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Ընդհանուր**
Միավոր	9	3	7	3	4	**26**
Գնահատական						

Բաժին A

Հաջորդաբար օրթո-կապակցված պոլիցիկլիկ արոմատիկ ածխաջրածիններին անվանում են [n]carbohelicenes (այստեղ n-ը բնութագրում է վեցանդամանի ցիկլերի թիվը) (տես ստորև): Ինչպես բերված է ստորև, [4]Carbohelicene (**[4]C**)-ը արդյունավետ ստանում են ֆոտոռեակցիայի կիրառմամբ, միջանկյալ միացության (**Int.**) ստացմամբ, որը հեշտությամբ օքսիդանում է յոդով:



Ֆոտոռեակցիան ընթանում է ստորև բերված օրինակի նման

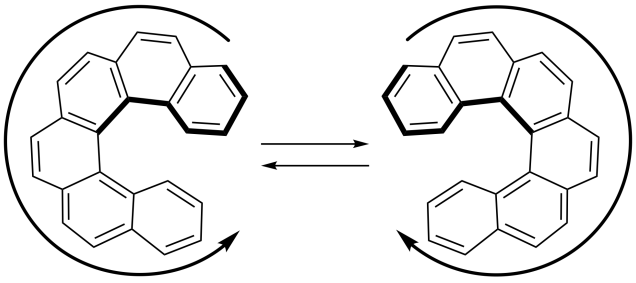


Հուշում: Այս առաջադրանքի բոլոր պատասխաններում անհրաժեշտ է կրկնակի և միակի կապերը գրել հաջորդաբար, ինչպես պատկերված է carbohelicene օրինակում: Չօգտագործել շրջանագծեր զուգորդված π համակարգի պատկերման համար:

A.1 **Պատկերել** **A–C** միացությունների կառուցվածքները: Անհրաժեշտ է տարբերել ստերեոիզոմերները: 9pt

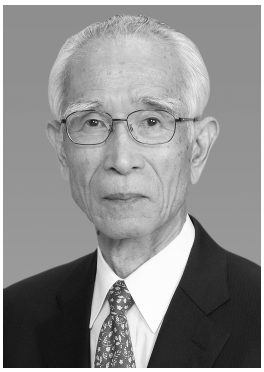
A.2 Միևնույն ֆոսֆոնիային աղից և համապատասխան ելանյութից [5]carbohelicene սինթեզի փորձի ժամանակ առաջանում է միայն հետքային քանակությամբ [5]carbohelicene: Դրա փոխարեն առաջանում է **D** արգասիքը, որի մոլեկուլյար զանգվածը 2 Da-ով քիչ է քան [5]carbohelicene-ը: Ստորև բերված են **D** միացության ՄՄՌ ^{1}H սպեկտրում քիմիական շեղումները:
Պատկերել **D** միացության կառուցվածքը
[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)**]** 3pt

[5] - և ավելի խոշոր [n]carbohelicene-ները ցուցաբերում են պարուրաձև քիրալություն, իսկ այս helicene-ների էնանտիոմերների փոխադարձ անցումը սենյակային ջերմաստիճանում ընթանում է բավականին դանդաղ: Քիրալ [n]carbohelicene-ների կոնֆիգուրացիան նշանակվում է (M) կամ (P) տառերով, ինչպես բերված է ստորև:



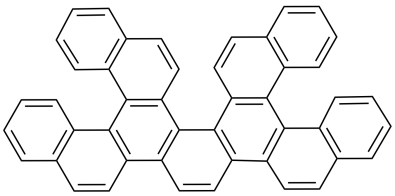
[n]Carbohelicene-ների, որոնց n-ը մեծ է 4-ից, էնանտիոմերները կարելի է բաժանել քիրալ աշտարակային քրոմատագրմամբ, որը մշակել է պրոֆ□Yoshio Okamoto-ին:

Q8-

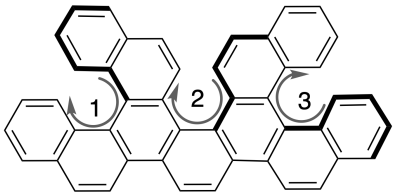


Ֆոտոնկարը տրամադրել է The Japan Prize Foundation-ը

Բազմակի helicene-ներ անվանում են այն մոլեկուլները, որոնք պարունակում են երկու և ավելի helicene-նման հատվածներ: Պարուրաձև քիրալությունը բերում է նրան, որ Բազմակի helicene-ների մոտ առկա է մի քանի ստերեոիզոմերներ: Օրինակ, **E** միացությունան մեկ մոլեկուլը պարունակում է երեք [5]carbohelicene-ային խմբավորում: (P, P, P) կոնֆիգուրացիայով ստերեիզոմերներից մեկը պատկերված է ստորև:

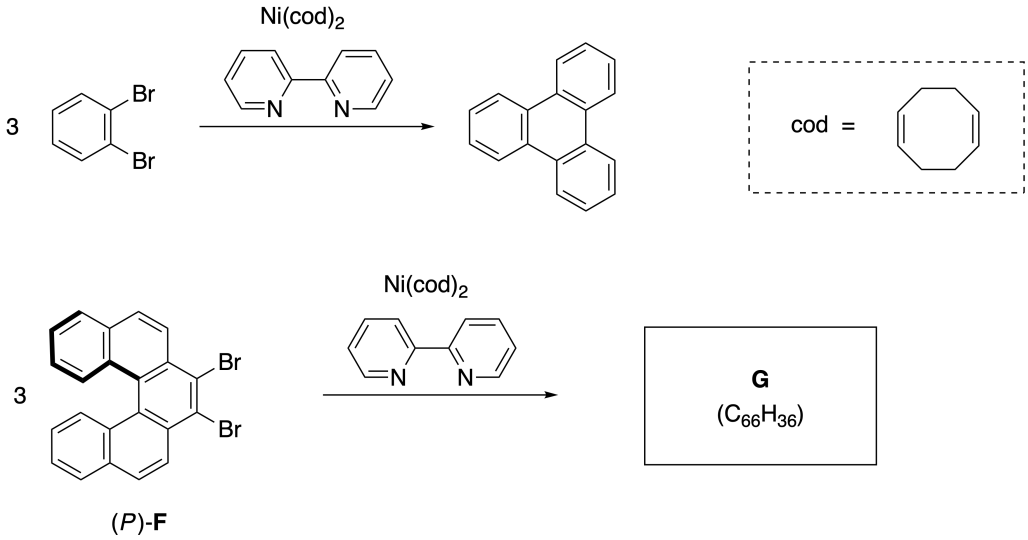


E



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

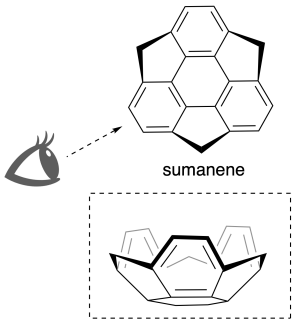
A.3 1,2-դիբրոմբենզոլի նիկելով կատալիզվող տրիմերումը բերում է տրիֆենիլենի առաջացման: Եթե նույն ռեակցիան օգտագործել **F** էնատիոմերներից մեկի՝ (P)-**F**, համար առաջանում է բազմակի helicene **G** ($C_{66}H_{36}$): Ընդունելով այն հանգամանքը, որ ռեակցիայի ընթացքում ստերեոիզոմերները չեն կարող մեկը մյուսի փոխակերպվել, **գտնել** **G**-ի **բոլոր** ստերեոիզոմերները, որոնց առաջացումը հնարավոր է տվյալ ռեակցիայում: Բացառեք կրկնությունները: Որպես տեղեկատվություն, իզոմերներից մեկը պետք է պատկերված լինի ամբողջությամբ ստերեոքիմիայով, նշանակումը ինչպես բերված է վրևի օրինակում, ինչպես նաև թվային նշանակումներով, մյուս ստերեոիզոմերները պետք է թվարկված լինեն դիրքերի համարներով և նշանակված M և P տառերով անվանակարգմանը համապատասխան: Օրինակ **E** միացության մնացյալ ստերեոիզոմերները պետք գրառվի (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P), և (M, P, M): 7pt



(*P*)-**F**

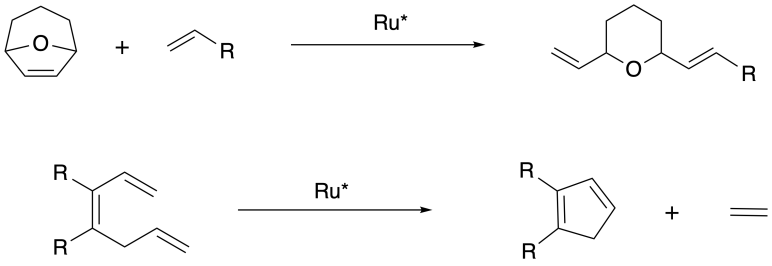
Բաժին B

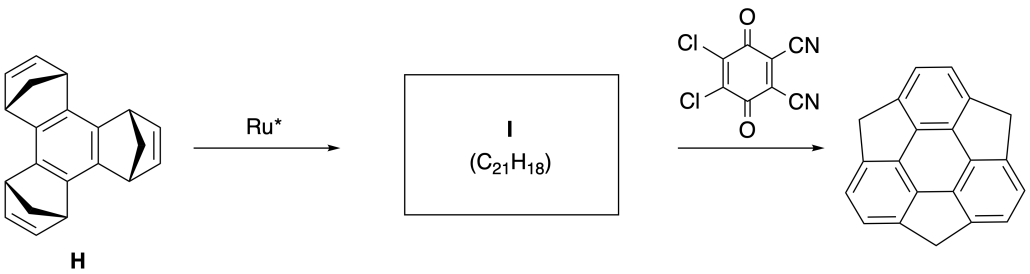
Սումանենը ածխաջրածին է գավաթի ձևով, որի մասին առաջին անգամ հայտարարվել է Ճապոնիայում 2003թ.: "Սումանեն" անվանումը առաջացել է սանսկրիտից "սուման"՝ արևածաղիկ: Սումանենի սինթեզը իրականացվել է հաջորդական ռեակցիաների օգնությամբ, որը իրա մեջ ընդգրկում է մետաթեզիս օղակի բացմամբ և մետաթեզիս օղակի փակմամբ:





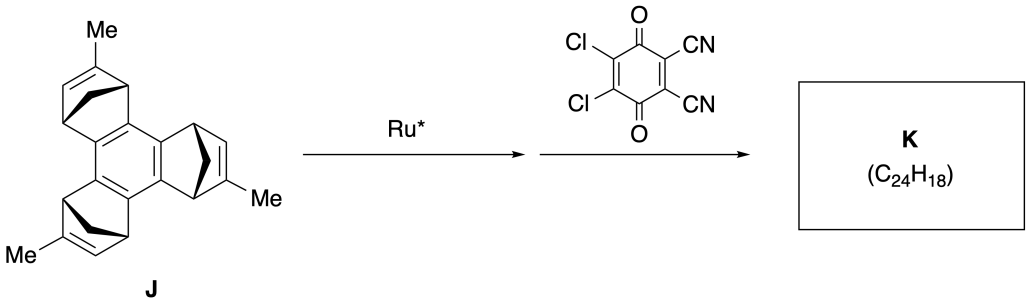
Մետաթեզիսի ռեակցիայի տիպիկ օրինակ, որը կատալիզվում է ռութենիումով (Ru*) բերված է ստորև





H

B.1	**Պատկերել I** միջանկյալ միացության կառուցվածքային բանաձևը (ստերոքիմիայի նշումները անհրաժեշտ չեն):	3pt



J

B.2 Եթե որպես ելանյու օգտագործել օպտիկապես ակտիվ **J** միացությունը, նույնատիպ ռեակցիայի հաջորդականությունը կբերի օպտիկապես ակտիվ սումանենի ածանցյալի՝ **K,** առաջացմանը: **J** միացության ստերեոկենտրոնները մետաթեզիսի ռեակցիայի ժամանակ չեն փոփոխվում: **Պատկերել K**-ի կառուցվածքային բանաձևը նշելով ստերեոքիմիան: 4pt

Q8-1

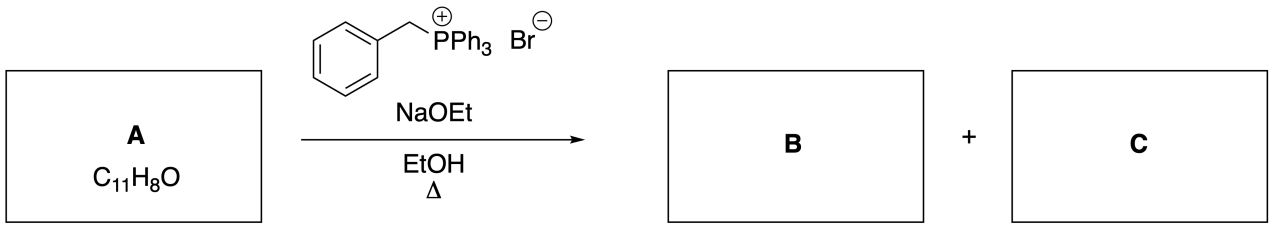
English (Official)

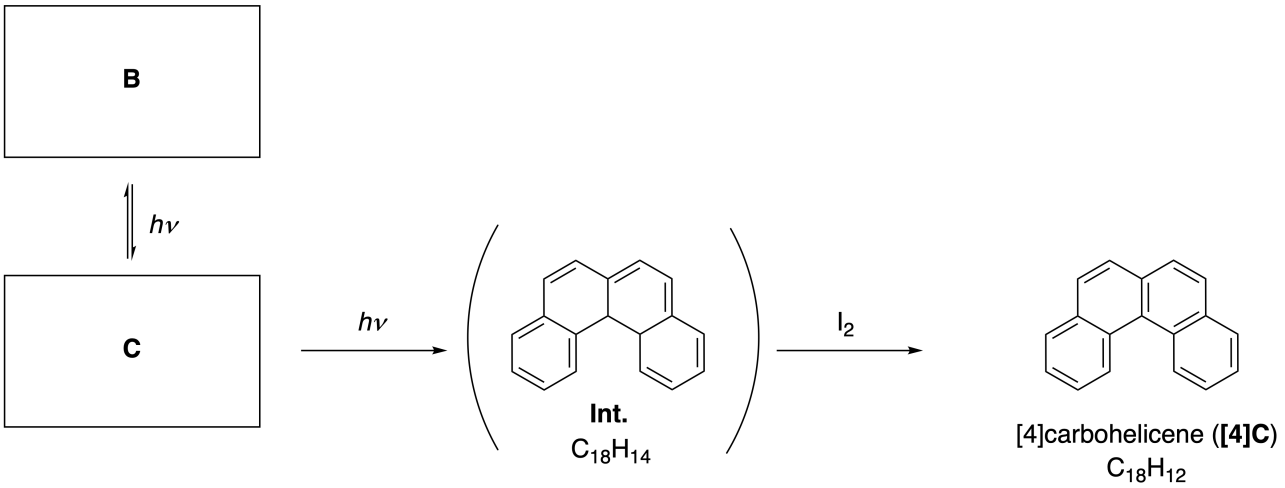
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Points	9	3	7	3	4	**26**
Score						

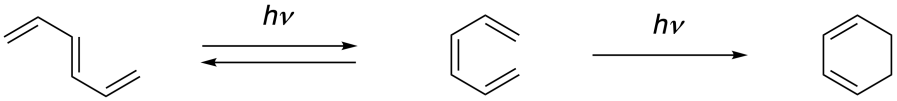
Part A

Polycyclic aromatic hydrocarbons with successive ortho-connections are called [n]carbohelicenes (here, n represents the number of six-membered rings) (see below). [4]Carbohelicene (**[4]C**) is efficiently prepared by a route using a photoreaction as shown below, via an intermediate (**Int.**) that is readily oxidized by iodine.





The photoreaction proceeds in a manner similar to the following example.



Q8-2

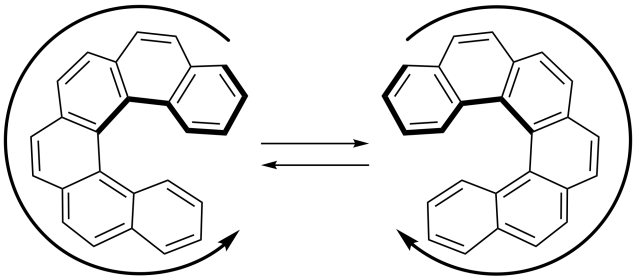
English (Official)

Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1	**Draw** the structures of **A**–**C**. Stereoisomers should be distinguished.	9pt

A.2	Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^{1}H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **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)**]**	3pt

[5]- and larger [n]carbohelicenes have helical chirality and interconversion between enantiomers of these helicenes is significantly slow at room temperature. The chirality of [n]carbohelicenes is defined as (*M*) or (*P*) as shown below.



(*M*) (*P*)

[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

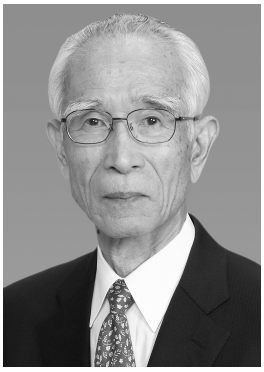
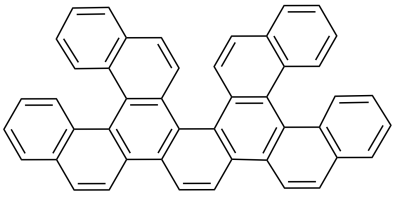


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

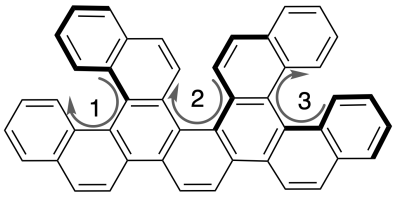
Q8-3

English (Official)

Multiple helicenes are molecules that contain two or more helicene-like structures. If its helical chirality is considered, several stereoisomers exist in a multiple helicene. For example, compound **E** contains three [5]carbohelicene-like moieties in one molecule. One of the stereoisomers is described as (*P*, *P*, *P*) as shown below.

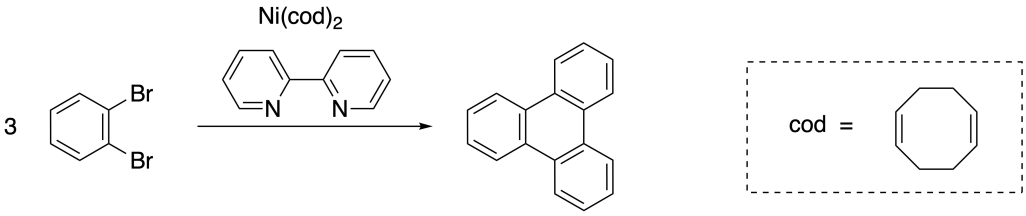


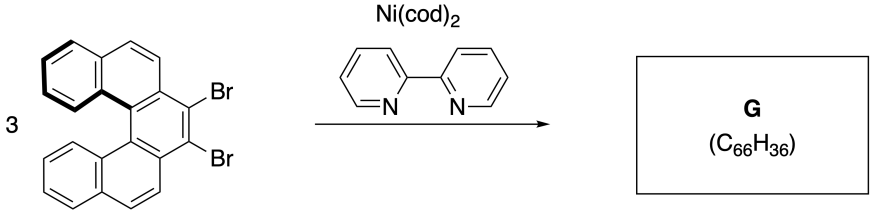
E



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

A.3 The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (*P*)-**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as (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

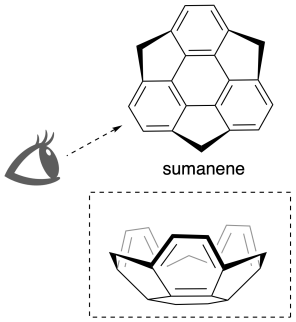




(*P*)-**F**

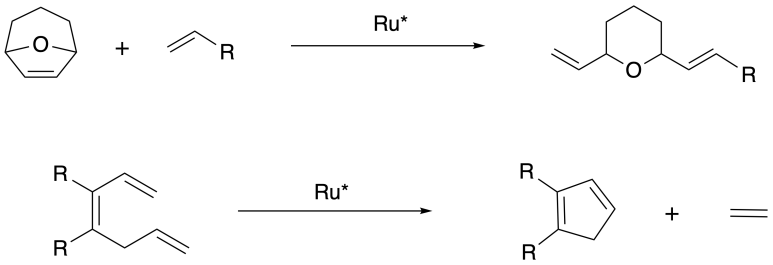
Part B

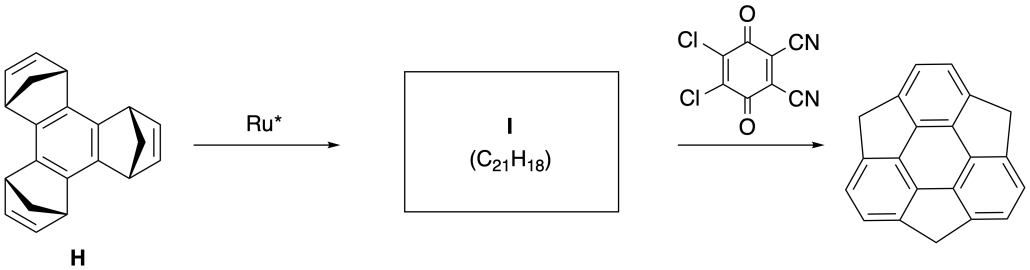
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



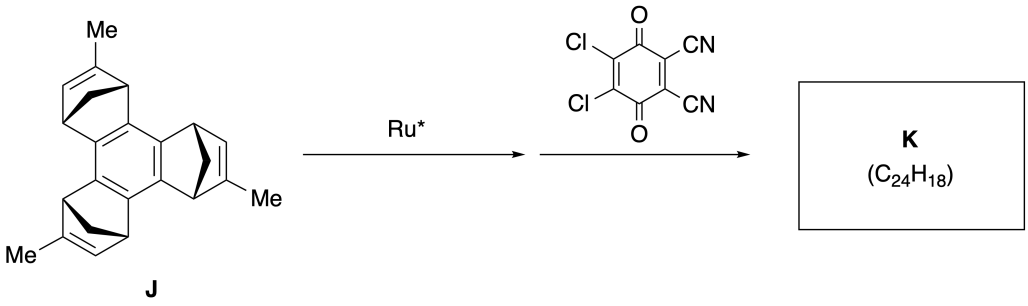


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





B.1	**Draw** the structure of intermediate **I** (its stereochemistry is not required).	3pt



J

B.2 Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

Դինամիկ օրգանական մոլեկուլներն և դրանց քիրալությունը

Բաժին A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Բաժին B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

ARM-1 C-9 C
Leonid Asatryan

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

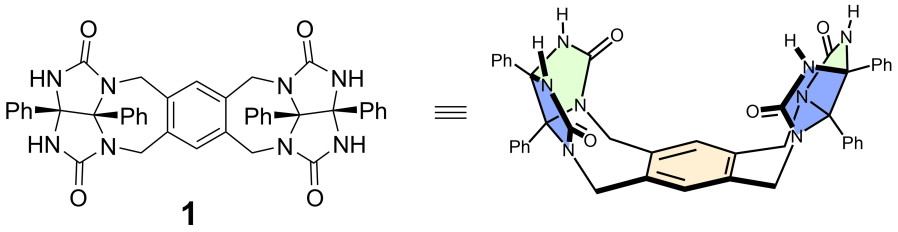
Ինչ են հավանում և չեն հավանում պարկուճները

Ընդհանուրի 10 %-ը						
Հարց	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Ընդհանուր**
Միավոր	13	2	2	3	3	**23**
Գնահա-տական						

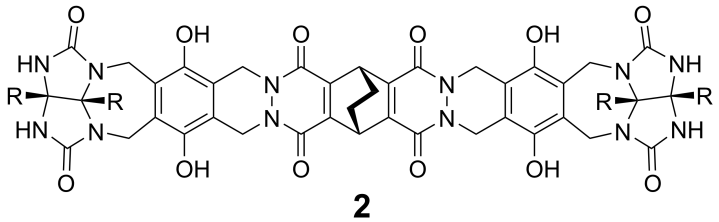
Լավ երեխաները դա չեն անում, բայց եթե թենիսի գնդակ մասնատեք, կարող եք ստանալ երկու U-աձև մասնիկ:



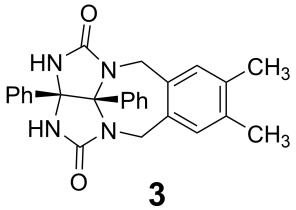
Այս գաղափարից ելնելով սինթեզվել են **1** և **2** միացությունները, որպես տարբեր չափերի U-աձև մոլեկուլներ: **3** միացությունը ստացվել է **1**-ի հետ համեմատելու համար և ուսումնասիրվել է այդ միացությունների պարկուճավորման (encapsulation) վարքը



1

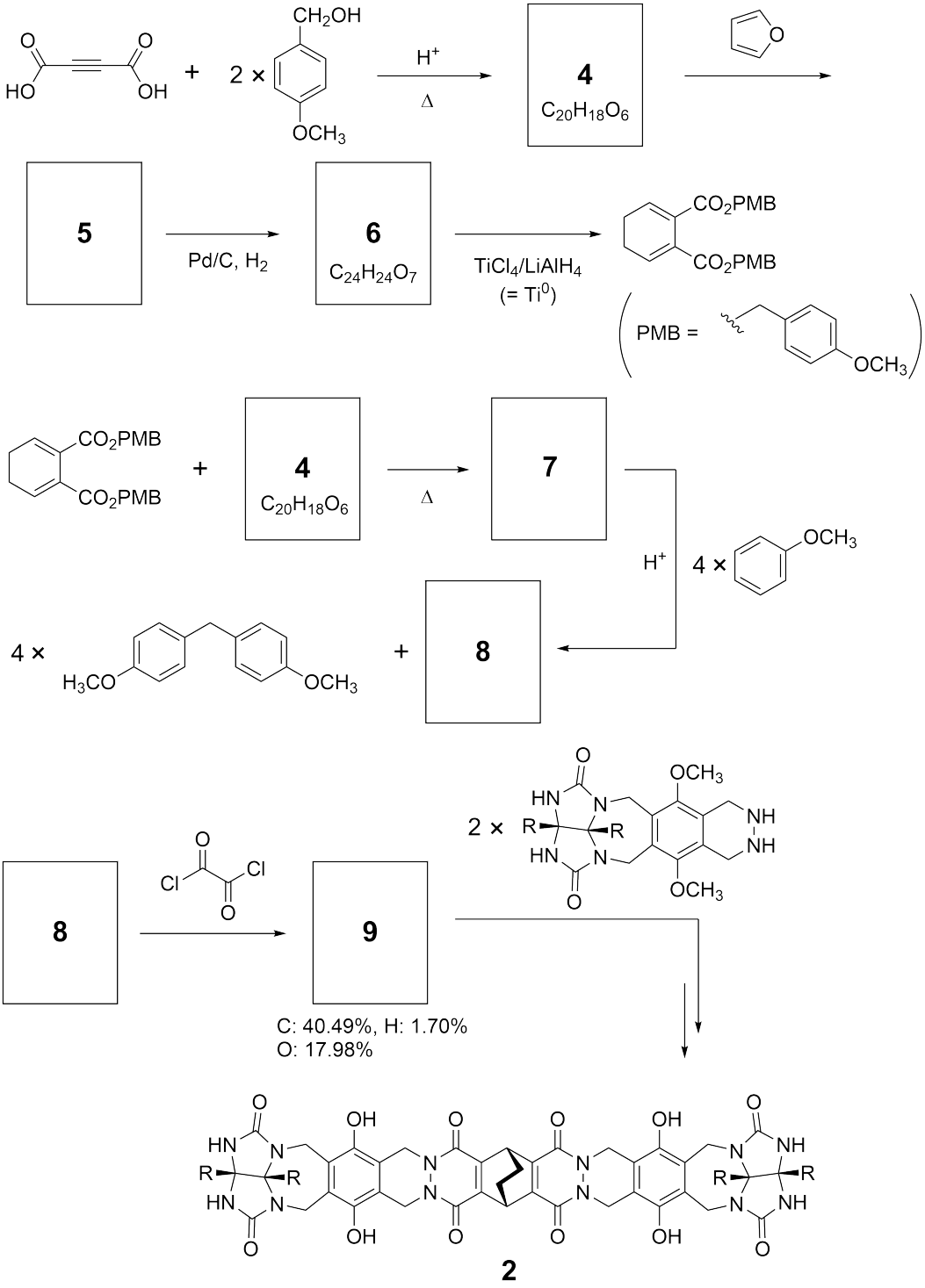


2



3

Ստորև բերված է **2** միացության սինթեզի ճանապարհը: **9** միացությունը ըստ զանգվածի պարունակում է C; 40.49%, H; 1.70%, և O; 17.98%:



A.1	**Պատկերել 4-9** միացությունների կառուցվածքները, ստերեոքիմիան կարելի է անտեսել: Օգտագործեք «PMB» հապավումը p-methoxybenzyl խմբի կառուցվածքը պատկերելու փոխարեն:	13pt

1-ի մաս-սպեկտրում դիտվում է դրա դիմերի (**1**$_2$) իոնի ազդանշանը, իսկ **3**-ի սպեկտրում չի դիտվում **3**$_2$ իոնի ազդանշանը: **1**-ից ստացված **1**$_2$-ի լուծույթի ՄՄՌ ^{1}H սպեկտրում դիտվում է NH խմբերի մագնիսականորեն համարժեք պրոտոնների ազդանշան, որի քիմական շեղումը տարբերվում է **3**-ի NH պրոտոնների ազդանշանից: Այս տվյալները ցույց են տալիս, որ **1**-ի NH խմբերի և **X** ատոմների միջև առաջացել է ջրածնական կապ՝ առաջացնելով դիմեր պարկուճներ:

A.2	**Շրջանագծել 1**-ում **X**-ին համապատասխանող բոլոր ատոմ(ներ)ը	2pt

A.3	**Գրել** դիմեր պարկուճում (**1**$_2$) ջրածնական կապերի թիվը	2pt

1-ի ($\mathbf{1}_2$)-ի դիմերային պարկուճը ունի ներքին տարածություն, որտեղ համապատասխան **Z** փոքր մոլեկուլը կարող է պարկուճավորվել: Այս երևույթը արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ.

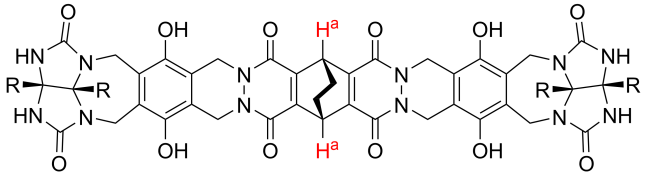
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

$\mathbf{1}_2$-ում Z-ի պարկուճավորման հավասարակշռության հաստատունի հավասարումը բերված է ստորև

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

Մոլեկուլի պարկուճավորումը պարկուճում կարելի է վերահսկել ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայով: Օրինակ, $\mathbf{1}_2$-ի C_6D_6-ում ՄՄՌ ^1H սպեկտրում մինչ CH_4 ավելացնելը և հետո դիտվում է տարբեր ազդանշաններ:

2 միացությունը նույնպես առաջացնում է մեծ չափսի կոշտ դիմերային պարկուճ ($\mathbf{2}_2$): $\mathbf{2}_2$-ի ՄՄՌ ^1H սպեկտրը գրանցվել է C_6D_6-ում, C_6D_5F-ում և դրանց խառնուրդում C_6D_6/C_6D_5F՝ թողնելով մնացյալ բոլոր պայլանները հաստատուն: Վերը նշված լուծիչներում **2**-ում առկա H^a -պրոտոնների ազդանշանները բերված են աղյուսակում: Ենթադրենք, որ պարկուճի ներսը պարունակում է առավել թվով լուծիչի մոլեկուլներ և ամեն մի ազդանշանը համապատասխանում է մեկ տեսակին լցված պարկուճին:



2

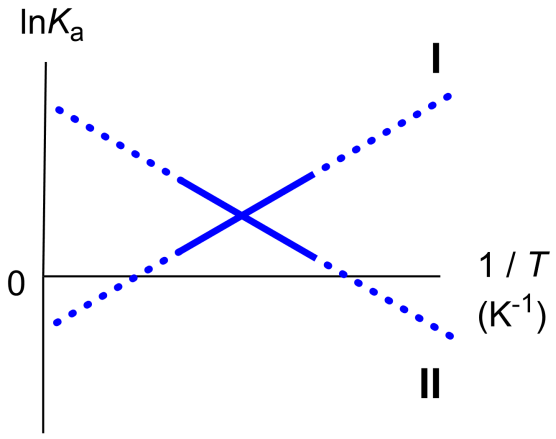
լուծիչ	H^a-ի δ (ppm)
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

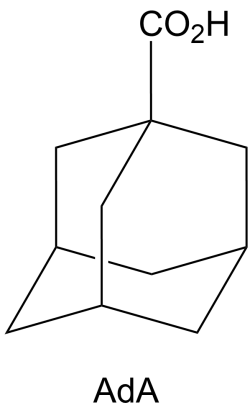
A.4 Ելնելով $\mathbf{2}_2$-ում H^a -ի ազդանշանից **որոշել** թե քանի հատիկ C_6D_6 և C_6D_5F մոլեկուլ է պարկուճավորվել 3pt

C_6D_6-ում ՄՄՌ ^1H պեկտրալ չափումները ցույց տվեցին, որ $\mathbf{2}_2$-ը իր մեջ կարող է ընդգրկել 1-ադամանտանկարբոնաթթվի (AdA) միայն մեկ մոլեկուլ, և ասոցման հաստատունը (K_a), որի արտահայտությունը բերված է ստորև, որոշվել է տարբեր ջերմաստիճանների համար

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

Նման ձևով, ՄՄՌ ^1H պեկտրալ չափումների օգնությամբ, տարբեր ջերմաստիճաններում որոշվել է K_a-ը CH_4 և $\mathbf{1}_2$ համակարգի համար, որը արտահայտվում է (2) հավասարմամբ: Երկու ասոցացման հաստատունների գրաֆիկները բերված են ստորև (lnKa կախվածությունը 1/T):





C_6D_6-ի մոլեկուլը պարկուճավորված չէ $\mathbf{1}_2$-ում: **II** գծի էնտրոպիայի փոփոխությունը(ΔS) (1) է և էնթալպիայի փոփոխությունը (ΔH) (2) է, որը մատնանշում է նրա վրա, որ **II** գծի պարկուճավորման շարժիչ ուժը (3) է: Հետևաբարի **I** գիծը համապատասխանում է (4)-ին, իսկ **II** գիծը՝ (5)-ին:

A.5 **Ընտրել** (1) - (5) դեպքերի համար ճիշտ տարբերակները՛ նշելով պատասխանում սյունակի անվանումը՛A կամ B: 3pt

	A	B
(1)	դրական	բացասական
(2)	դրական	բացասական
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ և CH_4	$\mathbf{2}_2$ և AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ և CH_4	$\mathbf{2}_2$ և AdA

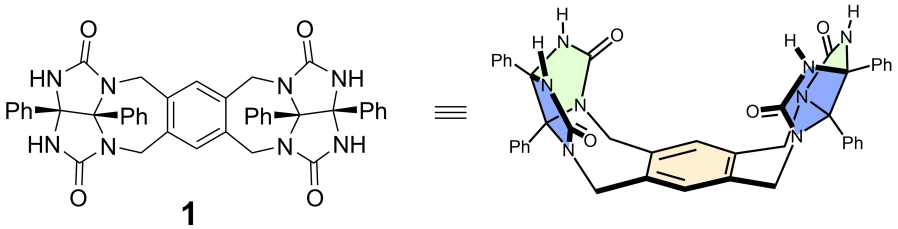
Likes and Dislikes of Capsule

10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

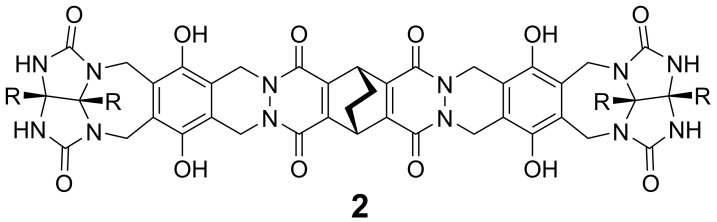
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



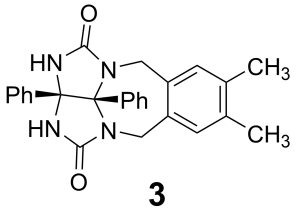
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

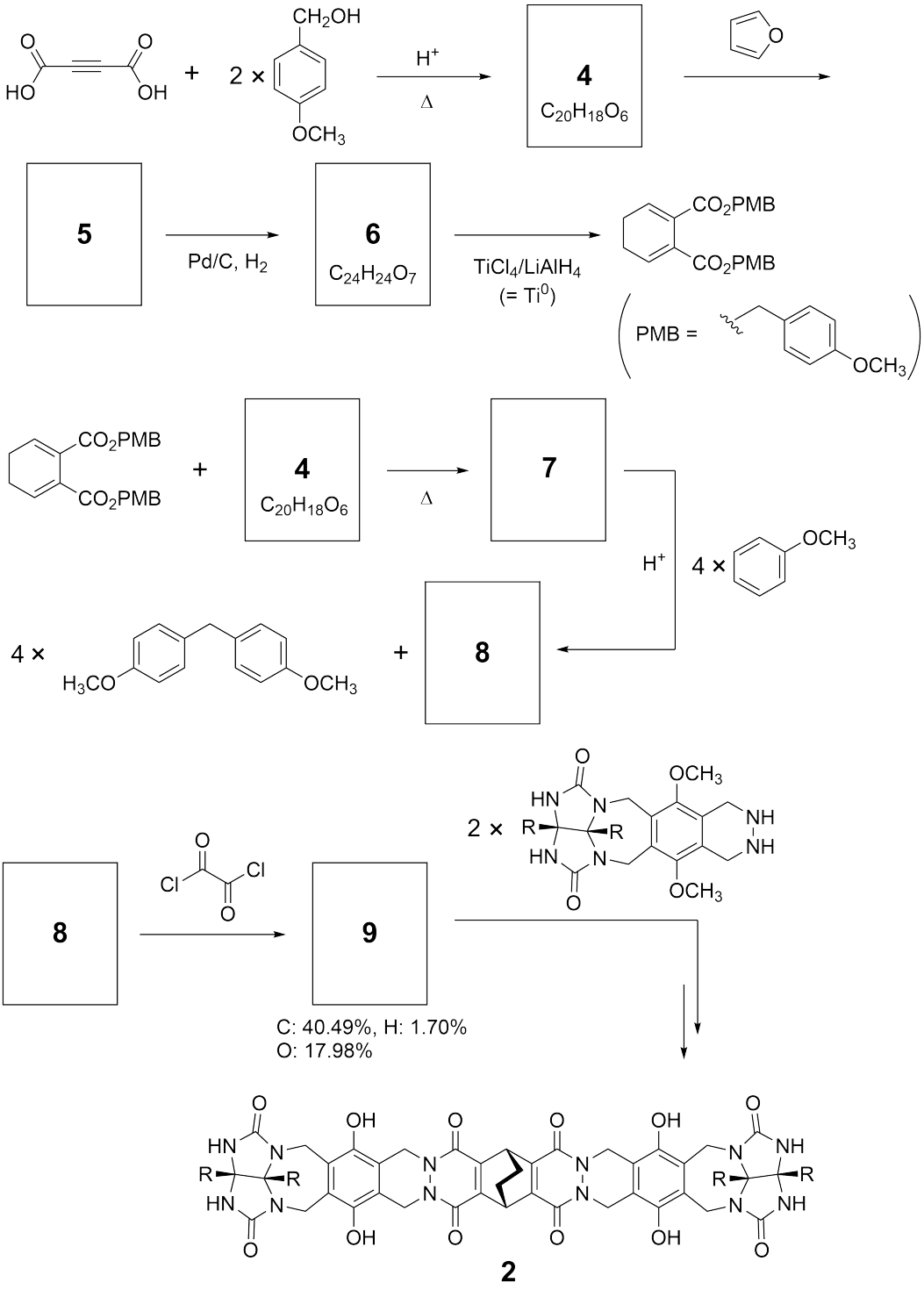


2



3

The synthetic route to **2** is shown below. The elemental composition of compound **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% by mass.



A.1	**Draw** the structures of **4**–**9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above.	13pt

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer ($\mathbf{1}_2$) was clearly observed, whereas an ion peak for $\mathbf{3}_2$ was not observed in the spectrum of **3**. In the ^{1}H NMR spectra of a solution of $\mathbf{1}_2$, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

A.2	**Circle** all the appropriate atom(s) **X** in **1**.	2pt

A.3	**Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule ($\mathbf{1}_2$).	2pt

The dimeric capsule of **1** ($\mathbf{1}_2$) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

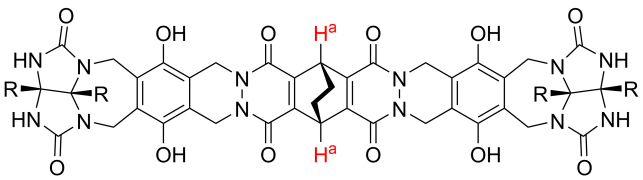
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

The equilibrium constant of the encapsulation of Z into $\mathbf{1}_2$ is given as below:

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

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 gave different signals in the ^{1}H NMR spectra before and after addition of CH_4.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule ($\mathbf{2}_2$). The ^{1}H NMR spectrum of $\mathbf{2}_2$ was measured in C_6D_6, C_6D_5F, and a C_6D_6/C_6D_5F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H^a proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H^a in **2**, except for the listed, were observed. Assume that the interior of the capsule is always filled with the largest possible number of solvent molecules and that each signal corresponds to one species of the filled capsule.



2

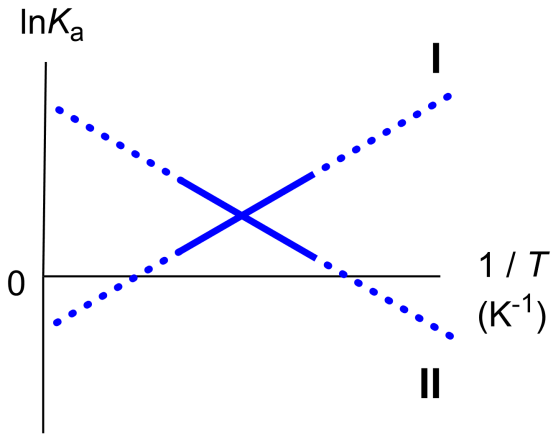
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

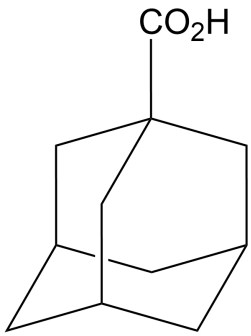
A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

^{1}H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. [solvent@$\mathbf{2}_2$] denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

Similarly, the K_a values of CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^{1}H NMR measurements. The plots of the two association constants (as ln K_a vs 1/T) are shown below.





AdA

No C_6D_6 molecule is encapsulated in $\mathbf{1}_2$. In line **II**, the entropy change (ΔS) is (1) and enthalpy change (ΔH) is (2), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is (3). Therefore, line **I** corresponds to (4), and line **II** corresponds to (5).

A.5 **Choose** the correct options in gaps (1)–(5) in the following paragraph from A and B. 3pt

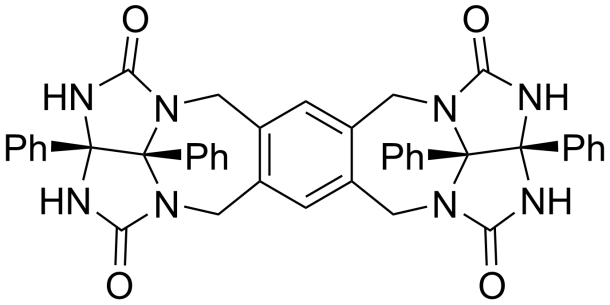
	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

Ինչ են հավանում և չեն հավանում պարկուճները

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)

H^a-ի δ (ppm)	C_6D_6 թիվը	C_6D_5F թիվը
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____