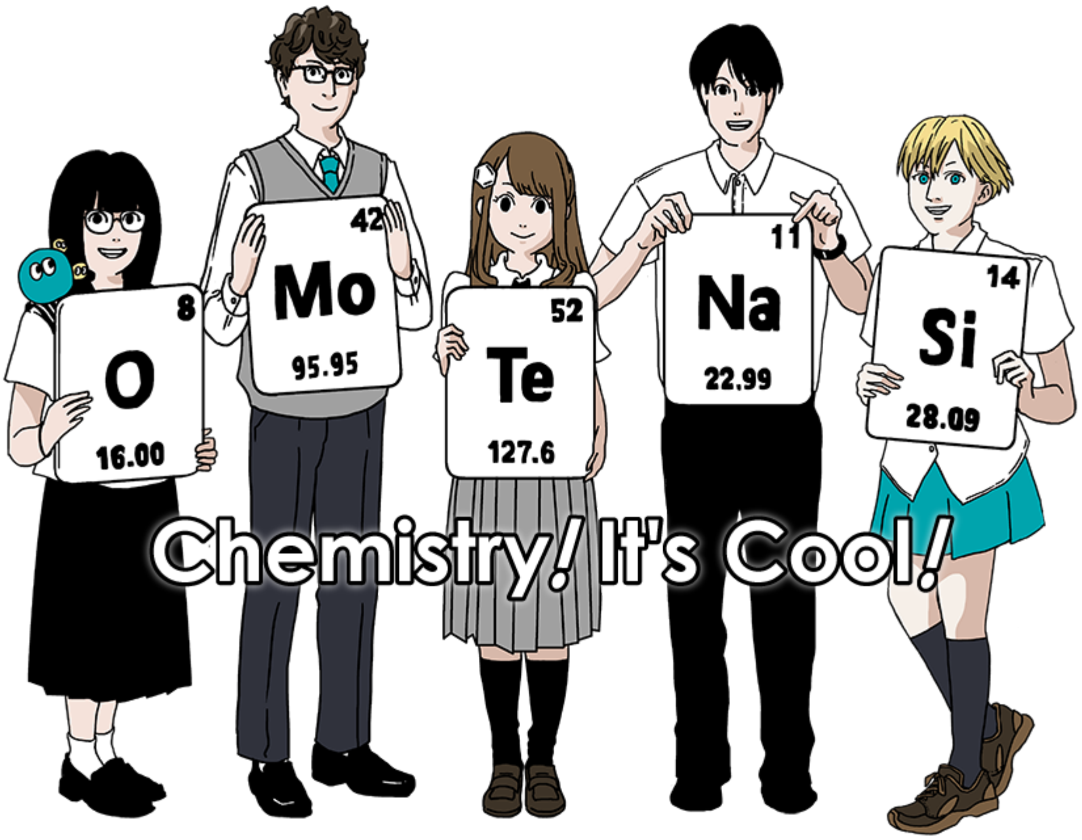
IChO
General instructions
Cover sheet

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.

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

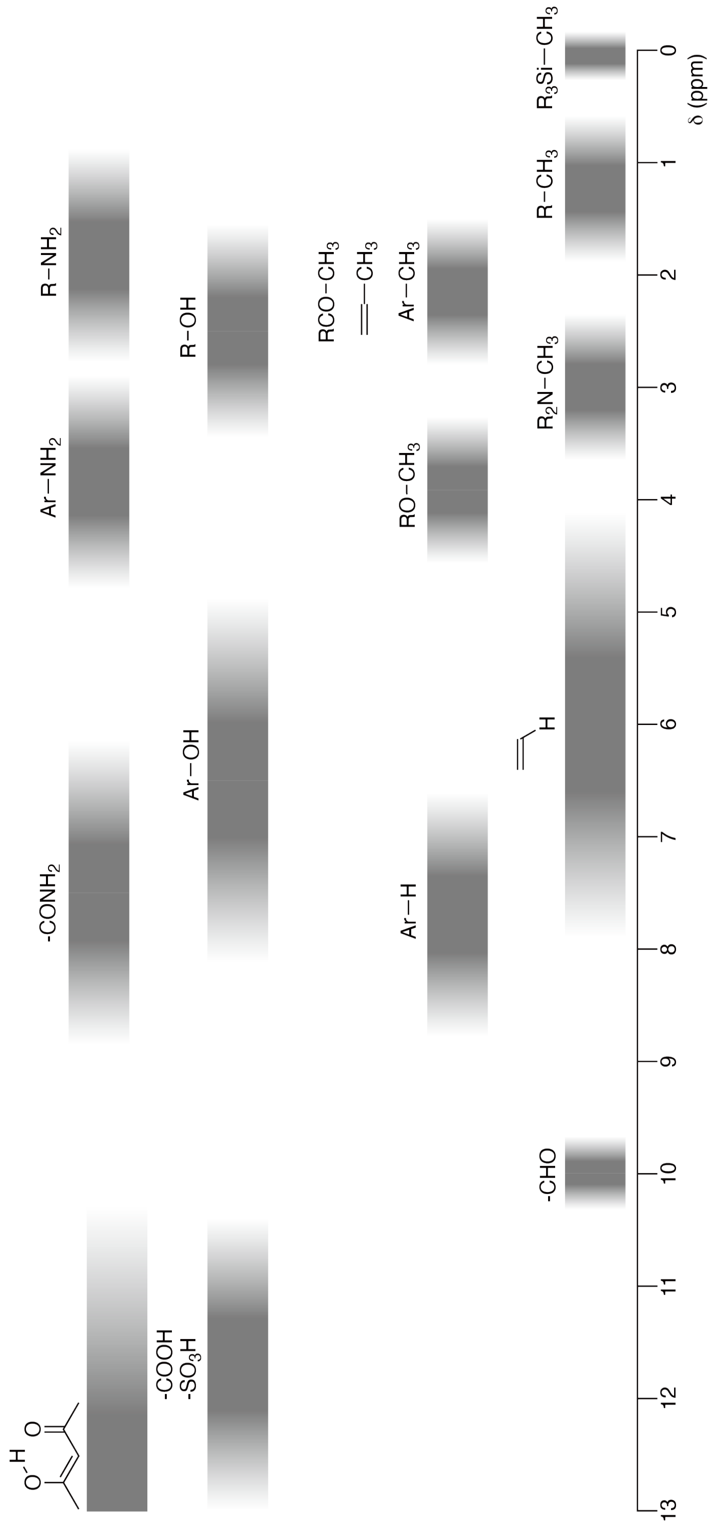
Key:

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

57-71 La-Lu Lanthanoids :	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids :	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

^{1}H NMR Chemical Shifts



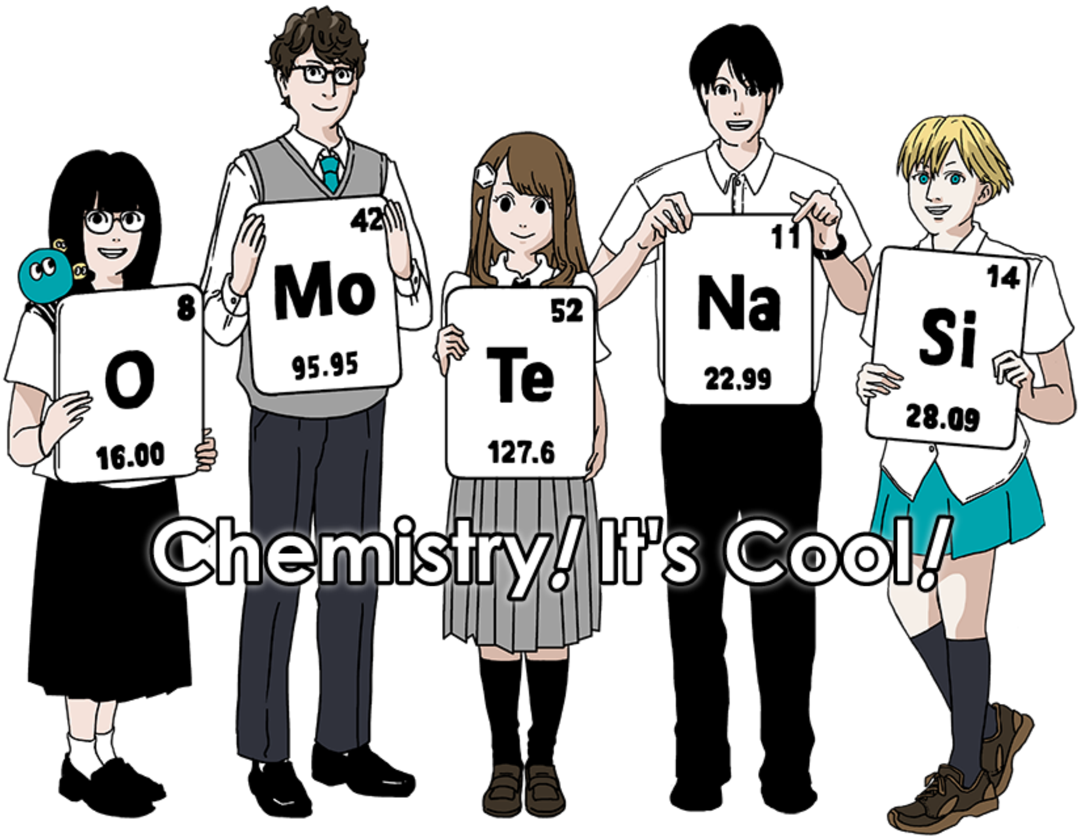
$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Beynəlxalq Kimya Olimpiadası 2021 Yaponiya

53-cü BKO2021 Yaponiya

25 İyul – 2 Avqust, 2021

https://www.icho2021.org



Ümumi təlimatlar

- Cavabları yazmaq üçün yalnız qələmdən istifadə etməyə icazə verilir.
- Kalkulyatorunuz proqramlaşdırılmayan olmalıdır.
- İmtahan **9 tapşırıqdan** ibarətdir.
- Tapşırıqları istənilən sıra ilə həll edə bilərsiniz.
- Bütün tapşırıqları həll etmək üçün **5 saat** vaxtınız var.
- Yalnız **START** əmri verildikdən sonra işə başlaya bilərsiniz.
- Bütün cavablar **cavab vərəqələrində** qələm ilə uyğun cavab qutularında yazılmalıdır. Qaralama kağızına ehtiyacınız varsa, sual vərəqələrinin arxasından istifadə edin. Cavab qutularının xaricində yazılmış cavabların qiymətləndirilməyəcəyini unutmayın.
- Lazım olduqda müvafiq hesablamaları uyğun qutulara yazın. Tam bal hesablamalar göstərilən doğru cavablara veriləcək.
- Nəzarətçi **STOP** əmrindən əvvəl 30 dəqiqə qaldığını bildirəcək.
- **STOP** əmri verildikdə işi **dayandırmalısınız**. Yazının dayandırılmaması imtahanınızın ləğvinə səbəb olacaq.
- İmtahanın rəsmi İngilis dili versiyası yalnız aydınlaşdırmaq üçün tələb olunduqda mövcuddur.
- İcazəsiz iş yerinizi tərk etməyiniz qadağandır. Hər hansı bir yardıma ehtiyacınız varsa (kalkulyatorunuz qırılıb, tualetə getməlisiniz və s.), əlinizi qaldırın və nəzarətçi gələnə qədər gözləyin.

UĞURLAR!

Tapşırıqlar və qiymətləndirilməsi

	Başlıq	**Ümumi nəticə**	**Faiz**
1	Metal Səthində Hidrogen	**24**	**11**
2	İzotop Zaman Kapsulu	**35**	**11**
3	Lambert–Ber qanunu?	**22**	**8**
4	Sinkin Oksidləşmə-reduksiya Kimyası	**32**	**11**
5	Sirli Silisium	**60**	**12**
6	Keçid Metallarının Bərk Cisimlər Kimyası	**45**	**13**
7	Qeyri-benzol Aromatikliyinin Araşdırılması	**36**	**13**
8	Dinamik Üzvi Molekullar və Onların Xirallığı	**26**	**11**
9	Kapsulların Sevdikləri və Sevmədikləri	**23**	**10**
		Cəmi	**100**

Fiziki Sabitlər və Tənliklər

Sabitlər

Vakuumda işıq sürəti (Speed of light in vacuum)	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Plank sabiti (Planck constant)	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Elementar yük (Elementary charge)	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Elektronun kütləsi (Electron mass)	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Elektrik sabiti (Electric constant) (vakumun keçiriciliyi) (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Avoqadro sabiti (Avogadro constant)	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzman sabiti (Boltzmann constant)	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Faradey sabiti (Faraday constant)	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Qaz sabiti (Gas constant)	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Vahid atom kütləsi vahidi (Unified atomic mass unit)	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Standart təzyiq (Standard pressure)	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Atmosfer təzyiqi (Atmospheric pressure)	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Sıfır dərəcə Selsi (Zero degree Celsius)	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer	1 pm $= 10^{-12}$ m
Electronvolt	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 ppt $= 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Natural loqafirm əsası (The base of the natural logarithm) (Eyler ədədi) (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Tənliklər

İdeal qaz qanunu (The ideal gas law)	$PV = nRT$ P təzyiq, V həcm, n mol miqdarı, T ideal qazın mütləq temperaturu.
Kulon qanunu (Coulomb's law)	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ F elektrostatik qüvvə, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0\times10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ Kulon sabiti, q_1 və q_2 yüklər, r yüklər arası məsafə.
Termodinamikanın birinci qanunu	$\Delta U = q + w$ ΔU daxılı enerjinin dəyişməsi, q təmin edilən istilik, w görülən iş.
Entalpiya *H*	$H = U + PV$
Boltzmann prinsipinə əsaslanan entropiya	$S = k_\mathrm{B}\ln W$ W mikrohalların sayı.
Entropiya dəyişməsi ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$ q_rev dönər proses üçün istilik.
Gibbs enerjisi G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -RT\ln K = -zFE^\circ$ K tarazlıq sabiti, z elektron sayı, E° standart elektrod potensialı.
Reaksiya	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln Q$ Reaksiya üçün $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ [A] A-ın qatılığı.

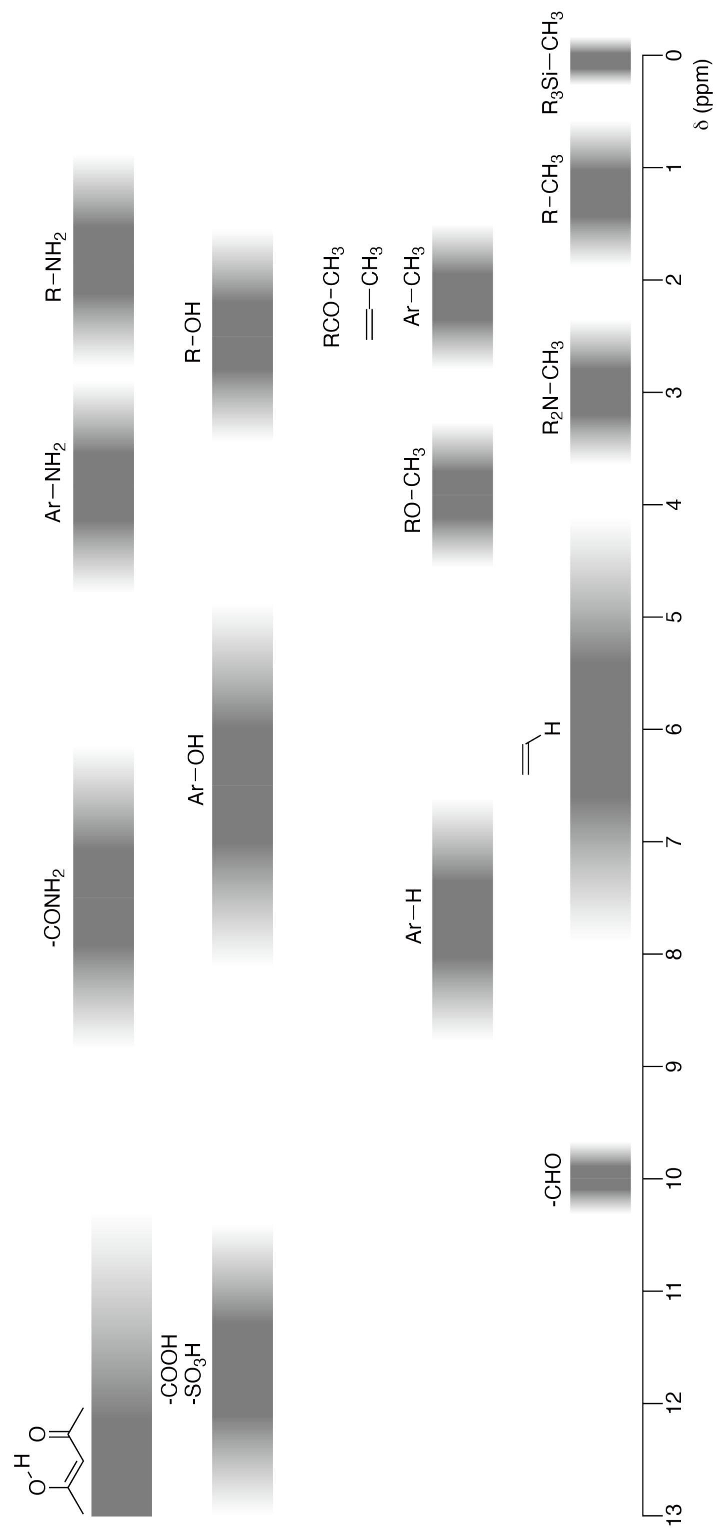
İstilik dəyişməsi Δq	$\Delta q = n c_\mathrm{m} \Delta T$ c_m temperaturdan asılı olmayan molyar istilik tutumu.
Redoks reaksiyası üçün Nernst tənliyi	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_\mathrm{ox}}{C_\mathrm{red}}$ C_ox oksidləşən maddənin qatılığı, C_red reduksiya olunan maddənin qatılığı.
Arrenius tənliyi	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ k sürət sabiti, A pre-exponential faktor, E_a aktivləşmə enerjisi. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer tənliyi	$A = \varepsilon l c$ A udulma (absorbance), ε molyar absorpsiya əmsalı, l optik məsafə, c məhlulun qatılığı.
Henderson–Hasselbalx tənliyi	tarazlıq sabitiK_a olan tarazlıq üçün $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{a} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Fotonun enerjisi	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ ν tezlik, λ işığın dalğa uzunluğu.
Həndəsi ardıcıllığın cəmi	$x \neq 1$ olduqda, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Məsələlərin həllində istifadə oluna biləcək təxminləşdirmə	$x \ll 1$ olduqda, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Dövri Cədvəl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012					Key: 113 Nh Nihonium [278]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]					5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

57-71 La-Lu Lanthanoids	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

1H NMR Kimyəvi Sürüşmələr



$\Delta\delta$ bir alkil-qrup əvəzlənməsi: *ca.* +0.4 ppm

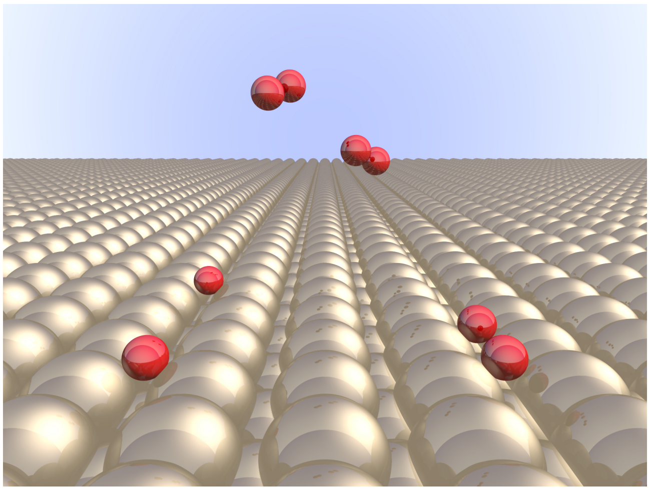
AZE-3 C-1 C
Mahsati Piriyeva

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

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.

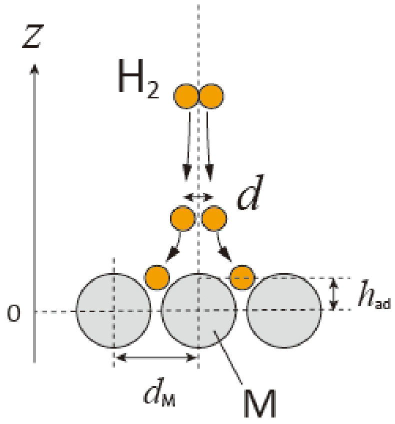


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

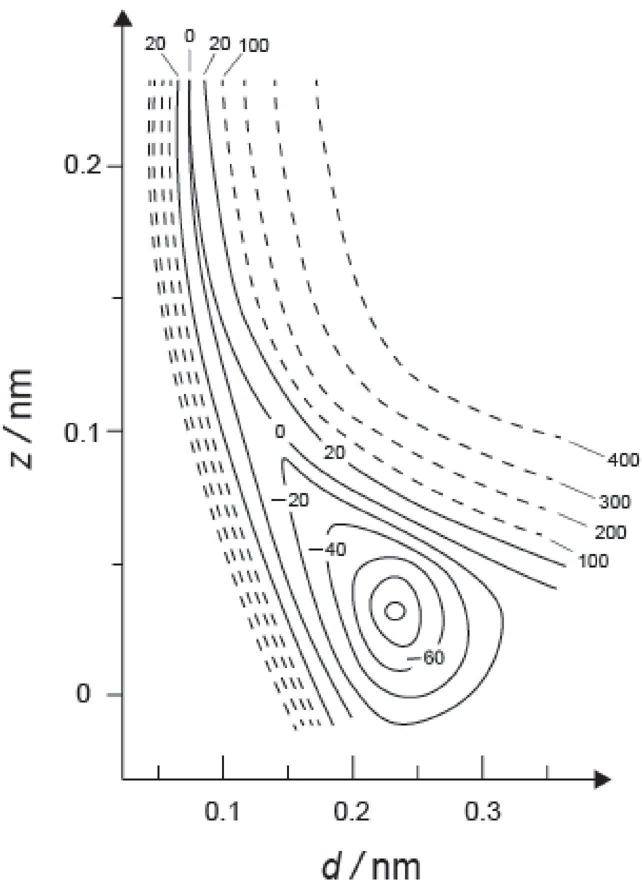


Fig.2

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 [$H_2(\mathrm{g}) \rightarrow 2H(\mathrm{g})$]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$H_2(\mathrm{g}) \rightarrow 2H(\mathrm{ad})$]

A. 20 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	B. 40 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	C. 60 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	D. 100 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$
E. 150 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	F. 200 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	G. 300 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	H. 400 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

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 [$\mathrm{s^{-1}\ Pa^{-1}}$], 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 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

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

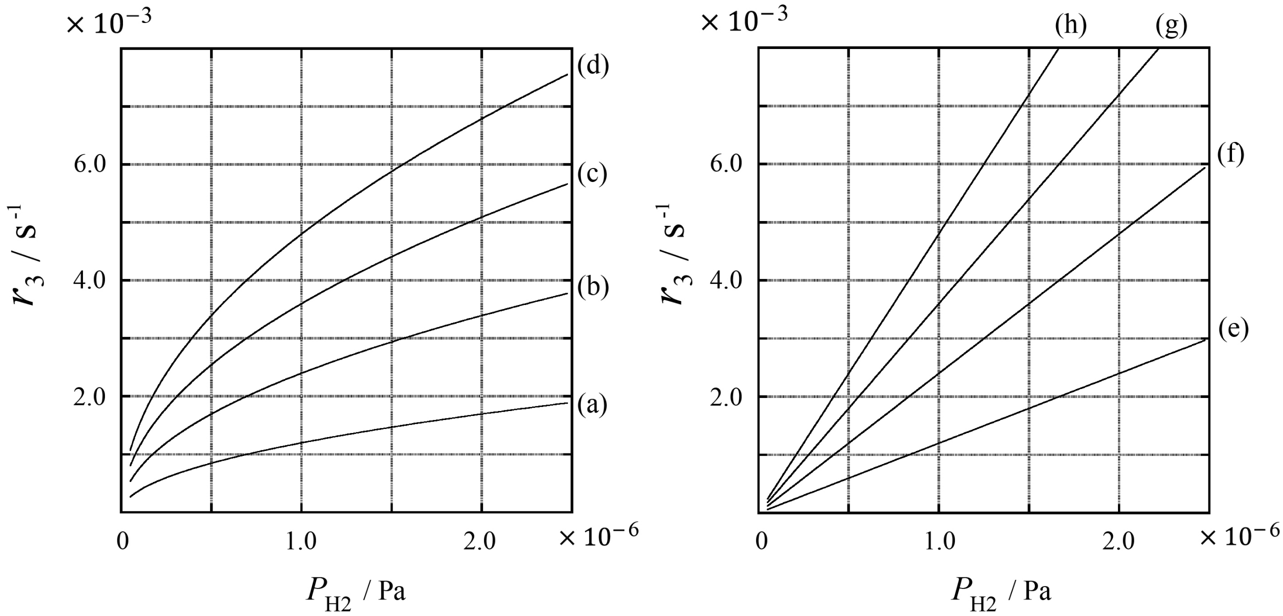
Express C using k_1 and k_2.

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

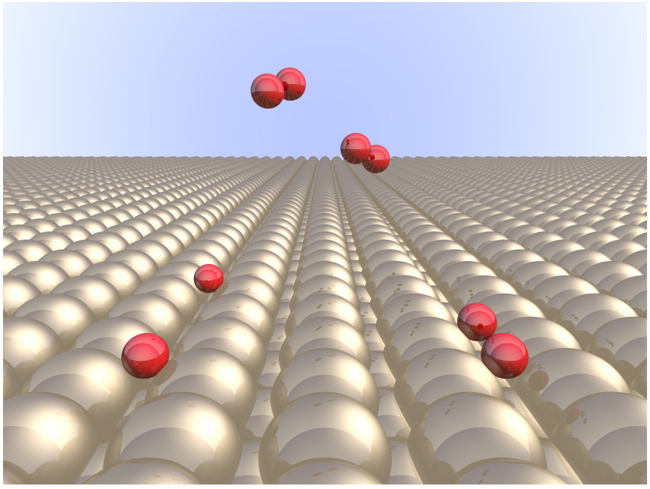
B.3	At $T = 400$ K, C equals 1.0×10^2 Pa^{-1}. **<u>Calculate</u>** the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

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, **<u>select</u>** the correct plot from (a)–(h).	3pt



Metal Səthində Hidrogen

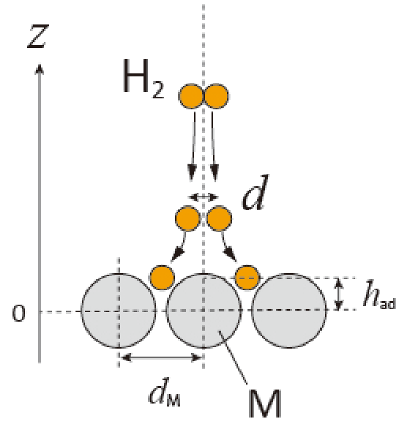
Ümuminin 11 %-i							
Tapşırıq	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Cəmi**
Ballar	6	4	5	3	3	3	**24**
Nəticə							



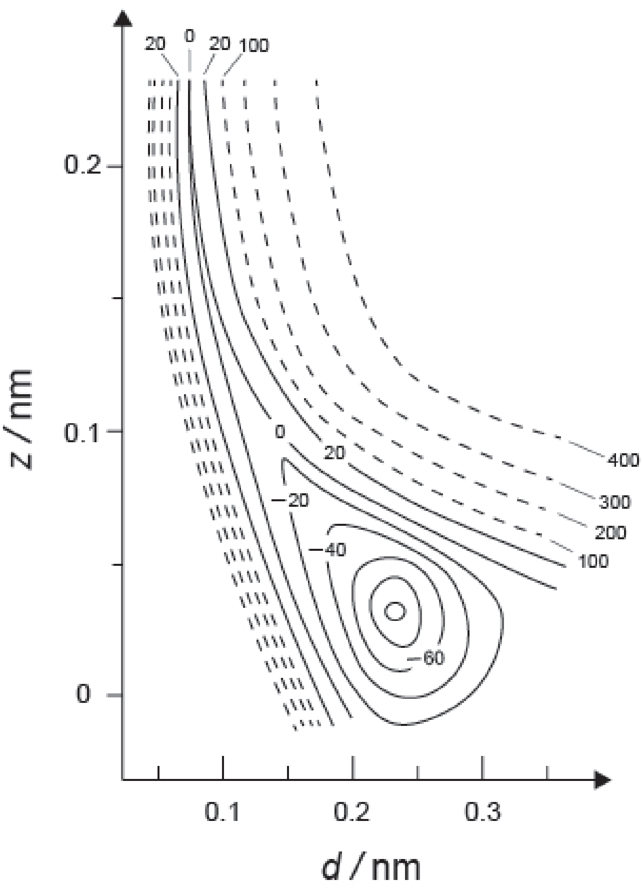
Hidrogenin faydalı qazıntı yanacaqlarından asılı olmayan gələcəyin enerji mənbəyi olacağı hesab edilir. Burada metalda hidrogen-saxlanılma prosesini nəzərdən keçirəcəyik, hansıki hidrogen-daşınma və saxlanma prosesi ilə əlaqəlidir.

A hissəsi

Hidrogen metalın həcminə (bulk of metal) onun səthi vasitəsilə udulur. Gəlin ilkin olaraq metal səthində hidrogen adsorpsiya prosesini nəzər keçirək, $H_2(q) \rightarrow 2H(ad)$, hansındaki qaz və adsorpsiya edilmiş hallar uyğun olaraq (q) və (ad) ilə işarə edilib. Metal səthinə (M) çatan hidrogen molekulları (H_2) səthdə dissosiasiya edir və H atomları şəklində udulur (Şəkil 1). Burada, H_2-in potensial enerjisi 2 dəyişənlə ifadə edilir: atomlararası məsafə, d, və molekuldan səthə qədər məsafə, z. Fərz olunur ki, 2 H atomundan keçən ox səthə paraleldir və qravitasiya mərkəzi həmişə Şəkil 1-də göstərilən şaquli nöqtəli xəttin üzərindədir. Şəkil 2 səthdə dissosiasiya üçün potensial enerji kontur qrafikini göstərir. Qiymətlər potensial enerjini 1 mol H_2 üçün kC vahidində göstərir. Qonşu tam xəttlər arasında məsafə 20 kC mol^{-1}, qonşu qırıq xəttlər arasında məsafə 100 kC mol^{-1}, qonşu qırıq və tam xətlər arasında məsafə 80 kC mol^{-1}. Sıfır nöqtə vibrasiya enerjisi nəzərə alınmır.



Şəkil 1 Dəyişənlərin tərifi. Şəkil miqyasa uyğun deyil.



Şəkil 2

A.1	(i)-(iii) üçün A-G-dən ən yaxın qiyməti **seçin**. (i) Qaz halında H_2 molekulu üçün atomlararası məsafə (ii) Metal atomları arasında atomlararası məsafə (Şəkil 1-də d_{M}) (iii) Səthdə udulmuş H atomlarının səthdən məsafəsi (Şəkil 1-də h_{ad})	6pt

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	(i)–(ii) üçün A–H-dan ən yaxın qiyməti **seçin**. (i) Qaz halında H_2-in qaz halında H-a dissosiasiyası [$H_2(q) \rightarrow 2H(q)$] (ii) Qaz halında H_2 adsorpsiyası zamanı ayrılan enerji [$H_2(q) \rightarrow 2H(ad)$]	4pt

A. 20 $kC\,mol^{-1}$	B. 40 $kC\,mol^{-1}$	C. 60 $kC\,mol^{-1}$	D. 100 $kC\,mol^{-1}$
E. 150 $kC\,mol^{-1}$	F. 200 $kC\,mol^{-1}$	G. 300 $kC\,mol^{-1}$	H. 400 $kC\,mol^{-1}$

B hissəsi

Adsorpsiya edilmiş hidrogen atomları sonradan ya həcmə absorpsiya edilir (absorbed into the bulk), ya da reaksiya (1a) və (1b)-də göstərildiyi kimi, yenidən birləşərək qaz fazaya desorpsiya olunur. H(ab) həcmə absorpsiya edilən (absorbed in the bulk) hidrogen atomunu təmsil edir.

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

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

Adsorpsiya, desorpsiya və absorpsiya üçün səth ərazisinə düşən (per surface site) müvafiq reaksiya sürətləri $r_1[\mathrm{s^{-1}}], r_2[\mathrm{s^{-1}}]$ və $r_3[\mathrm{s^{-1}}]$-dür. Onlar belə ifadə olunur:

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

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

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

k_1 [$\mathrm{s^{-1}\ Pa^{-1}}$], k_2 [$\mathrm{s^{-1}}$] və k_3 [$\mathrm{s^{-1}}$] reaksiya sürət sabitləri, $P_{\mathrm{H_2}}$ isə H_2-in təzyiqidir. θ ($0 \leq \theta \leq 1$) səthdə H atomlarıyla dolu mərkəzlərin payıdır. Nəzərə alın ki, adsorpsiya və desorpsiya həcmə miqrasiya ilə müqayisədə daha tez proseslərdir ($r_1, r_2 \gg r_3$) və θ sabit qalır.

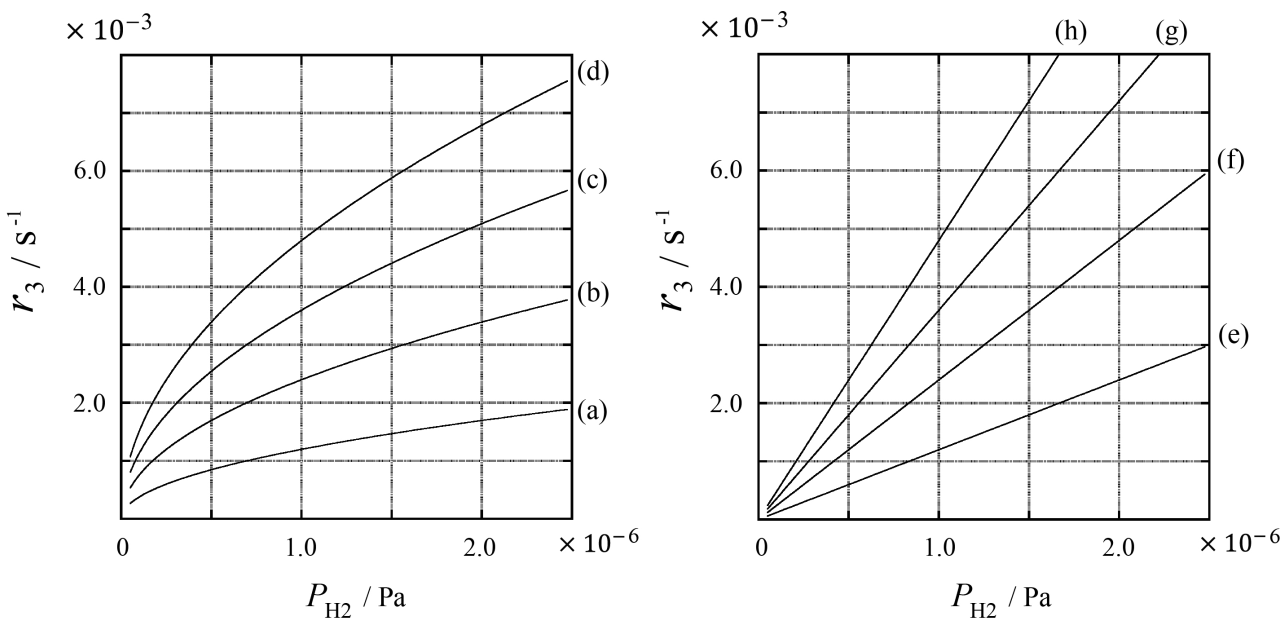
B.1	r_3 belə ifadə oluna bilər: $$r_3 = \frac{k_3}{1+\sqrt{\frac{1}{P_{\mathrm{H_2}}C}}} \tag{5}$$ C-i k_1 və k_2 ilə **ifadə edin.**	5pt

Səth sahəsi $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 olan metal nümunə H_2 ilə dolu ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa) konteynerə (1L = 1.0×10^{-3} m^3) yerləşdirilir. Səthdəki hidrogen-atom adsorpsiya ərazilərinin sıxlığı $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2} idi. Səth temperaturu $T = 400$ K-də saxlanılıb. Reaksiya (1) baş verdikcə, P_{H_2} sabit sürətlə $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} azaldı. H_2-in ideal qaz olduğunu fərz edin və metal nümunənin həcmini nəzərə almayın.

B.2	Vahid sahədə və Vahid zamanda absorpsiya olunan H atomlarının mol ilə miqdarını **hesablayın**, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	$T = 400$ K-də C 1.0×10^2 Pa^{-1}-dır. 400 K-də k_3 qiymətini **hesablayın**. **B.2** üçün cavabı tapmadınızsa, $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} istifadə edin.	3pt

B.4	Fərqli T temperaturunda, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} və $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} verilmişdir. Bu temperaturda r_3-ün P_{H_2}-dən asılığının düzgün qrafikini (a)-(h)-dan seçin.	3pt



Metal Səthində Hidrogen

A hissəsi

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

B hissəsi

B.1 $(5\ \mathrm{pt})$

$C =$ ____________________

B.2 $(3\ \mathrm{pt})$

$A =$ ____________________ mol s^{-1} m^{-2}

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ ______________________ s^{-1}

B.4 (3 pt)

____

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

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:

$$^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}_2 + ^{12}\mathrm{C}^{18}\mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\,^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}^{18}\mathrm{O} \qquad K = \frac{[^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}^{18}\mathrm{O}]^2}{[^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}_2][^{12}\mathrm{C}^{18}\mathrm{O}_2]} \tag{1}$$

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

$$S = k_\mathrm{B} \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ for $^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}_2$ and $^{12}\mathrm{C}^{18}\mathrm{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}^{18}\mathrm{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}^{18}\mathrm{O}$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

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

$$\mathrm{H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI} \tag{3}$$

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.

$$\mathrm{2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2} \qquad K = \frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{D_2}]}{[\mathrm{HD}]^2} \tag{4}$$

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

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

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:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

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

$$\mathrm{2HD \rightarrow H_2 + D_2} \tag{8}$$

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 $T \rightarrow +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \rightarrow +\infty$.

A.3	<u>**Calculate**</u> 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 $\frac{[\mathrm{CO_2}[47]]}{[\mathrm{CO_2}[44]]}$ in the sample and R^*_{47} to $\frac{[\mathrm{CO_2}[47]]}{[\mathrm{CO_2}[44]]}$ 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

İzotop Zaman Kapsulu

Ümuminin 11%-i					
Tapşırıq	A.1	A.2	A.3	A.4	**Cəmi**
Ballar	8	8	10	9	**35**
Nəticə					

CH_4 and CH_3D kimi yalnız izotop tərbikilə fərqlənən molekullar izotopoloqlar adlanır. İzotopoloqların eyni kimyəvi xarakteristikaya malik olduğu düşünülür. Təbiətdə isə kiçik fərqlilik vardır.

Bu Tapşırıqda verilən bütün birləşmələrin qaz fazasında olduğunu fərz edin.

Gəlin aşağıdakı tarazlığı nəzərdən keçirək:

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

Entropiya, S, sistemin artan mümkün mikroskopik hallarının sayı, W, ilə artır.

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

$^{12}C^{16}O_2$ və $^{12}C^{18}O_2$ üçün $W = 1$. Amma, $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekulunda oksigen atomları fərqləndiyi üçün $W = 2$. Tənlik 1-də göstərilən reaksiyanın sağ tərəfində iki $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekulu olmasına görə, $W = 2^2 = 4$.

A.1	Tənlik 3 üçün entalpiya dəyişməsi, ΔH, istənilən temperaturda müsbətdir. $$\mathrm{H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI} \qquad (3)$$ Tənlik 3 üçün çox aşağı ($T \to 0$ fikirləşin) və çox yuxarı ($T \to +\infty$ fikirləşin) temperaturlarda tarazlıq sabitlərinin qiymətlərini, K, **hesablayın**. Fərz edin ki, bu temperaturlarda reaksiya dəyişmir və yuxarı temperaturlarda ΔH sabit qiymətə yaxınlaşır.	8pt

Aşağıdakı prosesin *ΔH*-ı molekulyar vibrasiyalar ilə izah oluna bilər.

$$\mathrm{2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2} \qquad K = \frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{D_2}]}{[\mathrm{HD}]^2} \tag{4}$$

T = 0 K-də vibrasiya tezliyi ν [s^{-1}] olan ikiatomlu molekulun vibrasiya enerjisi belə ifadə olunur:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

k qüvvə sabiti, μ azaldılmış kütlədir (reduced mass), hansıki ikiatomlu molekuldakı atomların kütlələri ilə aşağıdakı tənliyə uyğun olaraq müəyyən olunur:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2	H_2 vibrasiya tezliyi, dalğa ədədi kimi ifadə olunduqda, 4161.0 cm^{-1}-dir. T = 0 K-də aşağıdakı tənliyin ΔH-nı C mol^{-1} vahidi ilə **hesablayın**. $$\mathrm{2HD \rightarrow H_2 + D_2} \qquad (8)$$ Fərz edin ki, • yalnız vibrasiya enerjisi ΔH-a töhfə verir (contributes to). • H_2, HD və D_2 üçün k qiymətləri eynidir (identikdir). • H-ın kütləsi 1 Da və D-ın kütləsi 2 Da-dur.	8pt

H_2, HD və D_2 mol nisbətləri tarazlıq sistemində temperaturdan asılıdır. Burada Δ_{D_2}, D_2-in mol nisbətindəki dəyişiklikdir.

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

Burada R_{D_2} nümunədə $\frac{[D_2]}{[H_2]}$-ə, $R^*_{D_2}$ isə $T \to +\infty$ halında $\frac{[D_2]}{[H_2]}$-ə uyğundur. Nəzərə alınmalıdır ki, $T \to +\infty$-da izotopların paylanması təsadüfidir (random).

A.3	Tənlik 4-də K-ın 0.300 olduğu temperaturda, izotop mübadiləsi tarazlıqda olduqda, təbii D yayılması (natural D abundance) ilə Δ_{D_2}-i **hesablayın**. Fərz edin ki, D və H üçün təbii çoxluq (natural abundance) uyğun olaraq, 1.5576×10^{-4} və $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$-dir.	10pt

Ümumilikdə, 1 molekulda 2 ağır izotop atomları daşıyan, qoşa əvəzlənmiş (doubly substituted) izotopoloqun mol nisbəti temperatur azaldıqca artır. Gəlin, molekul kütlələri 44 və 47 olan, aşağıda $CO_2[44]$ və $CO_2[47]$ kimi təsvir olunan, CO_2 molekullarının mol nisbətini nəzərdən keçirək. Δ_{47} qiyməti belə müəyyənləşdirilir.

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

R_{47} verilmiş temperaturda nümunədə $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ nisbətinə, R^*_{47} isə $T \to +\infty$-da $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$-ə uyğundur. Karbon və oksigen atomlarının təbii yayılması aşağıda göstərilmişdir; burada göstərilməyən izotopları nəzərə almayın.

	^{12}C	^{13}C
təbii yayılma	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
təbii yayılma	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47}-in mütləq temperaturdan T (K ilə) asılığı aşağıdakı kimi təyin olunur.

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

A.4	Antarktik dəniz yatağından əldə olunan qazıntı (fossil) planktonu üçün R_{47} 4.50865×10^{-5} kimidir. Bu R_{47}-dən istifadə edərək temperaturu **təyin edin**. Bu temperatur planktonun yaşadığı dövrdə hava temperaturu kimi qəbul olunur. Hesablama üçün $CO_2[47]$-in yalnız ən çox yayılmış (most common) izotopoloqunu nəzərə alın.	9pt

Isotope Time Capsule

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

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

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:

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

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.

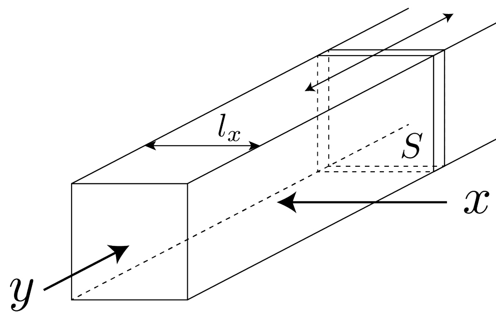
A.1	The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Lambert–Ber qanunu?

Ümuminin 8 %-i				
Tapşırıq	A.1	B.1	B.2	**Cəmi**
Ballar	10	6	6	**22**
Nəticə				

Bu tapşırıqda hücrənin və həllediciləri̇n absorbsiyasını nəzərə almayın. Bütün məhlulların və qazların temperaturları sabit olub 25 °C-dir..

A hissəsi

HA və NaA-dan istifadə olunaraq **X** sulu məhlulu hazırlandı. **X** məhlulunda $[A^-]$, $[HA]$, və $[H^+]$ qatılıqları müvafiq olaraq, 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, və 1.00×10^{-4} mol L^{-1}-dir. Sistemdə aşağıdakı tənliklərlə təsvir olunan turşu-əsas tarazlığı qurulmuşdur:

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

A hissəsində optik yol uzunluğu l -ə bərabərdir. Durultma zamanı sıxlığın dəyişmədiyini qəbul edin. Fərz edin ki, 1-ci tənlikdəki reaksiyadan əlavə heç bir kimyəvi reaksiyanın baş vermir.

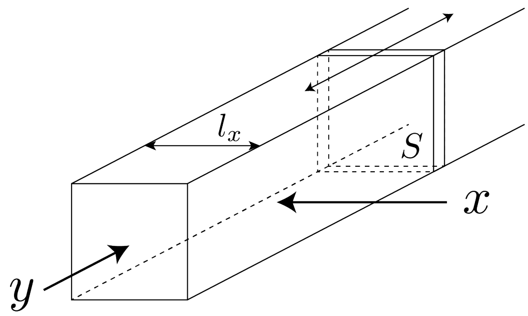
A.1	**X**-in udulması (absorbiyası) $\lambda_1$dalğa uzunluğunda A_1-ə bərabərdir. Ölçmədən sonra X məhlulunu pH = 2.500 malik olan xlorid turşusu ilə iki dəfə durulaşdırdılar. Durultduqdan sonra absorbsiya dəyişmədi və λ_1-də A_1 təşkil etdi. $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ nisbətini **təyin edin**, burada ε_{HA} və ε_{A^-} müvafiq olaraq λ_1 dalğa uzunluğunda HA və A^--nin molyar absorbsiya əmsallarıdır.	10pt

B hissəsi

Qaz fazasında baş verən aşağıdakı tarazlığı nəzərdən keçirin

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

Şəffaf hərəkətli divarı (sahəsi S, cross-section of S) olan düzbucaqlı konteyner P təzyiqi altında saf D qazı ilə doldurulmuşdur (aşağıdakı şəklə bax). Sistemdə tarazlığa çatıb, ümumi təzyiq dəyişməyib və P-ə bərabərdir. Qazın absorbsiyası $A = \varepsilon(n/V)l$-ə bərabərdir, burada ε, n, V, və l uyğun olaraq, molyar absorbsiya əmsalı, qazın mol miqdarı, qazın həcmi və optik yol uzunluğudur. Qaz qarışığının bütün komponentlərinin ideal qaz olduğunu düşünün.



Aşağıdakı təyinlərdən (definitions) istifadə edin.

	İlkin hal		Tarazlıqdan sonra	
	D	M	D	M
Parsial təzyiq	P	0	p_D	p_M
Mol miqdarı	n_0	0	n_D	n_M
Həcm	V_0		V	

B.1	x istiqamətində ($l = l_x$) λ_{B1}-də ölçülən qazın absorbsiyası həm başlanğıc vəziyyətində, həm də tarazlıq halına çatdıqdan sonra da A_{B1}-ə bərabərdir. λ_{B1} -də $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ nisbətini **müəyyən edin**, burada ε_D və ε_M uyğun olaraq, D və M-in molyar absorbsiya əmsallarıdır.	6pt

B.2	y istiqamətində λ_{B2}-də ölçülən qazın absorbsiyası həm başlanğıc vəziyyətində ($l = l_{y0}$), həm də tarazlıq halına çatdıqdan sonra ($l = l_y$) da A_{B2}-ə bərabərdir. λ_{B2}-də $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ nisbətini **müəyyən edin**.	6pt

Lambert–Ber qanunu?

A hissəsi

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)

A.1 (cont.)

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

B hissəsi

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D / \varepsilon_M =$ ____________________

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D / \varepsilon_M =$ ____________________

IChO
Problem 4

Cover sheet

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

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:

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

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

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

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 $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} and $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ 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 $-38\,^{\circ}$C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by $$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \quad (9)$$ at altitude $h\,[\text{m}]$ and temperature $T\,[^{\circ}\text{C}]$. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$ at $-38\,^{\circ}$C and 1 bar.	5pt

B.4	**Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at $25\,^{\circ}$C. Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)$ and $E^{\circ}(O_2/H_2O)$ at $25\,^{\circ}$C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. $$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn \qquad E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.77\,\text{V} \quad (10)$$ $$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O \qquad E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1.23\,\text{V} \quad (11)$$	9pt

Sinkin Oksidləşmə-reduksiya Kimyası

Ümuminin 11 % -i							
Tapşırıq	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Cəmi
Ballar	6	5	4	3	5	9	**32**
Nəticə							

Sink uzun müddət latun və polad ərinləri üçün istifadə olunub. Sənaye çirkab sularını sinkdən təmizlənmək üçün o çökdürülür, alınan çöküntü reduksiya olunur və yenidən metal sink kimi istifadə olunur.

A hissəsi

Sink hidroksidin $Zn(OH)_2(s)$ 25 °C -də həllolma tarazlığı və müvafiq tarazlıq sabitləri 1–4 bərabərliklərində verilmişdir.

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

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

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

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

Sinkin həllolması, S, (doymuş sulu məhlulda sinkin qatılığı) 5-ci bərabərlikdə verilib.

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

A.1	1-4 ifadələrində tarazlıq yarandıqda, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$-nun $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ və $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ arasında ən böyük olduğu pH aralığını **hesablayın.**	6pt

A.2	pH = 7.00 -ə malik $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$-nin doymuş sulu məhlulu hazırlandı və süzüldü. pH -ı 12.00-ə qədər artırmaq üçün bu çöküntüyə NaOH əlavə edildi. pH 7.00 -dən 12.00-ə qədər artırıldıqda çökən sinkin mol payını **hesablayın**. Həcm və temperatur dəyişikliklərini nəzərə almayın.	5pt

B hissəsi

Sonra, bərpa olunan sink hidroksid aşağıdakı reaksiyaya uyğun sink oksid alınması üçün qızdırılır:

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

Sink oksid sonra hidrogen ilə reaksiyaya girərək metal sinkə qədər reduksiya olunur:

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

B.1	Reaksiyanın (7) 1 bar hidrogen təzyiqində getməsi üçün yaranan su buxarının parsial təzyiqini azaltmaq lazımdır. Reaksiyanın (7) 300 °C-də gedə bilməsi üçün su buxarının parsial təzyiqinin maksimum həddini **hesablayın**. 300 °C -də və 1 bar təzyiqdə (bütün qaz hissəciklər üçün) sink oksid və su buxarının standart əmələgəlmə Gibbs enerjiləri, müvafiq olaraq, $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kC\,mol^{-1}}$ və $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kC\,mol^{-1}}$-dur.	4pt

Sink metalı metal-hava batareyalarında mənfi elektrod (anod) materialı kimi istifadə olunur. Elektrod Zn və ZnO-dan ibarətdir. Batareyanın elektrik enerjisi istehsal etmək üçün istifadə etdiyi oksidləşmə-reduksiya reaksiyası və onun 25 °C -də və 1 bar təzyiqdə , elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.), E° aşağıda verilmişdir.

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

B.2	Sink-hava batareyası 24 saat ərzində 20 mA cərəyanda boşaldıldı. Batareyanın mənfi elektrodunun (anodun) kütləsinin dəyişməsini **hesablayın**.	3pt

Fuci dağı

B.3 Sink-hava batareyasının e.h.q. (e.m.f.) şəraitdən asılı olaraq dəyişir. Temperaturu və hündürlüyü, müvafiq olaraq $-38\,^{\circ}$C (fevral ayında) və 3776 m olan Fuci dağının zirvəsində e.h.q. (e.m.f.) -ni **hesablayın**. Atmosfer təzyiqi aşağıdakı düsturdan istifadə etməklə hesablana bilər (5pt)

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

Burada, $h\,[\text{m}]$ - hündürlük m-lə və $T\,[^{\circ}\text{C}]$- temperatur $^{\circ}$C-lədir. Atmosferdə oksigenin mol payı 21%-dir. $-38\,^{\circ}$C-də və 1 bar təzyiqdə reaksiyanın (8) Gibss enerjisinin dəyişməsi $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}\,\text{kC}\,\text{mol}^{-1}$ -dur.

B.4 $25\,^{\circ}$C-də reaksiyanın (6) Gibss enerjisnin dəyişməsini **hesablayın**. $25\,^{\circ}$C-də və 1 bar təzyiqdə standart reduksiya potensialları, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ və $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ müvafiq olaraq, (10) və (11) ifadələrdə verilmişdir. (9pt)

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

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \tag{11}$$

Sinkin Oksidləşmə-reduksiya Kimyası

A hissəsi

A.1 (6 pt)

__________ $<$ pH $<$ __________

A.2 (5 pt)

______________ %

B hissəsi

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O}=$ ________________ bar

B.2 (3 pt)

________________ g

B.3 (5 pt)

______________________ V

B.4 (9 pt)

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

AZE-3 C-5 C-1

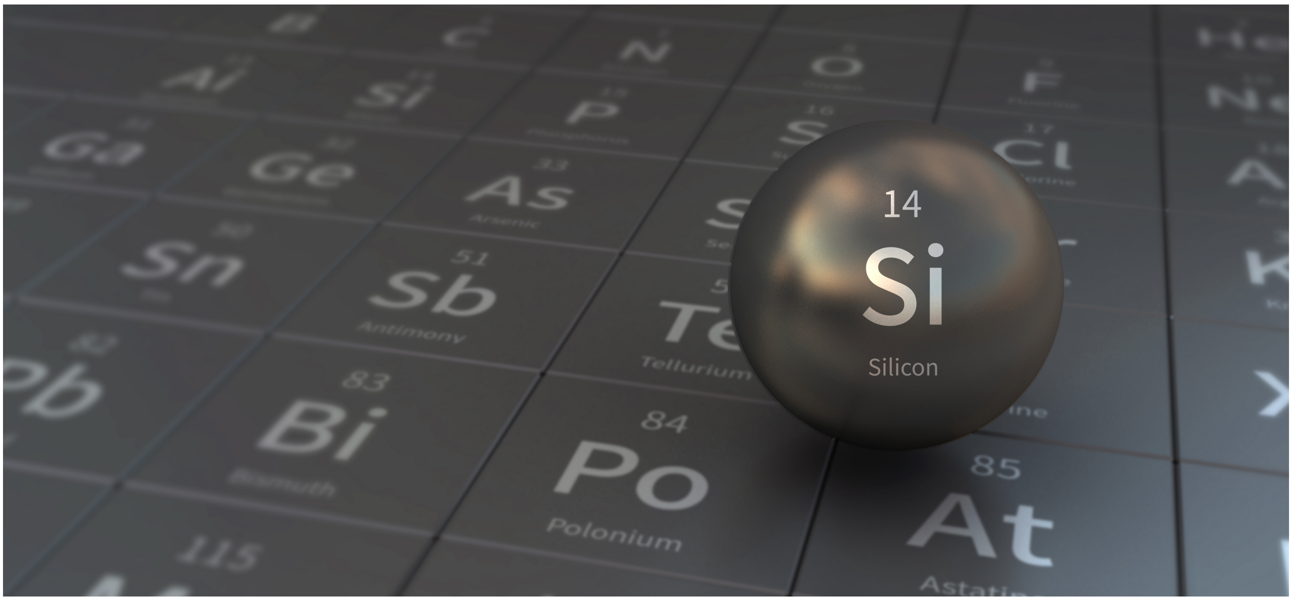
IChO
Problem 5

Cover sheet

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

Mysterious Silicon

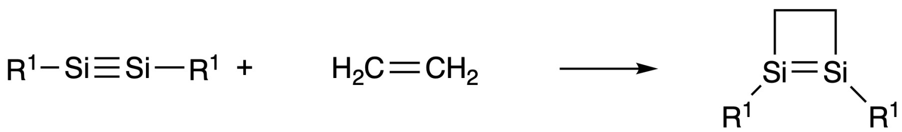
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



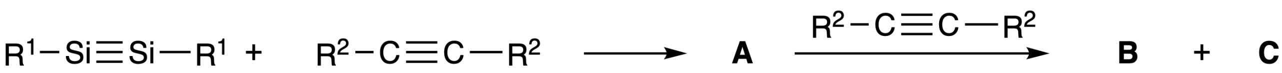
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

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	<u>**Draw**</u> 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	<u>**Calculate**</u> 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

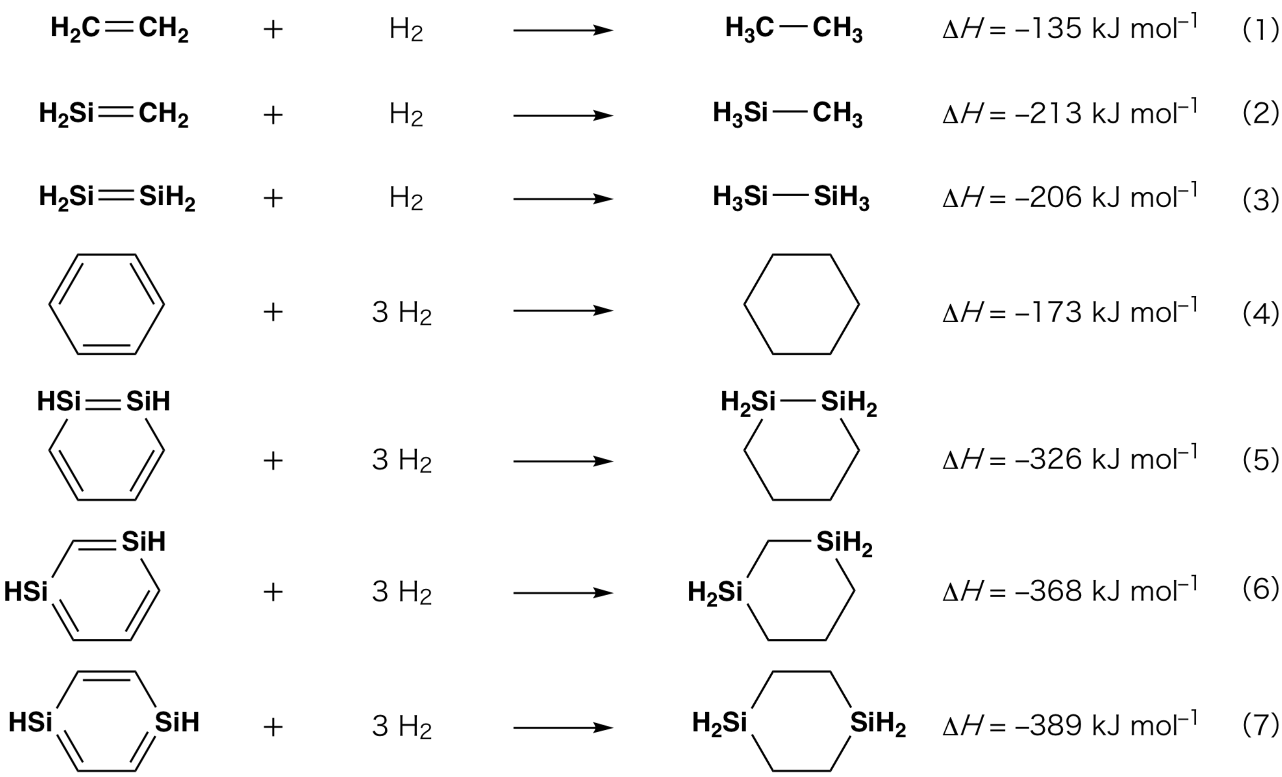


Fig. 1

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:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

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.

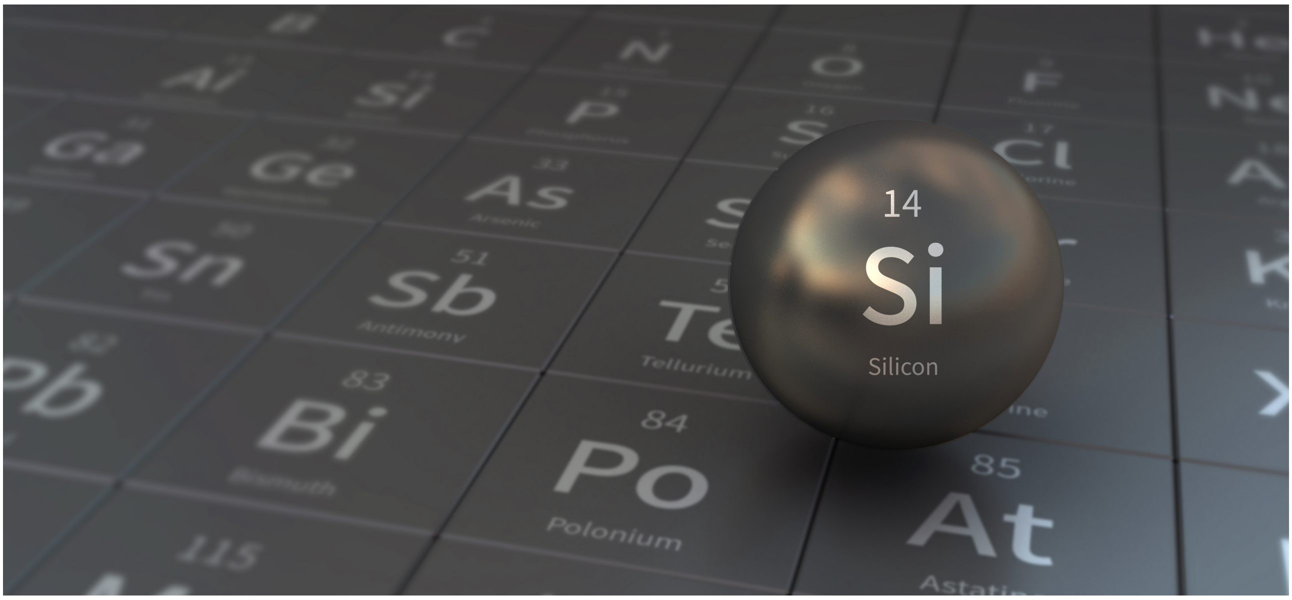
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

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

Müəmmalı Silisium

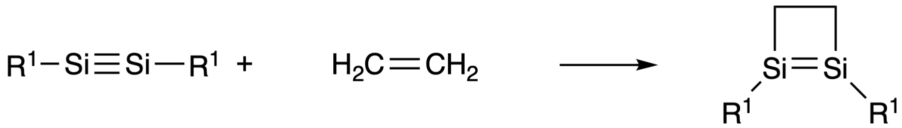
Ümuminin 12 % -i								
Tapşırıq	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Ballar	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Nəticə								



Silisiumun karbon kimi 14-cü qrupda olmasına baxmayaraq, onların xassələri əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir.

A hissəsi

Karbon-karbon üçqat rabitəsindən fərqli olaraq, R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: üzvi əvəzedici) birləşməsindəki silisium-silisium üçqat rabitəsi olduqca yüksək reaksiyaqabiliyyəti nümayiş etdirir. Məsələn, etilenlə reaksiya daxil olaraq təkibində dörd üzvlü həlqə saxlayan tsiklik məhsul əmələ gətirir.



R^1–Si ≡ Si–R^1 alkinlə (R^2–C ≡ C–R^2) qarşılıqlı təsirdə olduqda, ilkin aralıq birləşmə kimi dörd üzvlü tsiklə malik **A** maddəsi əmələ gəlir. **A**-nın digər molekul R^2–C ≡ C–R^2 ilə reaksiyası nəticəsində **B** və **C** izomerləri alınır və hər iki izomer benzolabənzər tsiklik konyuqə olunmuş quruluşa malikdir. Bu 'disilabenzollar' adlanan quruluşlar tərkibində altı üzvlü tsikl saxlayır və $(R^1\text{–Si})_2(R^2\text{–C})_4$ kimi yazıla bilərlər.

$$R^1-Si\equiv Si-R^1 + R^2-C\equiv C-R^2 \longrightarrow \mathbf{A} \xrightarrow{R^2-C\equiv C-R^2} \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

^{13}C NMR spektroskopiyasına əsasən, altı üzvlü tsiklə malik Si_2C_4quruluşu (skeletons) **B** maddəsində iki siqnal və **C** maddəsində isə bir siqnal verir.

A.1	R^1, R^2, Si, və C -dən istifadə edərək, **A**, **B**, və **C** hər biri üçün mümkün bir rezonans quruluş **çəkin**.	9pt

A.2	Aşağıda göstərilən (Şək. 1) doymamış sistemlərin bəzi hidrogenləşmə reaksiyalarının entalpiya dəyişmələrindən istifadə edərək, benzol və **C** ($R^1 = R^2 = H$ olduğu halda) üçün aromatik rezonans enerjisini (ASE) müsbət dəyərlər kimi **hesablayın**.	7pt

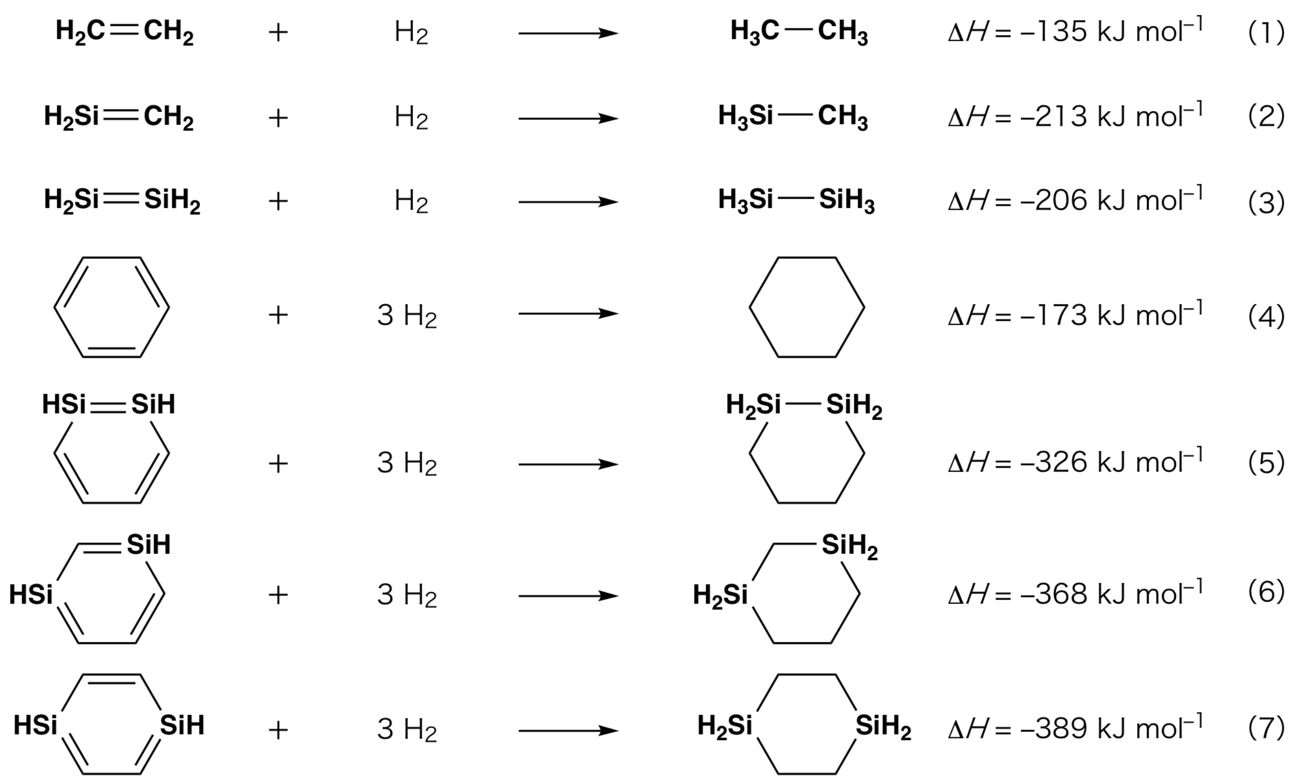


Fig. 1

C-nin ksilol məhlulu qızdırıldıqda izomerləşmə baş verir, **D** və **E** birləşmələrinin tarazlıq qarışığı əmələ gəlir. Mol nisbəti 50.0 $^\circ$C-də **D** : **E** = 1 : 40.0 və 120.0 $^\circ$C-də isə **D** : **E** = 1 : 20.0 kimidir.

A.3	**D**-nin **E**-yə çevrilməsininin ΔH-nı **hesablayın**. ΔH-ın temperaturdan asılı olmadığını qəbul edin.	6pt

C-nin **D** və **E**-yə izomerləşməsi heç bir σ-rabitəsi qırılmadan π-rabitələrin σ-rabitələrə çevrilməsi ilə baş verir. ^{13}C NMR spektroskopiyasına əsasən, Si_2C_4 quruluşunun (skeleton) **D**-də bir və **E**-də iki siqnalının olduğu məlumdur. **D** quruluşunda heç bir üç üzvlü tsikl yoxdur, lakin **E**-də ortaq tilə malik olan iki üç üzvlü tsikl var.

A.4	R^1, R^2, Si, və C -dən istifadə edərək **D** və **E**-nin quruluşlarını **çəkin**.	10pt

B hissəsi

Silisium eyni zamanda flüor kimi elektromənfi elementlərlə yüksək koordinasiyalı birləşmələr (> dörd əvəzedici) əmələ gətirə bilir. Metal flüoridlərlə yanaşı, yüksək koordinasiyalı silisium flüoridləri də flüorlaşdırıcı reagentlər kimi istifadə olunur.

Na_2SiF_6 istifadə edərək CCl_4-ün flüorlaşdırma reaksiyası aşağıdakı kimi aparılmışdır.

- **Na_2SiF_6 məhlulunun standartlaşdırılması** :

· Hazırlanması

F-in sulu məhlulu: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) suda həll edildi (ümumi həcm: 200 mL).

G-in sulu məhlulu: 6.86 g of $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) suda həll edildi (ümumi həcm: 200 mL).

· Metodika

Ksilenol narıncının (xylenol orange) iştirakında **G** məhlulu damcı-damcı **F** (50.0 mL) məhlununa əlavə olunaraq, çökürdürmə titrlənməsi aparılır. Ksilenol narıncının (xylenol orange) Ce^{3+}-i koordinasiya edir və indikator rolunu oynayır. 18.8 mL G məhlulu əlavə edildikdən sonra məhlulunun rəngi sarıdan bənövşəyi-qırmızıya (magneta) dəyişdi. Alınan çöküntü tərkibində Ce^{3+}saxlayan binar birləşmədir və əmələgələn yeganə silisum birləşməsi isə $Si(OH)_4$-dür.

B.1	Na_2SiF_6 -nın $Ce_2(SO_4)_3$ ilə əmsallaşdırılmış reaksiya tənliyini **yazın**.	5pt

- **CCl_4-ün Na_2SiF_6 ilə reaksiyası:**

(Aşağıdakı mərhələlərdə maddi itkilərini, *məs.* buxarlanma kimi, nəzərə almayın.)

Na_2SiF_6(x [g]) CCl_4 -ə (500.0 g) əlavə edildi və təzyiqə davamlı ağzı bağlı reaksiya qabında 300°C -ə qədər qızdırıldı. Reaksiyaya daxil olmayan Na_2SiF_6 və əmələ gələn NaCl -u süzməklə ayırdılar. Filtrat CCl_4(**H** məhlulu) ilə 1.00 L ümumi həcmə qədər durulaşdırılır. **H** məhlulunun ^{29}Si və ^{19}F NMR spektroskopiyasına əsasən yeganə silisium birləşməsi SiF_4 -dür. ^{19}F NMR spektrində SiF_4-lə yanaşı $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, və CF_4 -ə uyğun siqnallar müşahidə olunmuşdur (Cədvəl 1-ə baxın.). ^{19}F NMR spektrində inteqralların nisbəti flüor nüvələrinin sayı ilə düz mütənasibdir.

Cədvəl 1

^{19}F NMR məlumatı	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
İnteqralların nisbəti	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 8-ci bərabərlikdəki kimi hidroliz edərək H_2SiF_6 əmələ gətirir:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

H məhlulunu (10 mL) suyun artıqlamasına əlavə olunub və bu SiF_4-ün tam hidrolizi ilə nəticələnib. Sulu məhlulda hidroliz nəticəsində əmələ gələn H_2SiF_6-i məhluldan ayırdıqdan sonra neytrallaşdırırlar və tamamilə Na_2SiF_6-ə (**J** sulu məhlulu) keçirirlər.

İlkin mərhələdə (altdan xətt çəkilmiş) süzülmə ilə ayrılan- Na_2SiF_6(reaksiyaya daxil olmayan) və NaCl çöküntüsü tamamilə suda həll edilir və sulu məhlul (**K** məhlulu; 10.0 L) alınır.

Daha sonra **G** məhlulundan istifadə edərək yeni çökdürmə titrlənməsi aparıldı. **G** məhlulu ilə titrlənmənin son nöqtələri aşağıda göstərilmişdir:

· **J** məhlululu üçün (bütün miqdarı üçün): 61.6 mL.

·100 mL of solution **K** məhlulunun 100 mL üçün: 44.4 mL.

Nəzərə alın ki, NaCl və ya SiO_2-nin olması çökdürmə titrləməsinin nəticələrinə təsir etmir.

B.2	Reaksiya qabındakı (altından xətt çəkilmiş mətn) alınmış NaCl-un kütləsini **hesablayın** və başlanğıc material kimi istifadə olunan Na_2SiF_6-ın kütləsini (x [g]) **hesablayın**.	15pt

B.3	Başlanğıc material kimi istifadə olunan CCl_4 -ün 77.8% -i reaksiyaya daxil olmayıb. Əmələ gələn CF_3Cl -ün kütləsini **hesablayın**.	8pt

Sirli Silisium

A hissəsi

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)

B hissəsi

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Növbəti səhifədə davam edir)

B.2 (cont.)

NaCl ： g, Na_2SiF_6 ： g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : ______________________ g

AZE-3 C-6 C
Mahsati Piriyeva

IChO
Problem 6

Cover sheet

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

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:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_\mathrm{s}}{[\mathrm{M}]_\mathrm{l}}$$

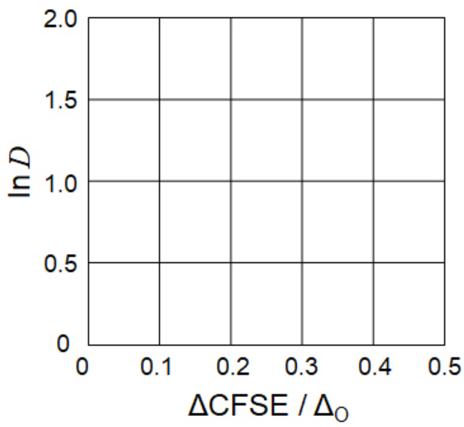
where $[\mathrm{M}]_\mathrm{s}$ and $[\mathrm{M}]_\mathrm{l}$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	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.
Estimate D for Co^{2+}. 3pt



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}).

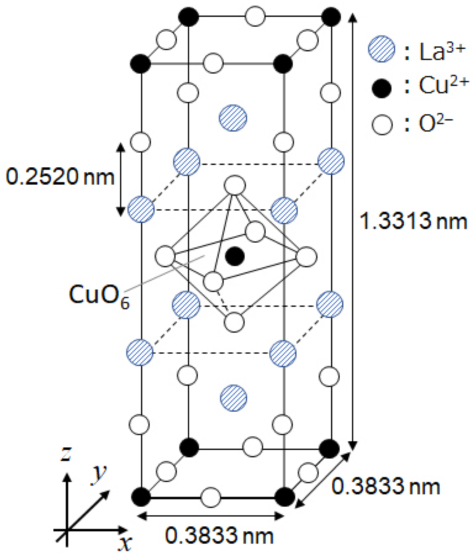


Fig. 1

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.

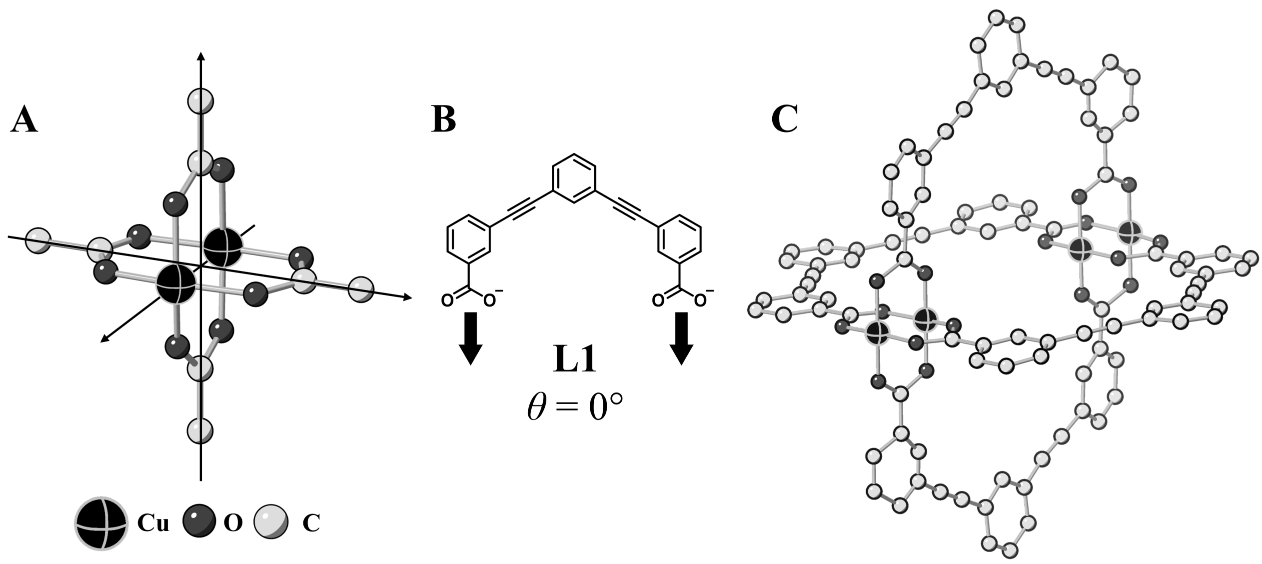
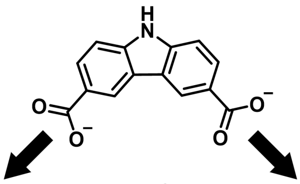


Fig. 2

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.

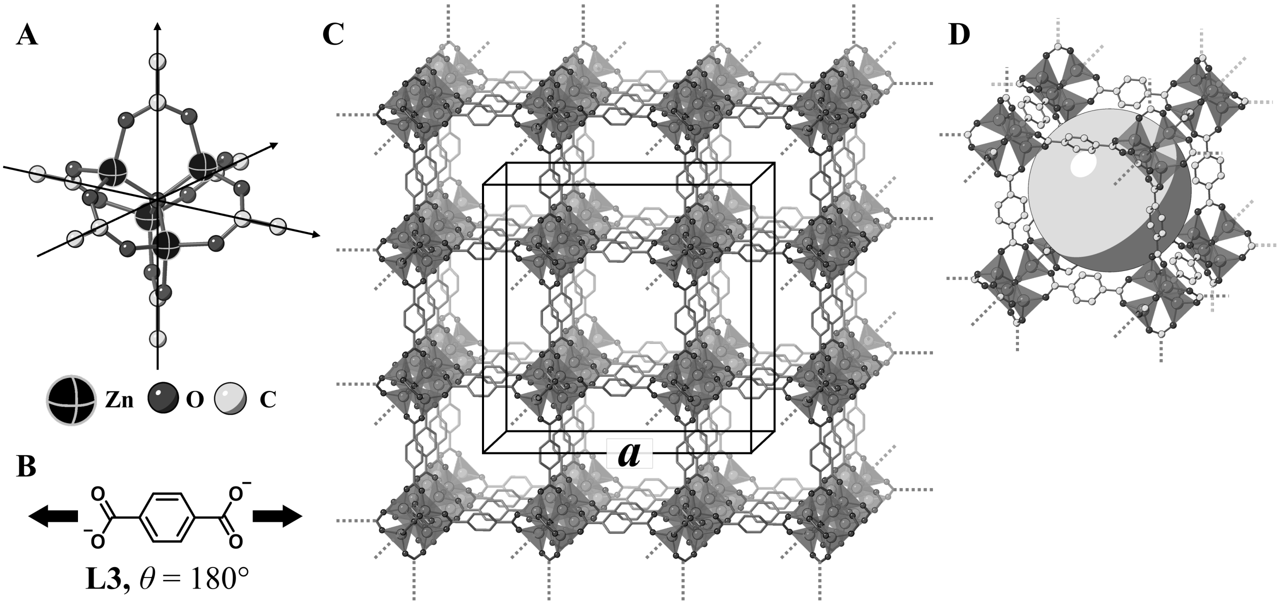


Fig. 3

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

Keçid Metallarının Bərk Cisimlər Kimyası

Ümuminin 13%-i											
Tapşırıq	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Ümumi**
Ballar	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Nəticə											

Sakurayima adasında Vulkan

A hissəsi

Yaponiya dünyada ən çox vulkanlara sahib ölkələrdən biridir. Silikat mineralları maqmadan çökdükdə, maqmadakı keçid-metal ionlarının (M^{n+}) bir hissəsi silikat minerallarına daxil olur. Məsələdə öyrənilən M^{n+} ionları O^{2-} oksid ionları ilə koordinasiya edilir, maqmada dörd-koordinat tetraedral (T_d) həndəsi quruluşa, silikat minerallarında isə altı-koordinat oktaedral həndəsi quruluşa sahib olur və hər ikisində yüksək spinli elektron konfiqurasiyası müşahidə edilir. Silikat mineralları və maqmada M^{n+} üçün yayılma əmsalı, belə ifadə oluna bilər:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_\mathrm{s}}{[\mathrm{M}]_\mathrm{l}}$$

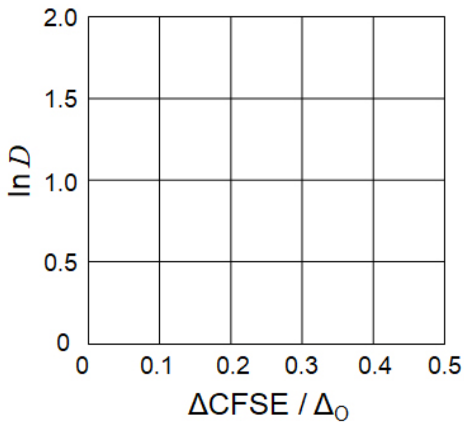
$[M]_s$ və $[M]_l$, uyğun olaraq, M^{n+}-in silikat mineralları və maqmada qatılıqlarıdır. Aşağıdakı cədvəldə misal kimi Cr^{2+}və Mn^{2+} üçün D qiymətləri göstərilib.

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

Δ_O və CFSE^O, uyğun olaraq, M^{n+}-in d-orbitallarının ayrılma enerjisi və O_h sahədə kristal-sahə stabilləşmə enerjisidir. Δ_T və CFSE^T isə T_d sahəsindəki adıçəkilən parametrlərdir.

A.1 Cr^{2+}, Mn^{2+}, and Co^{2+} üçün $|\text{CFSE}^O - \text{CFSE}^T| = \Delta\text{CFSE}$ qiymətini Δ_O ilə ifadə etməklə **hesablayın**;
fərz edin ki, $\Delta_T = 4/9\ \Delta_O$. 6pt

A.2 $\ln D$-in ΔCFSE / Δ_O-dən asılılığı Kartezian koordinat sistemində xətti qrafik verir. Co^{2+} üçün D **təyin edin**. 3pt



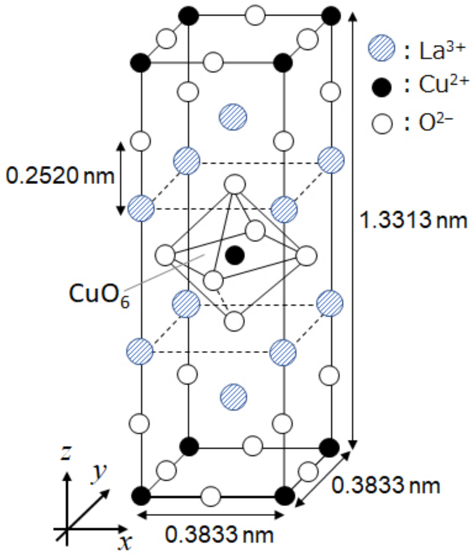
Metal oksidləri MO (M: Ca, Ti, V, Mn və ya Co) daşduz strukturunda kristallaşdığı halda, M^{n+} yüksək-spin elektron konfiqurasiyalı O_h həndəsi quruluşunu malik olur. Bu oksidlərin qəfəs enerjisi, əsasən, radius, ion yükü və M^{n+}-in O_h sahəsində CFSE-dən təsirlənən, Kulon qarşılıqlı təsirləri ilə tənzim olunur.

A.3 (a)-(f)-dən uyğun kristal entalpiyaları [kJ mol^{-1}] dəstini **seçin**. 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

B hissəsi

La^{3+} və Cu^{2+} saxlayan qarışıq oksid **A** Şəkil 1-də göstərilən tetraqonal vahid hücrə kimi kristallaşır. $[CuO_6]$ oktaedrində z-oxu boyunca Cu-O uzunluğu (l_z) x-oxundakından daha uzundur və $[CuO_6]$ normal O_h həndəsi quruluşundan fərqlənir (distorted). Bu fərqlənmə e_g orbitallarının ($d_{x^2-y^2}$ və d_{z^2}) degenerasiyasını aradan qaldırır.



Şəkil 1

B kompleksinin termik parçalanmasından (pirolizindən) **A** alına bilər, hansı ki, metal xloridlərini iki əsaslı karbon turşusu, squaric turşu $C_4H_2O_4$ saxlayan, duru sulu ammonyak məhlulunda qarışdırdıqda əmələ gəlir. **B**-in 200 °C-ə qədər pirolizi zamanı kristallaşma suyunun itməsinə görə 29.1% kütlə itkisi müşahidə olunur. Bundan sonra 700 °C-ə qədər piroliz zamanı CO_2 çıxmasına görə əlavə kütlə itkisi müşahidə olunur. **B**-dən **A**-ın əmələ gəlməsi zamanı ümumi kütlə itkisi 63.6%-dir. Nəzərə alınmalıdır ki, pirolizdə yalnız su və CO_2 ayrılır.

B.1	**A** və **B**-in kimyəvi formullarını **yazın**.	6pt

B.2	Şəkil 1-dən istifadə edərək, l_x və l_z **hesablayın**.	4pt

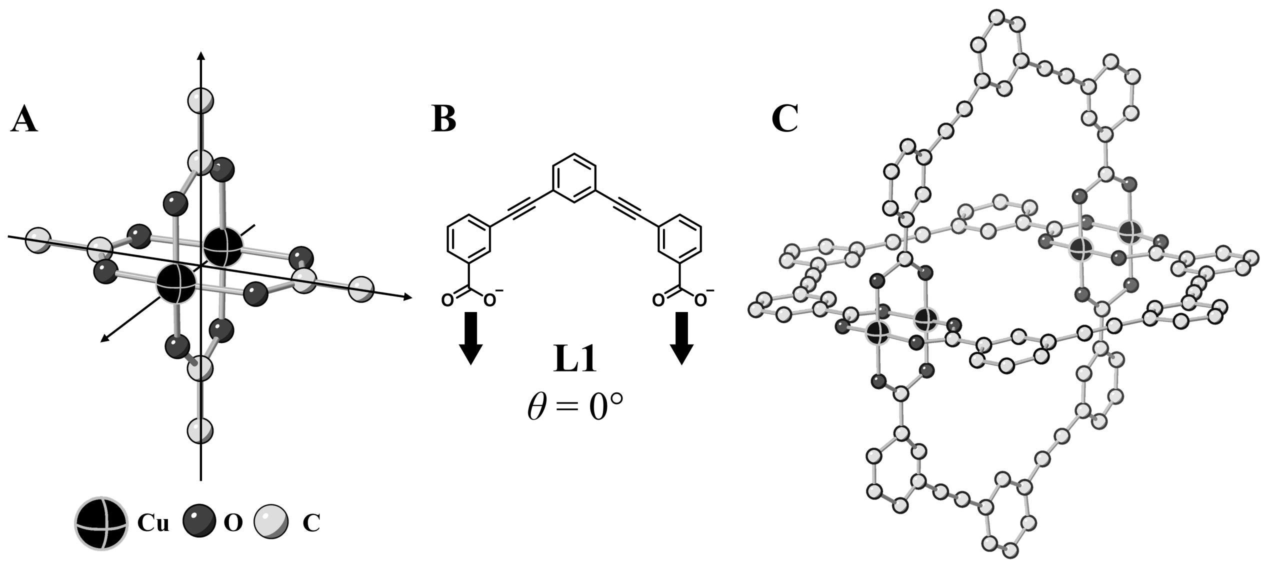
B.3	(i) və (ii)-də, təhrif olunmuş $[CuO_6]$ oktaedrindəki Cu^{2+} üçün ayrılmış e_g orbitallarının ($d_{x^2-y^2}$ və d_{z^2}) adlarını **yazın** və cavab kitabçasında nöqtəli qutuda elektron konfiqurasiyanını **çəkin**.	4pt

A izolyatordur. Bir La^{3+} Sr^{2+} ilə əvəz olunduqda, kristal qəfəsdə elektrik keçirə bilən deşik yaranır. Nəticədə Sr^{2+}aşqarlı **A** 38 K-dən aşağıda superkeçiricilik göstərir. **A** üçün əvəzlənmə reaksiyası baş verdikdə, 2.05×10^{27} deşik/m^{-3} yaranır.

B.4	Əvəzlənmə reaskiyasında mol nisbətinə görə, La^{3+} əvəzləyən Sr^{2+} faizini tapın. Nəzərə alın ki, əvəzlənmə reaksiyasında təsisçi ionların (constituent ions) valentlikləri və kristal strukturu dəyişmir.	4pt

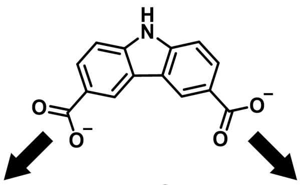
C hissəsi

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ iki Cu^{2+} ilə koordinasiya olunmuş dörd $CH_3CO_2{}^-$-dən ibarətdir (Şəkil 2A). Hamısı bir-birinə perpendikulyar olan, dörd $CH_3CO_2{}^-$ qruplarının karbon atomlarından keçən iki ox və iki Cu^{2+}-dan keçən ox ilə, $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ yüksək səviyyəli struktur simmetriyası göstərir. $CH_3CO_2{}^-$ əvəzinə dikarboksilat liqandı istifadə olunduqda "qəfəs kompleksi" əmələ gəlir. Qəfəs kompleksi $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ müstəvi dikarboksilat **L1** (Şəkil 2B) və Cu^{2+}-dən (Şəkil 2C) ibarətdir. Şəkil 2B-də oxlarla göstərilən, iki karboksilatın koordinasiya istiqamətləri arasındakı bucaq θ qəfəs kompleksinin strukturunu təyin edir. **L1** üçün θ 0°-dir. Nəzərə alın ki, Şəkil 2-də hidrogen atomları göstərilməyib.



Şəkil 2

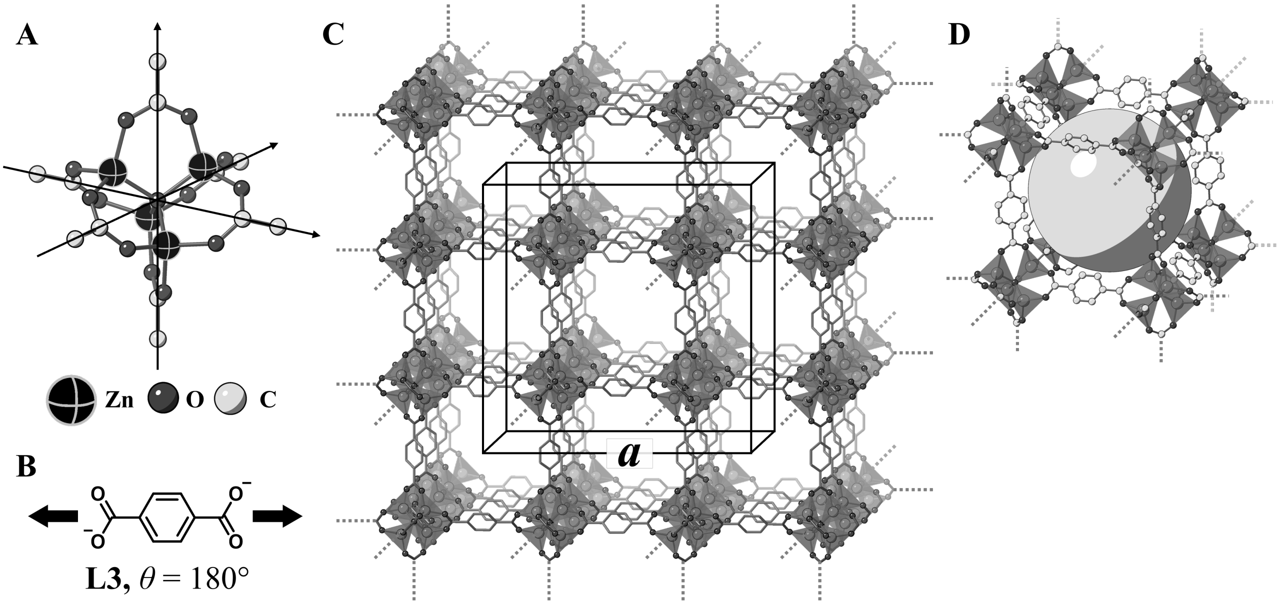
C.1 Müstəvi karboksilat **L2** üçün θ 90°-də sabitdir. **L2** və Cu^{2+}-dən əmələ gələn qəfəs kompleksinin tərkibi $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ olarsa, ən kiçik natural ədəd cütünü (*m* və *n*) **tapın**. Fərz edin ki, **L2**-in yalnız CO_2^- qrupları Cu^{2+} ilə koordinasiya əlaqəsi qurur. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Sink kompleksi $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ 4 tetraedral Zn^{2+}, altı $CH_3CO_2^-$ və bir O^{2-} saxlayır (Şəkil 3A). $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$-da O^{2-}mərkəzdə (origin) yerləşir və $CH_3CO_2^-$-in karbon atomlarından keçən üç ox bir-birinə nəzərən perpendikulyardır. $CH_3CO_2^-$ əvəzinə p-benzoldikarboksilat istifadə edildikdə (Şəkil 3B, **L3**, θ = 180 °), Zn^{2+} klasterləri "deşikli koordinasiya polimeri" (Şəkil 3C) adlanan kristal bərk maddə əmələ gətirəcək şəkildə bir-birinə bağlanır. **X**-in tərkibi $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ kimidir və nano-ölçülü deşiklərə sahib kubik kristal qəfəsə malikdir. Şəkil 3D-də hər deşik kürə kimi və Şəkil 3C və 3D-də hər tetraedral Zn^{2+} klasteri tünd boz poliedr kimi göstərilmişdir. Nəzərə alın ki, Şəkil 3-də hidrogen atomları göstərilməyib.



Şəkil 3

C.2	**X** sıxlığı 0.592 g cm^{-3} və tərəfinin uzunluğu a (Şəkil 3C) olan vahid hücrəyə sahibdir. a qiymətini [sm] ilə **hesablayın**.	5pt

C.3	**X** çoxlu sayda deşik saxlayır, belə ki, 1 bar və 25 °C-də 1 q **X** deşiklərdə 3.0×10^2 ml CO_2 qazı saxlaya bilər. Bir deşiyə düşən CO_2 molekullarının orta sayını **hesablayın**.	5pt

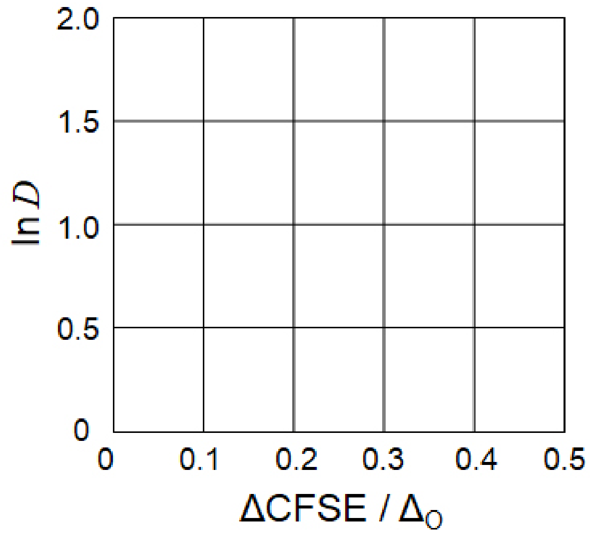
Keçid Metallarının Bərk Cisimlər Kimyası

A hissəsi

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)

____

B Hissəsi

B.1 (6 pt)

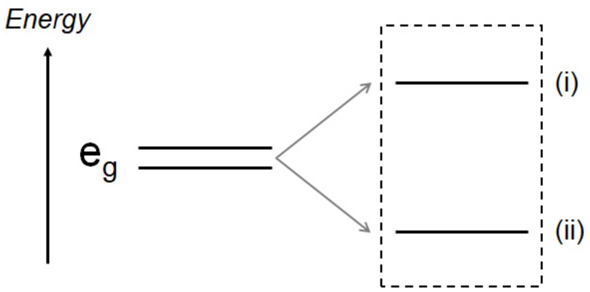
A : ____________________, B : ____________________

B.2 (4 pt)

$l_x =$ ____________________ nm, $l_z =$ ____________________ nm

B.3 (4 pt)

(i) : ____________________,
(ii) : ____________________



B.4 (4 pt)

____________________ %

C hissəsi

C.1 (5 pt)

$n =$ ____________________, $m =$ ____________________

C.2 (5 pt)

$a =$ ____________________ sm

C.3 (5 pt)

AZE-3 C-7 C
Mahsati Piriyeva

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

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					

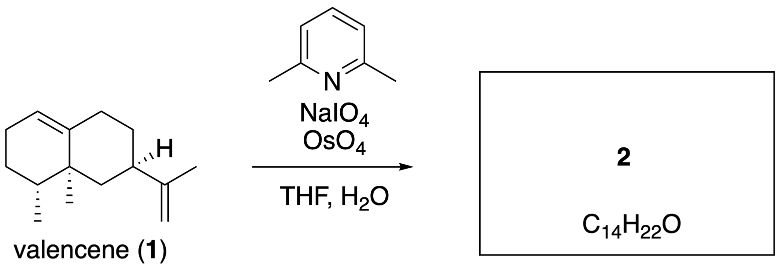
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

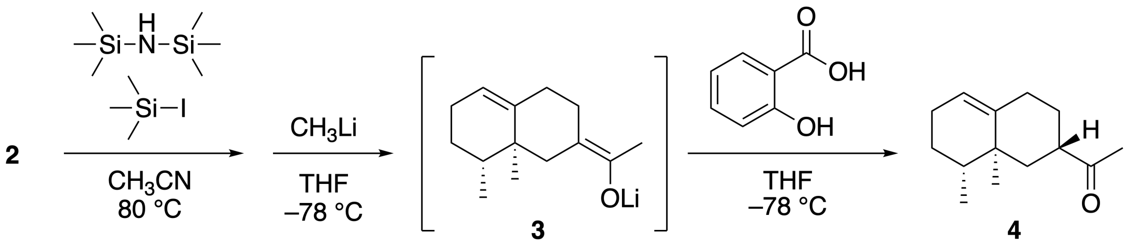
Photo courtesy: Tohoku Univ.

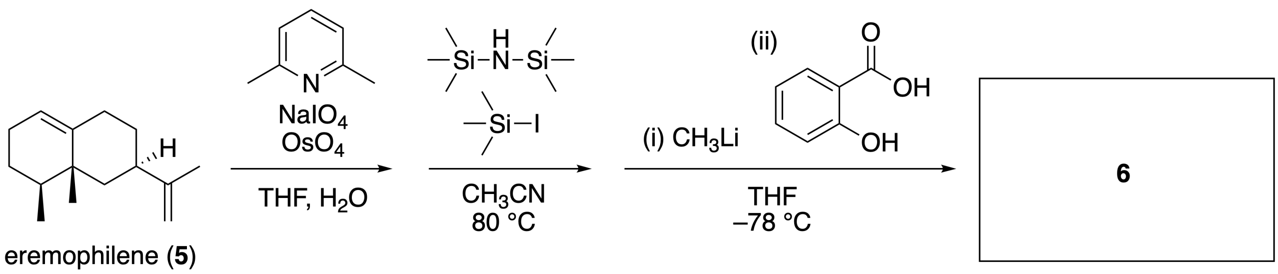
Part A

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.

Inula linariifolia

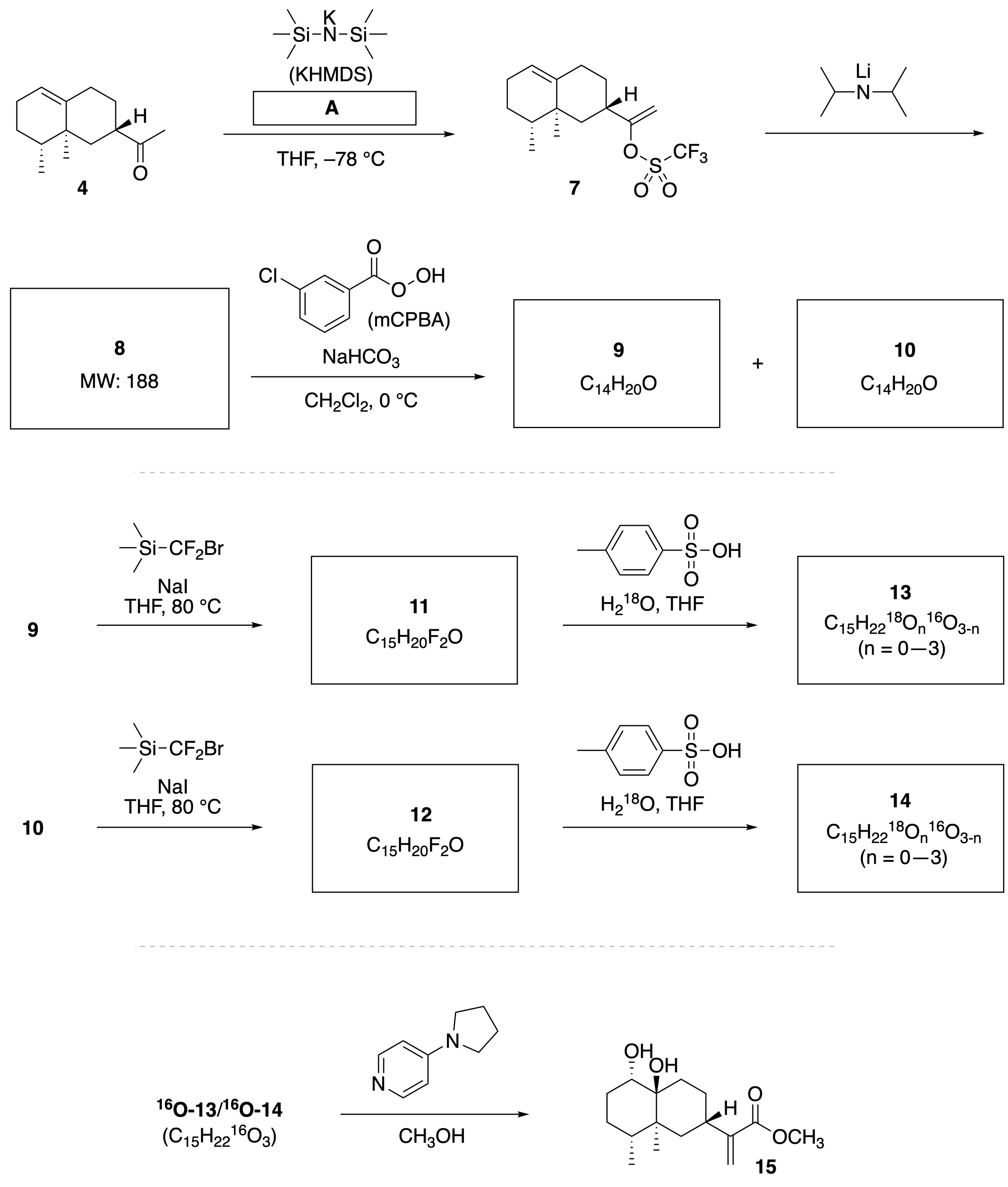




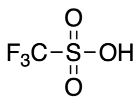


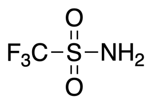
A.1	<u>**Draw**</u> the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary.	5pt

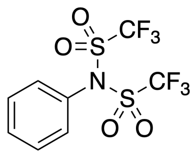
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-leariifolianones **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.

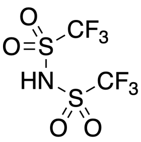


A.2 **<u>Choose</u>** the appropriate structure for **A**. 2pt

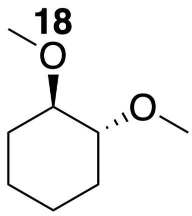
I 

II 

III 

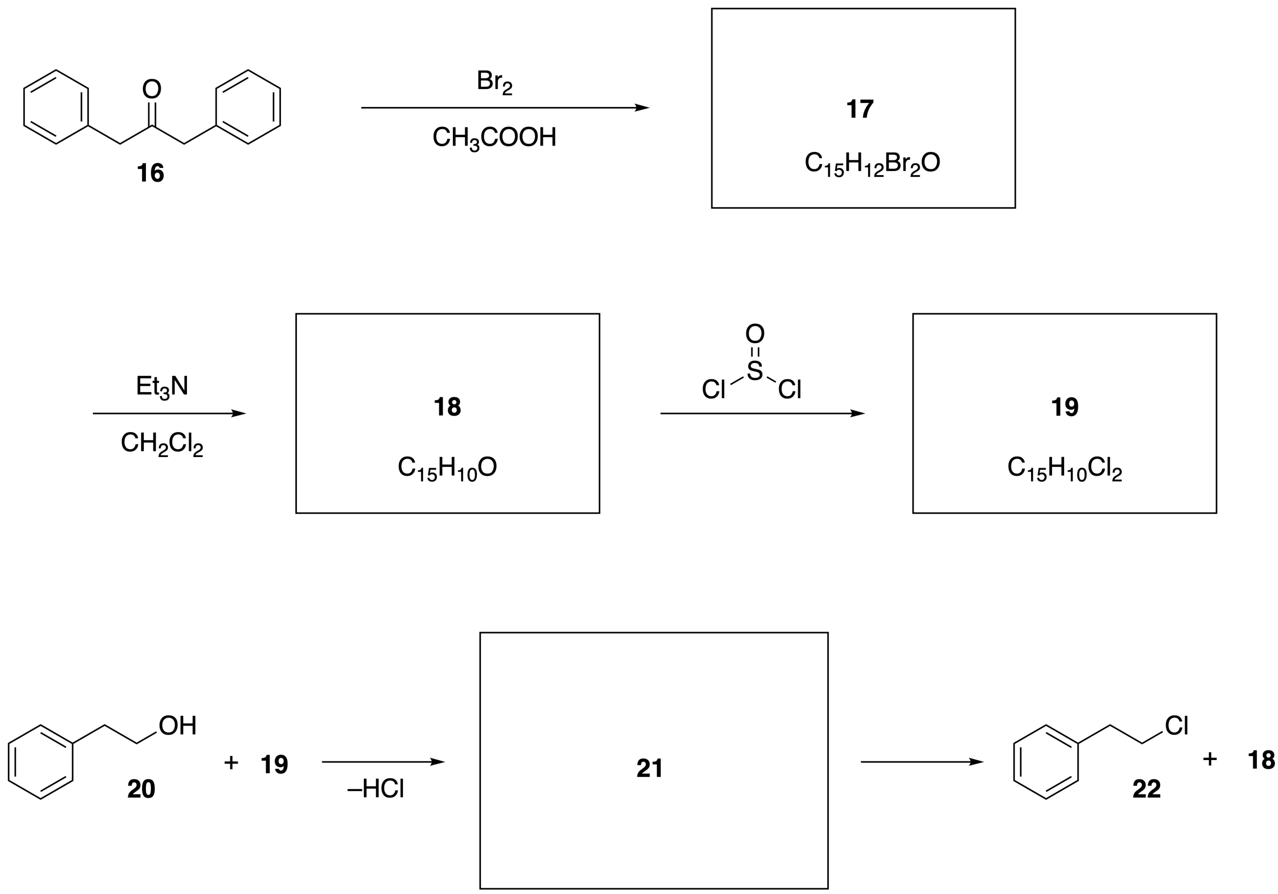
IV 

A.3 **<u>Draw</u>** the structures of **8–14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **<u>indicate</u>** 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

Qeyri-benzol Aromatikliyinin Araşdırılması

Ümuminin 13 %-i					
Tapşırıq	A.1	A.2	A.3	B.1	**Cəmi**
Ballar	5	2	19	10	**36**
Nəticə					

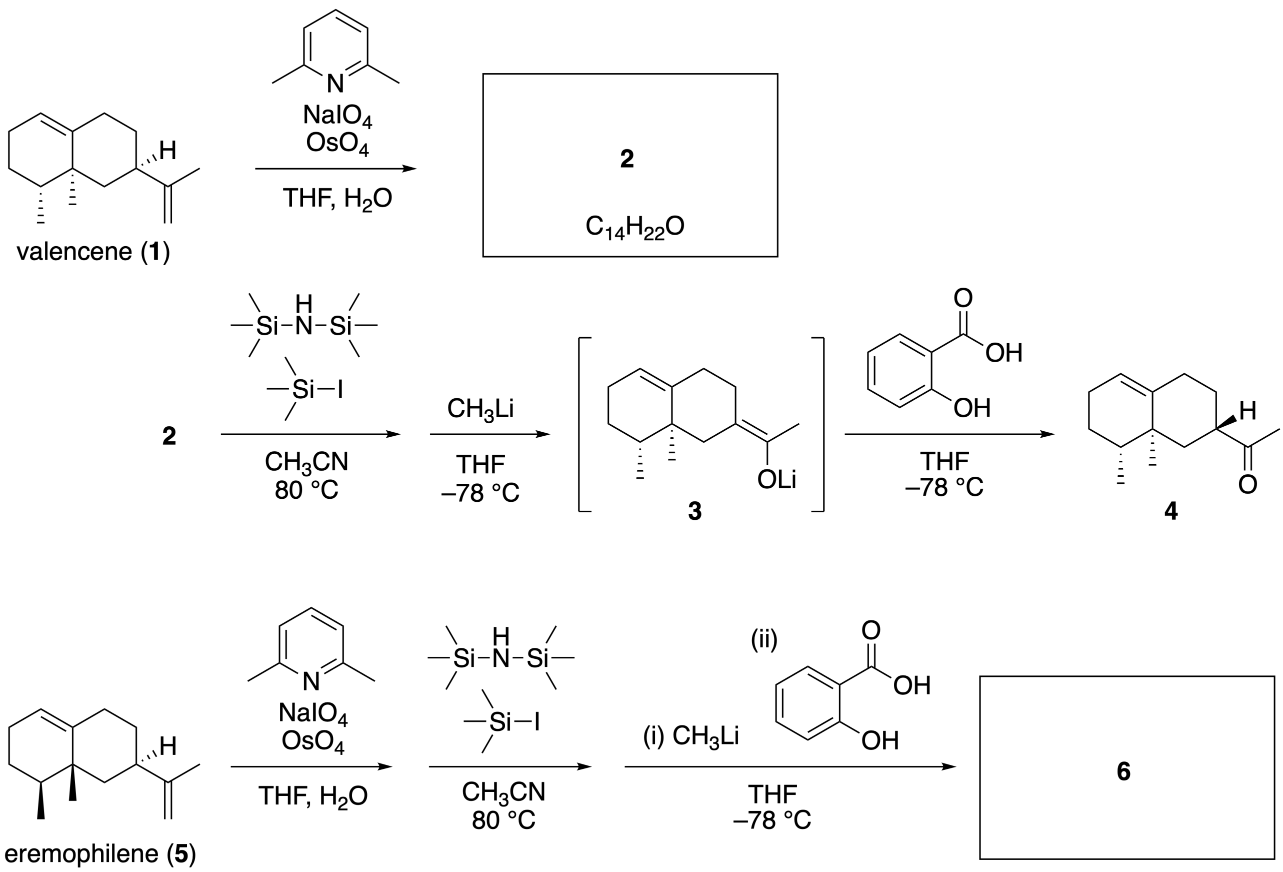
Hal hazırda üzvi kimyada çox geniş yayılmış qeyri-benzol aromatikliyi sahəsini ilk dəfə Prof. Nozoe (1902-1996) tədqiq eləmişdir.

Fotonun mənbəyi: Tohoku Uni.

A hissəsi

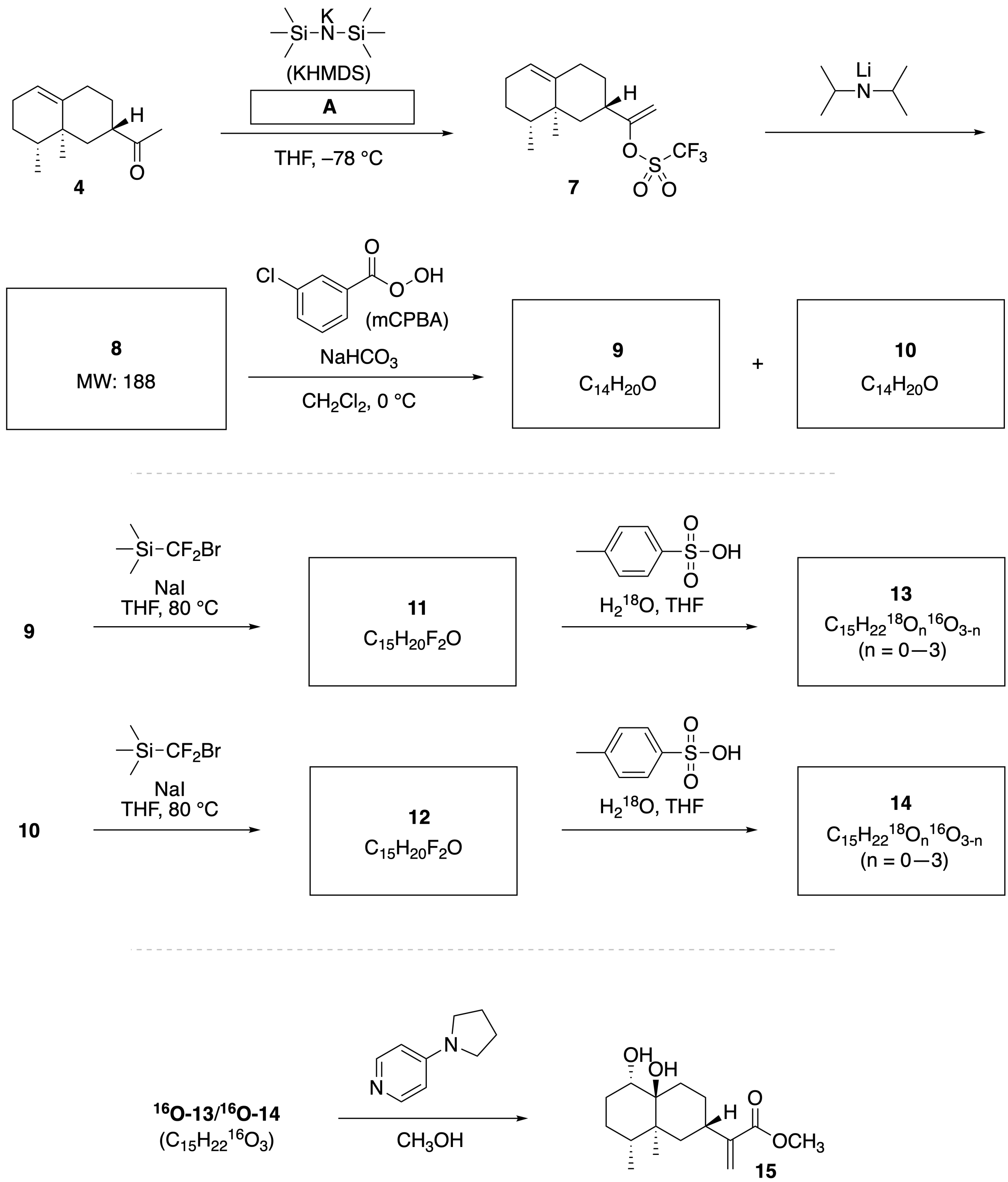
Lineariifolianon özünəməxsus quruluşa malik təbii məhsuldur, hansı ki *Inula linariifolia-dan* əldə edilib. Valencene (**1**)-dən 1 mərhələli çevrilmə ilə (**2**) əldə edilir. Daha sonra üç mərhələli çevrilmə ilə (**3**) üzərindən keton (**4**) əldə edilir. Eremophilene (**5**) eyni dörd mərhələnin həyata keçirilməsi ilə **6-**ya çevrilir.

Inula linariifolia

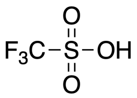
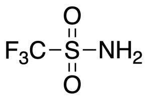
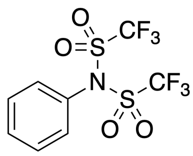
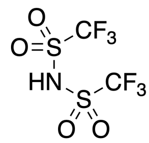


A.1	**2** və **6** maddələrinin quruluş formullarını <u>**çəkin**</u> və lazım olduqda aydın şəkildə stereokimyanı göstərin.	5pt

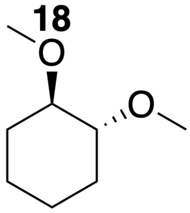
Daha sonra keton **4,** mürəkkəb efir **15**-ə çevrilir. Kimyəvi birləşmə **8** (molekulyar kütləsi: 188) **7-nin** bütün stereomərkəzlərini özündə saxlayır. **9** və **10** beş stereomərkəzə sahibdir və karbon-karbon ikiqat rabitəsi yoxdur. **11** və **12**-dən müvafiq olaraq ^{18}O ilə işarələnmiş **13** və **14** lineariifolianonların alınması üçün, fərz edin ki, $H_2{}^{16}O$ yerinə $H_2{}^{18}O$ istifadə olunmuşdur. **13** və **14** birləşmələri ^{18}O-işarələnmiş izotopemerlərdir. İzotopla işarələnməni saymasaq, **13** və **14-**dən eyni stereokimyaya sahib **15** maddəsi alınır.



A.2 **A** üçün müvafiq quruluşu **seçin.** 2pt

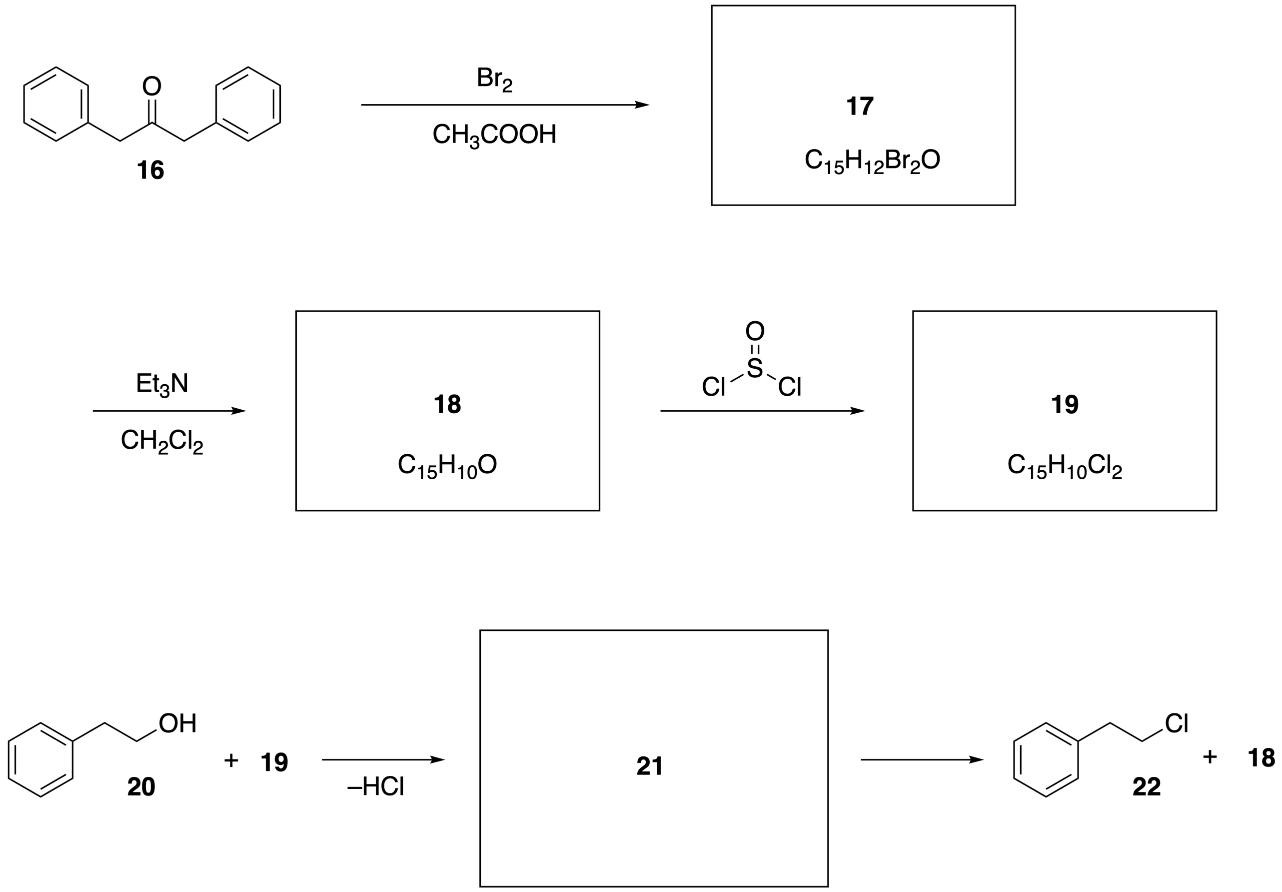
I  II  III  IV 

A.3 **8** - **14** maddələrinin quruluş formullarını **çəkin** və lazım olduqda aydın şəkildə stereokimyanı göstərin. Həmçinin, aşağıdakı nümunədə göstərilən formada **13** və **14** maddələrində ^{18}O atomlarını **işarələyin**. 19pt



B Hissəsi

19 birləşməsi aşağıdakı kimi sintez edilmişdir. Qeyri-benzol aromatikliyi ilə əlaqədar olaraq **19** birləşməsi spirtlər üçün aktivator olaraq istifadə edilə bilər. **20**-in **22-**yə çevrilməsi zamanı aralıq məhsul ion-cütü **21** əmələ gəlir. NMR vasitəsilə **21-**in əmələ gəlməsi müşahidə edilsə də, **21** mərhələli olaraq **18** və **22**-yə parçalanır.



^{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	**17**-**19** və **21** maddələrinin quruluş formullarını **çəkin.** Stereokimyanın qeyd etməyin.	10pt

Qeyri-benzol Aromatikliyinin Araşdırılması

A hissəsi

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)

B hissəsi

B.1 (10 pt)

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

IChO
Problem 8

Cover sheet

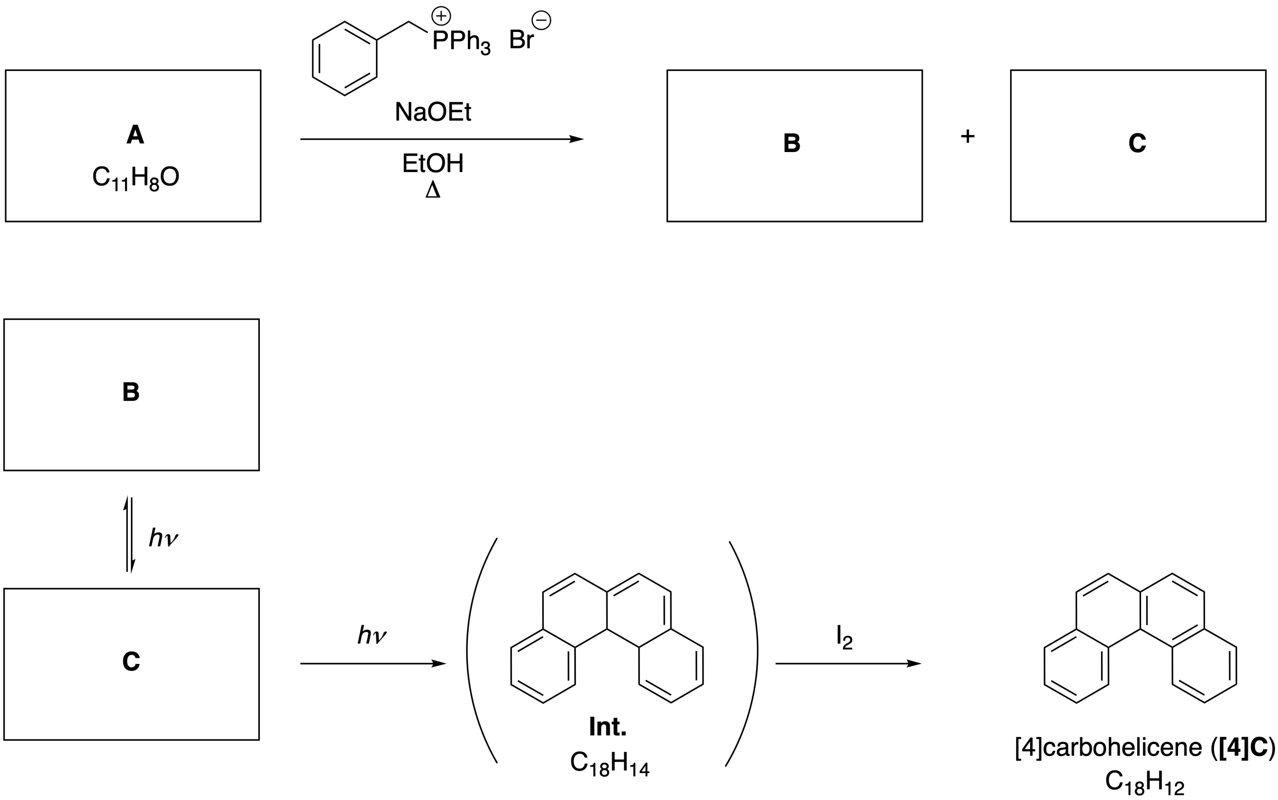
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

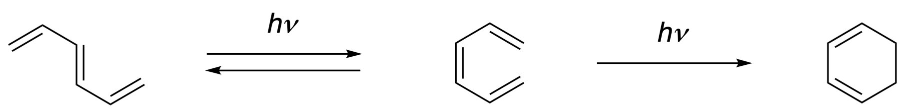
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Points	9	3	7	3	4	**26**
Score						

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.

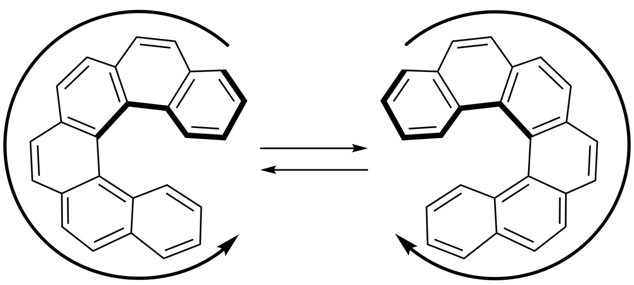


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1	**<u>Draw</u>** 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. **<u>Draw</u>** 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.

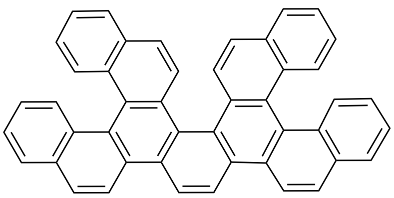


(*M*) (*P*)

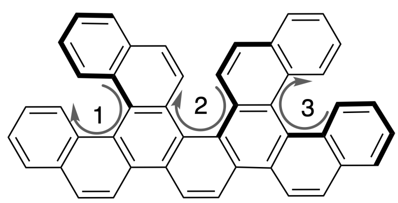
[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

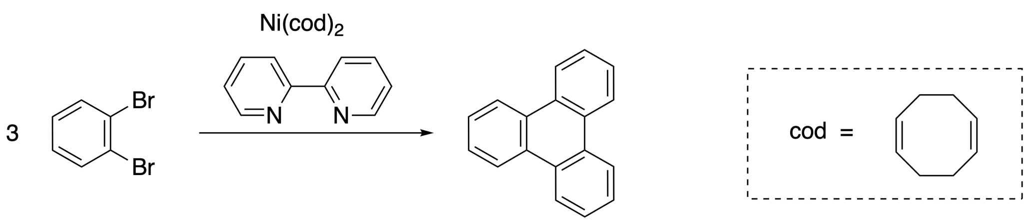


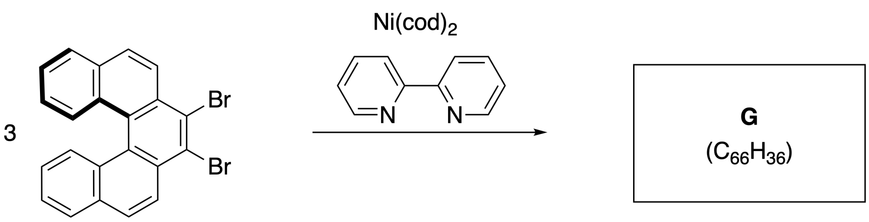
E



(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

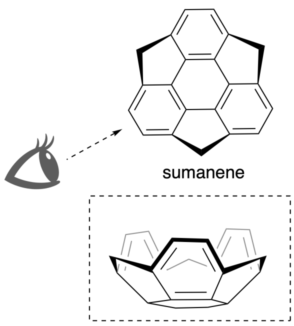




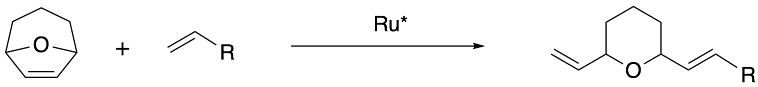
(*P*)-**F**

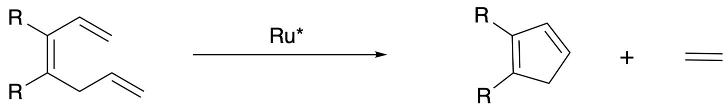
Part B

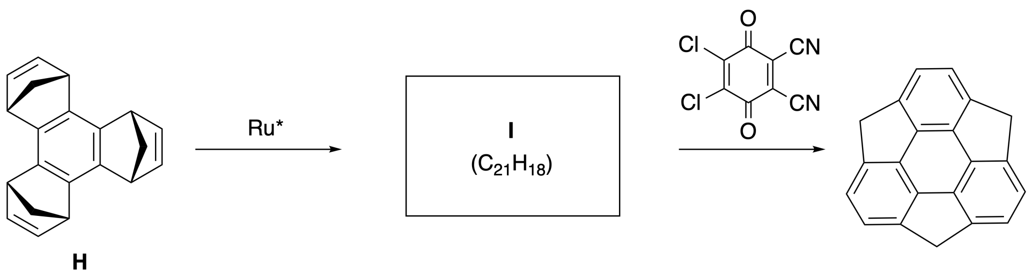
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



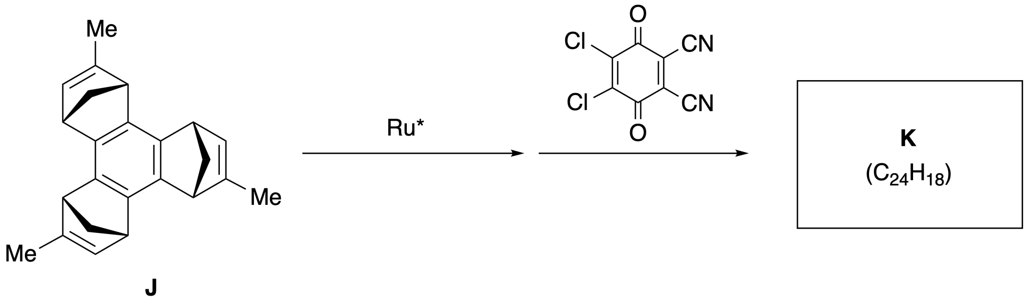
Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.







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



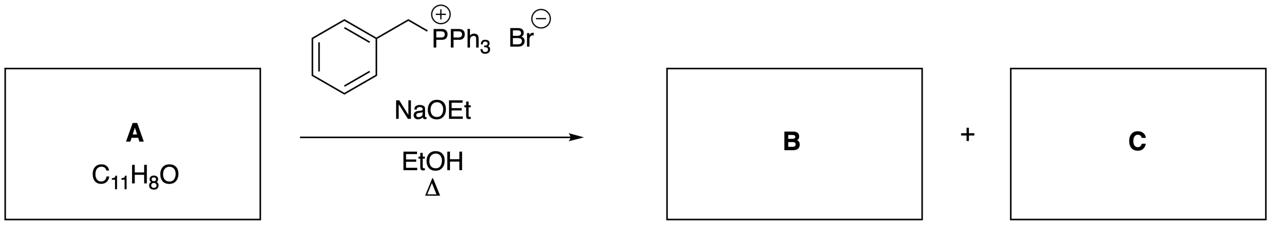
B.2	Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry.	4pt

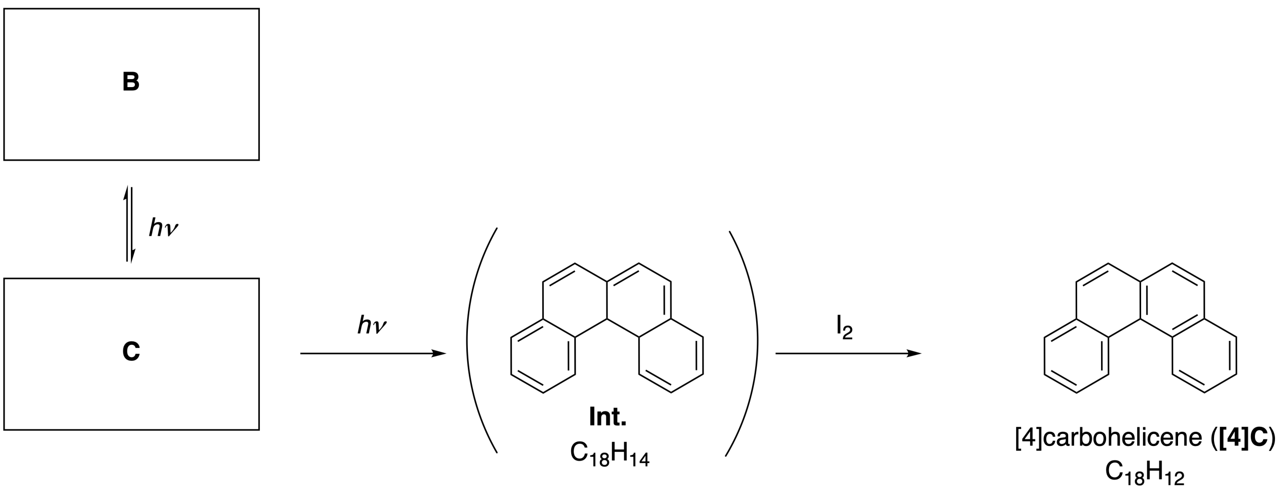
Dinamik Üzvi Molekullar və Onların Xirallığı

Ümuminin 11 %-i						
Sual	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Cəmi**
Ballar	9	3	7	3	4	**26**
Nəticə						

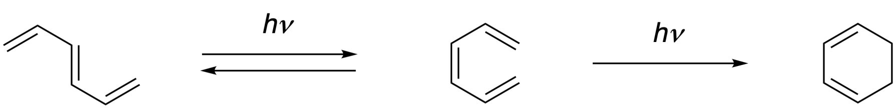
A hissəsi

Ardıcıl orto birləşmiş poltsiklik aromatik karbohidrogenlər [n]karbohelisenlər adlanır (burada n ədədi 6 üzvlü həlqələrin sayını bildirir) (aşağıya baxın). [4]Karbohelisen (**[4]C**) aşağıda göstərilmiş fotoreaksiya istifadəsinə edən yolla səmərəli şəkildə sintez olunur. Sintez zamanı yodla asanlıqla oksidləşən intermediat (**Int.**) alınır.





Fotoreaksiya aşağıda göstərilən nümunədəki kimi həyata keçirilir.

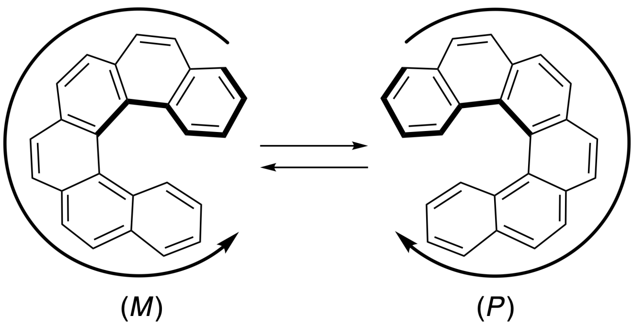


Qeyd: 8-ci sual üçün olan bütün cavablarınızda, karbohelisen nümunələrində təsvir edildiyi kimi, dəyişkən-növbəli təkqat və ikiqat rabitələri çəkin. Konyuqə π sistemləri üçün həlqələrdən istifadə etməyin.

A.1	**A-C** birləşmələrinin quruluş formullarını **çəkin**. Stereoizomerlər fərqlənməlidir.	9pt

A.2	[5]Karbohelisenin eyni fosfonium duzundan və uyğun başlanğıc maddədən sintez olunması cəhdləri yalnız cüzi miqdarda [5]karbohelisen sintezi ilə nəticələndi, əvəzində isə molekul çəkisi [5]karbohelisendən 2 Da daha az olan **D** məhsulu əmələ gəldi. **D** üçün ^{1}H NMR nəticələri aşağıda verilib. **D-nin** quruluş formulunu **çəkin.** **[D** (δ, ppm in CS_2, otaq temp.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

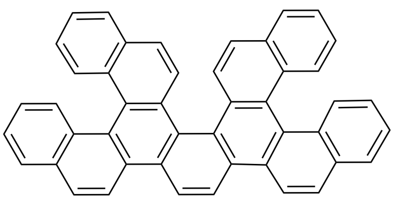
[5]- və daha böyük [n]karbohelisenlər spiral (helical) xirallığa malikdir. Bu helisenlərin enantiomerlərinin bir-birinə çevrilmələri otaq temperaturunda nəzərə çarpacaq dərəcədə yavaş gedir. Aşağıda göstərildiyi kimi, [n]karbohelisenlərin xirallıqları *(M)* və *(P)* olaraq müəyyən edilir.



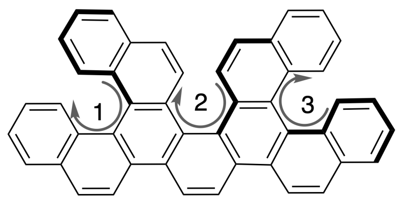
n-nin 4-dən böyük qiymətlərində [n]karbohelisenlər sütun (kolon) xromatoqrafiyası ilə enantiomerlərə ayrılır. Bu metod Prof. Yoshio Okamoto tərəfindən irəli sürülmüşdür.

Foto mənbəyi: Yaponiya Mükafat Fondu

Multiple helisenlər tərkibində iki vəya daha çox helisenvari quruluş olan molekullardır. Helikal xirallığın olması multiple helisenlərdə bir neçə stereoizomer mövcud olmasına səbəb olur. Misal üçün, **E** üç [5]karbohelisen hissəsindən ibarət bir molekuldur. *(P,P,P)* konfiqurasiyalı strereizomerlərdən biri aşağıda göstərilmişdir.

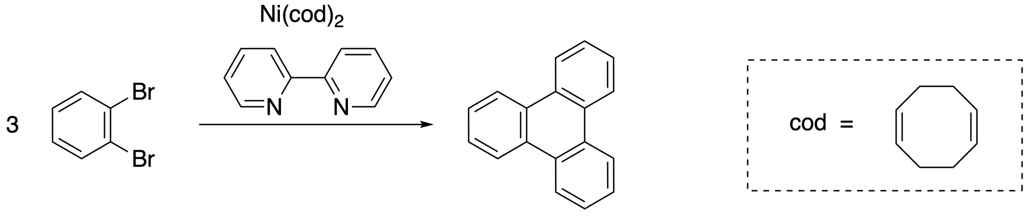


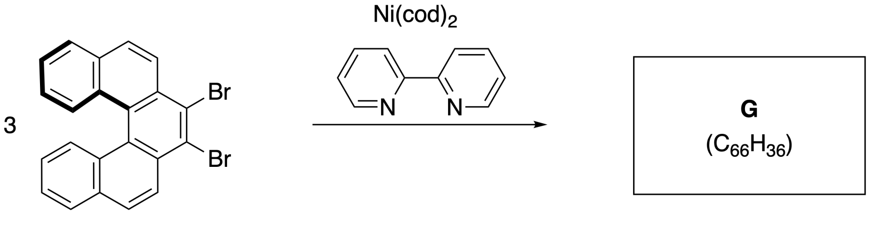
E



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

A.3	Nikel vasitəsilə 1,2-dibromobenzolun trimerləşməsi trifenilen əmələ gətirir. Eyni reaksiya **F**-in enantiomerinə, *(P)*-**F-ə** tətbiq edildikdə multiple helisen **G** ($C_{66}H_{36}$) əldə edilir. Reaksiya zamanı stereoizemerlər arası çevrilmə baş vermədiyi bilinirsə, bu prosesdə əmələ gələn **G**-nin bütün mümkün stereoizomerlərini **müəyyən edin**. Təkrarlanmaya yol verməyin. Nümunə olaraq: bir izomer, yuxarıdakı nümunədəki kimi, xirallığı tam nəzərə alınaraq rəqəmlərlə işarə edilməklə çəkilməlidir; digər stereoizomerlər isə mövqe rəqəmləri ilə və *M və P* olaraq işarə olunmalıdır. Misal üçün, **E** -nin digər stereoizomerləri (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), və (*M*, *P*, *M*) kimi sıralanmalıdır.	7pt

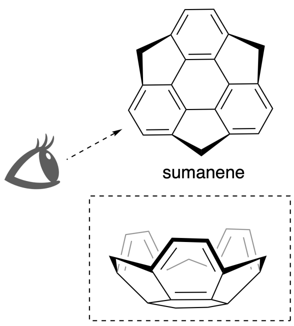




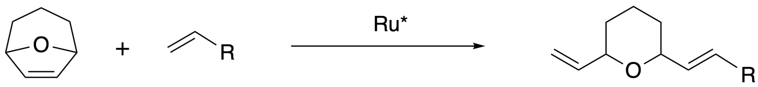
(*P*)-**F**

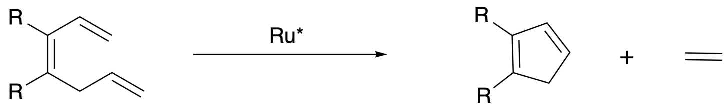
B hissəsi

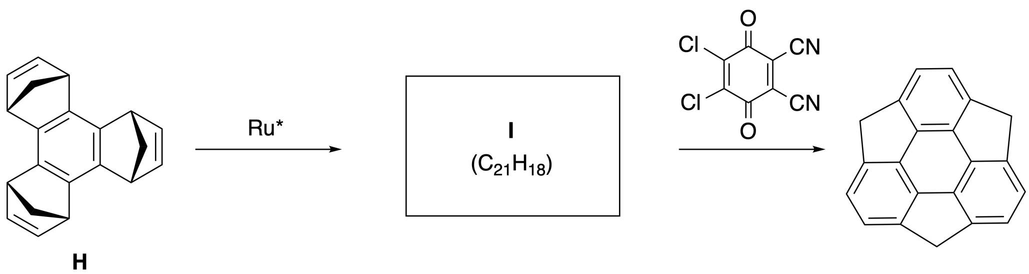
İlk dəfə 2003-cü ildə Yaponiyada qeydə alınan Sumanen kasa formalı hidrokarbondur. “Sumanen” adının mənşəyi Sanskrit-Hind sözü olan “suman”, yəni günəbaxandır. Sumanenin sintezi ardıcıl olaraq həlqə açılması və həlqə qapanması metatezis reaksiyalarından ibarətdir.



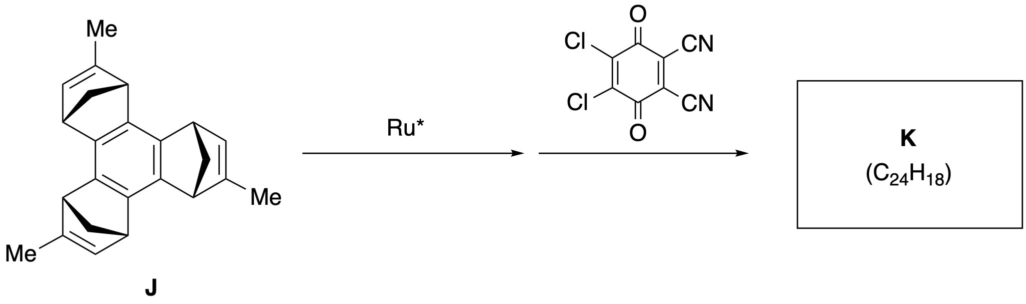
Rutenium (Ru*) katalizatorluğu ilə baş verən nümunə metatezis reaksiyaları aşağıda verilmişdir.







B.1	**I** intermediatının quruluş formulunu **çəkin** (stereokimya lazım deyil).	3pt



B.2	Əgər başlanğıc maddə kimi optiki aktiv **J** istifadə olunarsa, eyni reaksiyalar ardıcıllığı nəticəsində sumanenin optiki aktiv törəməsi olan **K** alınır. **J** -in stereomərkəzləri metatezis reaksiyaları zamanı dəyişmir. **K** maddəsinin quruluş formulunu stereokimyanı nəzərə alaraq **çəkin.**	4pt

Dinamik Üzvi Molekullar və Onların Xirallığı

A hissəsi

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

B hissəsi

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

IChO
Problem 9
Cover sheet

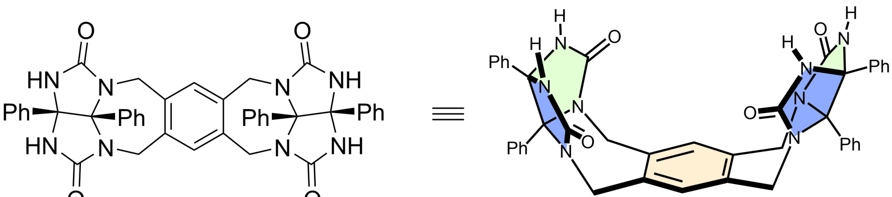
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Likes and Dislikes of Capsule

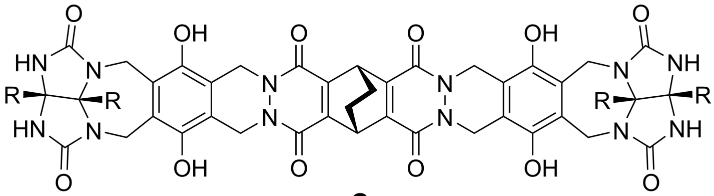
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

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

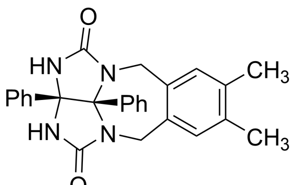
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

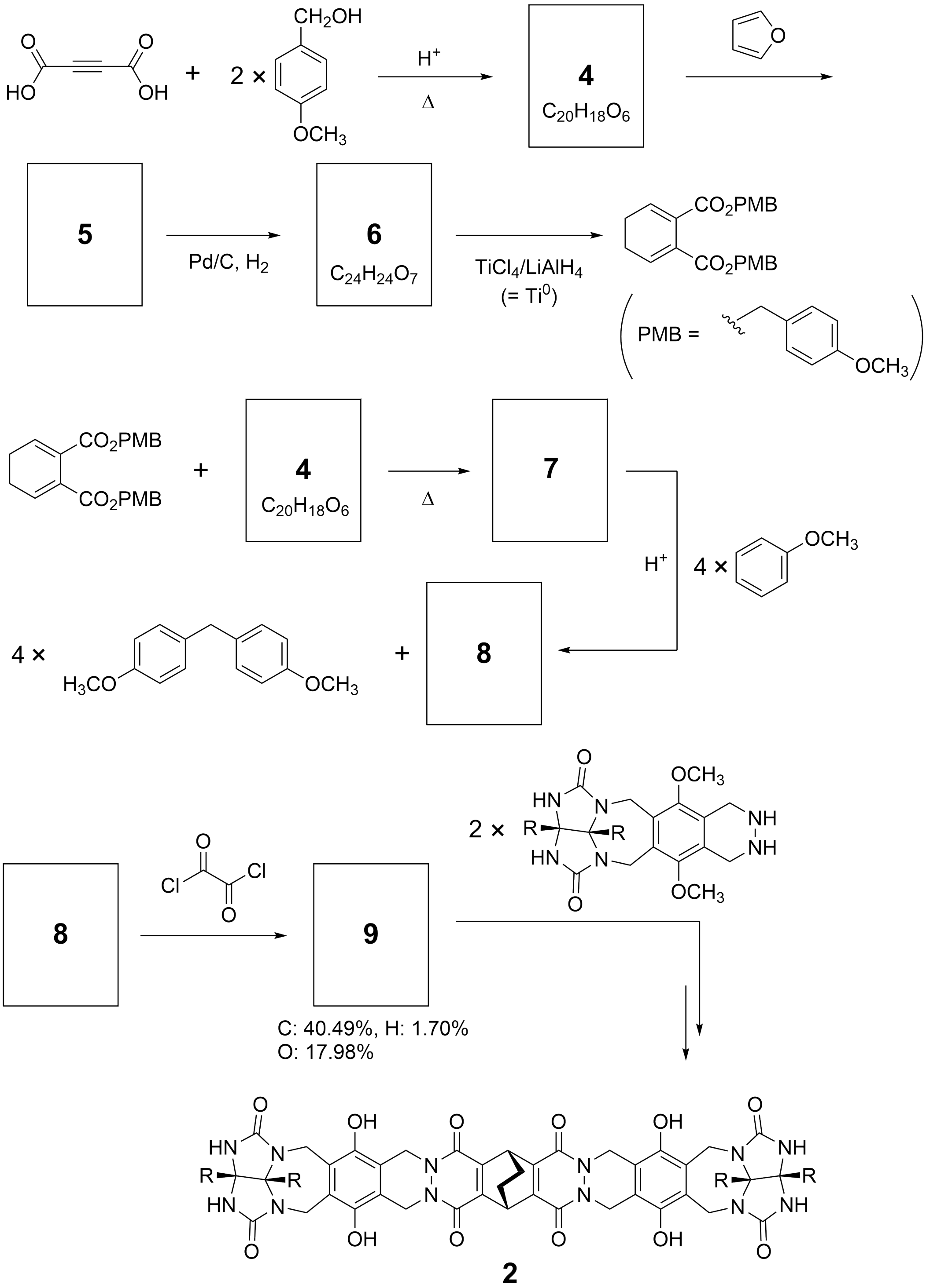


2



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	**<u>Draw</u>** 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	**<u>Circle</u>** all the appropriate atom(s) **X** in **1**.	2pt

A.3	**<u>Give</u>** 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:

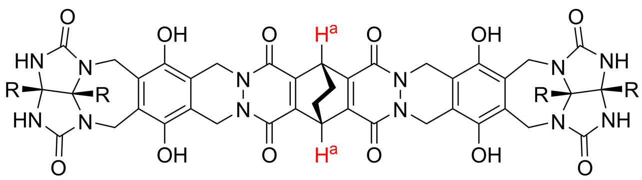
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

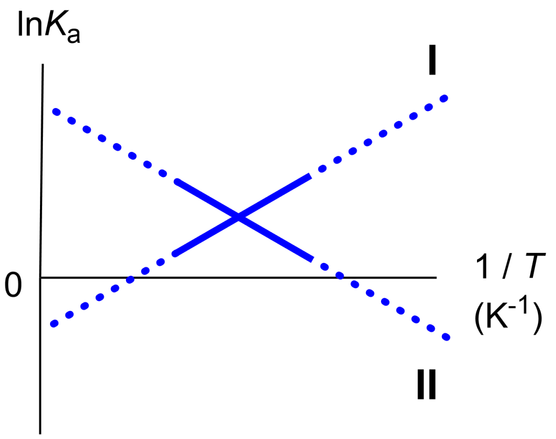
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

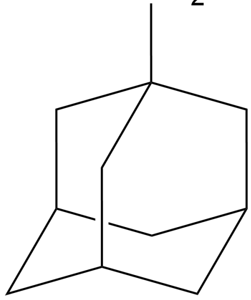
A.4	**Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal.	3pt

^{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.

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

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

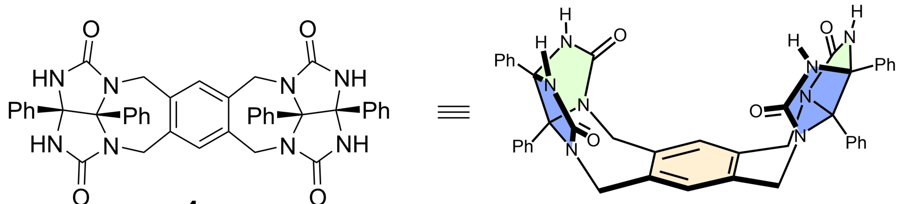
	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

Kapsulların Sevdikləri və Sevmədikləri

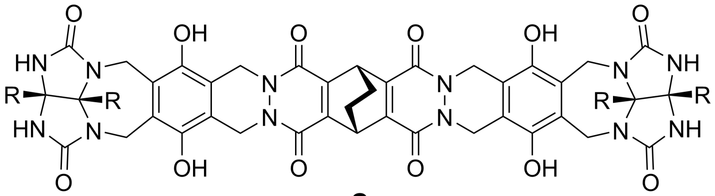
Ümuminin 10%-i						
Sual	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Cəmi**
Ballar	13	2	2	3	3	**23**
Nəticə						

Yaxşı uşaqlar belə hərəkət etmir, amma tennis topunun tikişlərini açsanız, onu U-formalı iki hissəyə ayırmaq olar.

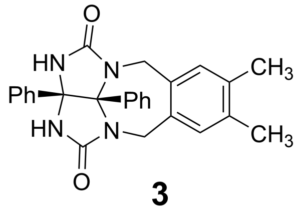
Bu fikir əsasında, **1** və **2** birləşmələri müxtəlif ölçülü U-formalı molekullar olaraq sintez olunub. **3** birləşməsi **1** birləşməsi ilə müqayisə üçün sintez olunub və bu birləşmələrin kapsul əmələ gətirmə xüsusiyyətləri tədqiq edilib.



1

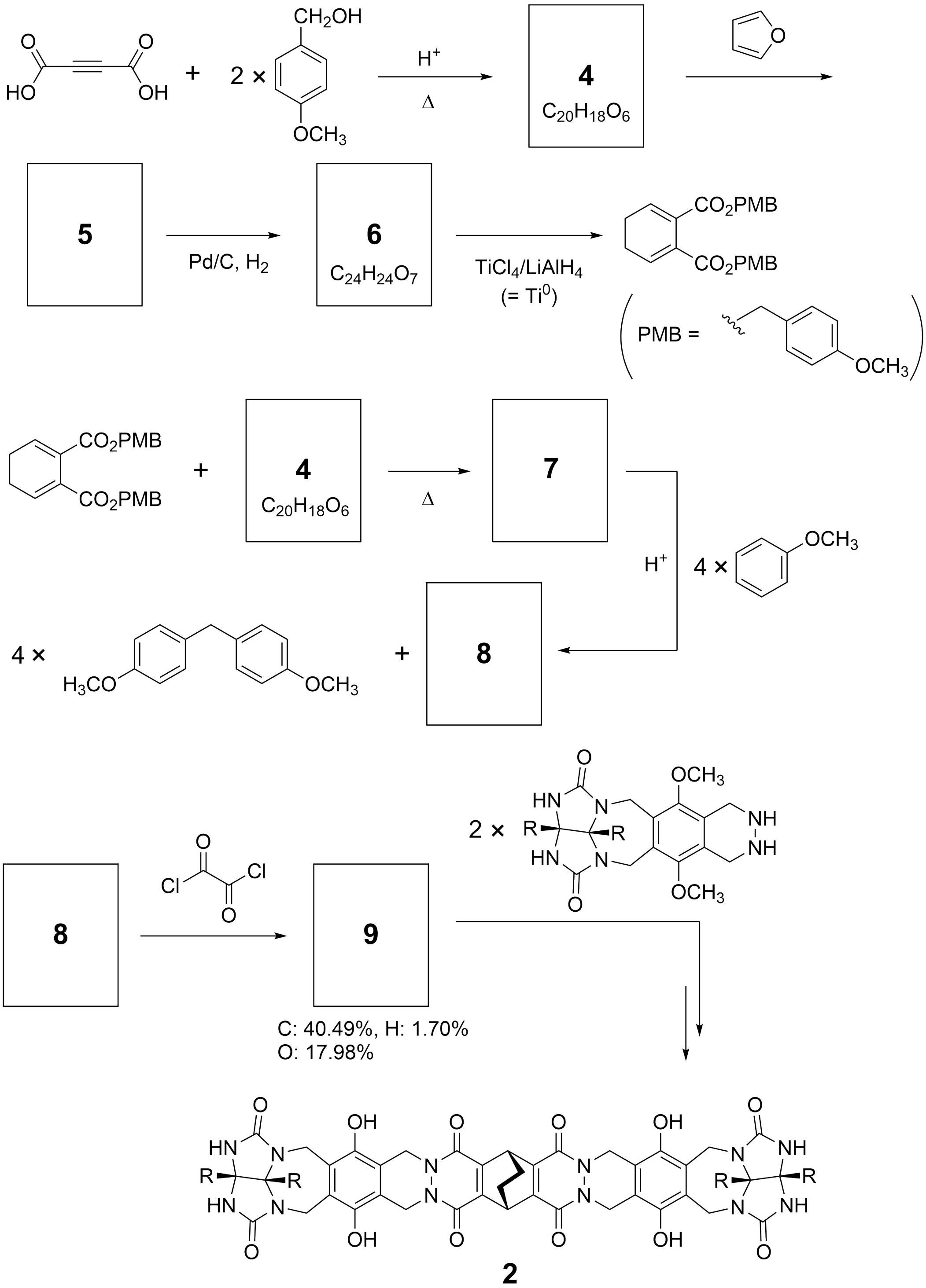


2



3

2 maddəsinin sintezi aşağıda göstərilmişdir. **9** birləşməsinin kütləcəelement tərkibi belədir: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98%



A.1	**4-9** maddələrinin quruluş formullarını çəkin; stereokimya nəzərə alınmaya bilər. P-metoksibenzil quruluşunu tam çəkmək əvəzinə ”PMB” qısaltmasını istifadə edə bilərsiniz.	13pt

1 maddəsinin kütlə spektrində, onun dimerinə uyğun ($\mathbf{1}_2$) ionun piki müşahidə edilir, halbuki **3-**ün spektrində $\mathbf{3}_2$ müşahidə edilmir. $\mathbf{1}_2$məhlulunun ^{1}H NMR spektrində **1-**dən törəyən bütün NH protonları kimyəvi olaraq ekvivalentdir və onların kimyəvi sürüşməsi **3** birləşməsinin NH protonlarının kimyəvi sürüşməsindən nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənir. Bu məlumatlar onu göstərir ki, bir **1** molekulun NH qrupları ilə digər **1** molekulun **X** atomları arasında hidrogen rabitəsi əmələ gəlir və birlikdə dimer kapsul əmələ gətirirlər.

A.2	**1-**dəki bütün uyğun **X** atom(lar)ını **dairələyin**.	2pt

A.3	($\mathbf{1}_2$) Dimer kapsulundakı hidrogen rabitələrinin sayını **yazın**.	2pt

($\mathbf{1}_2$) Dimer kapsulunda daxili boşluq var və bu boşluğa kiçik uyğun Z molekulu kapsullaşdırıla bilər. Bu fenomen aşağıda göstərilən tənliklə ifadə edilir:

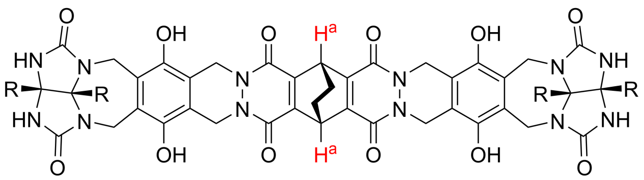
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \qquad (1)$$

Z-nin $\mathbf{1}_2$-ə kapsullaşdırılmasının tarazlıq sabiti aşağıda verilib:

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

Molekulun kapsula kapsullaşdırma prosesi NMR vasitəsilə müşahidə edilə bilər. Misal üçün,C_6D_6-da $\mathbf{1}_2$ -in ^{1}H NMR spektrinin siqnalları CH_4 əlavə edilməmişdən əvvəl və sonra fərqlənir.

2 birləşməsi eləcə də sərt (rigid) və daha böyük dimer ($\mathbf{2}_2$) əmələ gətirir. $\mathbf{2}_2$-nin ^{1}H NMR spektri C_6D_6, C_6D_5F, və C_6D_6/C_6D_5F həlledici qarışığında, başqa bütün parametrlər sabit saxlanılmaqla ölçülür. **2** maddəsinin H^a-hidrogeninin müxtəlif həlledicilərdə kimyəvi sürüşməsi aşağıda verilib və **2** molekulunda H^a protonlarının başqa heç bir siqnalı müşahidə olunmayıb. Fərz edin ki, hər zaman kapsulun daxili həll edicilərin mümkün maksimum miqdarı ilə doldurulub və hər siqnal dolu kapsulun bir növünə uyğun gəlir.



2

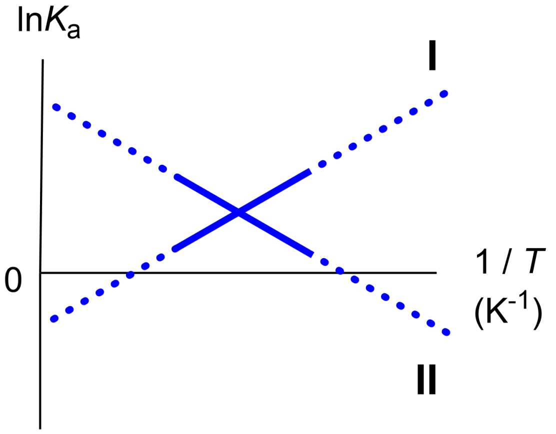
Məhlul	H^a-nın δ (ppm)-i
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

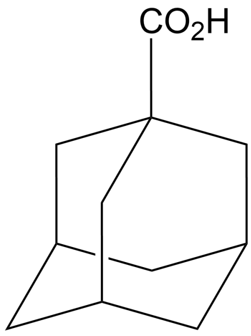
A.4	H^a siqnallarına uyğun $\mathbf{2}_2$-də kapsullaşdırılmış C_6D_6 və C_6D_5F molekullarının sayını **müəyyənləşdirin.**	3pt

C_6D_6 -dakı ^{1}H NMR nəticələri göstərdi ki, $\mathbf{2}_2$ bir molekul 1-adamantankarboksil turşusunu (AdA) kapsullaşdıra bilər və müxtəlif temperaturlar üçün birləşmə sabitləri (K_a) müəyyən edilərək aşağıda göstərilib. [solvent@$\mathbf{2}_2$] - bir və ya daha çox həll edici molekulu olan parçaları göstərir.

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

Oxşar şəkildə, tənlik 2-də verilmiş CH_4 və $\mathbf{1}_2$-nin C_6D_6-da müxtəlif temperaturlardakı K_a dəyərləri ^{1}H NMR ilə müəyyən edilib. İki birləşmə sabitinin qrafiki (ln K_a vs 1/T olaraq) aşağıda verilib.





AdA

$\mathbf{1}_2$-də heç bir C_6D_6 molekulu kapsullaşdırılmayıb. **II** xəttdə, entropiya dəyişikliyi (ΔS) (1), entalpiya dəyişikliyi (ΔH) (2)-dir. **II** xətt üçün bu kapsullaşdırmada əsas aparıcı qüvvə (3)-dür. Beləliklə, **I** xətti (4)-ə və **II** xətti (5)-ə uyğun gəlir.

A.5 (1)-(5) boşluqları üçün düzgün A və ya B variantını **seçin**. 3pt

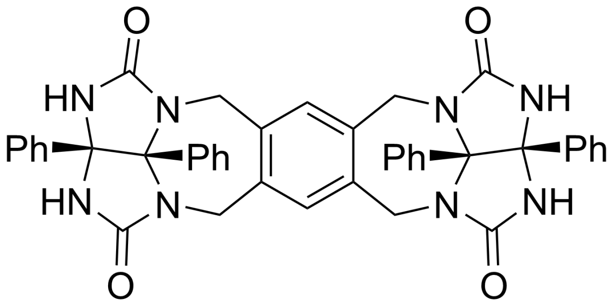
	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ və CH_4	$\mathbf{2}_2$ və AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ və CH_4	$\mathbf{2}_2$ və AdA

Kapsulların Sevdikləri və Sevmədikləri

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-nın δ (ppm)-i	C_6D_6-nın sayı	C_6D_5F-nın sayı
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : ______ (2) : ______ (3) : ______

(4) : ______ (5) : ______