

BEL-4 C-0 C-1

**BEL-4 C-0 C**  
Lukas Schieble

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

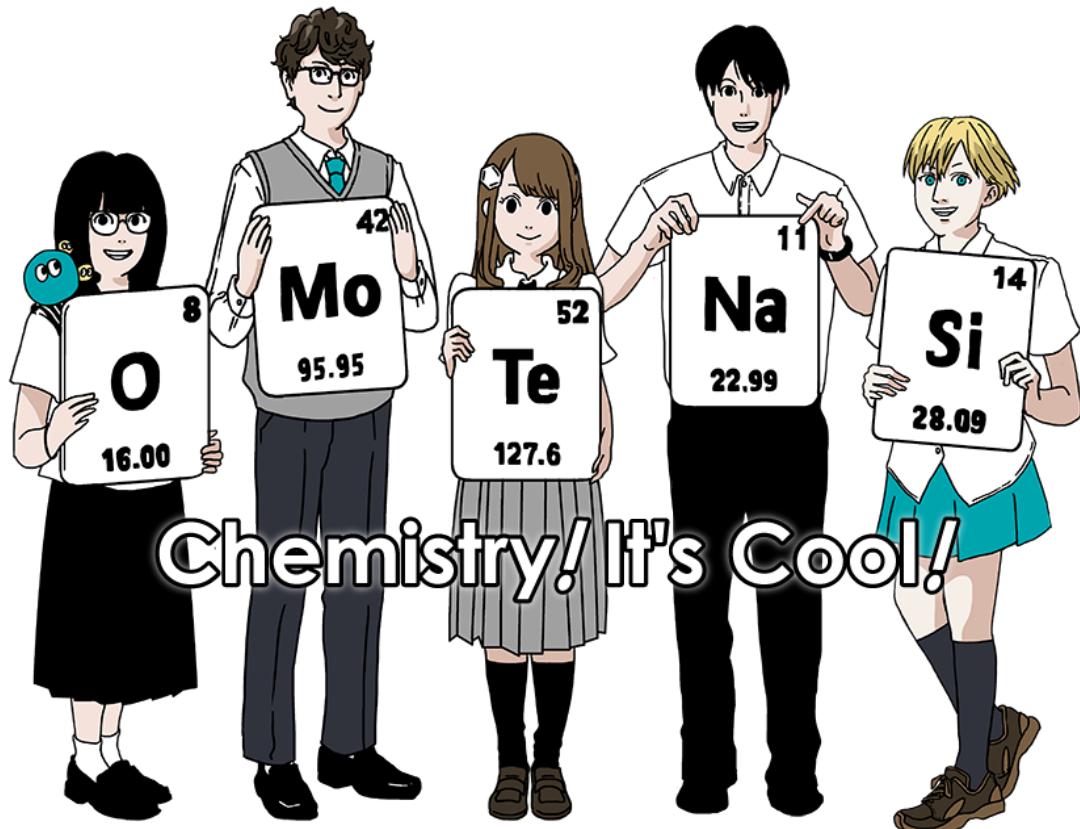
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

**Olympiade Internationale de Chimie 2021 Japon**

53<sup>me</sup> IChO2021 Japon

25 Juillet - 2 Août 2021

<https://www.icho2021.org>



## Consignes générales

- Vous devez écrire uniquement au stylo.
- Votre calculatrice doit être non-programmable.
- Ce sujet est composé de **9 problèmes**.
- Vous pouvez résoudre les problèmes dans n'importe quel ordre.
- Vous aurez **5 heures** pour résoudre tous les problèmes.
- Vous pouvez **commencer** à écrire seulement après que la consigne **START** a été donnée.
- Tous les résultats doivent être écrits au stylo dans les cadres réservés à cet effet sur les **documents réponse**. Vous pouvez utiliser le verso du sujet comme brouillon si besoin. N'oubliez pas que les réponses écrites en dehors des cadres ne seront pas prises en compte.
- Écrivez les calculs pertinents dans les cadres appropriés lorsque nécessaire. La totalité des points ne sera accordée aux bonnes réponses que si vous montrez les étapes de votre travail.
- Le surveillant indiquera le temps restant **30 minutes** avant la consigne **STOP** de fin d'épreuve.
- Vous **devez arrêter** de composer au moment précis où la consigne **STOP** est donnée. Si vous n'arrêtez pas d'écrire, vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'ensemble de l'épreuve.
- La version officielle en anglais du sujet est disponible sur demande, à des fins de clarification uniquement.
- Il vous est interdit de quitter votre place sans autorisation. Si vous avez besoin d'assistance (dysfonctionnement de calculatrice, pause toilettes,...), levez la main jusqu'à l'arrivée du surveillant.

Bonne chance!

## Informations sur les problèmes et le barème

	Titre	Total des points	Pourcentage
1	Hydrogène à la surface d'un métal	24	11
2	Capsule temporelle d'isotopes	35	11
3	Loi de Beer-Lambert	22	8
4	L'oxydo-réduction du Zinc	32	11
5	Ce mystérieux silicium	60	12
6	Chimie du solide et métaux de transition	45	13
7	Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques	36	13
8	Molécules organiques dynamiques et leur chiralité	26	11
9	Liaisons dangereuses dans les capsules	23	10
<b>Total</b>			<b>100</b>

## Constantes physiques et équations

### Constantes

Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Charge élémentaire	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Pression standard	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zéro degré Celsius	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Picomètre	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Partie par million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Partie par milliard	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Partie par billion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Base du logarithme naturel	$e = 2.718281828459045$

## Equations

Loi des gaz parfaits	$PV = nRT$ , où $P$ est la pression, $V$ est le volume, $n$ est la quantité de matière, $T$ est la température absolue du gaz idéal.
Loi de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , où $F$ est la force électrostatique, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ est la constante de Coulomb, $q_1$ et $q_2$ sont la valeur des charges, et $r$ est la distance séparant les charges.
Premier principe de la thermodynamique	$\Delta U = q + w$ , où $\Delta U$ est la variation d'énergie interne, $q$ est la chaleur fournie, et $w$ est le travail fourni.
Enthalpie $H$	$H = U + PV$
Entropie $S$ exprimée en fonction du principe de Boltzmann	$S = k_B \ln W$ , où $W$ est le nombre de microétats.
Variation de l'entropie $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , où $q_{\text{rev}}$ est la chaleur fournie de manière réversible.
Energielibre de Gibbs, ou enthalpie libre $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , où $K$ est la constante d'équilibre, $z$ est le nombre d'électrons, $E^\circ$ est le potentiel standard de l'électrode.
Quotient de réaction $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Pour une réaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , où $[A]$ est la concentration de A.

Quantité de chaleur $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , où $c_m$ est la chaleur molaire spécifique , indépendante de la température.
Equation de Nernst pour les réactions d'oxydo-réduction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , où $C_{\text{ox}}$ est la concentration de l'oxydant, $C_{\text{red}}$ est la concentration du réducteur.
Equation d'Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , où $k$ est la constante de vitesse, $A$ est le facteur préexponentiel, $E_a$ est l'énergie d'activation. $\exp(x) = e^x$
Equation de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$ , où $A$ est l'absorbance, $\varepsilon$ est le coefficient d'extinction molaire, $l$ est la longueur du chemin optique, $c$ est la concentration de la solution.
Equation de Henderson-Hasselbalch	Pour un équilibre $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , où la constante d'équilibre est $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energie d'un photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , où $\nu$ est la fréquence, $\lambda$ est le longueur d'onde de la lumière.
Somme de la série géométrique	Si $x \neq 1$ , alors $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation utile pour résoudre certains problèmes	Si $x \ll 1$ , alors $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$



BEL-4 C-0 G-6

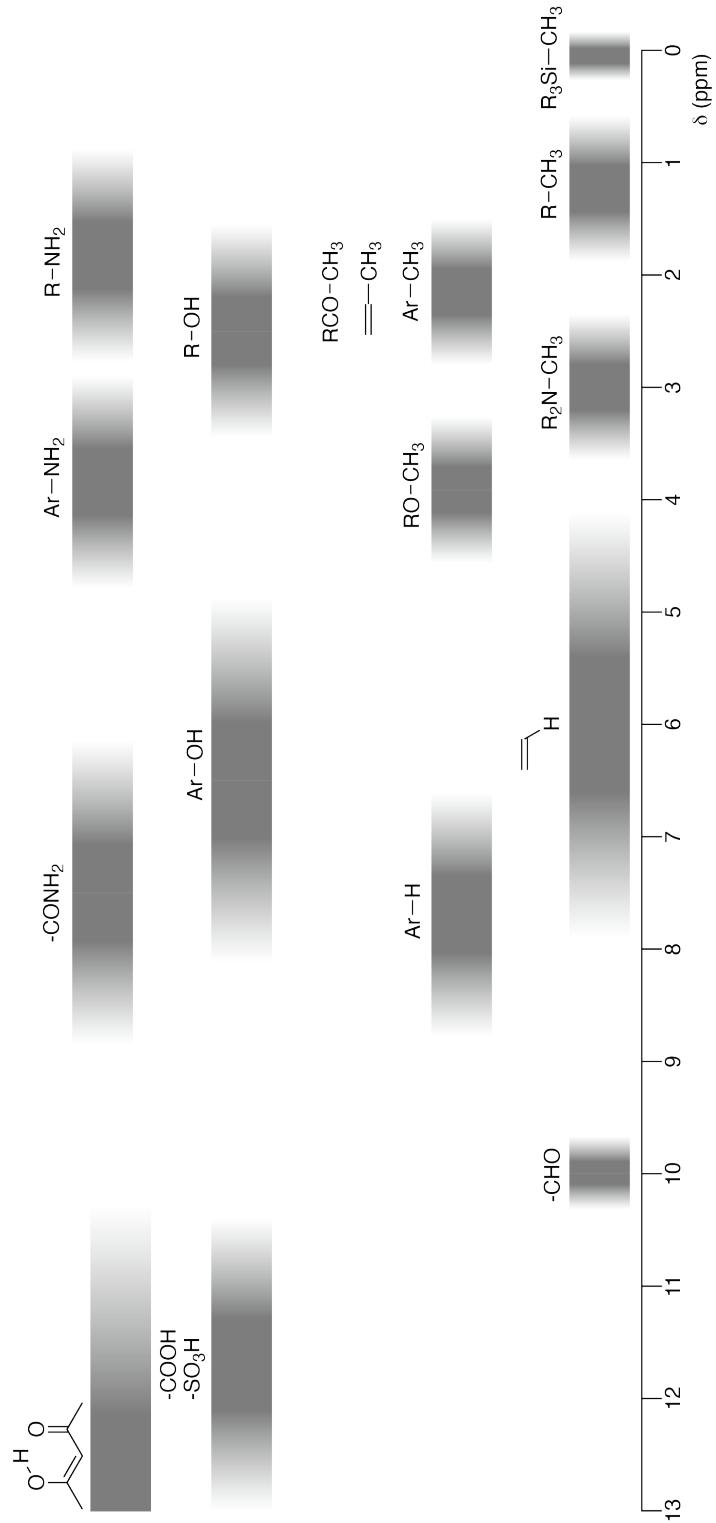
# G0-6

French Belgium (Belgium)

## Tableau périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
<sup>1</sup> <b>H</b> Hydrogen 1.008	<sup>3</sup> <b>Li</b> Lithium 6.968	<sup>4</sup> <b>Be</b> Beryllium 9.012	<sup>11</sup> <b>Na</b> Sodium 22.990	<sup>12</sup> <b>Mg</b> Magnesium 24.306	<sup>19</sup> <b>K</b> Potassium 39.098	<sup>20</sup> <b>Ca</b> Calcium 40.078	<sup>21</sup> <b>Sc</b> Scandium 44.956	<sup>22</sup> <b>Ti</b> Titanium 47.867	<sup>23</sup> <b>V</b> Vanadium 50.942	<sup>24</sup> <b>Cr</b> Chromium 51.996	<sup>25</sup> <b>Mn</b> Manganese 54.938	<sup>26</sup> <b>Fe</b> Iron 55.845	<sup>27</sup> <b>Co</b> Cobalt 58.933	<sup>28</sup> <b>Ni</b> Nickel 58.693	<sup>29</sup> <b>Cu</b> Copper 63.546	<sup>30</sup> <b>Zn</b> Zinc 65.38	<sup>31</sup> <b>Ga</b> Gallium 69.723	<sup>32</sup> <b>Ge</b> Germanium 72.630	<sup>33</sup> <b>As</b> Arsenic 74.922	<sup>34</sup> <b>Se</b> Selenium 78.971	<sup>35</sup> <b>Br</b> Bromine 79.904	<sup>2</sup> <b>He</b> Helium 4.003
Key:  <sup>113</sup> <b>Nh</b> Nhonium [278]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]					
<sup>37</sup> <b>Rb</b> Rubidium 85.468	<sup>38</sup> <b>Sr</b> Strontium 87.62	<sup>39</sup> <b>Y</b> Yttrium 88.906	<sup>40</sup> <b>Tc</b> Technetium [99]	<sup>41</sup> <b>Mo</b> Molybdenum 95.95	<sup>42</sup> <b>Nb</b> Niobium 92.906	<sup>43</sup> <b>Ta</b> Tantalum 91.224	<sup>44</sup> <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	<sup>45</sup> <b>Rh</b> Rhodium 102.906	<sup>46</sup> <b>Pd</b> Palladium 106.42	<sup>47</sup> <b>Ag</b> Silver 107.868	<sup>48</sup> <b>Cd</b> Cadmium 112.414	<sup>49</sup> <b>In</b> Indium 114.818	<sup>50</sup> <b>Tm</b> Thallium 118.710	<sup>51</sup> <b>Sn</b> Antimony 121.760	<sup>52</sup> <b>Te</b> Tellurium 127.60	<sup>53</sup> <b>I</b> Iodine 126.904	<sup>54</sup> <b>Xe</b> Xenon 131.293	<sup>6</sup> <b>B</b> Boron 10.814				
<sup>55</sup> <b>Cs</b> Caesium 132.905	<sup>56</sup> <b>Ba</b> Barium 137.327	<sup>57</sup> <b>Hf</b> Hafnium 178.49	<sup>57-71</sup> <b>La-Lu</b> Lanthanoids [138.905]	<sup>72</sup> <b>Ta</b> Tantalum 180.948	<sup>73</sup> <b>W</b> Tungsten 183.84	<sup>74</sup> <b>Re</b> Rhenium 186.207	<sup>75</sup> <b>Os</b> Osmium 190.23	<sup>76</sup> <b>Rh</b> Rhodium 192.217	<sup>77</sup> <b>Pt</b> Platinum 195.084	<sup>78</sup> <b>Au</b> Gold 196.967	<sup>79</sup> <b>Hg</b> Mercury 200.592	<sup>80</sup> <b>Tl</b> Thallium 204.384	<sup>81</sup> <b>Pb</b> Lead 207.2	<sup>82</sup> <b>Bi</b> Bismuth 208.98	<sup>83</sup> <b>Po</b> Polonium [210]	<sup>84</sup> <b>At</b> Astatine [210]	<sup>85</sup> <b>Rn</b> Radon [222]	<sup>13</sup> <b>B</b> Boron 12.011				
<sup>87</sup> <b>Fr</b> Francium [223]	<sup>88</sup> <b>Ra</b> Radium [226]	<sup>89-103</sup> <b>Ac-Lr</b> Actinoids [267]	<sup>104</sup> <b>Dy</b> Dysprosium [268]	<sup>105</sup> <b>Db</b> Dubnium [267]	<sup>106</sup> <b>Sg</b> Seaborgium [271]	<sup>107</sup> <b>Bh</b> Bohrium [272]	<sup>108</sup> <b>Hs</b> Hassium [277]	<sup>109</sup> <b>Mt</b> Meitnerium [276]	<sup>110</sup> <b>Ds</b> Darmstadtium [281]	<sup>111</sup> <b>Rg</b> Roentgenium [280]	<sup>112</sup> <b>Cn</b> Copernicium [285]	<sup>113</sup> <b>Nh</b> Nhonium [278]	<sup>114</sup> <b>Fl</b> Flerovium [289]	<sup>115</sup> <b>Mc</b> Moscovium [289]	<sup>116</sup> <b>Lv</b> Livermorium [293]	<sup>117</sup> <b>Ts</b> Tennessine [293]	<sup>118</sup> <b>Og</b> Oganesson [294]	<sup>5</sup> <b>B</b> Boron 10.814				
<sup>57-71</sup> <b>La-Lu</b> Lanthanoids [138.905]	<sup>58</sup> <b>Ce</b> Cerium 140.116	<sup>59</sup> <b>Pr</b> Praseodymium 144.242	<sup>60</sup> <b>Nd</b> Neodymium 140.908	<sup>61</sup> <b>Pm</b> Promethium 145	<sup>62</sup> <b>Sm</b> Samarium 150.36	<sup>63</sup> <b>Eu</b> Europium 151.964	<sup>64</sup> <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	<sup>65</sup> <b>Tb</b> Terbium 158.925	<sup>66</sup> <b>Dy</b> Dysprosium 162.500	<sup>67</sup> <b>Ho</b> Holmium 164.930	<sup>68</sup> <b>Er</b> Erbium 167.259	<sup>69</sup> <b>Tm</b> Thulium 168.934	<sup>70</sup> <b>Yb</b> Yterbium 173.045	<sup>71</sup> <b>Lu</b> Lutetium 174.967	<sup>72</sup> <b>Lu</b> Lutetium 174.967	<sup>73</sup> <b>Lu</b> Lutetium 174.967	<sup>74</sup> <b>Lu</b> Lutetium 174.967					
<sup>89-103</sup> <b>Ac-Lr</b> Actinoids [227]	<sup>89</sup> <b>Th</b> Thorium [230.038]	<sup>90</sup> <b>Pa</b> Protactinium [231.036]	<sup>91</sup> <b>U</b> Uranium [238.029]	<sup>92</sup> <b>Np</b> Neptunium [237]	<sup>93</sup> <b>Pu</b> Plutonium [239]	<sup>94</sup> <b>Cm</b> Curium [243]	<sup>95</sup> <b>Am</b> Americium [247]	<sup>96</sup> <b>Bk</b> Berkelium [247]	<sup>97</sup> <b>Cf</b> Californium [252]	<sup>98</sup> <b>Es</b> Einsteinium [252]	<sup>99</sup> <b>Fm</b> Fermium [257]	<sup>100</sup> <b>Md</b> Mendelevium [258]	<sup>101</sup> <b>No</b> Nobelium [259]	<sup>102</sup> <b>Lr</b> Lawrencium [262]	<sup>103</sup> <b>Lr</b> Lawrencium [262]	<sup>104</sup> <b>Lr</b> Lawrencium [262]	<sup>105</sup> <b>Lr</b> Lawrencium [262]					

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



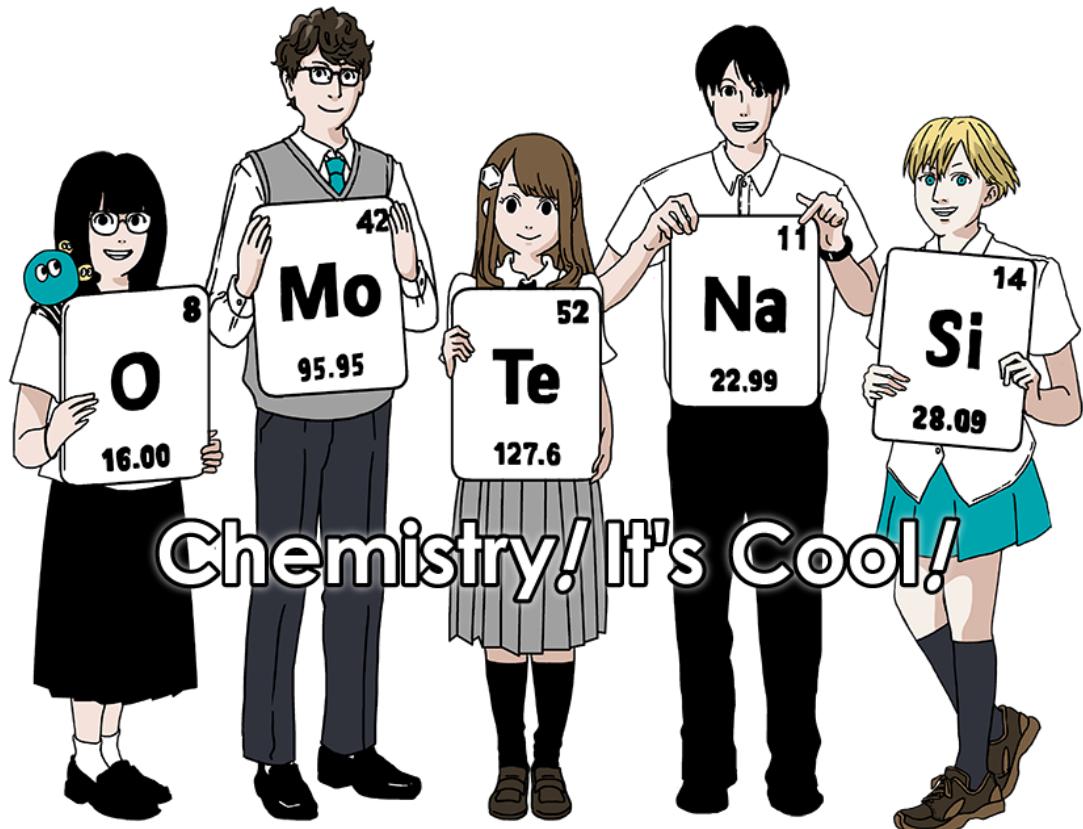
$\Delta\delta$  pour la substitution d'un groupe alkyle : env. +0.4 ppm

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

## Physical Constants and Equations

### Constants

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

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

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



BEL-4 C-0 G-6

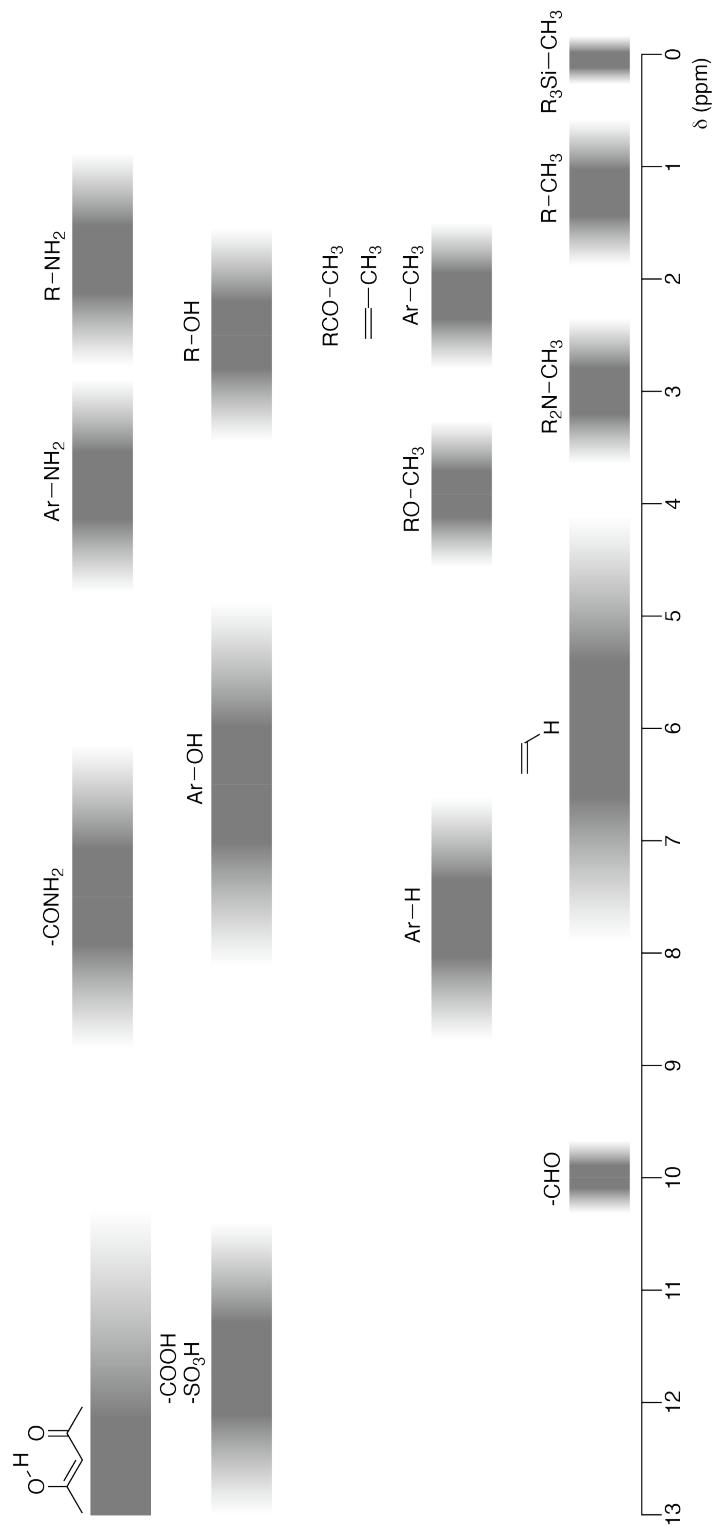
# G0-6

English (Official)

## Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
<b>1</b> H Hydrogen 1.008	<b>3</b> Li Lithium 6.968	<b>4</b> Be Beryllium 9.012	<b>11</b> Na Sodium 22.990	<b>12</b> Mg Magnesium 24.306	<b>19</b> K Potassium 39.098	<b>20</b> Ca Calcium 40.078	<b>21</b> Sc Scandium 44.956	<b>22</b> Ti Titanium 47.867	<b>23</b> V Vanadium 50.942	<b>24</b> Cr Chromium 51.996	<b>25</b> Mn Manganese 54.938	<b>26</b> Fe Iron 55.845	<b>27</b> Co Cobalt 58.933	<b>28</b> Ni Nickel 58.693	<b>29</b> Cu Copper 63.546	<b>30</b> Zn Zinc 65.38	<b>31</b> Ga Gallium 69.723	<b>32</b> Ge Germanium 72.630	<b>33</b> As Arsenic 74.922	<b>34</b> Se Selenium 78.971	<b>35</b> Br Bromine 79.904	<b>2</b> He Helium 4.003
Key: <b>113</b> <b>Nh</b> Nhonium [278]																						
<b>37</b> Rb Rubidium 85.468	<b>38</b> Sr Strontium 87.62	<b>39</b> Y Yttrium 88.906	<b>40</b> Nb Niobium 91.224	<b>41</b> Zr Zirconium 91.224	<b>42</b> Mo Molybdenum 95.95	<b>43</b> Tc Technetium [99]	<b>44</b> Ru Ruthenium 101.07	<b>45</b> Rh Rhodium 102.906	<b>46</b> Pd Palladium 106.42	<b>47</b> Ag Silver 107.888	<b>48</b> Cd Cadmium 112.414	<b>49</b> In Indium 114.818	<b>50</b> Sn Tin 118.710	<b>51</b> Sb Antimony 121.760	<b>52</b> Te Tellurium 127.60	<b>53</b> I Iodine 126.904	<b>54</b> Xe Xenon 131.293	<b>Kr</b> Krypton 83.738				
<b>55</b> Cs Cäsium 132.905	<b>56</b> Ba Barium 137.327	<b>57-71</b> La-Lu Lanthanoids	<b>72</b> Ta Tantalum 178.49	<b>73</b> Hf Hafnium 180.948	<b>74</b> W Tungsten 183.84	<b>75</b> Re Rhenium 186.207	<b>76</b> Os Osmium 190.23	<b>77</b> Ir Iridium 192.217	<b>78</b> Pt Platinum 195.084	<b>79</b> Au Gold 196.967	<b>80</b> Hg Mercury 200.592	<b>81</b> Tl Thallium 204.384	<b>82</b> Pb Lead 207.2	<b>83</b> Bi Bismuth 208.98	<b>84</b> Po Polonium [210]	<b>85</b> At Astatine [210]	<b>Rn</b> Radon [222]					
<b>87</b> Fr Francium [223]	<b>88</b> Ra Radium [226]	<b>89-103</b> Ac-Lr Actinoids	<b>104</b> Db Dysprosium [267]	<b>105</b> Sg Seaborgium [268]	<b>106</b> Bh Bohrium [271]	<b>107</b> Ds Darmstadium [272]	<b>108</b> Mt Mendelevium [277]	<b>109</b> Rg Roentgenium [280]	<b>110</b> Nh Nhonium [285]	<b>111</b> Cn Copernicium [285]	<b>112</b> Fl Flerovium [285]	<b>113</b> Lv Livermorium [289]	<b>114</b> Mc Moscovium [289]	<b>115</b> Ts Tennessine [293]	<b>116</b> Og Oganesson [294]							
<b>57-71</b> La-Lu Lanthanoids	<b>58</b> Ce Cerium 140.116	<b>59</b> Pr Praseodymium 140.908	<b>60</b> Nd Neodymium 144.242	<b>61</b> Pm Promethium [145]	<b>62</b> Sm Samarium 150.36	<b>63</b> Eu Europium 151.964	<b>64</b> Gd Gadolinium 157.25	<b>65</b> Tb Terbium 162.500	<b>66</b> Dy Dysprosium 158.925	<b>67</b> Ho Holmium 164.930	<b>68</b> Er Erbium 167.259	<b>69</b> Tm Thulium 168.934	<b>70</b> Yb Ytterbium 173.045	<b>71</b> Lu Lutetium 174.967								
<b>89-103</b> Ac-Lr Actinoids	<b>90</b> Pa Protactinium 232.038	<b>91</b> Th Thorium 231.036	<b>92</b> U Uranium 238.029	<b>93</b> Np Neptunium [239]	<b>94</b> Pu Plutonium [239]	<b>95</b> Am Americium [243]	<b>96</b> Cm Curium [247]	<b>97</b> Bk Berkelium [247]	<b>98</b> Cf Californium [252]	<b>99</b> Es Einsteinium [252]	<b>100</b> Fm Fermium [257]	<b>101</b> Md Mendelevium [258]	<b>102</b> No Nobelium [259]	<b>103</b> Lr Lawrencium [262]								

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



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

BEL-4 C-1 C-1

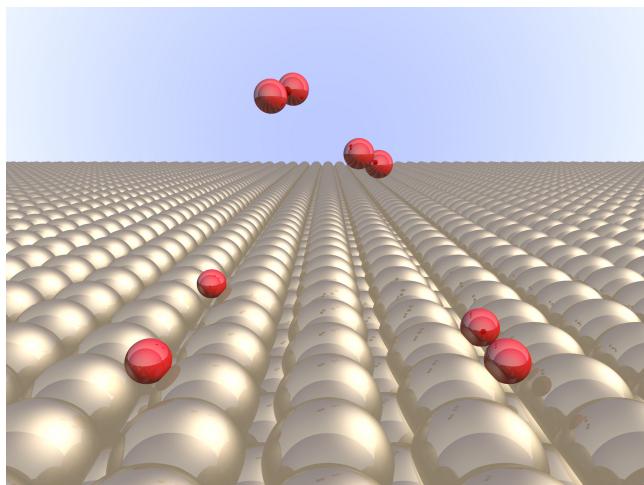
**BEL-4 C-1 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 1  
Cover sheet**

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

## Hydrogène à la surface d'un métal

11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	<b>Total</b>
Barème	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Points							



L'hydrogène est envisagé comme future source d'énergie qui ne dépend pas des combustibles fossiles. Nous examinerons ici le processus de stockage de l'hydrogène dans un métal, qui est lié à la technologie de transport et de stockage de l'hydrogène.

### Partie A

L'hydrogène étant absorbé à l'intérieur d'un métal via sa surface, considérons d'abord le processus d'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal,  $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ , où les états gazeux et adsorbé de l'hydrogène sont représentés respectivement par (g) et (ad). Les molécules d'hydrogène ( $H_2$ ) qui atteignent la surface du métal (M) se dissocient à la surface et sont adsorbées sous forme d'atomes H (Fig. 1). Ici, l'énergie potentielle de  $H_2$  est représentée par deux variables : la distance interatomique  $d$ , et la hauteur par rapport à l'atome métallique de surface  $z$ . On suppose que l'axe joignant les deux atomes H est parallèle à la surface et que le centre de gravité de l'ensemble des deux atomes se trouve toujours sur la ligne pointillée verticale de la Fig. 1. La Fig. 2 représente la carte des niveaux d'énergie potentielle pour la dissociation à la surface. Les valeurs numériques représentent l'énergie potentielle en kJ par mole de  $H_2$ . L'espacement entre les lignes pleines est de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , l'espacement entre les lignes pointillées est de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , et l'espacement entre les lignes pleines et pointillées est de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . On néglige l'énergie de vibration de point zéro.

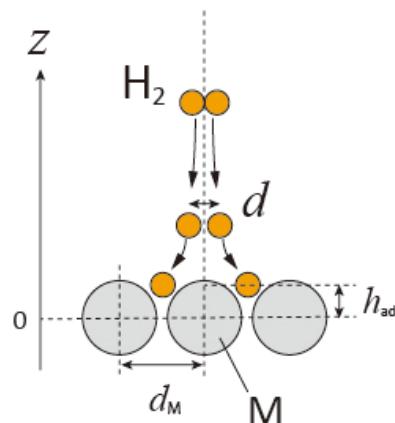


Fig.1 Définition des variables. Le schéma n'est pas à l'échelle.

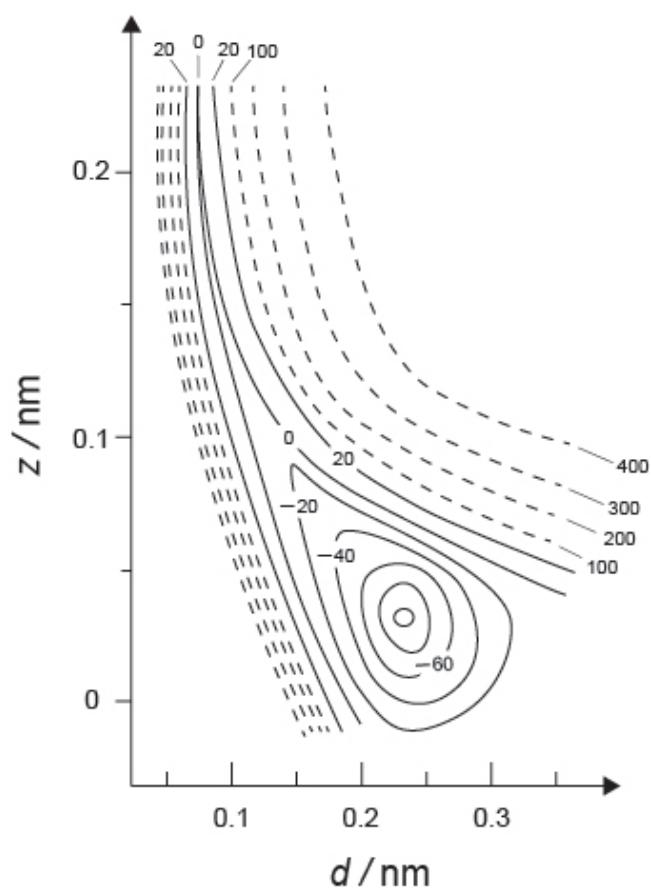


Fig.2

BEL-4 C-1 Q-3

**A.1** Pour chacun des items suivants (i)–(iii), **choisir** la valeur la plus proche parmi les 6pt propositions A–G.

- (i) La distance interatomique pour une molécule de H<sub>2</sub> gazeuse  
(ii) La distance interatomique entre les atomes de métal ( $d_M$  dans la Fig. 1)  
(iii) La distance entre la surface et les atomes H adsorbés ( $h_{ad}$  dans la 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** Pour chacune des grandeurs suivantes (i)–(ii), **choisir** la valeur la plus proche 4pt parmi les propositions A–H.

- (i) l'énergie requise pour la dissociation de H<sub>2</sub> gazeux en H gazeux.  
[H<sub>2</sub>(g) → 2H(g)]  
(ii) l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une molécule gazeuse de H<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>(g) → 2H(ad)]

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

## Partie B

Les atomes d'hydrogène adsorbés sont alors soit absorbés à l'intérieur du métal, soit recombinés et désorbés dans la phase gazeuse, comme le montrent les réactions (1a) et (1b). H(ab) représente un atome d'hydrogène absorbé dans le métal.



Les vitesses de réaction par site de surface pour l'adsorption, la désorption et l'absorption sont respectivement  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  et  $r_3[\text{s}^{-1}]$ . Elles sont exprimées comme suit :

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

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

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

où  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  et  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  sont les constantes de vitesse de réaction et  $P_{\text{H}_2}$  est la pression en  $\text{H}_2$ . Parmi les sites disponibles à la surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) est la fraction occupée par des atomes H. On suppose que l'adsorption et la désorption sont rapides par rapport à l'absorption ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ), et que  $\theta$  reste constant.

**B.1**  $r_3$  peut être exprimé comme suit :

5pt

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

**Déterminer** l'expression de  $C$  en fonction de  $k_1$  et  $k_2$ .

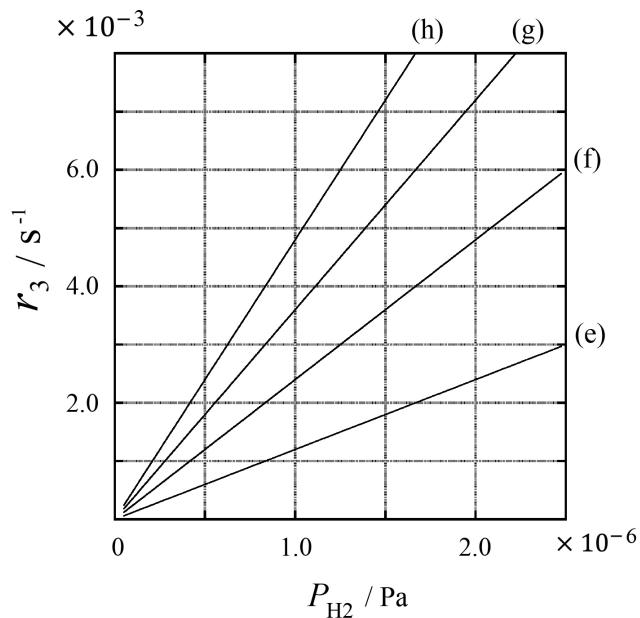
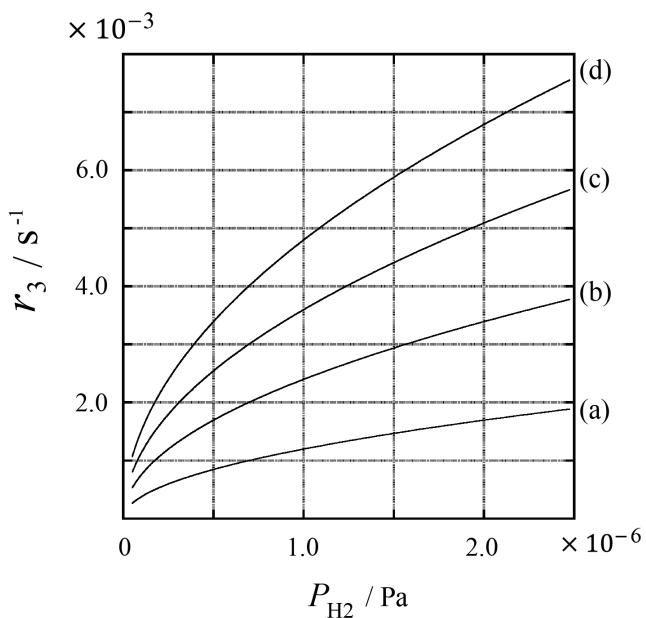
Un échantillon métallique d'une surface de  $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  a été placé dans un contenant ( $1\text{L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) sous  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ).

La densité surfacique des sites d'adsorption d'atomes d'hydrogène vaut  $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . La température de surface est maintenue à  $T = 400 \text{ K}$ . Au cours de la réaction (1),  $P_{\text{H}_2}$  diminue à une vitesse constante de  $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . On suppose que  $\text{H}_2$  est un gaz parfait et que le volume de l'échantillon métallique est négligeable.

**B.2** Calculer la quantité en moles d'atomes H absorbés par unité de surface et par unité de temps,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

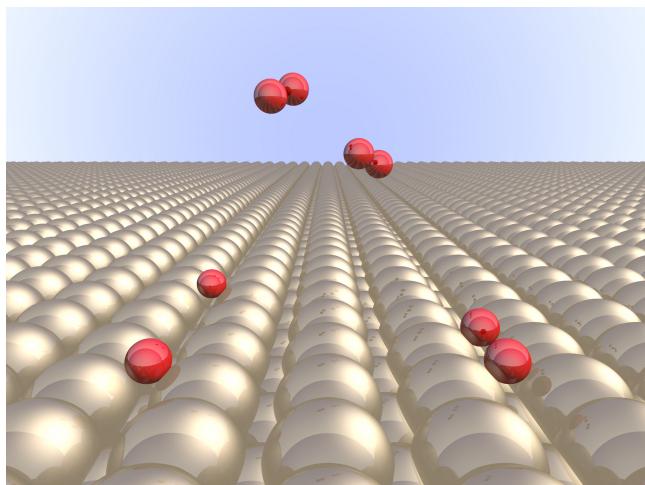
**B.3** À  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  vaut  $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculer la valeur de  $k_3$  à  $400 \text{ K}$ . Si vous n'avez pas répondu à la question **B.2**, utilisez  $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** À une température  $T$  différente, on donne  $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  et  $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Pour la représentation de  $r_3$  en fonction de  $P_{\text{H}_2}$  à cette température, sélectionner la courbe correcte parmi les propositions (a)–(h). 3pt



## Hydrogen at a Metal Surface

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	<b>Total</b>
Points	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
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  $20\text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100\text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80\text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

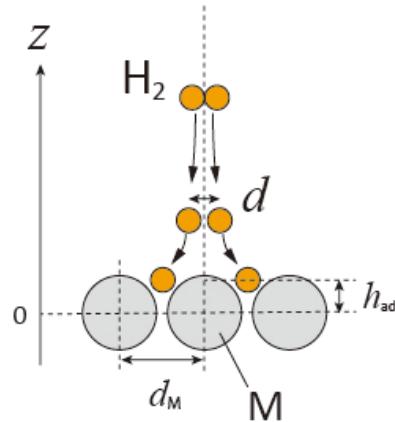


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

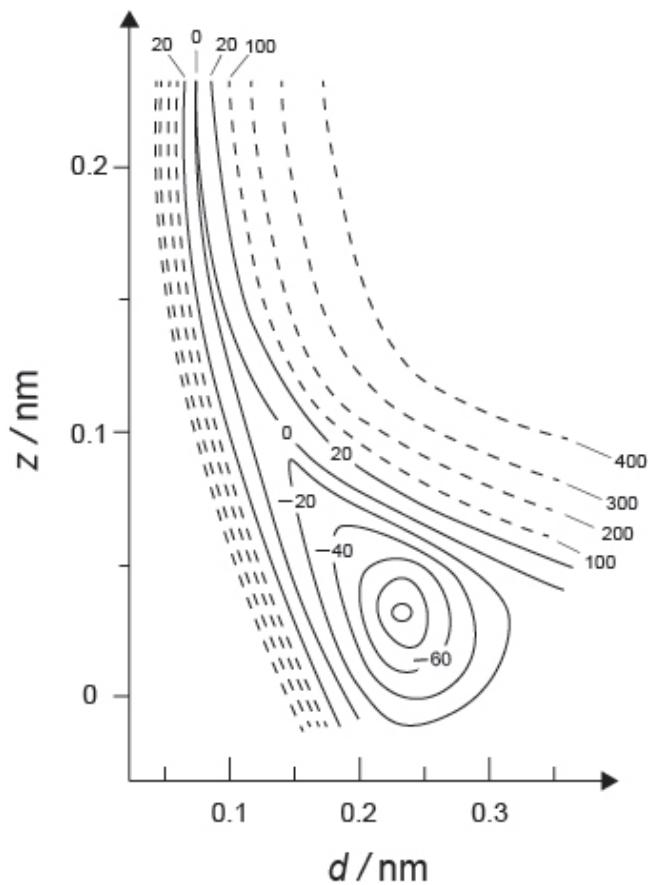


Fig.2

**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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> to gaseous H [H<sub>2</sub>(g) → 2H(g)]  
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>(g) → 2H(ad)]

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

## 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.



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

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

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

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

where  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  and  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  are the reaction rate constants and  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) 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  $\theta$  remains constant.

**B.1**  $r_3$  can be expressed as:

5pt

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

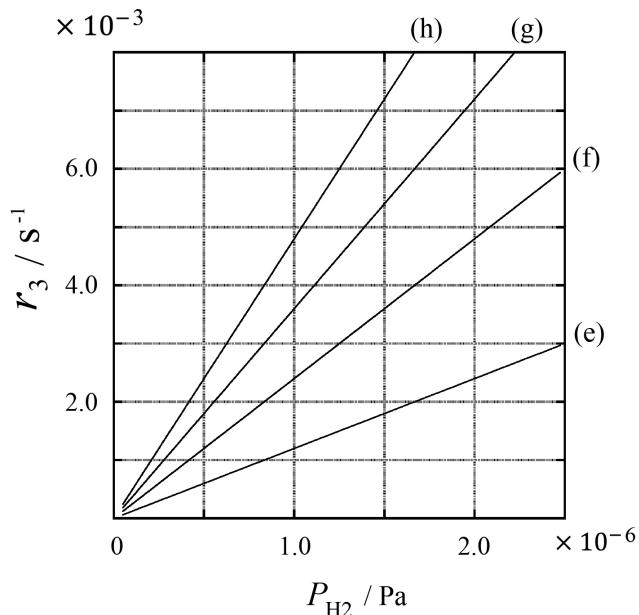
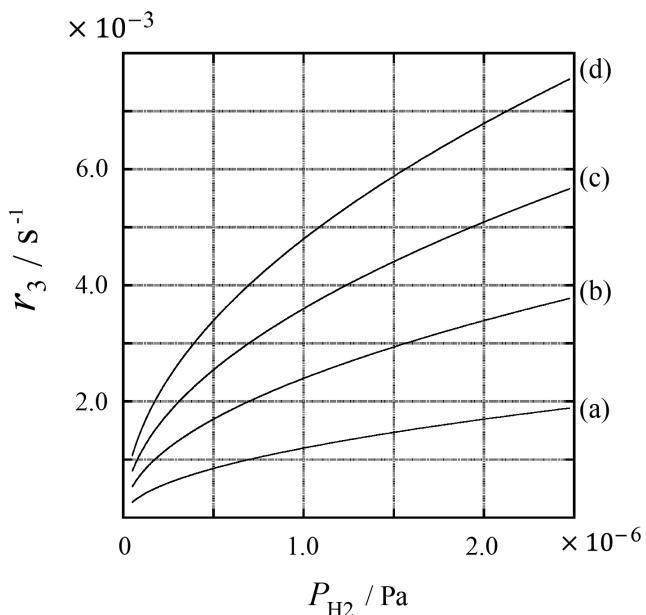
Express  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

A metal sample with a surface area of  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  was placed in a container ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) with  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . The surface temperature was kept at  $T = 400 \text{ K}$ . As the reaction (1) proceeded,  $P_{\text{H}_2}$  decreased at a constant rate of  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Assume that  $\text{H}_2$  is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

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

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

**B.4** At a different  $T$ ,  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  and  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  are given. For  $r_3$  as a function of  $P_{\text{H}_2}$  at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt





BEL-4 C-1 A-1

**A1-1**  
French Belgium (Belgium)

## Hydrogène à la surface d'un métal

### Partie A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



BEL-4 C-1 A-2

**A1-2**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (5 pt)

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

**B.2** (3 pt)

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



BEL-4 C-1 A-3

**A1-3**  
French Belgium (Belgium)

**B.3** (3 pt)

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

**B.4** (3 pt)

BEL-4 C-2 C-1

**BEL-4 C-2 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 2  
Cover sheet**

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

## Capsule temporelle d'isotopes

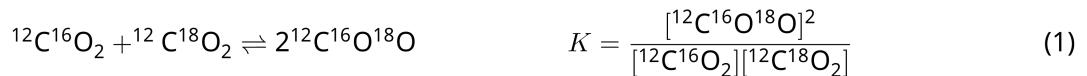
11 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Barème	8	8	10	9	<b>35</b>
Points					



Les entités moléculaires qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, comme  $\text{CH}_4$  et  $\text{CH}_3\text{D}$ , sont appelées isotopologues. On considère que les isotopologues ont les mêmes caractéristiques chimiques. Dans la nature, cependant, il existe une légère différence.

Toutes les substances présentées dans ce Problème sont supposées en phase gazeuse.

On considère l'équilibre suivant :



L'entropie,  $S$ , augmente avec le nombre d'états microscopiques possibles d'un système,  $W$  :

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

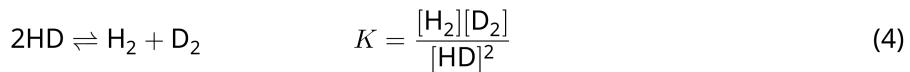
$W = 1$  pour  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . En revanche,  $W = 2$  pour une molécule de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  car les atomes d'oxygène sont différents dans cette molécule. Comme le membre de droite de l'équilibre représenté dans l'éq. 1 comporte deux molécules de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , on a :  $W = 2^2 = 4$ .

- A.1** L'enthalpie de réaction,  $\Delta_r H$ , de l'éq. 3 est positive quelle que soit la température. 8pt



**Calculer** les constantes d'équilibre,  $K$ , pour l'éq. 3 à très basse température (c'est à dire quand  $T \rightarrow 0$ ) et à très haute température (c'est à dire quand  $T \rightarrow +\infty$ ). On suppose que la réaction reste inchangée à ces températures et que  $\Delta_r H$  tend vers une valeur constante à haute température.

Le  $\Delta_r H$  du processus suivant peut être expliqué par les vibrations moléculaires.



À  $T = 0$  K, l'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique dont la fréquence de vibration est  $\nu [\text{s}^{-1}]$  s'exprime :

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

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

Où  $k$  est la constante de force et  $\mu$  la masse réduite, qui s'exprime en fonction de la masse des deux atomes de la molécule diatomique,  $m_1$  et  $m_2$ , selon :

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

- A.2** Le nombre d'onde associé à la vibration de  $\text{H}_2$  vaut  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Calculer**  $\Delta_r H$  pour l'équation suivante à  $T = 0$  K en  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



On considère que :

- seule l'énergie vibrationnelle contribue à  $\Delta_r H$ .
- les valeurs de  $k$  pour  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , et  $\text{D}_2$  sont identiques.
- la masse de  $\text{H}$  vaut 1 Da et la masse de  $\text{D}$  vaut 2 Da.

La fraction molaire de  $H_2$ , HD et  $D_2$  dépend de la température dans un système en équilibre. Ici,  $\Delta_{D_2}$  est défini à partir de la variation de la fraction molaire de  $D_2$ .

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

Ici,  $R_{D_2}$  représente  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  dans l'échantillon et  $R_{D_2}^*$  représente  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  quand  $T \rightarrow +\infty$ . À noter : la distribution des isotopes devient aléatoire quand  $T \rightarrow +\infty$ .

- A.3** À l'aide de l'abondance naturelle de D, **calculer**  $\Delta_{D_2}$  lorsque l'échange isotopique est à l'équilibre à la température à laquelle  $K$  de l'éq. 4 vaut 0,300. On suppose que les abondances naturelles de D et de H valent respectivement  $1,5576 \times 10^{-4}$  et  $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

En général, la fraction molaire de l'isotopologue doublement substitué, qui contient deux atomes d'isotopes lourds par molécule, augmente quand la température diminue. On considère la fraction molaire des molécules de  $\text{CO}_2$  de masse moléculaire 44 et 47, notées  $\text{CO}_2[44]$  et  $\text{CO}_2[47]$  ci-dessous. La grandeur  $\Delta_{47}$  est définie comme :

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

$R_{47}$  représente  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  dans l'échantillon et  $R_{47}^*$  représente  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  quand  $T \rightarrow +\infty$ . Les abondances naturelles des atomes de carbone et d'oxygène sont indiquées ci-dessous; on ne considérera que les isotopes cités ici.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
abondance naturelle	0,988888	0,011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
abondance naturelle	0,997621	0,0003790	0,0020000

$\Delta_{47}$  dépend de la température selon la relation ci-dessous, où  $T$  est la température absolue en K :

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

- A.4** Le  $R_{47}$  de plancton fossile prélevé dans les fonds marins de l'Antarctique vaut de  $4,50865 \times 10^{-5}$ . **Déterminer** la température à l'aide de cette valeur de  $R_{47}$ . Cette température peut-être interprétée comme la température de l'air à l'époque où le plancton vivait. On ne considérera que l'isotopologue le plus abondant  $\text{CO}_2[47]$  pour ce calcul. 9pt

## Isotope Time Capsule

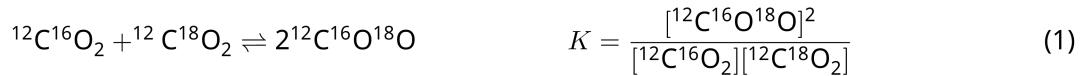
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , 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:



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

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

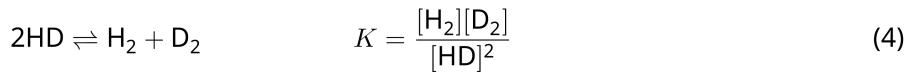
$W = 1$  for  $\text{^{12}C}^{16}\text{O}_2$  and  $\text{^{12}C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

- A.1** The enthalpy change,  $\Delta H$ , of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt



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

The  $\Delta H$  of the following process can be explained by molecular vibrations.



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

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

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

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

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

- A.2** The vibration of  $\text{H}_2$  is at  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  when reported as a wavenumber. 8pt  
**Calculate** the  $\Delta H$  of the following equation at  $T = 0$  K in units of  $\text{J mol}^{-1}$ .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the  $\Delta H$ .
- the  $k$  values for  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub> depends on the temperature in a system in equilibrium. Here,  $\Delta_{D_2}$  is defined as the change of the molar ratio of D<sub>2</sub>.

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

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** **Calculate**  $\Delta_{D_2}$  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  $1.5576 \times 10^{-4}$  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  $\text{CO}_2$  molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as  $\text{CO}_2[44]$  and  $\text{CO}_2[47]$  below. The quantity  $\Delta_{47}$  is defined as:

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

$R_{47}$  refers to  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  in the sample and  $R_{47}^*$  to  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  at  $T \rightarrow +\infty$ . The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
natural abundance	0.988888	0.011112

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

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

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

- A.4** The  $R_{47}$  of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was  $4.50865 \times 10^{-5}$ . 9pt  
**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  $\text{CO}_2[47]$  for the calculation.



BEL-4 C-2 A-1

**A2-1**  
French Belgium (Belgium)

## Capsule temporelle d'isotopes

**A.1** (8 pt)

$$\begin{array}{l} \underline{T \rightarrow 0 : K =} \\ \underline{T \rightarrow +\infty : K =} \end{array}$$



BEL-4 C-2 A-2

**A2-2**  
French Belgium (Belgium)

**A.2** (8 pt)

$$\Delta rH = \underline{\quad} \text{J mol}^{-1}$$



BEL-4 C-2 A-3

**A2-3**  
French Belgium (Belgium)

**A.3** (10 pt)

$$\Delta_{D_2} = \underline{\hspace{1cm}}$$



BEL-4 C-2 A-4

**A2-4**  
French Belgium (Belgium)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_ K

BEL-4 C-3 C  
BEL-4 C-3 C-1

**BEL-4 C-3 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 3  
Cover sheet**

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

## Loi de Beer-Lambert

8 % du total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Barème	10	6	6	<b>22</b>
Points				

Dans ce problème, on néglige l'absorption de la cellule et du solvant. Les températures de toutes les solutions et de tous les gaz sont maintenues constantes à 25 °C.

### Partie A

On prépare une solution aqueuse **X** à partir de HA et NaA. Les concentrations  $[A^-]$ ,  $[HA]$  et  $[H^+]$  dans la solution **X** sont respectivement :  $1.00 \times 10^{-2}$  mol L $^{-1}$ ;  $1.00 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$  et  $1.00 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ . Elles sont reliées par l'équilibre acide-base suivant :

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

Dans la partie A, la longueur du chemin optique est  $l$ . On considère la masse volumique constante au cours de la dilution. On suppose qu'aucune autre réaction chimique que l'éq. 1 ne se produit.

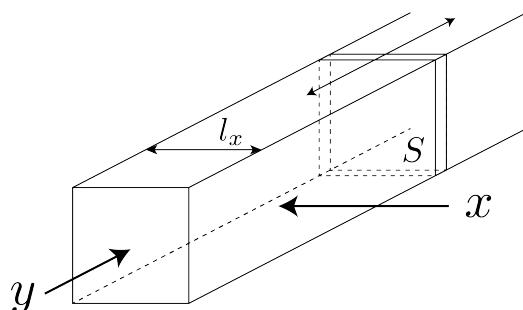
- A.1** La solution **X** possède une absorbance  $A_1$  à la longueur d'onde  $\lambda_1$ . Ensuite, la solution **X** est diluée au double de son volume initial à l'aide d'acide chlorhydrique de pH = 2,500. Après la dilution, l'absorbance est toujours  $A_1$  à  $\lambda_1$ . 10pt  
**Déterminer** le rapport  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , où  $\varepsilon_{HA}$  et  $\varepsilon_{A^-}$  représentent respectivement les coefficients d'extinction molaire de HA et de  $A^-$ .

## Part B

Considérons l'équilibre suivant en phase gazeuse :

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

Un gaz pur **D** est introduit à une pression  $P$  dans un récipient parallélépipédique possèdant une paroi mobile transparente de section transversale  $S$  (voir la figure ci-dessous). L'équilibre s'établit à la pression totale  $P$  constante. L'absorbance du gaz est  $A = \varepsilon(n/V)l$ , où  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  et  $l$  sont respectivement le coefficient d'extinction molaire, la quantité de gaz en moles, le volume du gaz et la longueur du chemin optique. On considère que tous les composants du mélange gazeux se comportent comme des gaz parfaits.



Utiliser les définitions suivantes si nécessaire :

	Etat initial		A l'équilibre	
	D	M	D	M
Pression partielle	$P$	0	$p_D$	$p_M$
quantité de matière (mol)	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volume		$V_0$		$V$

**B.1** L'absorbance du gaz à  $\lambda_{B1}$  mesuré dans la direction  $x$  ( $l = l_x$ ) vaut  $A_{B1}$  à la fois à l'état initial et une fois l'équilibre atteint. **Determiner** le rapport  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  à  $\lambda_{B1}$ , où  $\varepsilon_D$  et  $\varepsilon_M$  représentent respectivement les coefficients d'extinction molaire de **D** et de **M**. 6pt

**B.2** L'absorbance du gaz à  $\lambda_{B2}$  mesuré dans la direction  $y$  vaut  $A_{B2}$  à la fois à l'état initial et une fois l'équilibre atteint. **Determiner** le rapport  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  à  $\lambda_{B2}$ . 6pt

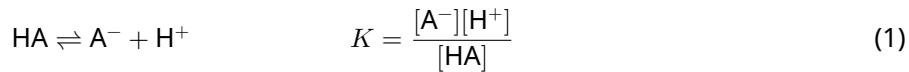
## Lambert-Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Points	10	6	6	<b>22</b>
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  $1.00 \times 10^{-2}$  mol L $^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , and  $1.00 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ , respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



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.

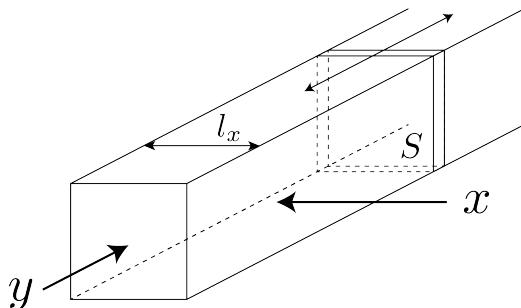
- A.1** The absorbance of **X** was  $A_1$  at a wavelength of  $\lambda_1$ . Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still  $A_1$  at  $\lambda_1$ . **Determine** the ratio  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , where  $\varepsilon_{HA}$  and  $\varepsilon_{A^-}$  represent the absorption coefficients of HA and of  $A^-$ , respectively, at  $\lambda_1$ . 10pt

## Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , 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  $\lambda_{B1}$  measured from direction  $x$  ( $l = l_x$ ) was  $A_{B1}$  both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  at  $\lambda_{B1}$ , where  $\varepsilon_D$  and  $\varepsilon_M$  represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

- B.2** The absorbance of the gas at  $\lambda_{B2}$  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  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  at  $\lambda_{B2}$ . 6pt

## Loi de Beer-Lambert

### Partie A

**A.1** (10 pt)

(suite page suivante)



BEL-4 C-3 A-2

**A3-2**  
French Belgium (Belgium)

**A.1 (cont.)**

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

---



BEL-4 C-3 A-3

**A3-3**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (6 pt)

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



BEL-4 C-3 A-4

**A3-4**  
French Belgium (Belgium)

**B.2** (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{1cm}}$$

BEL-4 C-4 C-1

**BEL-4 C-4 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 4  
Cover sheet**

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

## L'oxydo-réduction du zinc

11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	<b>Total</b>
Barème	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Points							



Le zinc est utilisé depuis longtemps dans des alliages tels que le laiton et l'acier. Le zinc contenu dans les effluents industriels sont extraits par précipitation pour purifier l'eau. Les précipités obtenus sont ensuite réduits pour récupérer et réutiliser le zinc métallique.

### Partie A

L'équilibre de dissolution de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$  à 25 °C et les constantes d'équilibres correspondantes sont fournies dans les eq. 1-4.



L'expression de la solubilité du zinc,  $S$  (c'est-à-dire la concentration du zinc dans une solution aqueuse saturée) est présentée en eq. 5.

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

- A.1** En considérant les équilibres des eq. 1-4 établis, **calculer** dans quelle gamme de pH l'espèce  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  est prédominante parmi  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  et  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

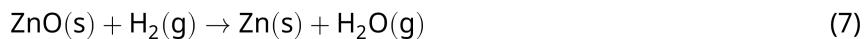
- A.2** On prépare une solution saturée de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  à  $\text{pH} = 7,00$  puis on la filtre. On ajoute  $\text{NaOH}$  au filtrat pour ajuster le  $\text{pH}$  à 12,00. **Calculer** le pourcentage molaire du zinc qui précipite lors de l'augmentation du  $\text{pH}$  de 7,00 à 12,00. On néglige les variations de volume et de température. 5pt

## Partie B

L'hydroxyde de zinc ainsi récupéré est ensuite chauffé pour obtenir de l'oxyde de zinc selon l'équation :



Ensuite, l'oxyde de zinc est réduit par réaction avec le dihydrogène :



- B.1** Pour que la réaction (7) soit favorable sous une pression en dihydrogène maintenue constante à 1 bar, il est nécessaire de diminuer la pression partielle en eau formée. **Calculer** la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle en eau pour que la réaction (7) demeure favorable à 300 °C. Les enthalpies libres de formation de l'oxyde de zinc et de l'eau gazeuse à 300°C et sous 1 bar sont respectivement :  $\Delta_r G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\Delta_r G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  4pt

Le zinc métallique est utilisé comme électrode négative (anode) pour les batteries métal-air. L'électrode est composée de Zn et de  $\text{ZnO}$ . Ces batteries génèrent de l'électricité grâce à la réaction d'oxydo-réduction suivante caractérisée par la force électromotrice (f.e.m.)  $E^\circ$ , donnée à 25 °C et sous 1 bar.



- B.2** Une batterie zinc-air est déchargée à 20 mA pendant 24 heures. **Calculer** la variation de masse de l'électrode négative (anode) de cette batterie. 3pt



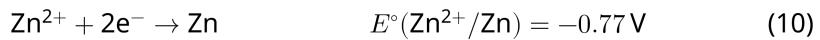
Mont Fuji

- B.3** On s'intéresse à la variation de la f.e.m. d'une batterie zinc-air avec l'environnement. **Calculer** la f.e.m. au sommet du Mont Fuji pour une température de  $-38^{\circ}\text{C}$  et à une altitude de 3776 m. La pression atmosphérique peut être calculée à l'aide de l'équation :

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

où  $h$  est l'altitude en [m] et  $T$  la température en [ $^{\circ}\text{C}$ ]. La fraction molaire de dioxygène dans l'atmosphère est de 21 %. L'enthalpie libre de la réaction (8) est :  $\Delta_f G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $-38^{\circ}\text{C}$  et sous 1 bar.

- B.4** **Calculer** l'enthalpie libre de la réaction (6) à  $25^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs des potentiels standard  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  et  $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  associés respectivement aux équations (10) et (11), sous 1 bar, sont données ci-dessous.



## The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	<b>Total</b>
Points	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
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  $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$  at  $25^\circ\text{C}$  and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1–4.



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

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

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

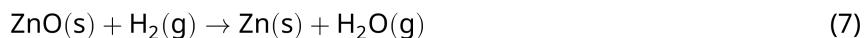
- A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with  $\text{pH} = 7.00$  was prepared and filtered.  $\text{NaOH}$  was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00.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



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



- 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  $300^\circ\text{C}$ . Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at  $300^\circ\text{C}$  and 1 bar for all gaseous species are  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. 4pt

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



- 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



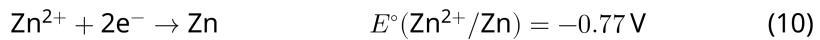
Mt. Fuji

- 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  $-38^{\circ}\text{C}$  (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

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

at altitude  $h$  [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  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  at  $-38^{\circ}\text{C}$  and 1 bar.

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at  $25^{\circ}\text{C}$ . Note that the standard reduction potentials,  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  and  $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  at  $25^{\circ}\text{C}$  and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt





BEL-4 C-4 A-1

**A4-1**  
French Belgium (Belgium)

## L'oxydo-réduction du zinc

### Partie A

**A.1** (6 pt)

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



BEL-4 C-4 A-2

**A4-2**  
French Belgium (Belgium)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



BEL-4 C-4 A-3

**A4-3**  
French Belgium (Belgium)

**Part B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



BEL-4 C-4 A-4

**A4-4**  
French Belgium (Belgium)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V

**B.4** (9 pt)

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

BEL-4 C-5 C-1

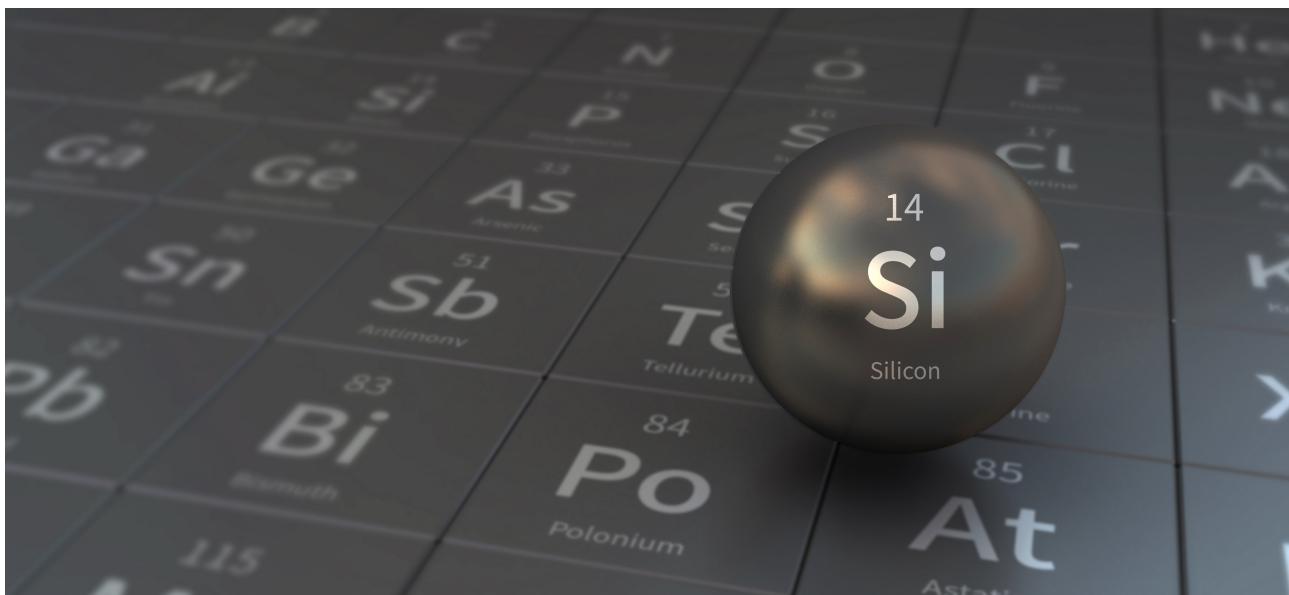
**BEL-4 C-5 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 5  
Cover sheet**

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

## Ce mystérieux silicium

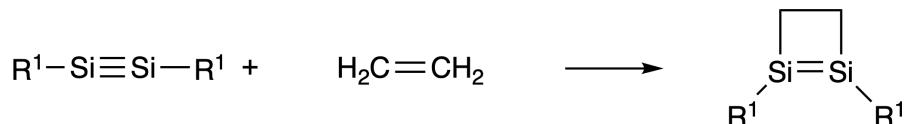
12 % du total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Barème	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Points								



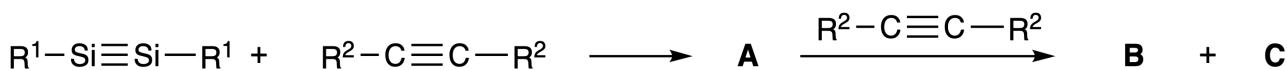
Bien que le silicium soit également un élément du groupe 14 comme le carbone, leurs propriétés diffèrent considérablement.

### Partie A

Contrairement à la triple liaison carbone-carbone, la triple liaison silicium-silicium dans un composé formulé comme  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  ( $R$  : substituant organique) est extrêmement réactive. Par exemple, elle réagit avec l'éthylène pour former un produit cyclique à quatre atomes.



Lorsque  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  réagit avec un alcyne ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), le cycle à quatre atomes **A** est obtenu comme intermédiaire initial. Une réaction supplémentaire d'une autre molécule de  $R^2-C \equiv C-R^2$  avec **A** donne les isomères **B** et **C**, qui ont tous deux des structures conjuguées cycliques de type benzène, appelées "disila-benzènes", qui contiennent un cycle à six atomes et peuvent être formulés sous la forme  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



Les données de l'analyse par RMN  $^{13}C$  correspondant au squelette cyclique à six atomes  $Si_2C_4$  montrent deux signaux pour **B** et un signal pour **C**.

**A.1** Dessiner une structure possible pour chacune des molécules **A**, **B** et **C** en utilisant  $R^1$ ,  $R^2$ , Si et C. 9pt

**A.2** Calculer l'énergie de stabilisation aromatique (ESA) pour le benzène et pour le composé **C** (dans le cas où  $R^1 = R^2 = H$ ) comptée positivement, en utilisant les enthalpies de réaction de quelques réactions d'hydrogénéation de systèmes insaturés fournies ci-dessous (notées  $\Delta H$ , fig.1). 7pt

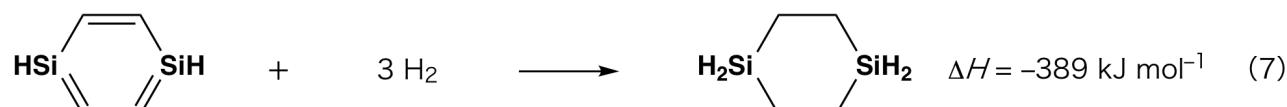
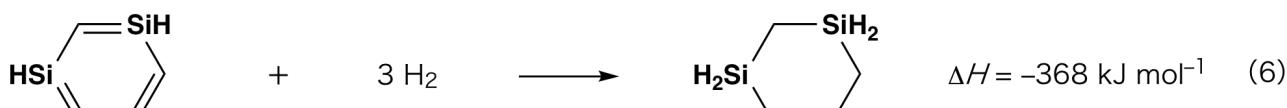


Fig. 1

Lorsqu'on chauffe une solution du composé **C** dans le xylène, il se produit une réaction d'isomérisation qui conduit à l'équilibre à un mélange des composés **D** et **E**. Le rapport molaire est **D/E** = 1/40,0 à 50,0 °C et **D/E** = 1/20,0 à 120,0 °C.

**A.3** **Calculer** le  $\Delta H$  pour la transformation de **D** en **E**. On considère que le  $\Delta H$  ne dépend pas de la température. 6pt

L'isomérisation de **C** en **D** et en **E** met en jeu la transformation des liaisons  $\pi$  en liaisons  $\sigma$  sans rupture des liaisons  $\sigma$ . Une analyse RMN  $^{13}\text{C}$  révèle un signal pour le squelette  $\text{Si}_2\text{C}_4$  de **D** et deux signaux pour celui de **E**. Le squelette de **D** ne contient pas de cycles à trois atomes, tandis que **E** a deux cycles à trois atomes qui partagent un côté.

**A.4** **Dessiner** les structures de **D** et **E** en utilisant R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Si et C. 10pt

## Partie B

Le silicium est capable de former des composés hautement coordonnés (> quatre substituants) avec des éléments électronégatifs tels que le fluor. Tout comme les fluorures liés à un métal sont souvent utilisés comme réactifs de fluoruration, les fluorures de silicium hautement coordonnés servent également de réactifs de fluoruration. La réaction de fluoruration de  $\text{CCl}_4$  à l'aide de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a été réalisée comme suit.

- **Préparation d'une solution étalon de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

· Préparation

Solution aqueuse **F** : 0,855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissous dans de l'eau (volume totale : 200 mL).

Solution aqueuse **G** : 6,86 g of  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissous dans de l'eau (volume totale : 200 mL).

· Mode opératoire

Titrage par précipitation de la solution **F** (50,0 mL) en ajoutant goutte à goutte la solution **G** en présence de l'indicateur xylénol orange, qui se coordonne aux ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Après avoir ajouté 18,8 mL de la solution **G**, la couleur de la solution change du jaune au magenta. Le précipité généré est un composé binaire qui contient  $\text{Ce}^{3+}$ , et le seul composé silylé obtenu est  $\text{Si(OH)}_4$ .

**B.1** **Écrire** l'équation équilibrée de la réaction de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  avec  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Réaction de  $\text{CCl}_4$  avec  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

(Les pertes de substances, par exemple par évaporation, sont négligeables au cours des opérations suivantes.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  est introduit dans  $\text{CCl}_4(500,0 \text{ g})$  et chauffé à 300 °C dans un récipient étanche résistant à la pression. L'excès de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ainsi que le  $\text{NaCl}$  généré sont éliminés par filtration. Le filtrat est dilué jusqu'à un volume total de 1,00 L avec du  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{19}\text{F}$  de la solution **H** montrent que  $\text{SiF}_4$  est le seul composé silylé. Sur le spectre RMN  $^{19}\text{F}$ , en plus de ceux de  $\text{SiF}_4$ , des signaux correspondant à  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  et  $\text{CF}_4$  sont observés (cf. Tableau 1). Les rapports d'intégration dans le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  sont proportionnels au nombre de noyaux de fluor.

Tableau 1

Données NMR $^{19}\text{F}$	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Rapport d'intégration	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  est hydrolysé pour former  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  selon l'éq. 8 suivante :



La solution **H** (10 mL) est versée dans un excès d'eau, entraînant l'hydrolyse complète de  $\text{SiF}_4$ . Après séparation, le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  généré par l'hydrolyse dans la solution aqueuse est neutralisé et complètement converti en  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (solution aqueuse **J**).

Le précipité de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  n'ayant pas réagi et de  $\text{NaCl}$ , éliminé par filtration dans l'étape initiale (souligné), est complètement dissous dans l'eau pour donner une solution aqueuse (solution **K**; 10,0 L).

On réalise ensuite des titrages par précipitation avec la solution **G**. Les volumes équivalents de solution **G** obtenus sont les suivants :

- Pour la solution **J** (quantité totale) : 61.6 mL.
- Pour 100 mL de la solution **K** : 44.4 mL.

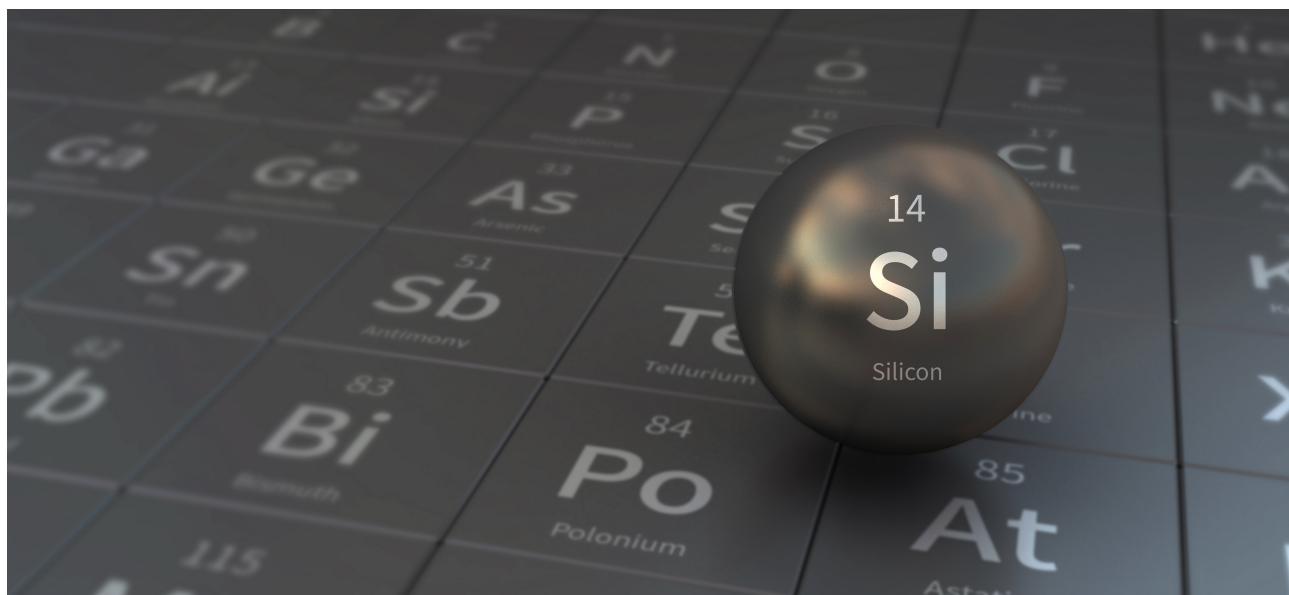
Il faut noter ici que la coexistence de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{SiO}_2$  n'a aucun effet sur le titrage par précipitation.

**B.2** Calculer la masse du  $\text{NaCl}$  produit dans le récipient de réaction (information soulignée), et calculer la masse ( $x$  [g]) de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  utilisé comme réactif initial. 15pt

**B.3** 77,8 % du  $\text{CCl}_4$  utilisé comme matière première n'a pas réagi. Calculer la masse de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  générée. 8pt

## Mysterious Silicon

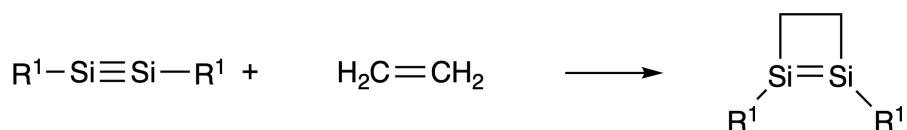
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	<b>Total</b>
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



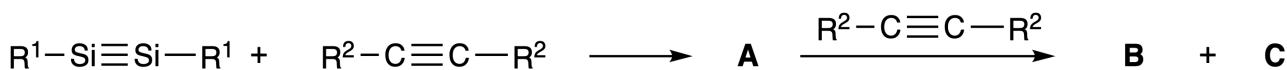
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



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



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

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

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

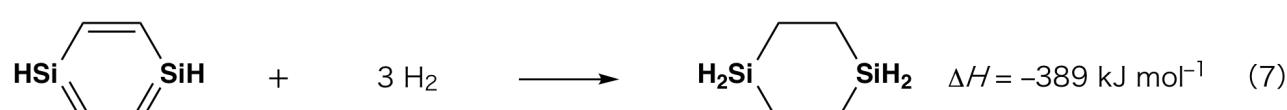
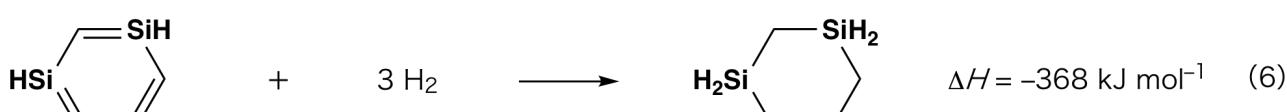


Fig. 1

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

- A.3** Calculate  $\Delta H$  for the transformation of **D** to **E**. Assume that  $\Delta H$  does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 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  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

- **Standardization of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solution :**

· Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Ce}^{3+}$ , and the only resulting silicon compound is  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

- B.1** Write the balanced equation for the reaction of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  with  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reaction of  $\text{CCl}_4$  with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated  $\text{NaCl}$  were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). The  $^{29}\text{Si}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of solution **H** showed  $\text{SiF}_4$  as the only silicon compound. In the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum, in addition to  $\text{SiF}_4$ , signals corresponding to  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_4$  were observed (cf. Table 1). The integration ratios in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

$^{19}\text{F}$ NMR data	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  is hydrolyzed to form  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  according to the following eq. 8:



Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of  $\text{SiF}_4$ . After separation, the  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

**B.2** **Calculate** the mass of the  $\text{NaCl}$  produced in the reaction vessel (information **15pt** underlined), and **calculate** the mass ( $x$  [g]) of the  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  used as a starting material.

**B.3** 77.8% of the  $\text{CCl}_4$  used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass **8pt** of  $\text{CF}_3\text{Cl}$  generated.



BEL-4 C-5 A-1

**A5-1**  
French Belgium (Belgium)

## Ce mystérieux silicium

### Partie A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

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

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

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



BEL-4 C-5 A-2

**A5-2**  
French Belgium (Belgium)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

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



BEL-4 C-5 A-3

**A5-3**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (5 pt)

**B.2** (15 pt)

(Suite à la page suivante)



BEL-4 C-5 A-4

**A5-4**  
French Belgium (Belgium)

**B.2 (cont.)**

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



BEL-4 C-5 A-5

**A5-5**  
French Belgium (Belgium)

**B.3** (8 pt)

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

BEL-4 C-6 C-1

**BEL-4 C-6 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 6  
Cover sheet**

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

## Chimie du solide et métaux de transitions

Question	13 % du total										<b>Total</b>
	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	
Barème	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Points											



Volcan sur l'île de Sakurajima

### Partie A

Le Japon est l'un des pays au monde présentant le plus de volcans. Quand les silicates du magma cristallisent, une partie des ions des métaux de transition ( $M^{n+}$ ) du magma sont incorporés dans les silicates. Les ions  $M^{n+}$  étudiés dans ce problème sont coordonnés à des ions oxydes ( $O^{2-}$ ) et adoptent une géométrie tétraédrique tétracoordonnée ( $T_d$ ) dans le magma et une géométrie octaédrique hexacoordonnée ( $O_h$ ) dans les minéraux silicatés. Dans chacun des cas, ils présentent une configuration électronique à haut spin. La constante de partage  $D$  des ions  $M^{n+}$  entre les minéraux silicatés et le magma s'écrit :

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

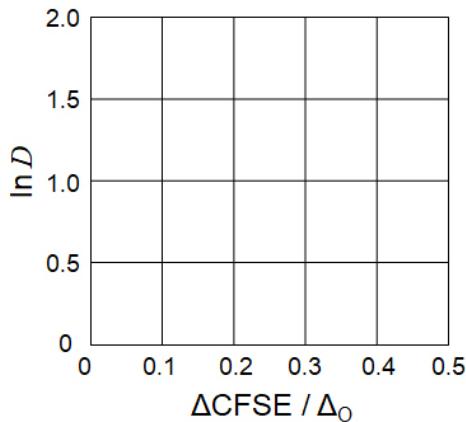
où  $[M]_s$  et  $[M]_l$  sont respectivement les concentrations de  $M^{n+}$  dans les minéraux silicatés et dans le magma. Le tableau ci-dessous présente les exemples des valeurs de  $D$  des ions  $Cr^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ .

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

On notera  $\Delta_O$  l'écart énergétique entre les niveaux d'énergie des orbitales d de  $M^{n+}$  et  $CFSE^O$  l'énergie de stabilisation du champ cristallin dans une géométrie  $O_h$ . De la même manière, on notera  $\Delta_T$  et  $CFSE^T$  leurs homologues dans une géométrie  $T_d$ .

- A.1** **Calculer**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  en fonction de  $\Delta_O$  pour  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , et  $Co^{2+}$ . 6pt  
 On considérera que  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ .

- A.2**  $\ln D$  est une fonction affine de  $\Delta CFSE / \Delta_O$  qu'on peut tracer dans le système de coordonnées cartésiennes représenté ci-dessous. 3pt  
En déduire la valeur de  $D$  pour  $Co^{2+}$ .



Les oxydes métalliques MO (avec M = Ca, Ti, V, Mn ou Co) cristallisent dans une structure ionique où les ions  $M^{n+}$  ont une géométrie  $O_h$  et une configuration électronique à haut spin. L'enthalpie réticulaire de ces oxydes est principalement due aux interactions coulombiennes liées au rayon et à la charge de ces ions et à certaines contributions du CFSE de  $M^{n+}$  en géométrie  $O_h$ .

- A.3** **Choisir** la série adéquate des énergies réticulaires en  $[kJ mol^{-1}]$  parmi les positions (a) à (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

### Partie B

Un oxyde mixte **A** qui contient des ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  cristallise dans une maille quadratique représentée en Fig. 1. Dans l'octaèdre  $[\text{CuO}_6]$ , la distance  $l_z$  Cu-O le long de l'axe z est plus grande que la distance  $l_x$  le long de l'axe x et  $[\text{CuO}_6]$  est déformé par rapport à la géométrie  $O_h$ . Cette déformation lève la dégénérescence des orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ).

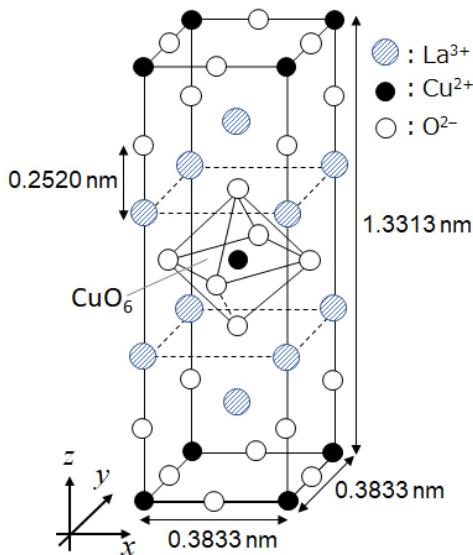


Fig. 1

**A** peut être synthétisé par décomposition thermique (ou pyrolyse) d'un complexe **B**, lui-même formé par mélange de chlorures métalliques en milieu ammoniacal dilué et d'une solution contenant de l'acide squarique, un diacide de formule  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . La pyrolyse sous air sec de **B** donne lieu, en chauffant jusqu'à 200 °C, à une perte d'eau de cristallisation correspondant à 29,1 %. Puis, jusqu'à 700°C, un dégagement de  $\text{CO}_2$  provoque une seconde perte en masse. La masse totale perdue au cours de la formation de **A** à partir de **B** est de 63,6 %. On précise que seuls de l'eau et du  $\text{CO}_2$  sont éliminés lors de la pyrolyse.

**B.1** Écrire les formules de **A** et **B**. 6pt

**B.2** Calculer  $l_x$  and  $l_z$  à partir de la Fig. 1. 4pt

**B.3** Pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'octaèdre déformé  $[\text{CuO}_6]$  dans **A** représenté en Fig. 1, écrire dans (i) et (ii) les noms des orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) après leur séparation, et dessiner la configuration électronique dans la case en pointillés de la feuille réponse. 4pt

**A** est un isolant. Quand un ion  $\text{La}^{3+}$  est substitué par un ion  $\text{Sr}^{2+}$ , un trou porteur de courant est produit dans le réseau cristallin. Ainsi, lorsqu'il est dopé par du  $\text{Sr}^{2+}$ , **A** devient même supraconducteur en-dessous de 38 K! Une réaction de substitution effectuée sur **A** a donné lieu à la formation de  $2,05 \times 10^{27}$  trous par  $\text{m}^3$ .

**B.4** **Calculer** le pourcentage molaire des ions  $\text{La}^{3+}$  substitués par un ion  $\text{Sr}^{2+}$  au cours de cette réaction. On notera que les valences des ions et la structure cristalline ne sont pas modifiées lors de la réaction de substitution. 4pt

### Partie C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  est formé de quatre  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinés à deux  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  présente un haut degré de symétrie, avec deux axes qui passent par les atomes de carbone des  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et un axe qui passe par les deux  $\text{Cu}^{2+}$ , ces éléments étant orientés de manière orthogonale les uns par rapport aux autres. Quand un ligand dicarboxylique est utilisé à la place de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , un *complexe-cage* est formé. Le complexe-cage  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  est constitué d'un dicarboxylate plan **L1** (Fig. 2B) et d'un  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). L'angle  $\theta$  entre les directions des liaisons de coordination, symbolisées par des flèches dans la Fig. 2B, détermine la structure du complexe-cage.  $\theta$  vaut  $0^\circ$  dans le cas de **L1**. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 2.

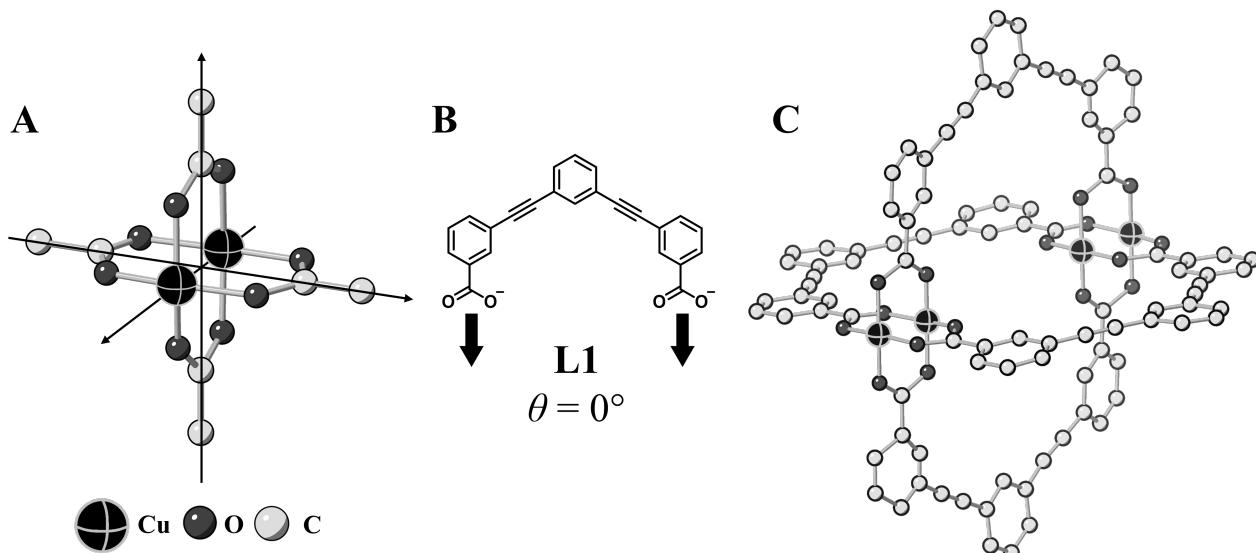
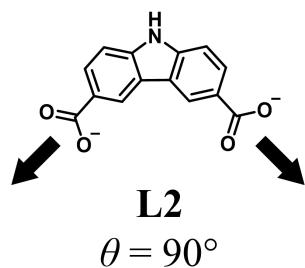


Fig. 2

- C.1** L'angle  $\theta$  du dicarboxylate plan **L2** ci-dessous est bloqué à  $90^\circ$ . Si on note 5pt  
 $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$  la composition de la cage formée à partir de **L2** et de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  
**déterminer** les valeurs des plus petits entiers pour  $n$  et  $m$ .  
On suppose que seuls les groupes  $\text{CO}_2^-$  de **L2** forment une liaison de coordination avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .



Un complexe de zinc,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contient quatre ions  $\text{Zn}^{2+}$  tétravalents, six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et un  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). Dans  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , l'ion  $\text{O}^{2-}$  est situé à l'origine et les trois axes passant par les atomes de carbone de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  sont orientés orthogonalement les uns par rapport aux autres. Quand le *p*-benzènedicarboxylate (Fig. 3B,  $\text{L3}, \theta = 180^\circ$ ) est utilisé à la place de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , on obtient un solide cristallin (**X**) appelé *polymère de coordination poreux* (Fig. 3C), formé des entités contenant les ions  $\text{Zn}^{2+}$  reliées les unes aux autres. **X**, de composition  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , possède une structure cristalline cubique présentant des pores nanométriques. Dans la Fig. 3D, l'un de ces pores est représenté par une sphère et chacun des groupes tétraédriques d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  est représenté par un polyèdre gris sombre en Fig. 3C et 3D. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 3.

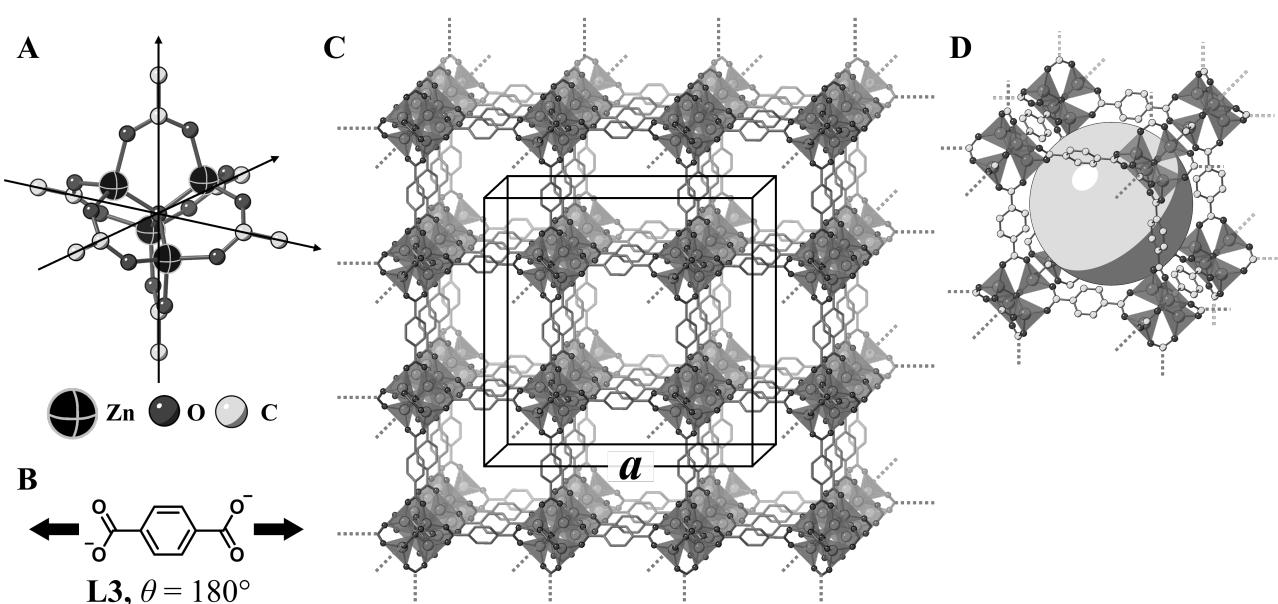


Fig. 3

**C.2** **X** présente une maille cubique de côté de longueur  $a$  (Fig. 3C) et une masse volumique de  $0,592 \text{ g cm}^{-3}$ . Calculer  $a$  en [cm]. 5pt

**C.3** **X** présente un très grand nombre de pores. 1 g de **X** peut contenir  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  de  $\text{CO}_2$  gazeux dans ses pores sous 1 bar et à  $25^\circ\text{C}$ . Calculer le nombre moyen de molécules de  $\text{CO}_2$  par pore. 5pt

## 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	<b>45</b>
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:

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

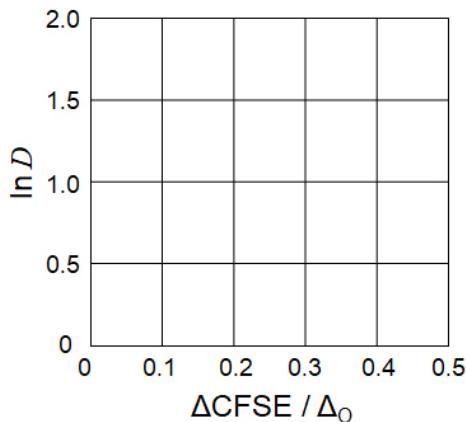
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

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

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

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

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



Metal oxides  $\text{MO}$  ( $\text{M}$ : Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the  $\text{M}^{n+}$  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  $\text{M}^{n+}$  in the  $O_h$  field.

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

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

**Part B**

A mixed oxide **A**, which contains  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the  $[\text{CuO}_6]$  octahedron, the Cu-O length along the z-axis ( $l_z$ ) is longer than that of the x-axis ( $l_x$ ), and  $[\text{CuO}_6]$  is distorted from the regular  $O_h$  geometry. This distortion removes the degeneracy of the  $e_g$  orbitals ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ).

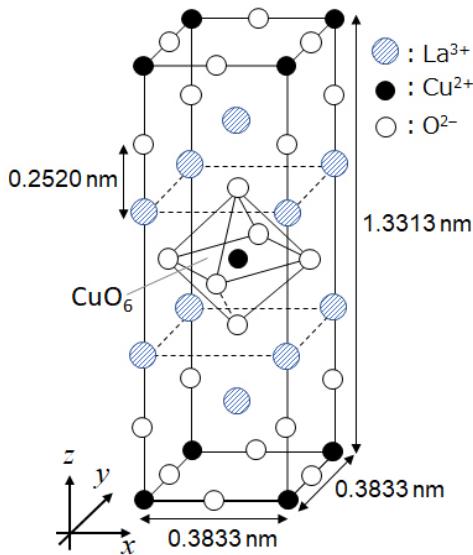


Fig. 1

**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  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , 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  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  are released in the pyrolysis reaction.

<b>B.1</b>	<u>Write</u> the chemical formulae for <b>A</b> and <b>B</b> .	6pt
------------	--	-----

<b>B.2</b>	<u>Calculate</u> $l_x$ and $l_z$ using Fig. 1.	4pt
------------	--	-----

<b>B.3</b>	For $\text{Cu}^{2+}$ in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in <b>A</b> of Fig. 1, <u>write</u> the names of the split $e_g$ orbitals ( $d_{x^2-y^2}$ and $d_{z^2}$ ) in (i) and (ii), and <u>draw</u> the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt
------------	---	-----

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

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

### Part C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  is composed of four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinated to two  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and an axis passing through the two  $\text{Cu}^{2+}$ , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a "cage complex" is formed. The cage complex  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). The angle  $\theta$  between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The  $\theta$  is  $0^\circ$  for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

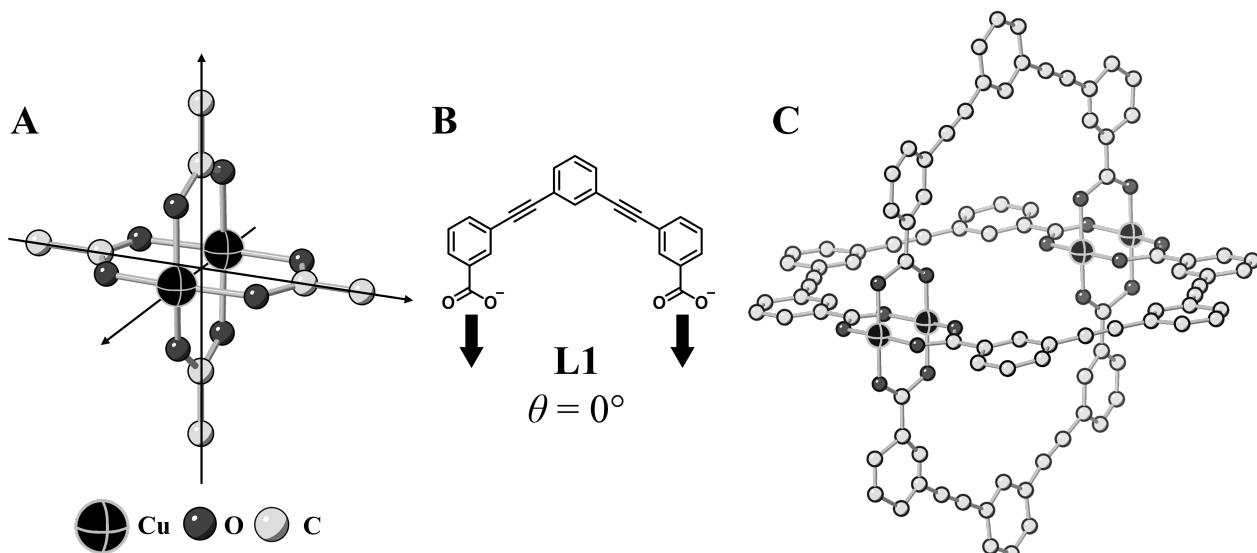
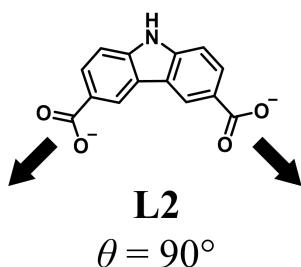


Fig. 2

- C.1** The  $\theta$  of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to  $90^\circ$ . If the composition of the cage complex formed from **L2** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , give the smallest integer combination of  $n$  and  $m$ . Assume that only the  $\text{CO}_2^-$  groups of **L2** form a coordination bond to  $\text{Cu}^{2+}$  ions. 5pt



A zinc complex,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contains four tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$ , six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , and one  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). In  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , the  $\text{O}^{2-}$  is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the  $\text{Zn}^{2+}$  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  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$  cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

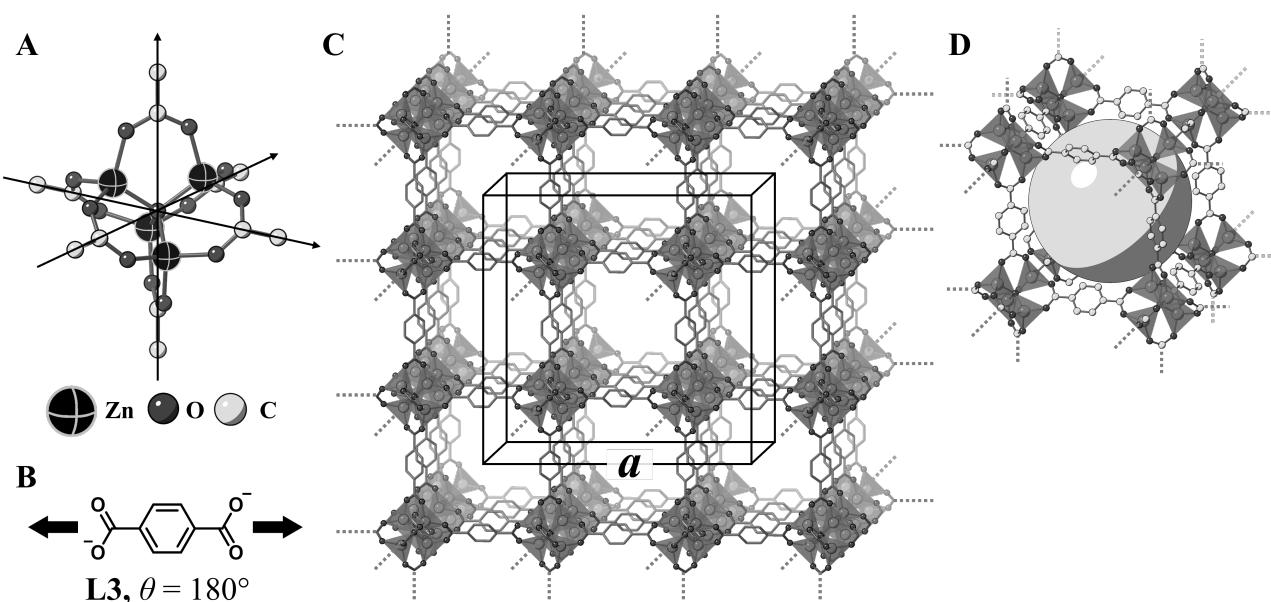


Fig. 3

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

- C.3** **X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  of  $\text{CO}_2$  gas in the pores at 1 bar and  $25^\circ\text{C}$ . **Calculate** the average number of  $\text{CO}_2$  molecules per pore. 5pt



BEL-4 C-6 A-1

**A6-1**  
French Belgium (Belgium)

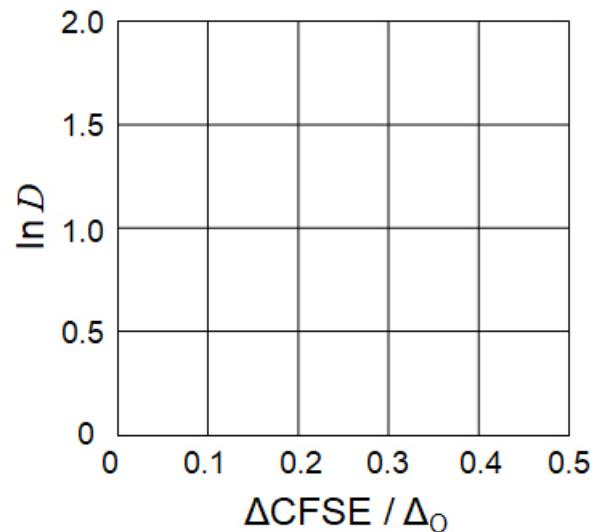
## Chimie du solide et métaux de transitions

### Partie A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



BEL-4 C-6 A-3

**A6-3**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (6 pt)

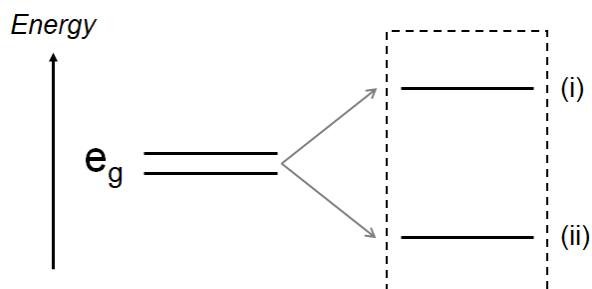
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



BEL-4 C-6 A-5

**A6-5**  
French Belgium (Belgium)

**Partie C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



BEL-4 C-6 A-6

**A6-6**  
French Belgium (Belgium)

**C.3** (5 pt)

BEL-4 C-7 C-1

**BEL-4 C-7 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 7  
Cover sheet**

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

## Jouons l'aromaticité de composés non benzéniques

13 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Barème	5	2	19	10	<b>36</b>
Points					

Prof. Nozoe (1902–1996) est un pionnier de la recherche dans le domaine des composés aromatiques non benzéniques, qui sont aujourd’hui omniprésents en chimie organique.



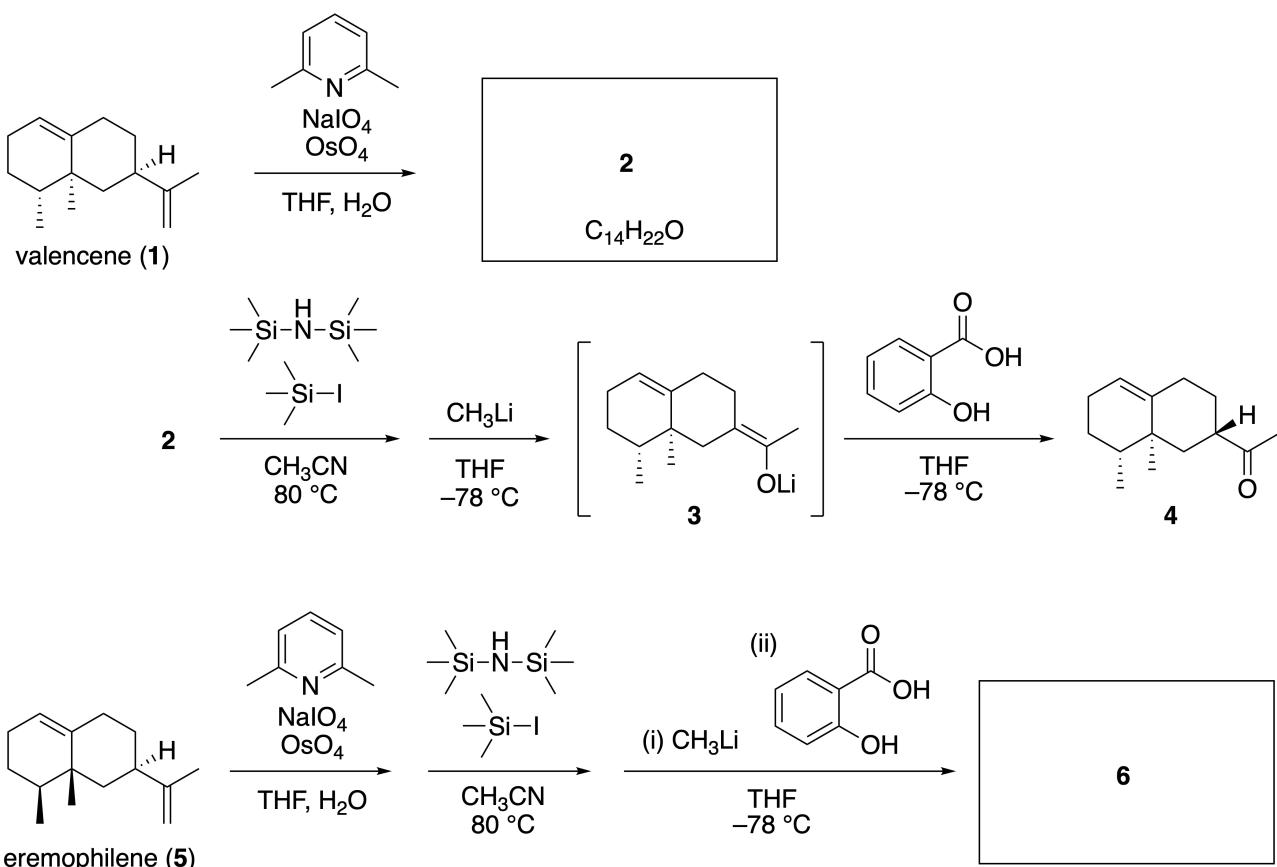
Crédits Photo : Tohoku Univ.

### Partie A

La linearifolianone est un produit naturel de structure unique, qui a été isolé de la plante *Inula linariifolia*. À partir du valencène (**1**), une transformation en une étape donne **2**. Une transformation en trois étapes via le composé **3** donne ensuite **4**. L’érémophilène (**5**) est converti en **6** en utilisant la même transformation en quatre étapes.



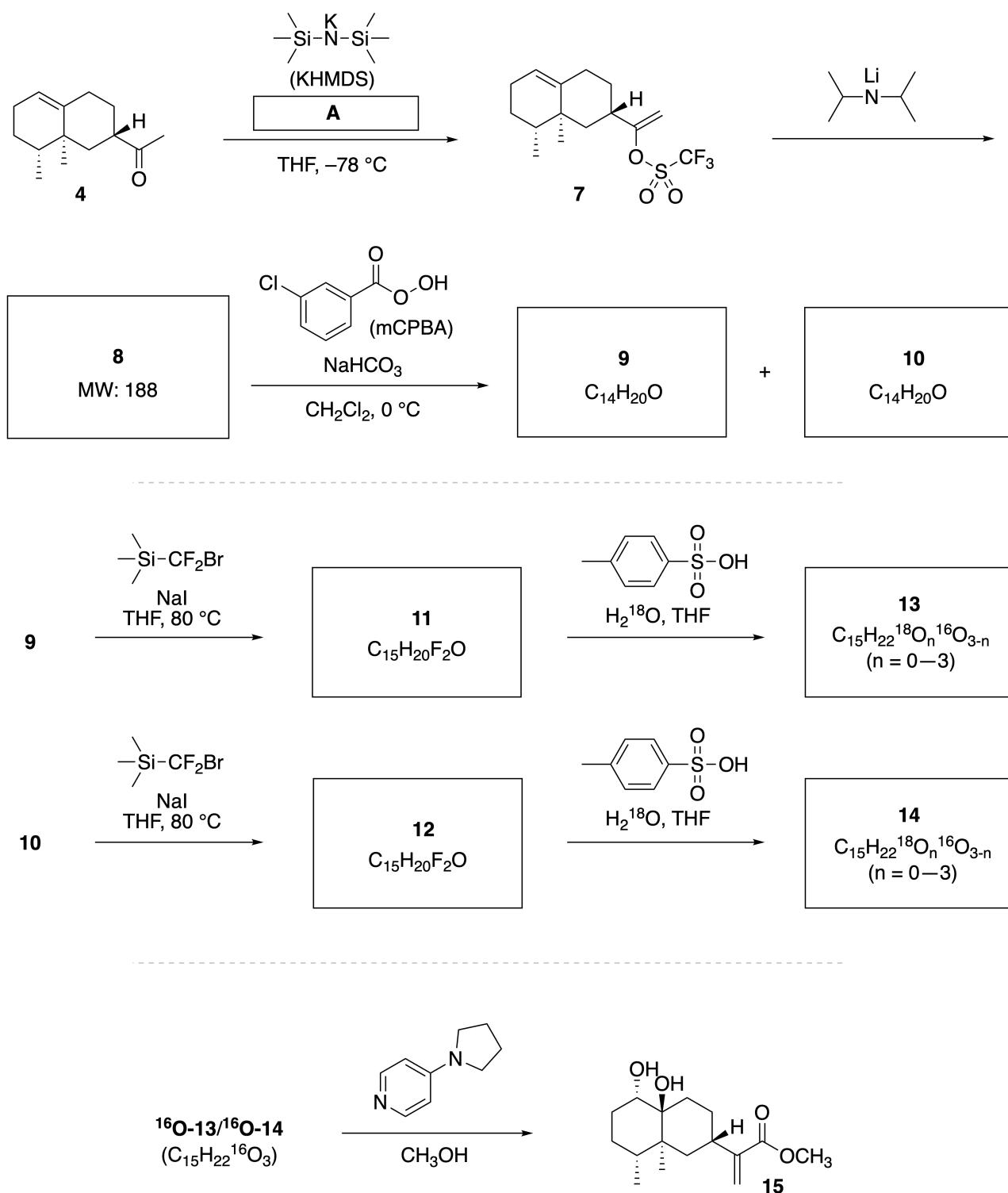
*Inula linariifolia*



**A.1** **Dessiner** les structures des composés **2** et **6**, en identifiant clairement la sté- 5pt  
réochimie lorsque cela est nécessaire.

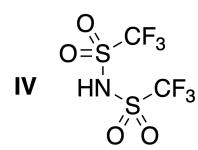
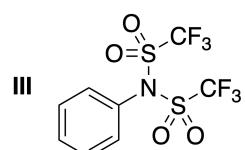
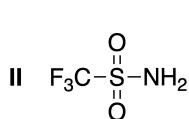
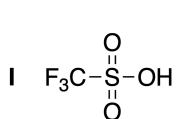
La cétone **4** est ensuite convertie en ester **15**. Le composé **8** (masse molaire MW : 188) conserve tous les centres stéréogènes de **7**. Les composés **9** et **10** ont cinq centres stéréogènes et aucune double liaison

carbone-carbone. On utilise  $H_2^{18}O$  au lieu de  $H_2^{16}O$  pour synthétiser les linéariifolianones **13** and **14** marquées au  $^{18}O$ , à partir de **11** et **12** respectivement. Les composés **13** et **14** sont deux isotopomères marqués au  $^{18}O$ . Si l'on ignore le marquage isotopique, les deux composés **13** et **14** donnent le même produit **15** avec une stéréochimie identique.

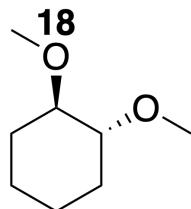


**A.2** Choisir la structure appropriée pour **A**.

2pt

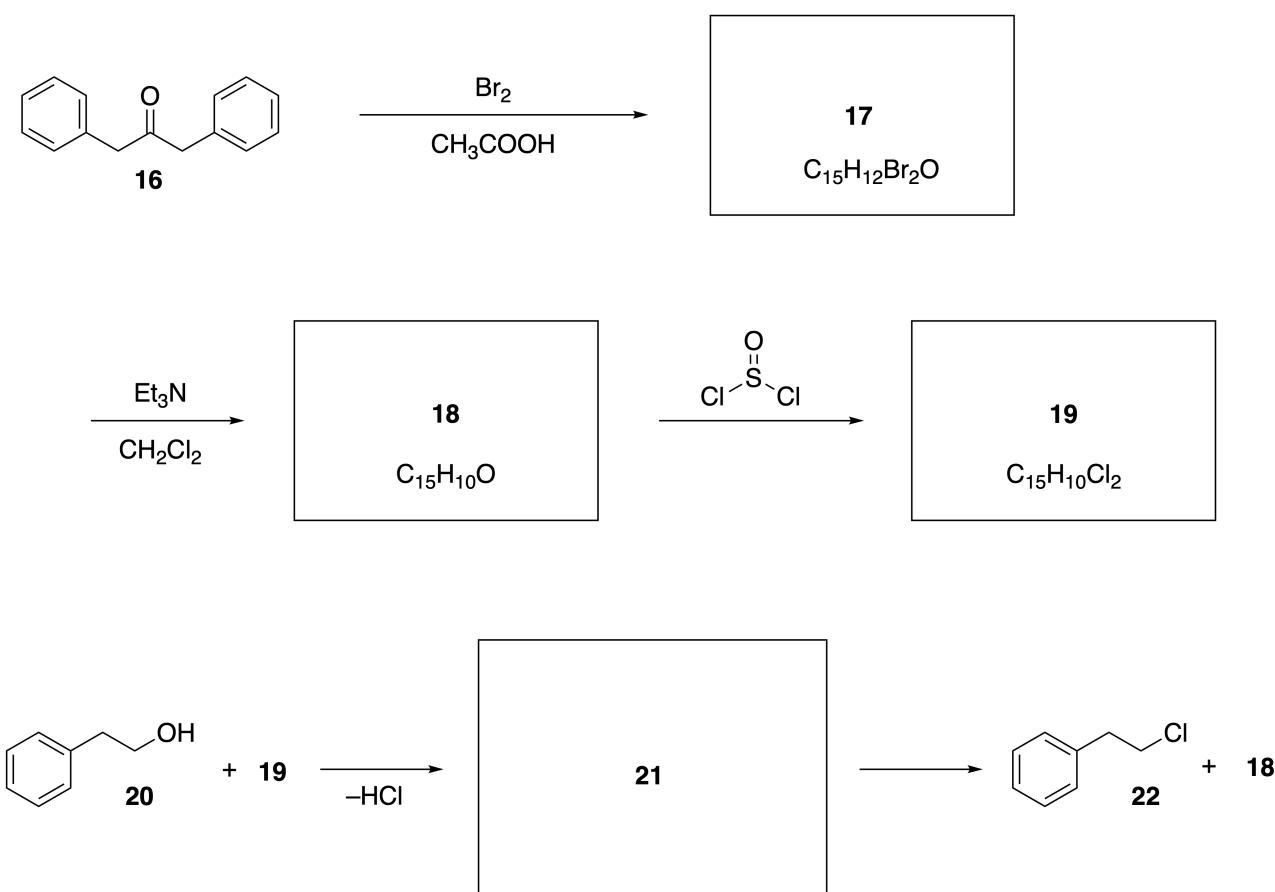


**A.3** Dessiner les structures des composés **8-14** en identifiant clairement la stéréochimie où nécessaire. Indiquer également pour **13** and **14** les atomes  $^{18}\text{O}$  introduits, comme montré dans l'exemple ci-dessous.



## Partie B

Le composé **19** est synthétisé comme indiqué ci-dessous. Une illustration de l'aromaticité non benzénique est l'utilisation de **19** comme activateur pour les alcools. **20** est converti en **22** via la paire d'ions intermédiaire **21**. Bien que la formation de **21** soit observée par RMN, **21** se décompose progressivement pour donner **1** et **22**.



<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 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** **Dessiner** la structure des composés **17–19** et **21**. Il n'est pas nécessaire d'identifier la stéréochimie.    10pt

## Playing with Non-benzenoid Aromaticity

13 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Points	5	2	19	10	<b>36</b>
Score					

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



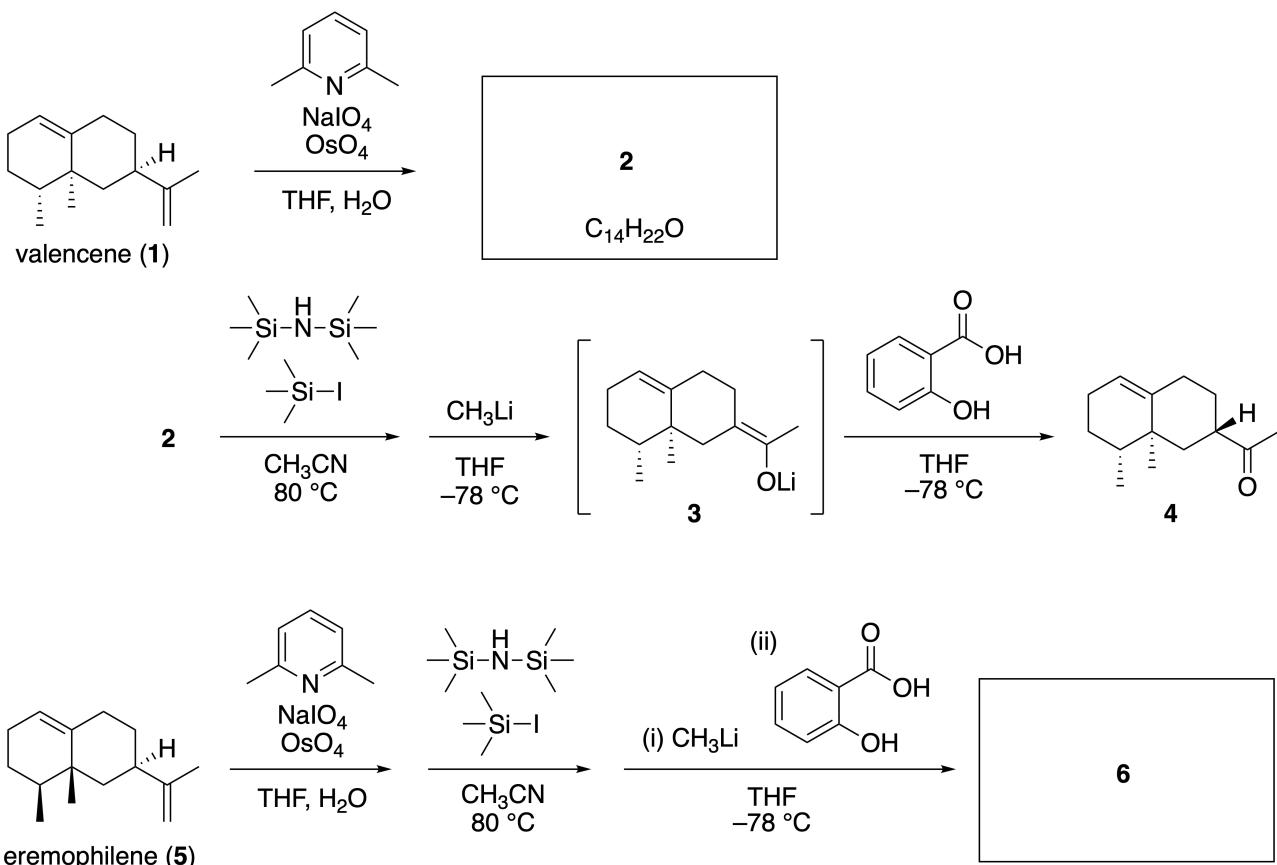
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### Part A

Linearifolianone 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.



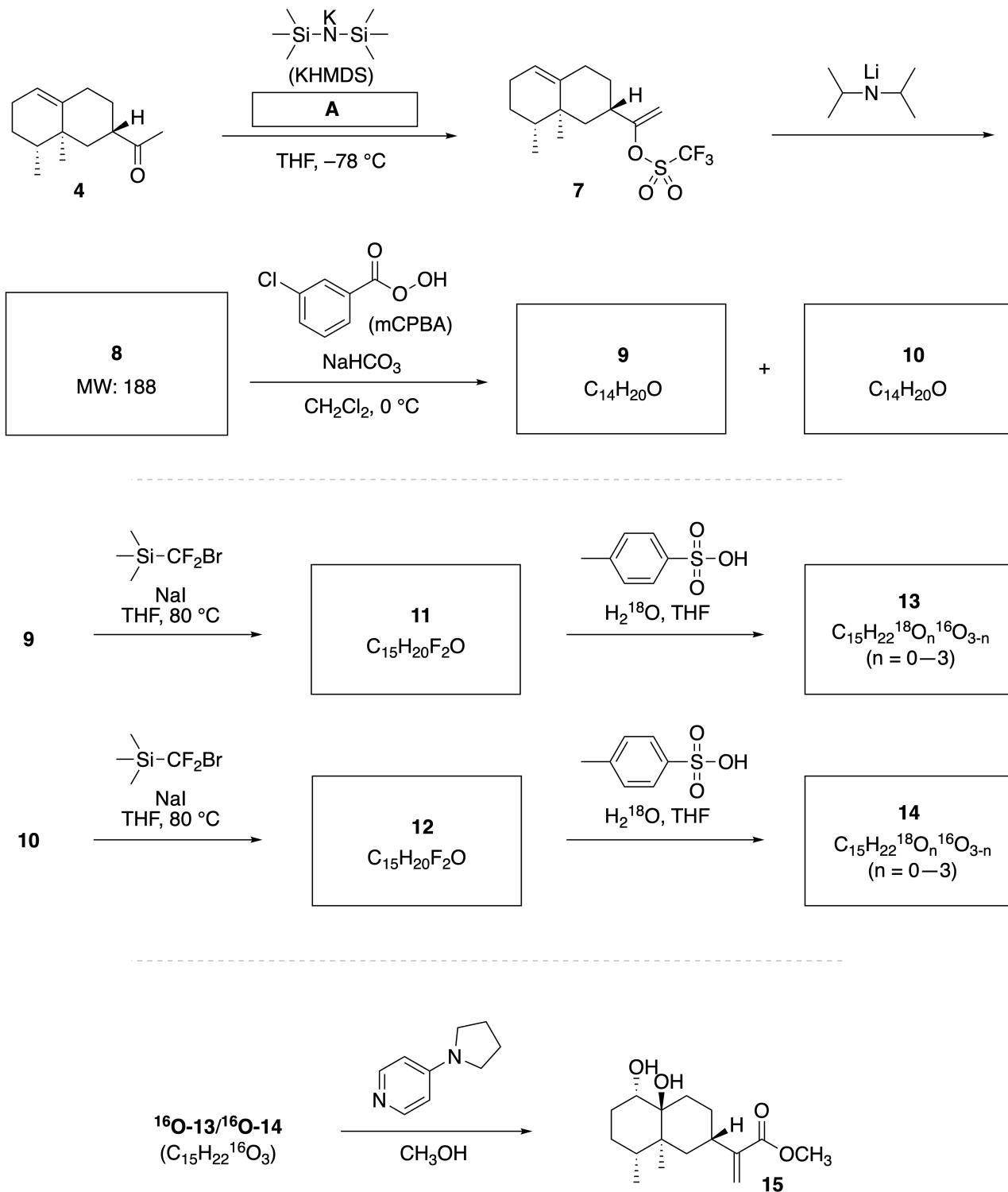
*Inula linariifolia*



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

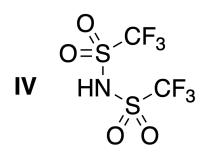
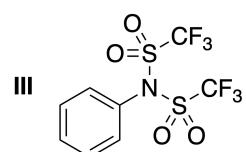
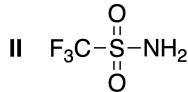
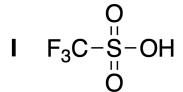
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  is used instead of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  for the synthesis of  $^{18}\text{O}$ -labelled-lineariifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are  $^{18}\text{O}$ -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

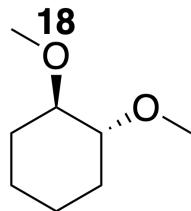


**A.2** Choose the appropriate structure for A.

2pt

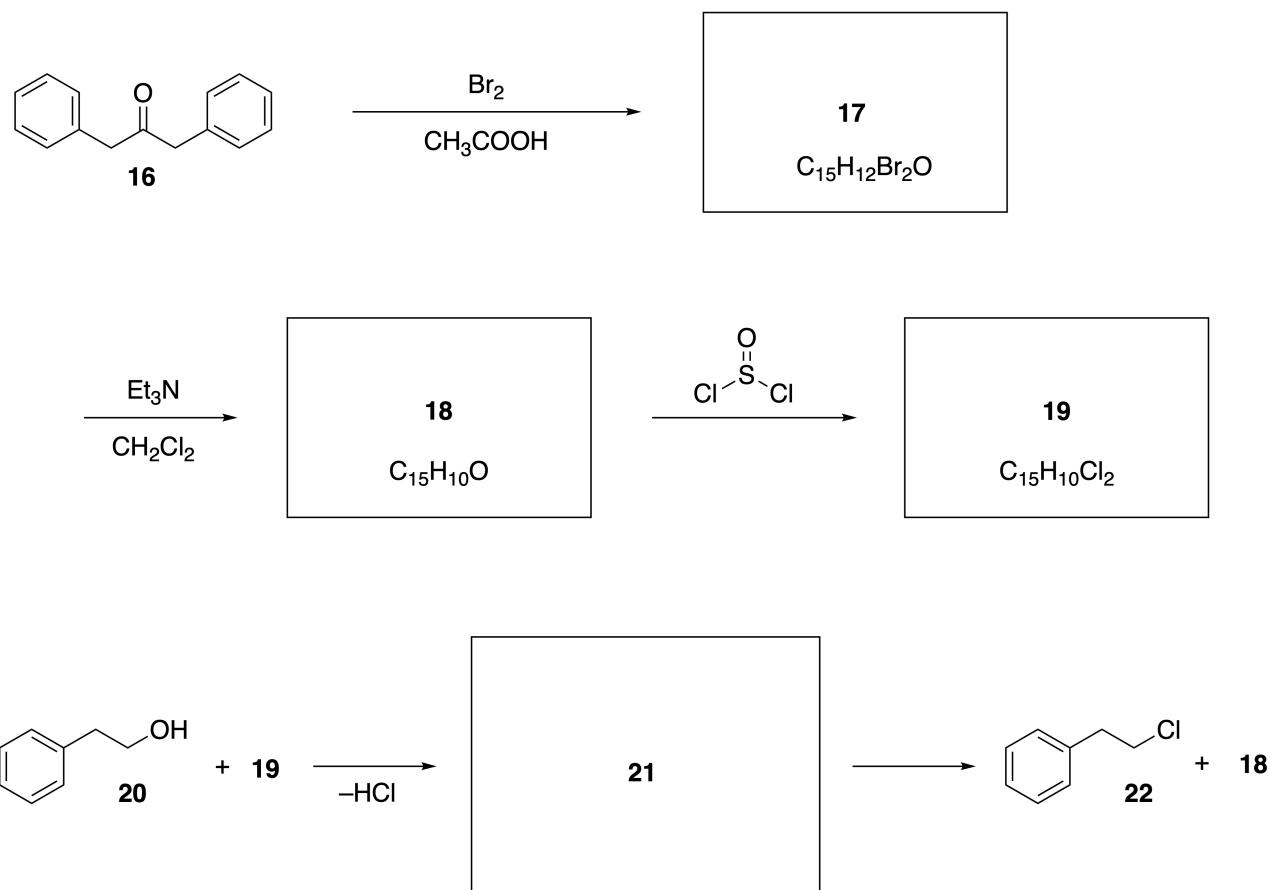


**A.3** Draw the structures of **8–14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced  $^{18}\text{O}$  atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



**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**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm)   **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)  
**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** Draw the structures of **17–19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary. 10pt



BEL-4 C-7 A-1

**A7-1**  
French Belgium (Belgium)

## Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

### Partie A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)



BEL-4 C-7 A-2

**A7-2**  
French Belgium (Belgium)

**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)



BEL-4 C-7 A-3

**A7-3**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

BEL-4 C-8 C-1

**BEL-4 C-8 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 8  
Cover sheet**

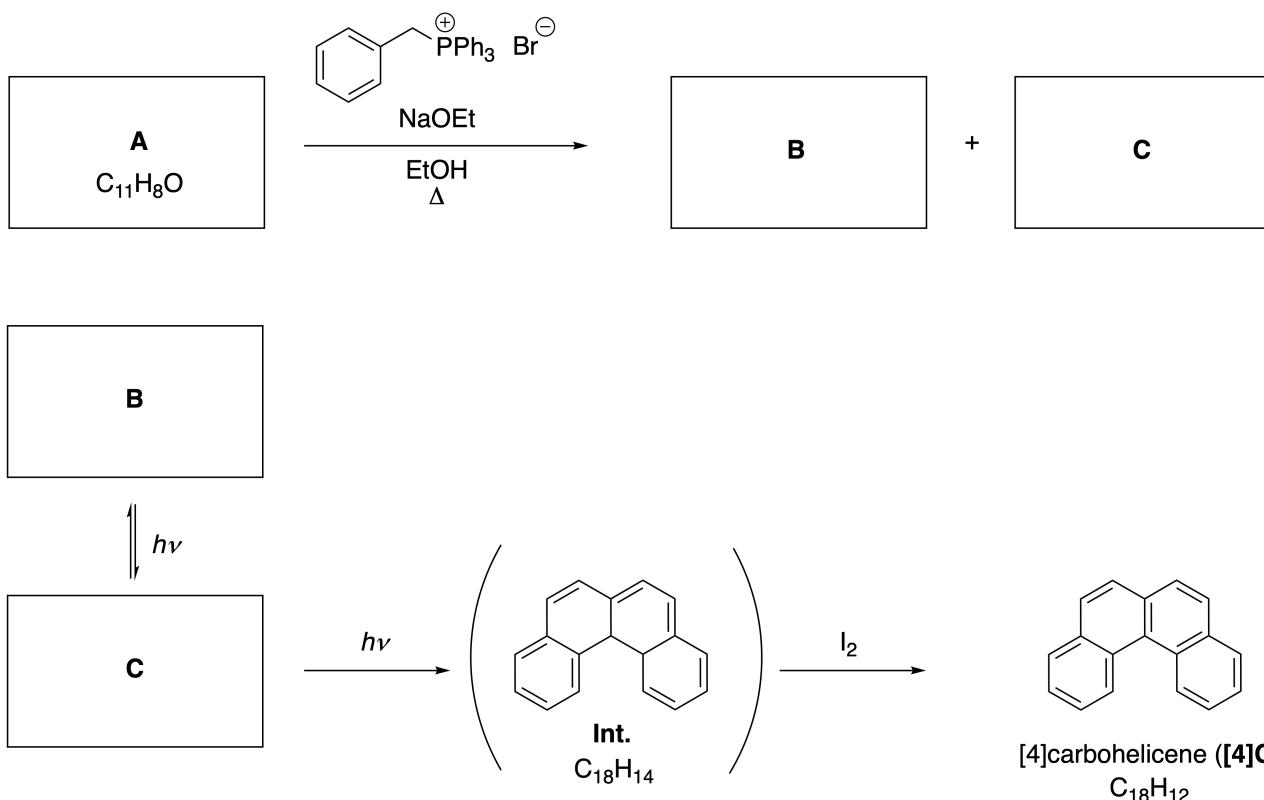
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

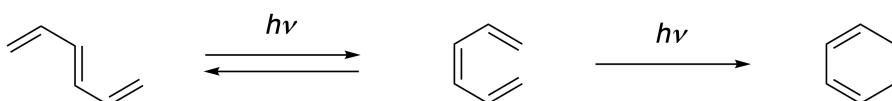
11 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Barème	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Points						

### Partie A

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques avec des liaisons successives en ortho sont appelés [n]carbohélicènes (ici, n représente le nombre de cycles à six atomes) (voir ci-dessous). Une bonne méthode pour préparer le [4]carbohélicène (**[4]C**) consiste en une photoréaction comme indiqué ci-dessous, via un intermédiaire (**Int.**) qui est facilement oxydé par l'iode.



La photoréaction se déroule de manière similaire à l'exemple suivant.



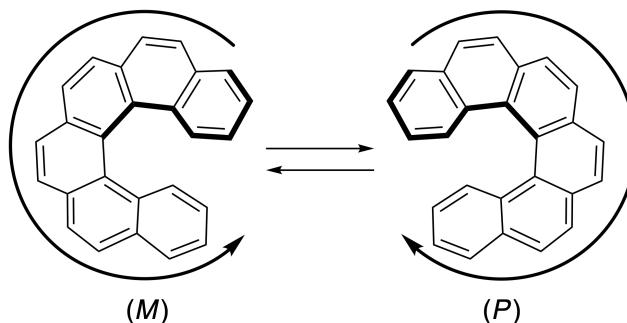
**Note : Pour l'ensemble du Problème 8, veuillez dessiner des alternances de simples et doubles liaisons, comme représenté dans les exemples du carbohelicène. N'utilisez pas de cercles pour les systèmes conjugués  $\pi$ .**

**A.1** **Dessinez** les structures de **A-C**. Les stéréoisomères doivent être distingués. 9pt

**A.2** Les tentatives de synthèse du [5]carbohélicène à partir du même sel de phosphonium et d'un composé de départ approprié n'ont abouti qu'à la formation d'une quantité infime de [5]carbohélicène. À la place, on obtient le produit **D** dont la masse moléculaire est inférieure de 2 Da à celle du [5]carbohélicène. Les déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H de **D** sont indiqués ci-dessous. **Dessiner** la structure de **D**.

[**D** ( $\delta$ , ppm dans CS<sub>2</sub>,  $T_{ambiante}$ ) : 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)]

Les [5]- et [n]carbohélicènes de plus grande taille présentent une chiralité hélicoïdale et l'interconversion entre les énantiomères de ces hélicènes est très lente à température ambiante. La chiralité des [n]carbohélicènes est définie comme (M) ou (P), comme montré ci-dessous.

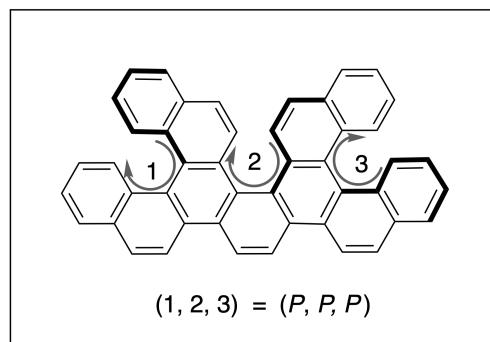
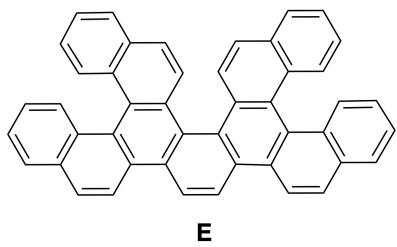


Les énantiomères des [n]carbohélicènes dont l'indice n est supérieur à 4 peuvent être séparés par chromatographie sur colonne chirale, méthode mise au point par le professeur Yoshio Okamoto.

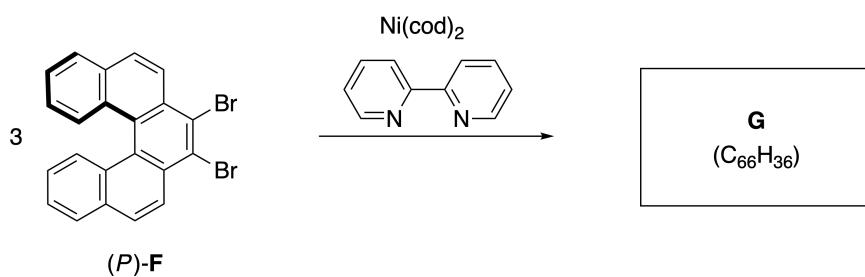
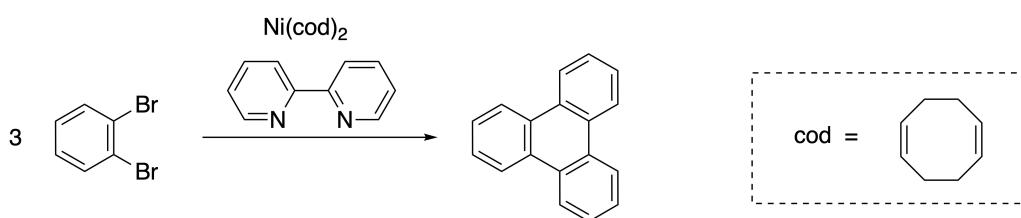


Crédit photo : The Japan Prize Foundation

Les hélicènes multiples sont des molécules qui contiennent deux ou plusieurs structures de type hélicène. Si l'on tient compte de la chiralité hélicoïdale, pour un hélicène multiple, il existe plusieurs stéréoisomères. Par exemple, le composé **E** contient trois fragments de type [5]carbohélicène par molécule. L'un des stéréoisomères est décrit par  $(P, P, P)$  comme indiqué ci-dessous.



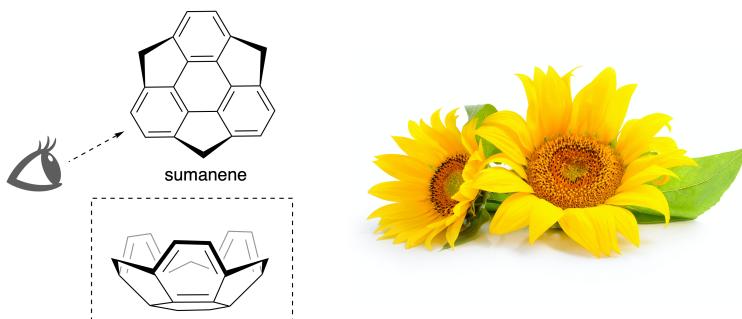
- A.3** Comme présenté ci-dessous, la trimérisation du 1,2-dibromobenzène induite par le nickel génère du triphénylène. Lorsque la même réaction est appliquée à un énantiomère de **F**,  $(P)$ -**F**, on obtient l'hélicène multiple **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Étant donné qu'il n'y a pas d'interconversion entre les stéréoisomères au cours de la réaction, **identifier tous** les stéréoisomères possibles de **G** formés dans ce processus, sans redondance. Un des isomères doit être dessiné complètement avec la chiralité précisée comme dans l'exemple ci-dessus, avec des étiquettes numériques comme référence; les autres stéréoisomères doivent être répertoriés avec des numéros de position et des étiquettes M et P selon la même numérotation. Par exemple, les autres stéréoisomères de **E** doivent être répertoriés comme ceci :  $(1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P)$ , et  $(M, P, M)$ . 7pt



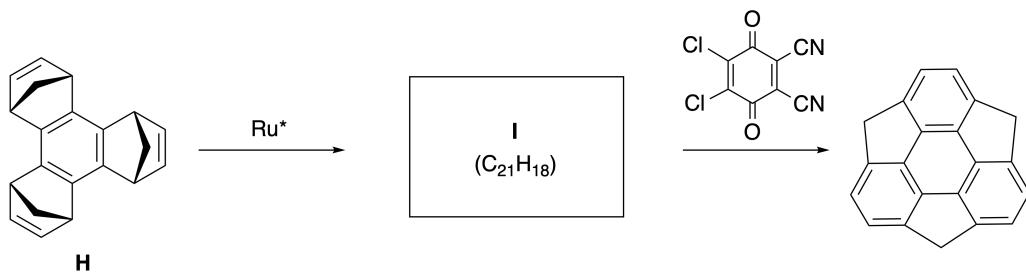
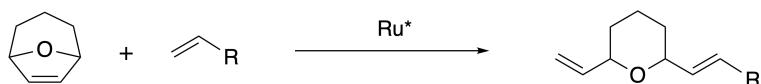
## Partie B

Le sumanène est un hydrocarbure en forme de bol qui a été observé pour la première fois au Japon en 2003. Le nom "sumanène" dérive d'un mot sanskrit-hindi "suman" qui signifie tournesol.

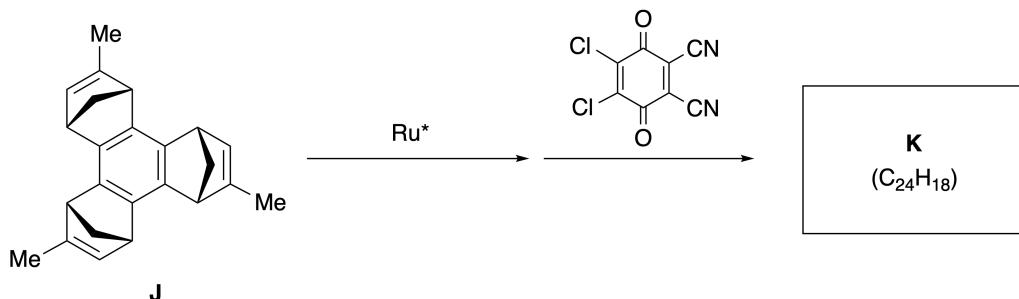
La synthèse du sumanène a été réalisée par une séquence constituée d'une métathèse à ouverture de cycle et d'une métathèse cyclisante.



Des réactions de métathèse représentatives catalysées par un catalyseur au ruthénium ( $\text{Ru}^*$ ) sont présentées ci-dessous.



**B.1** Dessiner la structure de l'intermédiaire **I** (sa stéréochimie n'est pas requise). 3pt



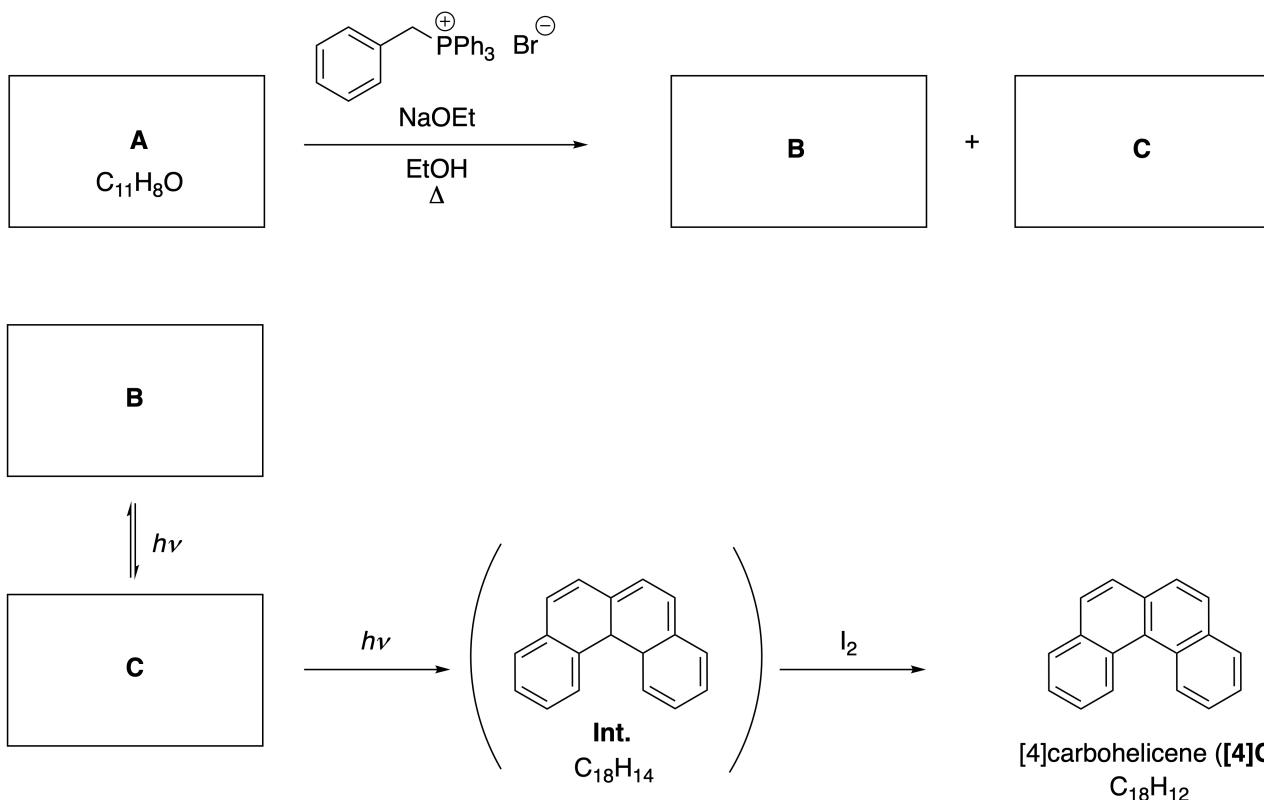
- B.2** En partant du précurseur optiquement actif **J**, la même séquence de réactions donne le dérivé de sumanène optiquement actif **K**. Les centres stéréogènes de **J** ne subissent aucune inversion pendant la réaction de métathèse. Dessiner la structure de **K** avec la stéréochimie appropriée. 4pt

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

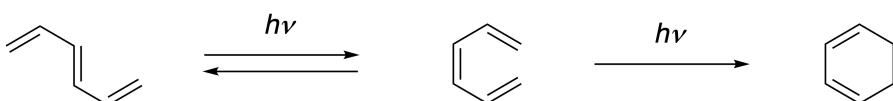
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### 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.



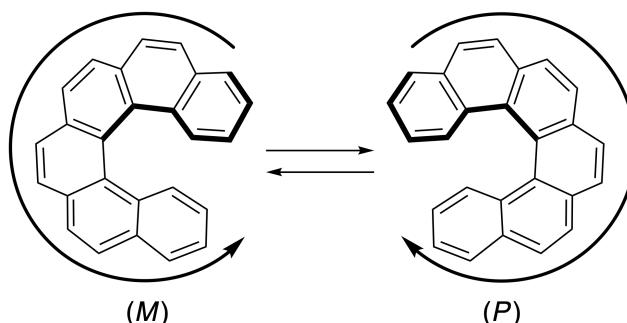
**Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.**

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

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

[**D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[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.



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

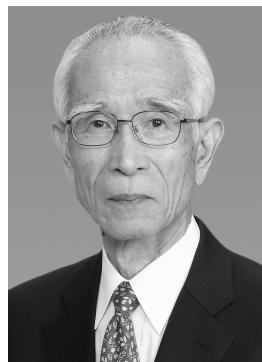
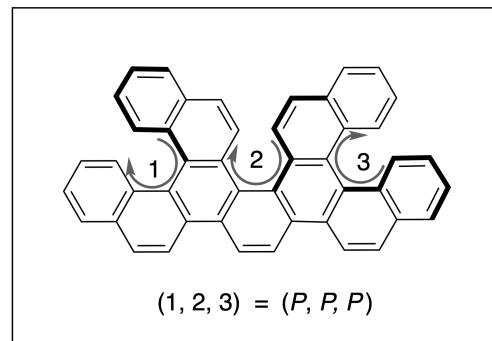
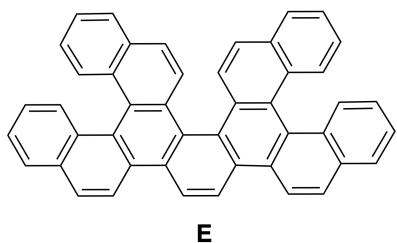
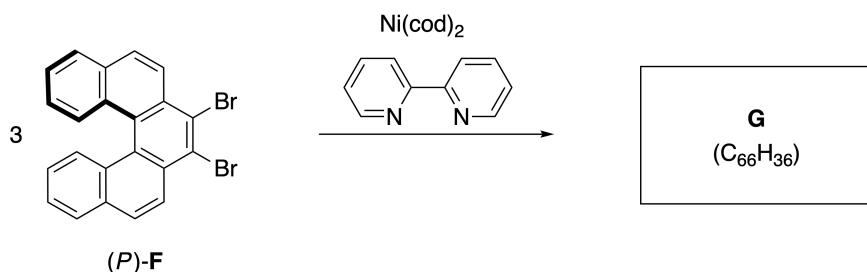
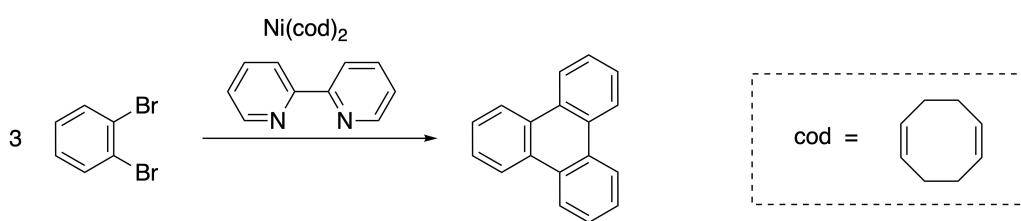


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

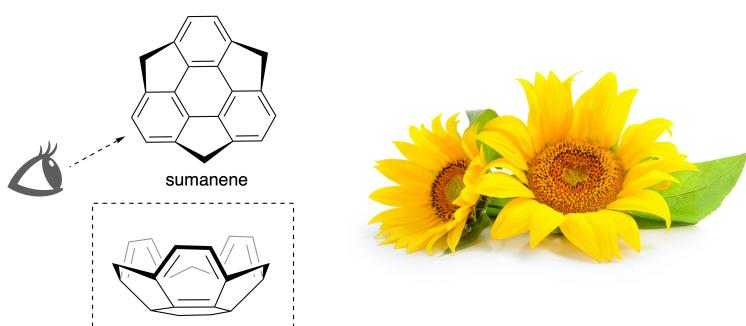


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **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

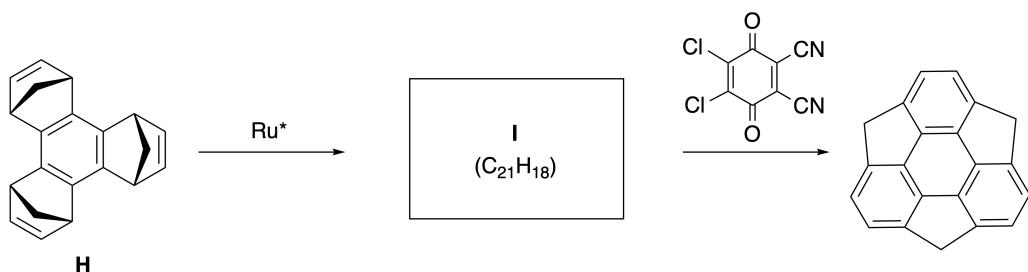
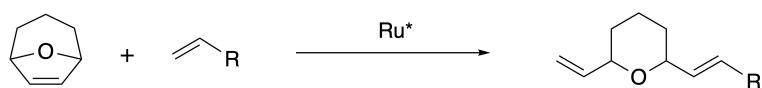


**Part B**

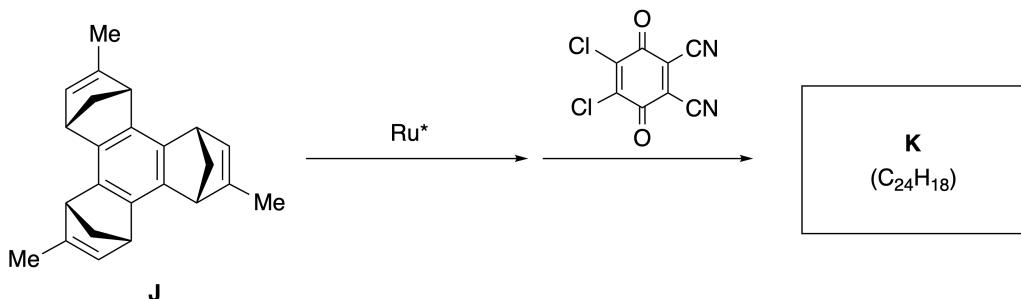
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



- B.1** Draw 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



BEL-4 C-8 A-1

**A8-1**  
French Belgium (Belgium)

## Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

### Partie A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



BEL-4 C-8 A-2

**A8-2**  
French Belgium (Belgium)

**A.3** (7 pt)



BEL-4 C-8 A-3

**A8-3**  
French Belgium (Belgium)

**Partie B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

BEL-4 C-9 C-1

**BEL-4 C-9 C**  
Lukas Schieble

**IChO  
Problem 9  
Cover sheet**

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

## Liaisons dangereuses dans les capsules

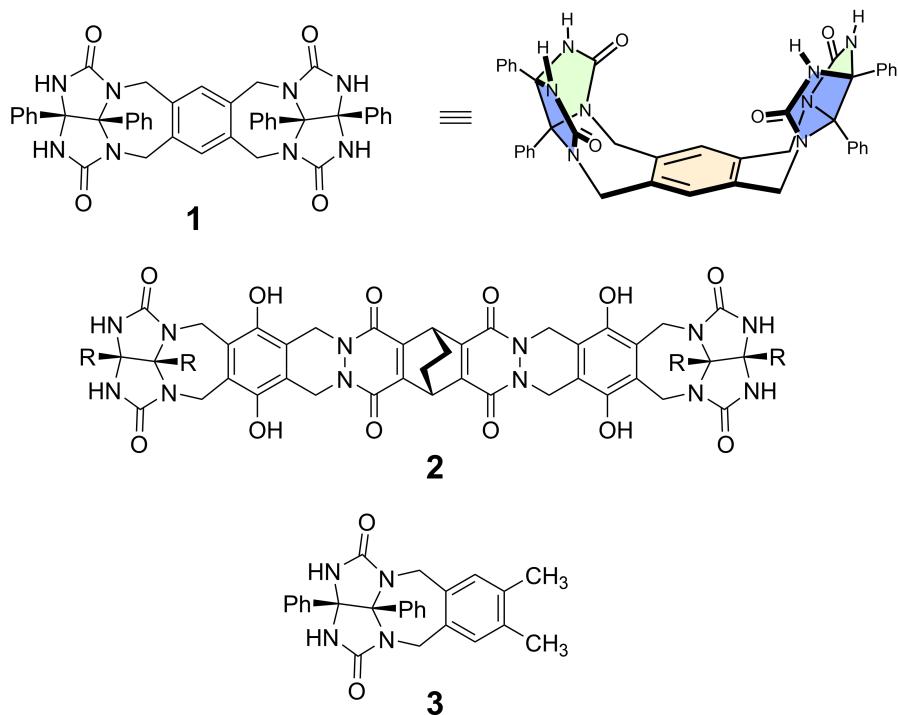
10 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Barème	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Points						

Les enfants sages ne font pas ça, mais si vous découpez une balle de tennis, vous pouvez la désassembler en deux morceaux en forme de " U ".



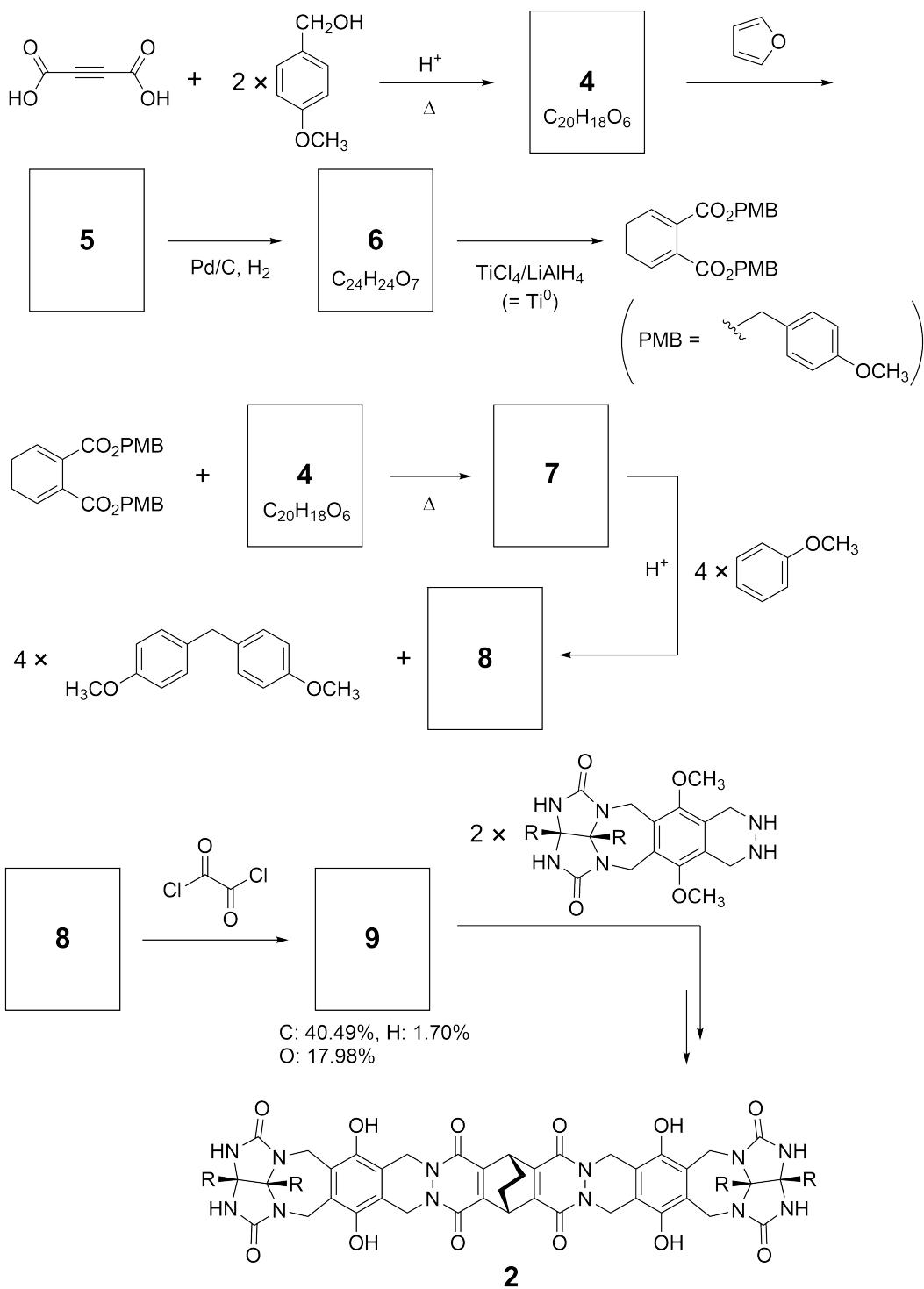
Sur la base de cette idée, les composés **1** et **2** ont été synthétisés sous forme de molécules en forme de U tailles différentes. Le composé **3** a été préparé à titre de comparaison avec le composé **1** et le comportement d'encapsulation de ces composés a été étudié.

BEL-4 C-9 Q-2



Le schéma de synthèse de **2** est représenté ci-dessous. La composition élémentaire massique du composé **9** est la suivante C : 40,49 %; H : 1,70 %; O : 17,98 % .

BEL-4 C-9 Q-3



**A.1** **Dessiner** les structures de **4–9**. On pourra négliger la stéréochimie. Utiliser "PMB" comme substituant au lieu de dessiner la structure complète du groupe p-méthoxybenzyle comme dans le schéma ci-dessus. 13pt

Dans le spectre de masse de **1**, le pic correspondant à son dimère ( $\text{1}_2$ ) est clairement observé, alors qu'aucun pic pour  $\text{3}_2$  n'est observé dans le spectre de **3**. Dans les spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{1}_2$ , on constate que tous les protons NH issus de **1** sont chimiquement équivalents, et leur déplacement chimique est significativement différent de celui des protons NH de **3**. Ces données indiquent qu'il se forme des liaisons hydrogène entre les groupements NH de **1** et les atomes **X** d'une autre molécule de **1** pour former la capsule dimère.

**A.2** Entourer tous les atomes **X** dans **1**. 2pt

**A.3** Donner le nombre de liaisons hydrogène dans la capsule dimère ( $\text{1}_2$ ). 2pt

La capsule dimère de **1** (**1<sub>2</sub>**) possède une cavité intérieure dans laquelle une petite molécule **Z** adaptée peut être encapsulée. Ce phénomène se traduit par l'équation suivante :

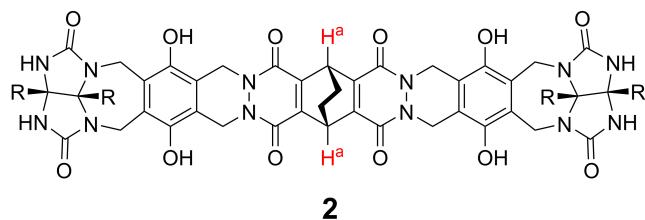


La constante thermodynamique de l'équilibre d'encapsulation de **Z** en **1<sub>2</sub>** est la suivante :

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

L'encapsulation d'une molécule dans une capsule peut être suivie par spectroscopie RMN. Par exemple, pour **1<sub>2</sub>** dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, on obtient des signaux différents dans les spectres RMN <sup>1</sup>H avant et après l'ajout de CH<sub>4</sub>.

Le composé **2** forme également une capsule dimérique rigide et plus grande (**2<sub>2</sub>**). Le spectre RMN<sup>1</sup>H de **a** a été mesuré dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, dans C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F, et dans un mélange de solvants C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F, toutes les autres conditions étant identiques. Les déplacements chimiques des protons H<sup>a</sup> de **2** dans les solvants susmentionnés sont résumés ci-dessous. Aucun autre signal provenant des protons H<sup>a</sup> de **2**, à l'exception de celui indiqué, n'a été observé. On considère que l'intérieur de la capsule est toujours rempli avec le plus grand nombre possible de molécules de solvant et que chaque signal correspond à une espèce de la capsule remplie.



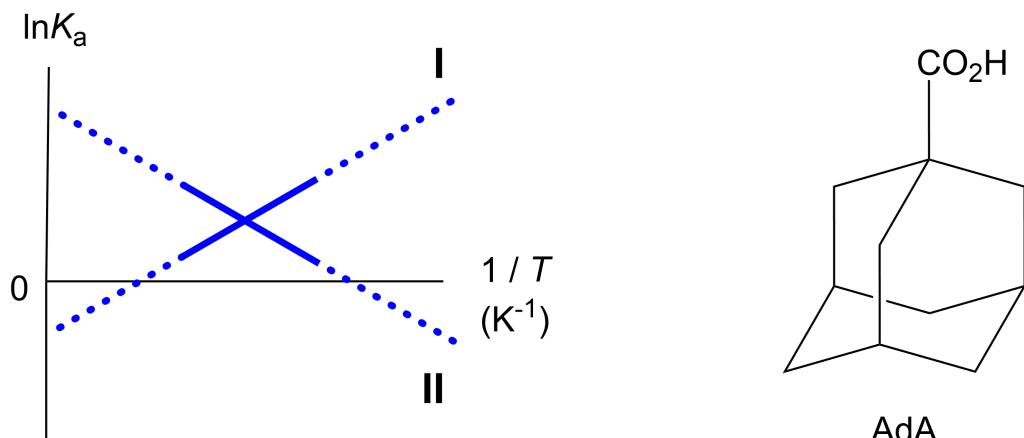
solvant	$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4,60
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4,71
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4,60; 4,71; 4,82

**A.4** **Déterminer** le nombre de molécules C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> et C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F encapsulées dans **2<sub>2</sub>** responsables de chaque signal H<sup>a</sup>. 3pt

Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  révèlent que  $\mathbf{2}_2$  peut incorporer une molécule d'acide 1-adamantanecarboxylique (AdA). Les constantes d'association ( $K_a$ ) qui sont exprimées ci-dessous ont été déterminées à différentes températures.  $[\text{solvent}@\mathbf{2a}]$  désigne une espèce contenant une ou plusieurs molécules de solvant

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

De même, des mesures RMN  $^1\text{H}$  ont permis de déterminer à différentes températures les valeurs de  $K_a$  (équation (2)) pour l'équilibre entre  $\text{CH}_4$  et  $\mathbf{1}_2$ . L'évolution en température des deux constantes d'association ( $\ln K_a$  en fonction de  $1/T$ ) est représentée ci-dessous.



Aucune molécule  $\text{C}_6\text{D}_6$  n'est encapsulée dans  $\mathbf{1}_2$ . Pour la courbe **II**, l'entropie de réaction ( $\Delta rS^\circ$ ) est .....(1) et l'enthalpie de réaction ( $\Delta rH^\circ$ ) est .....(2). La force motrice de l'encapsulation dans la courbe **II** est donc .....(3). Par conséquent, la courbe **I** correspond à .....(4), et la courbe **II** correspond à .....(5).

**A.5** Choisir la réponse correcte A ou B pour chacune zones à compléter (1) à (5). 3pt

	A	B
(1)	positive	négative
(2)	positive	négative
(3)	$\Delta rS^\circ$	$\Delta rH^\circ$
(4)	$\mathbf{1}_2$ et $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ et AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ et $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ et AdA

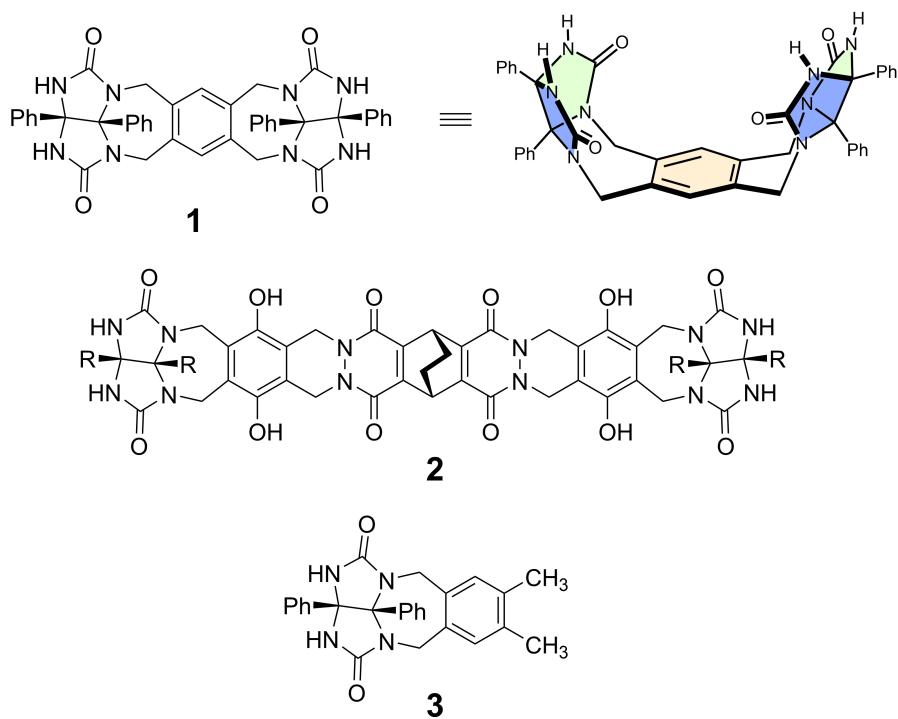
## Likes and Dislikes of Capsule

10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Points	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Score						

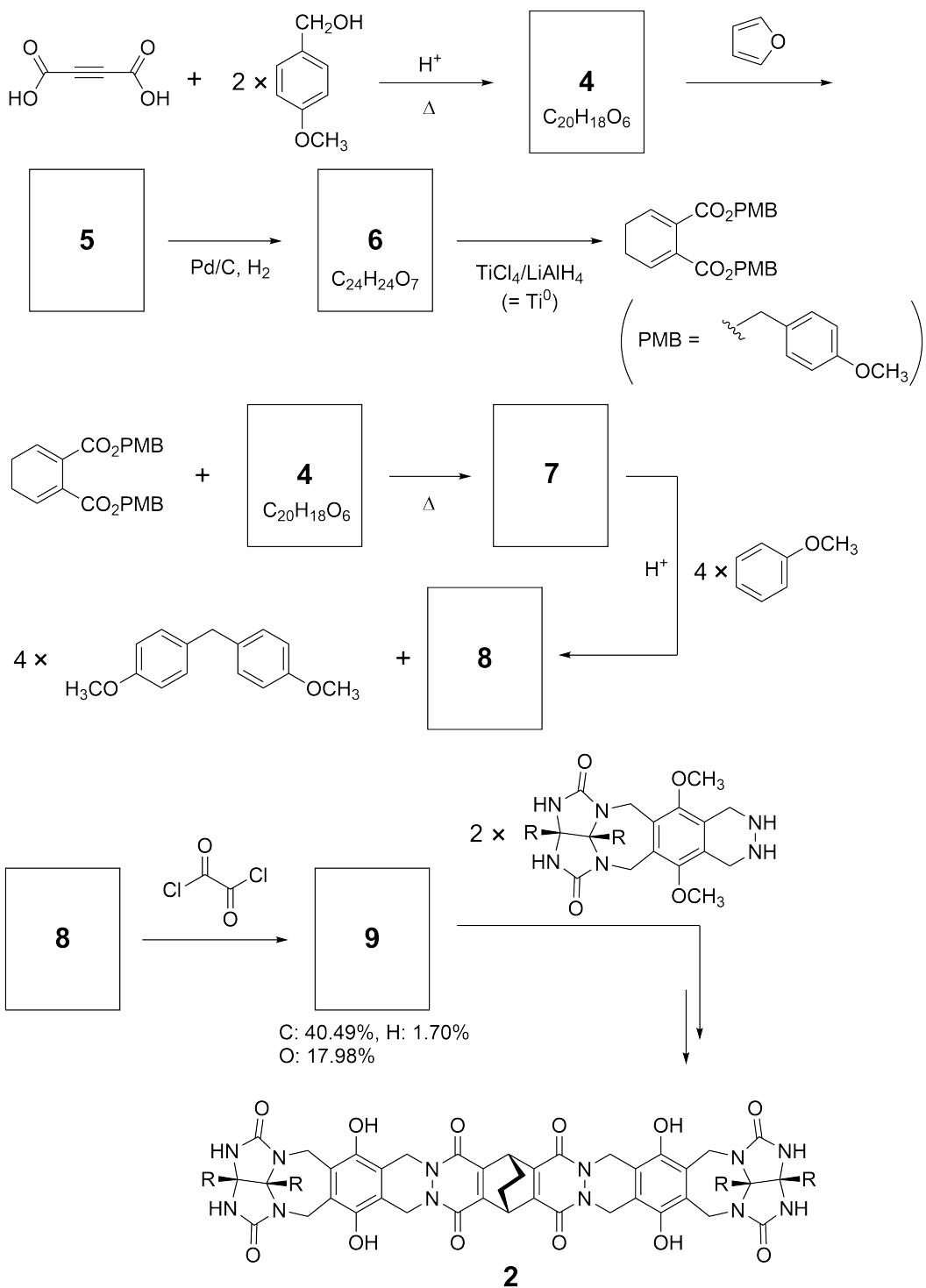
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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.



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



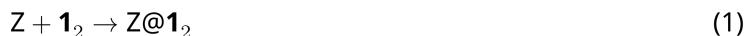
- A.1** **Draw** the structures of **4–9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" 13pt as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above.

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1<sub>2</sub>**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3<sub>2</sub>** was not observed in the spectrum of **3**. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of a solution of **1<sub>2</sub>**, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

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

- A.3** **Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule (**1<sub>2</sub>**). 2pt

The dimeric capsule of **1** (**1**<sub>2</sub>) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

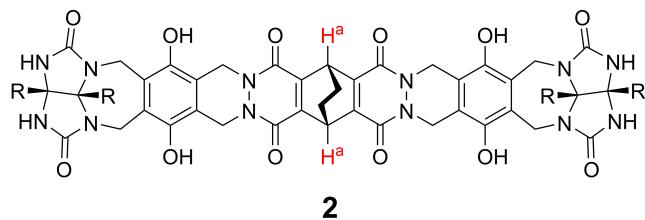


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into **1**<sub>2</sub> is given as below:

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

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, **1**<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gave different signals in the <sup>1</sup>H NMR spectra before and after addition of CH<sub>4</sub>.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule (**2**<sub>2</sub>). The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2**<sub>2</sub> was measured in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F, and a C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H<sup>a</sup> proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H<sup>a</sup> 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.



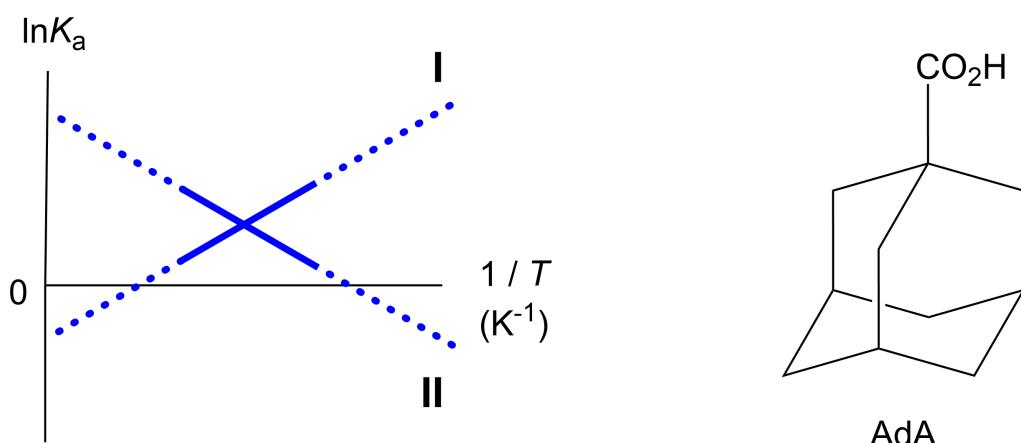
solvent	$\delta$ (ppm) of H <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.60
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4.71
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Determine** the number of C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> and C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F molecules encapsulated in **2**<sub>2</sub> giving 3pt each H<sup>a</sup> signal.

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  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.  $[\text{solvent}@\mathbf{2}_2]$  denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

Similarly, the  $K_a$  values of  $\text{CH}_4$  and  $\mathbf{1}_2$  given as eq (2) at various temperatures in  $\text{C}_6\text{D}_6$  were also determined by  $^1\text{H}$  NMR measurements. The plots of the two association constants (as  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) are shown below.



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is (1) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) 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 3pt and B.

	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA



BEL-4 C-9 A-1

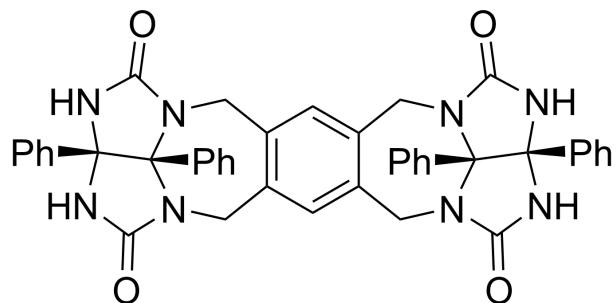
**A9-1**  
French Belgium (Belgium)

## Liaisons dangereuses dans les capsules

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>	nombre de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	nombre de C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

**A.5** (3 pt)

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

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