

CHE-1 C-0 C-1

CHE-1 C-0 C
Sandro Pfammatter

IChO
General instructions
Cover sheet

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

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





CHE-1 C-0 G-2

GO-2

English (Official)

General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
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	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
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, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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 ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_B \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, where q_{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° 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.

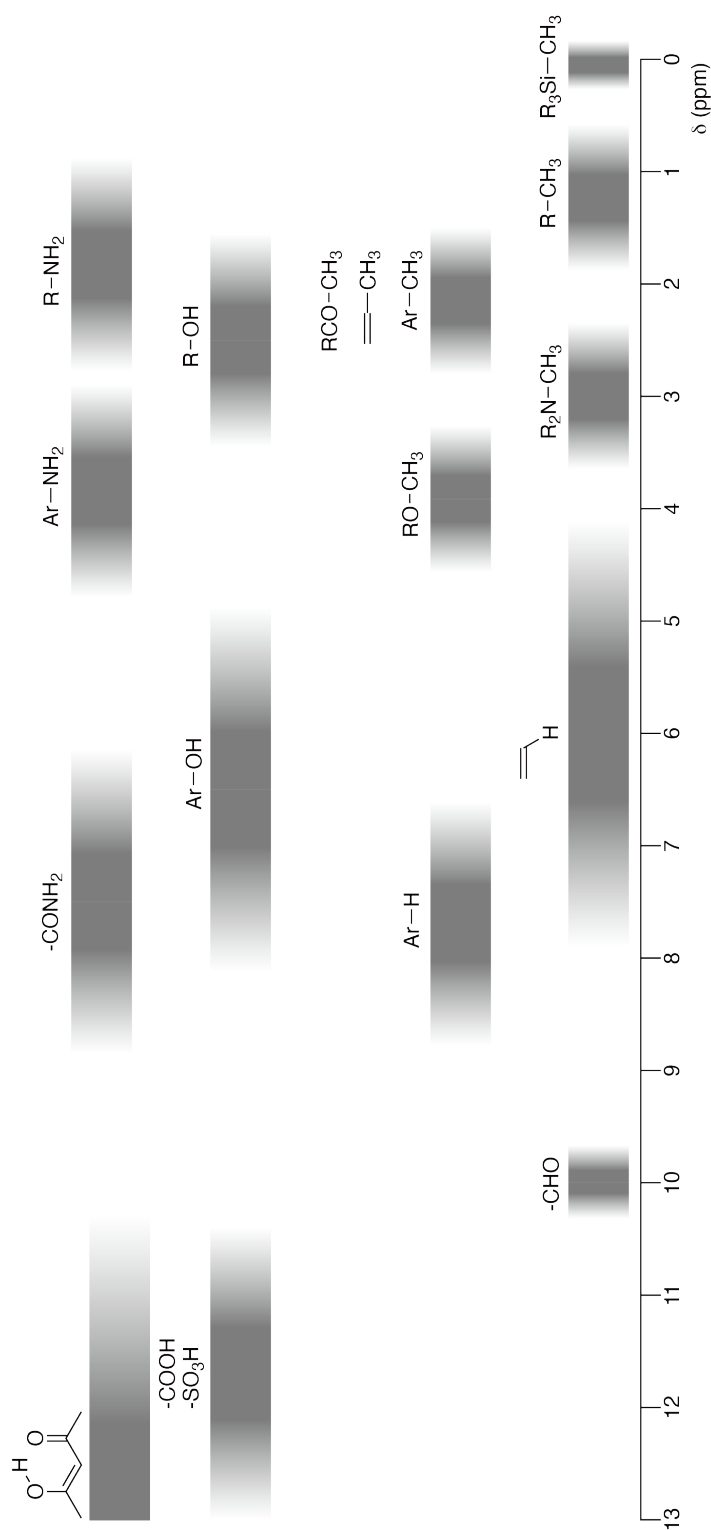
Heat change Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$, where c_m is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of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

Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
89-103 Ac-Lr Actinoids		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

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

¹H NMR Chemical Shifts



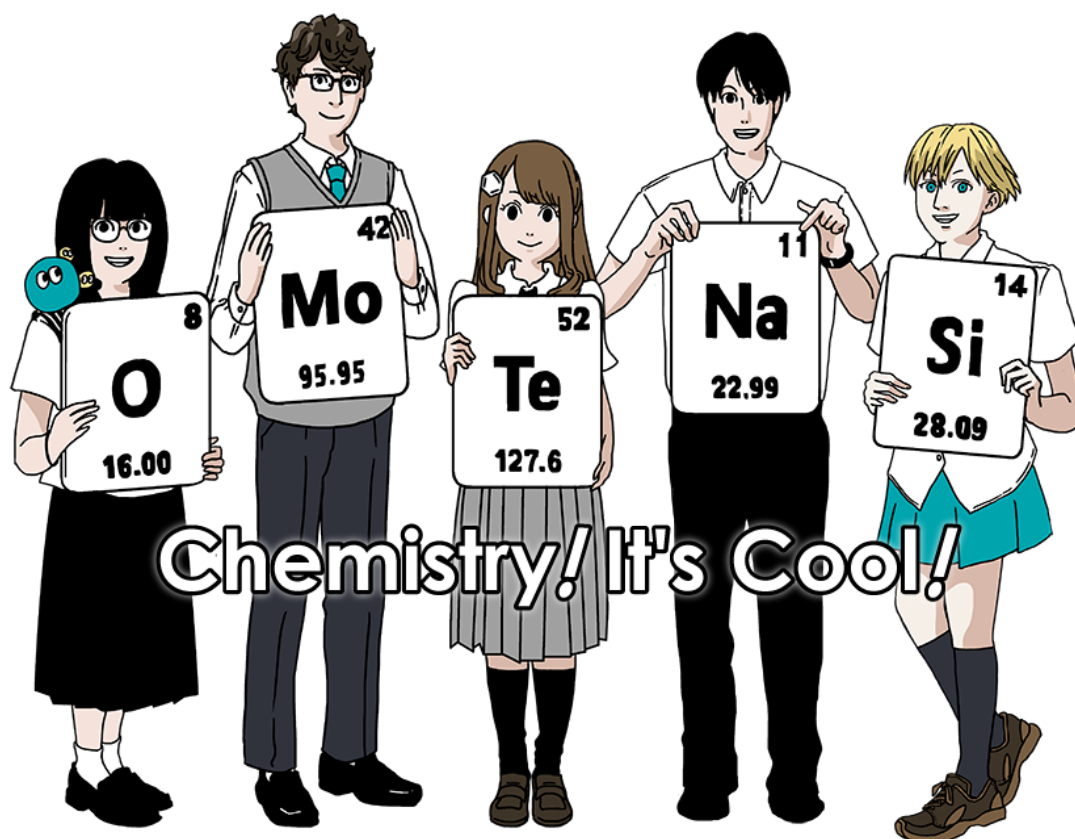
$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Internationale ChemieOlympiade 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. Juli – 2. August 2021

<https://www.icho2021.org>



Allgemeine Hinweise

- Alle Antworten müssen mit einem Kugelschreiber in die entsprechenden Antwortkästchen geschrieben werden.
- Es sind ausschließlich nicht-programmierbare Taschenrechner zugelassen.
- Diese Prüfung besteht aus **9 Aufgaben**.
- Sie können die Aufgaben in beliebiger Reihenfolge bearbeiten.
- Sie haben **5 Stunden** Zeit, um alle Aufgaben zu bearbeiten.
- Sie dürfen erst mit der Arbeit beginnen, nachdem das **Startsignal** gegeben wurde.
- Alle Ergebnisse müssen in die entsprechenden Kästchen auf den **Antwortblätter** eingetragen werden. Verwenden Sie deren Rückseiten als Notizpapier. Denken Sie daran, dass Antworten, die außerhalb der Antwortfelder geschrieben werden, nicht bewertet werden.
- Schreiben Sie erforderliche Rechenwege in die entsprechenden Kästchen auf dem Antwortblätter. Die volle Punktzahl kann nur bei nachvollziehbarem Rechenweg vergeben werden.
- Die Aufsichtsperson wird **30 Minuten vor Ablauf** der Prüfungszeit einen Hinweis geben.
- Sobald das **Stoppsignal** gegeben wird, **müssen** sämtliche Arbeiten an der Prüfung eingestellt werden. Wenn Sie nicht aufhören zu schreiben, wird Ihre Prüfung für ungültig erklärt.
- Die offizielle englische Version dieser Prüfung kann ausschließlich zu Klarstellungszwecken auf Anfrage eingesehen werden.
- Es ist Ihnen nicht gestattet, Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis zu verlassen. Wenn Sie Hilfe benötigen (defekter Taschenrechner, Toilettenbesuch o.ä.), heben Sie die Hand und warten Sie, bis eine Aufsichtsperson eintrifft.

Viel Erfolg!

Aufgaben und Bewertung

	Titel	Gesamtpunktzahl	Prozentsatz
1	Wasserstoff an einer Metalloberfläche	24	11
2	Isotopen-Zeitkapsel	35	11
3	Das Lambert-Beer-Gesetz	22	8
4	Die Redoxchemie von Zink	32	11
5	Sagenhaftes Silizium	60	12
6	Festkörperchemie von Übergangsmetallen	45	13
7	Aromatizität jenseits von Benzol	36	13
8	Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität	26	11
9	Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen	23	10
	Gesamt	100	100

Konstanten und Formelsammlung

Konstanten

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Elementarladung	$e = 1.602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse eines Elektrons	$m_e = 9.10938370 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday-Konstante	$F = N_A \cdot e = 9.64853321233100184 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = N_A \cdot k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \cdot 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit u	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Standarddruck	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosphärendruck	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Temperaturumrechnung	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångström (Å)	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer (pm)	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronenvolt (eV)	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Parts per Million (ppm)	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parts per Billion (ppb)	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parts per Trillion (ppt)	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3.141592653589793$
Eulersche Zahl (Basis des natürlichen Logarithmus)	$e = 2.718281828459045$

Formelsammlung

Ideales Gasgesetz	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ <p>wobei P den Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge und T die absolute Temperatur des idealen Gases beschreiben.</p>
Coulomb'sches Gesetz	$F = k_e \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$ <p>wobei F die elektrostatische Kraft, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ die Coulomb-Konstante, q_1 und q_2 die Beträge der jeweiligen Ladung und r den Abstand zwischen den Ladungen beschreiben.</p>
Erster Hauptsatz der Thermodynamik	$\Delta U = q + w$ <p>wobei ΔU die Änderung der Inneren Energie, q die übertragene Wärme und w die geleistete Arbeit beschreiben.</p>
Enthalpie	$H = U + PV$
Entropie nach Boltzmann	$S = k_B \cdot \ln W$ <p>wobei W die Zahl der Mikrozustände beschreibt.</p>
Entropieänderung	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ <p>wobei q_{rev} die unter reversiblen Prozessbedingungen übertragene Wärmemenge bezeichnet.</p>
Freie Enthalpie / (freie) Gibbs-Energie	$G = H - T \cdot S$ $\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -z \cdot F \cdot E^\circ$ <p>wobei K die Gleichgewichtskonstante, z die Zahl übertragener Elektronen und E° das Standardelektrodenpotential beschreiben.</p>
Reaktionsquotient	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$ <p>Für eine Reaktion</p> $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ <p>wobei $[A]$ die Konzentration von Stoff A beschreibt.</p>

Wärmeübertragung	$\Delta q = n \cdot c_m \cdot \Delta T$ <p>wobei c_m die Temperatur-unabhängige molare Wärmekapazität beschreibt.</p>
Nernst-Gleichung für Redoxreaktionen	$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ <p>wobei C_{ox} die Konzentration(en) der oxidierten und C_{red} die Konzentration(en) der reduzierten Stoffe beschreiben.</p>
Arrhenius-Gleichung	$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$ <p>wobei k die Geschwindigkeitskonstante, A einen prä-exponentiellen Faktor sowie E_a die Aktivierungsenergie bezeichnen. $\exp(x) = e^x$</p>
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ <p>wobei A die Extinktion, ε den molaren Extinktionskoeffizienten, l die optische Pfadlänge und c die Konzentration des Analyten in Lösung beschreiben.</p>
Henderson-Hasselbalch-Gleichung	<p>Für ein Protolysegleichgewicht $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ bei dem die Gleichgewichtskonstante als K_a gegeben ist, berechnet sich der pH-Wert als:</p> $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ <p>wobei ν die Frequenz und λ die Wellenlänge des Lichts beschreibt.</p>
Geometrische Reihe	<p>Wenn $x \neq 1$, dann gilt für die Summe der Potenzen einer Zahl x</p> $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Näherungsgleichung	<p>Für kleine Werte von x (also für $x \ll 1$) gilt näherungsweise:</p> $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

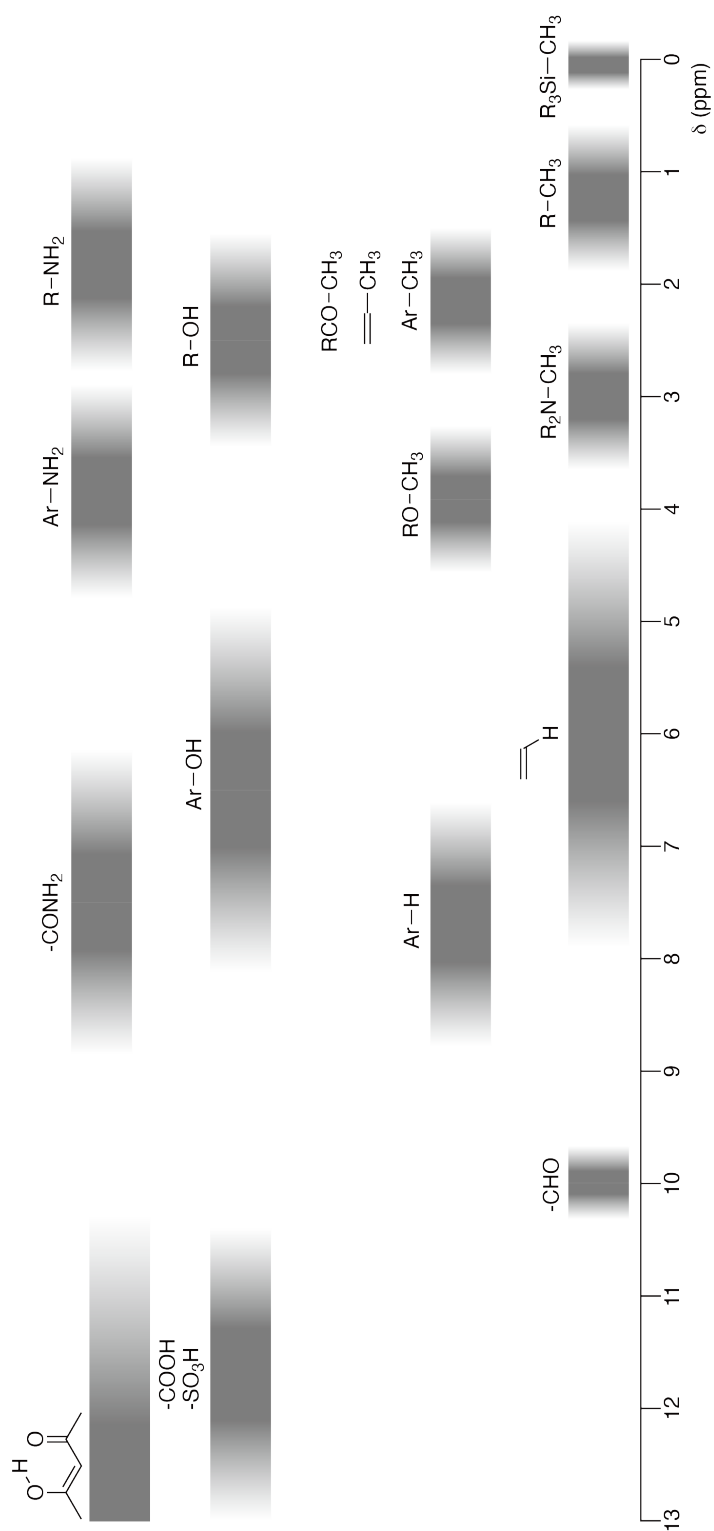
Periodensystem der Elemente

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	1	H Hydrogen 1.008																		2 He Helium 4.003
	3	Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
	11	Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
	19	K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
	37	Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293	
	55	Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]	
	87	Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [289]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	
	57	La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967				
	89-103	Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]				

Key:

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

Chemische Verschiebungen im ¹H-NMR





CHE-1 C-0 G-8

G0-8
German (Switzerland)

Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ bei Substitution mit einer Alkylgruppe: *ca.* +0.4 ppm

CHE-1 C-1 C-1

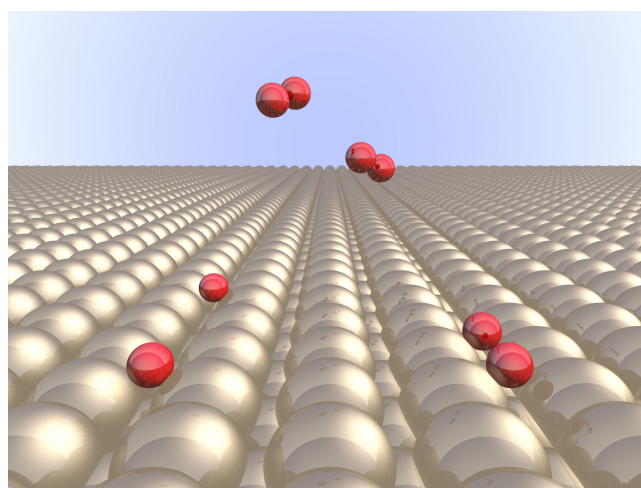
CHE-1 C-1 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d , and the height relative to the surface metal atom, z . It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2 . The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1} , the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1} , and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1} . The zero-point vibration energy is ignored.

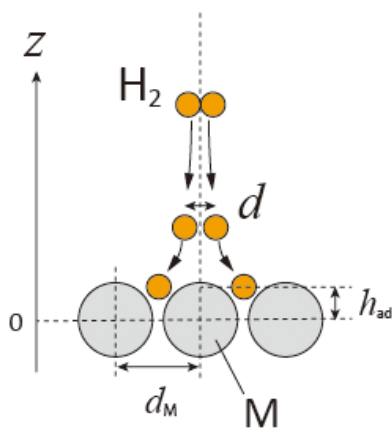


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

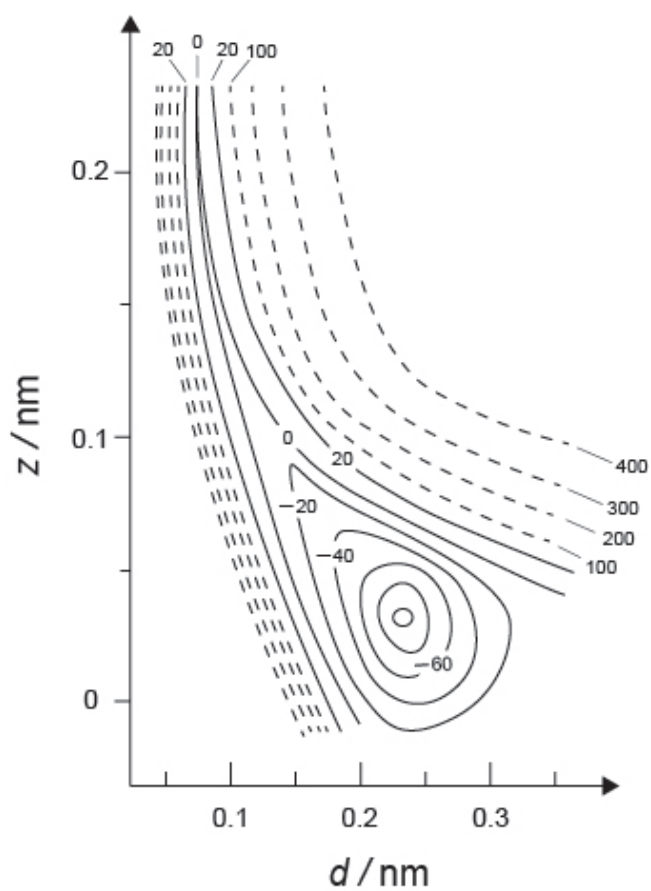


Fig.2

- A.1** For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
- (i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
 - (ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
 - (iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

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

- A.2** For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt
- (i) the energy required for the dissociation of gaseous H_2 to gaseous H
[$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
 - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

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

Part B

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



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_{H_2} is the pressure of H_2 . Among the sites available on the surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as:

5pt

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

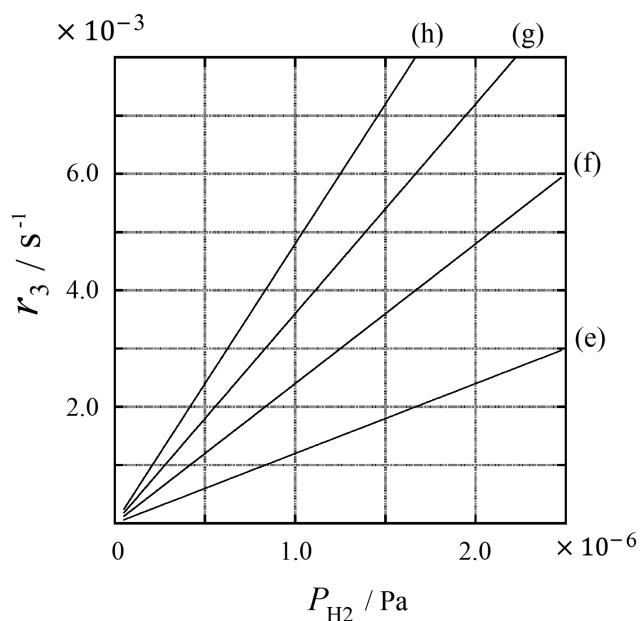
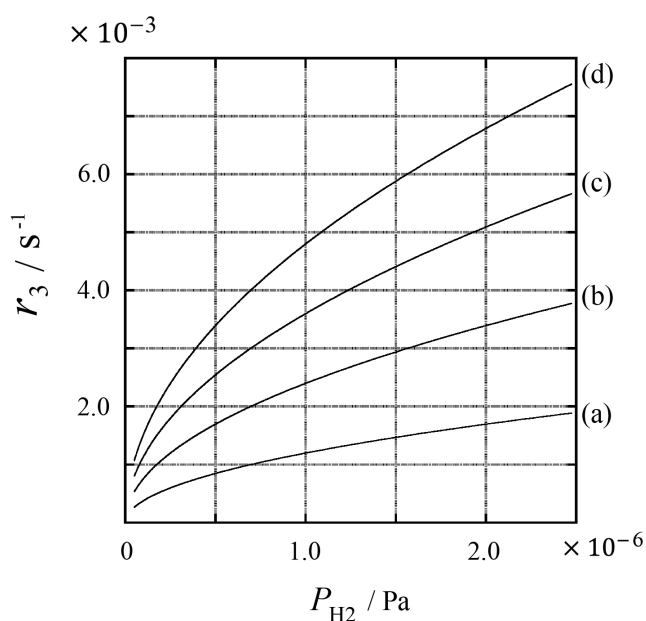
Express C using k_1 and k_2 .

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 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_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

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

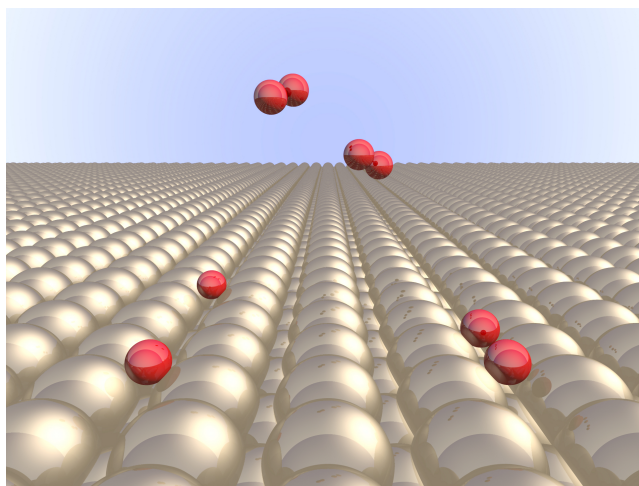
B.3 At $T = 400 \text{ K}$, C equals $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calculate the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

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_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt



Wasserstoff an einer Metalloberfläche

11 % der Gesamtpunkte							
Aufgabe	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Summe
Punkte	6	4	5	3	3	3	24
Erreicht							



Von fossilen Brennstoffen unabhängiger Wasserstoff könnte ein Energieträger der Zukunft sein. Hier wird der Vorgang der Wasserstoffspeicherung in einem Metall betrachtet, der zur Technologie des Wasserstofftransports und der Wasserstoffspeicherung gehört.

Teilaufgabe A

Da Wasserstoff bei der Absorption in das Innere eines Metalls durch dessen Oberfläche treten muss, betrachten wir zuerst den Prozess der Adsorption an eben dieser Oberfläche $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Dabei wird den Zustand des Wasserstoffs als gasförmig (g) oder adsorbiert (ad) bezeichnen. Wasserstoffmoleküle (H_2) dissoziieren beim Erreichen der Metalloberfläche (M) und werden als H-Atome adsorbiert (Abb. 1).

Die potentielle Energie von H_2 wird hier durch zwei Variablen ausgedrückt: Den Bindungsabstand d und die Höhe z gemessen von den Oberflächenatomen. Es wird angenommen, dass die Bindungsachse der beiden H-Atome stets parallel zur Oberfläche verläuft und dass der Massenschwerpunkt stets auf der vertikalen gestrichelten Linie in Abb. 1 liegt.

Abb. 2 zeigt in einer Konturliniendarstellung die potentielle Energie des Dissoziationsvorgangs an der Oberfläche. Die Zahlen geben die potentielle Energie in kJ mol^{-1} an. Durchgezogene Linien haben einen Abstand von 20 kJ mol^{-1} , gestrichelte einen von 100 kJ mol^{-1} . Der Abstand zwischen durchgezogenen und gestrichelten ist 80 kJ mol^{-1} . Die Nullpunkts-Schwingungsenergie wird vernachlässigt.

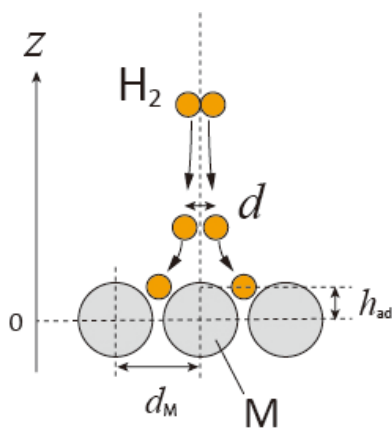


Abb. 1: Definition der Variablen - nicht masstäblich

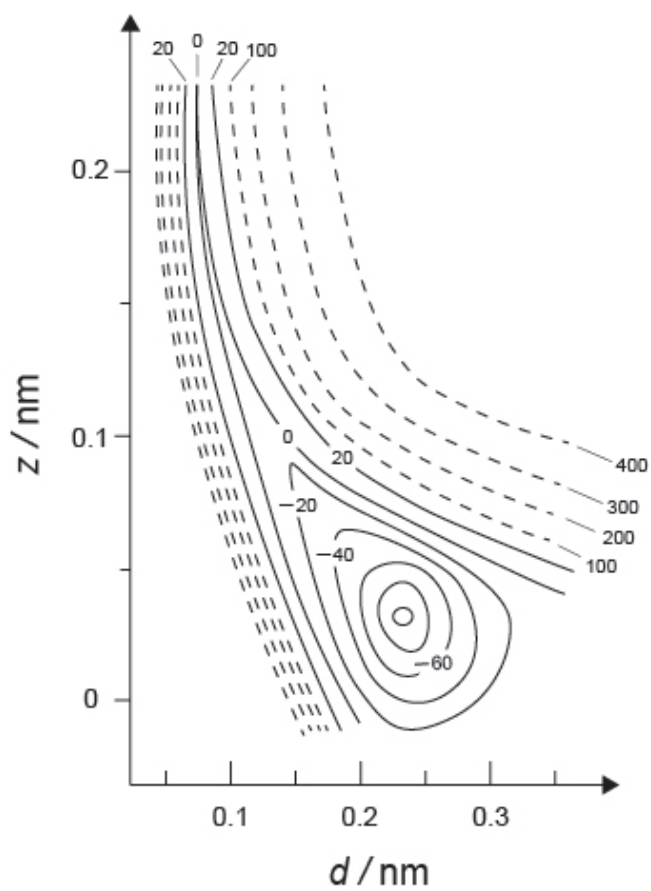


Abb. 2

A.1 **Wählen** Sie für jeden der folgenden Abstände (i)-(iii) den nächstgelegenen Wert aus der Liste A-G. 6pt

- (i) Den Bindungsabstand im gasförmigen H_2 Molekül.
- (ii) Den Abstand zwischen benachbarten Metallatomen (d_M in Abb. 1)
- (iii) Den Abstand adsorbierter H-Atome von der Oberfläche (h_{ad} in Abb. 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 **Wählen** Sie für jede der folgenden Energien (i)-(ii) den nächstgelegenen Wert aus der Liste A-H. 4pt

- (i) Die Energie zum Spalten von gasförmigem H_2 in gasförmiges H
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
- (ii) Die Energie, die bei der Adsorption von gasförmigem H_2 frei wird [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

Teilaufgabe B

Die adsorbierten H-Atome werden entweder ins Innere des Metalls absorbiert oder rekombinieren und desorbieren wieder in die Gasphase, wie in Reaktionen (1a) und (1b) gezeigt. H(ab) bezeichnet ein in das Innere absorbiertes H-Atom.



Für eine Adsorptionsstelle an der Oberfläche sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für Adsorption $r_1[\text{s}^{-1}]$, Desorption $r_2[\text{s}^{-1}]$ und Absorption $r_3[\text{s}^{-1}]$ gegeben. Sie werden folgendermaßen ausgedrückt:

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

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

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

Dabei sind $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ und $k_3 [\text{s}^{-1}]$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und P_{H_2} der Druck von H_2 . Für die Oberflächenplätze (Adsorptionsstellen) gibt θ ($0 \leq \theta \leq 1$) den Bruchteil der von H besetzten Plätzen an. Es wird angenommen, dass Adsorption und Desorption schnell sind gegenüber der Absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) und dass θ konstant bleibt.

B.1 r_3 kann ausgedrückt werden als:

5pt

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

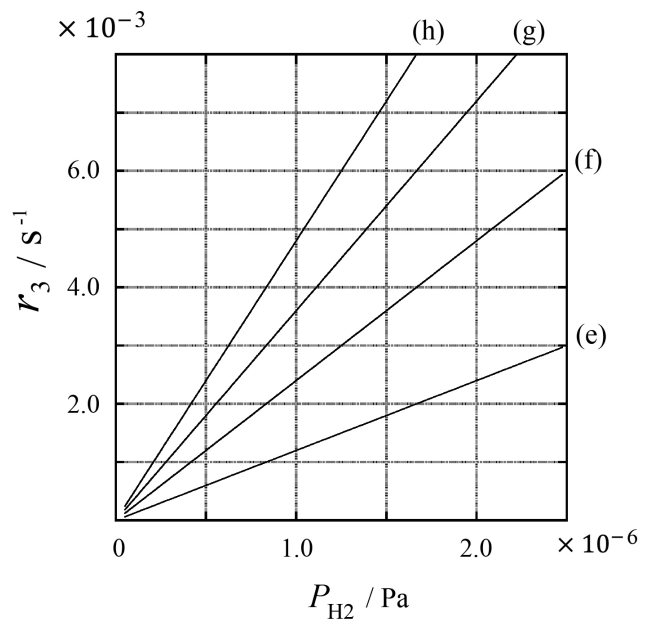
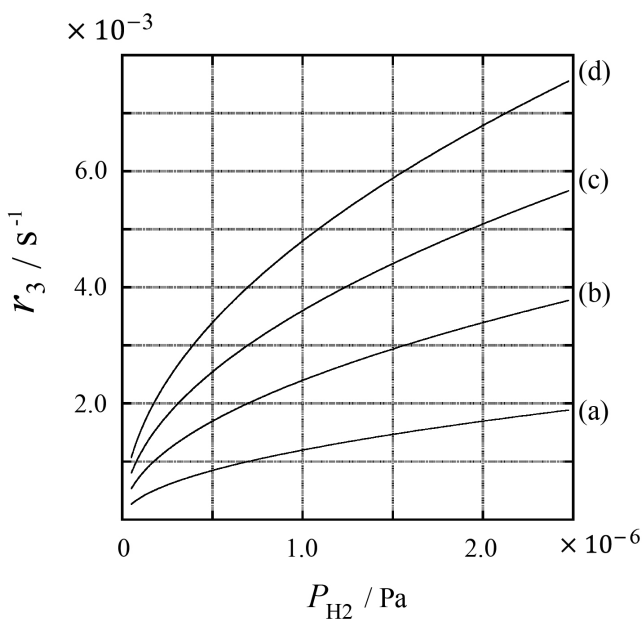
Drücken Sie C durch k_1 und k_2 aus.

Eine Metallprobe mit einer Oberfläche $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ wurde in einen Behälter ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) mit H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$) gegeben. Die Dichte der Oberflächenplätze für die H-Adsorption betrug $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Die Oberflächentemperatur wurde bei $T = 400 \text{ K}$ gehalten. Mit fortschreitenden Reaktionen (1) nahm P_{H_2} mit der konstanten Rate $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ ab. Betrachten Sie H_2 als ideales Gas und das Volumen der Metallprobe als vernachlässigbar.

B.2 Berechnen Sie die Menge A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$] der pro Flächen- und Zeiteinheit absorbierten H-Atome. 3pt

B.3 Bei $T = 400 \text{ K}$, beträgt C $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Berechnen Sie k_3 bei 400 K . Wenn Sie bei **B.2** keine Antwort erhalten haben, rechnen Sie mit $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 Bei einer anderen Temperatur T seien $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ und $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Wählen Sie aus (a) bis (h) die Kurve aus, die r_3 als Funktion von P_{H_2} bei dieser Temperatur korrekt darstellt. 3pt





CHE-1 C-1 A-1

A1-1
German (Switzerland)

Wasserstoff an einer Metalloberfläche

Teilaufgabe A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



CHE-1 C-1 A-2

A1-2
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



CHE-1 C-1 A-3

A1-3

German (Switzerland)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} \text{ s}^{-1}$$

B.4 (3 pt)

CHE-1 C-2 C-1

CHE-1 C-2 C
Sandro Pfammatter

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

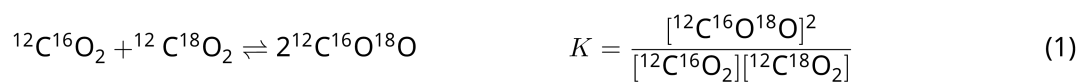
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	35
Score					



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

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

Let us consider the following equilibrium:



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

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

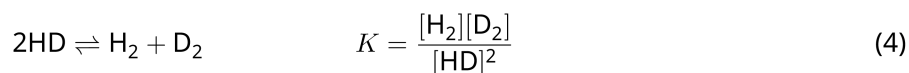
$W = 1$ for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

A.1 The enthalpy change, ΔH , 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 ΔH converges to a constant value for high temperatures.

The ΔH 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 ν [s^{-1}] is expressed as:

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

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

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

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

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



Assume that:

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

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

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ in the sample and $R_{\text{D}_2}^*$ to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ at $T \rightarrow +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \rightarrow +\infty$.

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

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO₂ molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO₂[44] and CO₂[47] below. The quantity Δ_{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 C	¹³ C
natural abundance	0.988888	0.011112

	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

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

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

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-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 CO₂[47] for the calculation.

Isotopen-Zeitkapsel

11 % des Gesamtpunkte					
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	A.4	Summe
Punkte	8	8	10	9	35
Erreicht					



Moleküle, die sich nur in der Isotopenzusammensetzung unterscheiden, werden als Isotopologe bezeichnet. Ein gutes Beispiel dafür sind CH_4 und CH_3D . Es wird davon ausgegangen, dass Isotopologe die gleichen chemischen Eigenschaften haben. In der Natur gibt es jedoch einen kleinen Unterschied.

Nehmen Sie an, dass sich alle in dieser Frage gezeigten Stoffe in der Gasphase befinden.

Betrachten Sie folgendes Gleichgewicht:



Die Entropie S steigt mit zunehmender Anzahl der möglichen mikroskopischen Zustände W eines Systems:

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

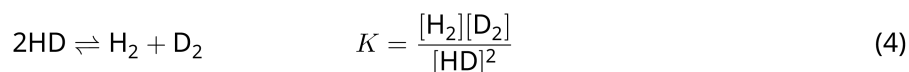
Für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ gilt $W = 1$. Im Gegensatz dazu ist $W = 2$ für ein $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Molekül, weil die Sauerstoffatome in diesem Molekül unterscheidbar sind. Da die rechte Seite des in Gl. (1) dargestellten Gleichgewichts zwei $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Moleküle hat, ist $W = 2^2 = 4$.

A.1 Die Enthalpieänderung ΔH von Gl. (3) ist positiv und zwar unabhängig von der Temperatur. 8pt



Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K für Gl. (3) bei sehr niedrigen Temperaturen (man denke an $T \rightarrow 0$) und sehr hohen Temperaturen (man denke an $T \rightarrow +\infty$). Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei diesen Temperaturen unverändert bleibt und dass ΔH bei hohen Temperaturen zu einem konstanten Wert konvergiert.

Für den folgenden Prozess kann ΔH rein anhand der Schwingungen der Moleküle erklärt werden.



Bei $T = 0$ K wird die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls, dessen Schwingungsfrequenz ν [s^{-1}] ist, ausgedrückt als:

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

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

Dabei ist k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse, die durch die Masse der beiden Atome im zweiatomigen Molekül m_1 und m_2 ausgedrückt wird:

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

A.2 Als Wellenzahl ausgedrückt liegt die Schwingung von H_2 bei 4161.0 cm^{-1} . 8pt
Berechnen Sie ΔH der folgenden Reaktion bei $T = 0$ K in J mol^{-1} .



Nehmen Sie folgendes an:

- Nur die Schwingungsenergien tragen zu ΔH bei.
- Die k -Werte für H_2 , HD und D_2 sind identisch.
- die Masse von H beträgt 1 Da und die Masse von D beträgt 2 Da.

Das molare Verhältnis von H_2 , HD und D_2 in einem System im Gleichgewicht ist von der Temperatur abhängig. Dabei ist Δ_{D_2} definiert als die Änderung des molaren Verhältnisses von D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Darin bezieht sich R_{D_2} auf $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ in der Probe und $R_{\text{D}_2}^*$ auf $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ bei $T \rightarrow +\infty$. Beachten Sie, dass die Verteilung der Isotope bei $T \rightarrow +\infty$ zufällig wird.

- A.3** **Berechnen** Sie Δ_{D_2} mit der natürlichen Häufigkeit von D, wenn sich der Isotopenaustausch bei der Temperatur, bei der $K = 0.300$ in Gl. (4) ist, im Gleichgewicht befindet. Nehmen Sie an, dass die natürlichen Häufigkeitsverhältnisse von D: 1.5576×10^{-4} und H: $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ sind. 10pt

Im Allgemeinen nimmt das molare Verhältnis eines doppelt substituierten Isotopologen, welches zwei schwerere Isotope enthält, mit abnehmender Temperatur zu. Betrachten Sie das molare Verhältnis von CO_2 -Molekülen mit den Molekulargewichten 44 und 47, die im Folgenden als $\text{CO}_2[44]$ und $\text{CO}_2[47]$ bezeichnet werden. Der Wert Δ_{47} ist definiert als:

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

Darin bezieht sich R_{47} auf $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ in der Probe und R_{47}^* auf $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ bei $T \rightarrow +\infty$. Die natürlichen Häufigkeiten von Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen sind unten wiedergegeben. Lassen Sie Isotope ausser acht, die hier nicht dargestellt sind.

	^{12}C	^{13}C
Natürliche Häufigkeit	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Natürliche Häufigkeit	0.997621	0.0003790	0.0020000

Die Temperaturabhängigkeit von Δ_{47} wird wie folgt bestimmt (T wird als absolute Temperatur in Einheiten von K angegeben):

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

- A.4** Das R_{47} von fossilem Plankton, das vom antarktischen Meeresboden gewonnen wurde, betrug 4.50865×10^{-5} . **Bestimmen** Sie die Temperatur mit diesem R_{47} . Diese Temperatur wird als die Lufttemperatur während der Ära, in der das Plankton lebte, interpretiert. Berücksichtigen Sie bei Ihrer Berechnung nur das häufigste Isotopolog von $\text{CO}_2[47]$. 9pt



CHE-1 C-2 A-1

A2-1
German (Switzerland)

Isotopen-Zeitkapsel

A.1 (8 pt)

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



CHE-1 C-2 A-2

A2-2

German (Switzerland)

A.2 (8 pt)

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



CHE-1 C-2 A-3

A2-3

German (Switzerland)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



CHE-1 C-2 A-4

A2-4
German (Switzerland)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

CHE-1 C-3 C-1

CHE-1 C-3 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 3
Cover sheet

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

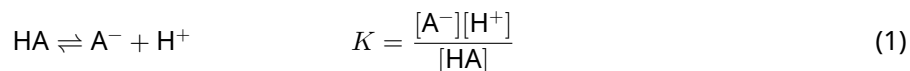
Lambert-Beer Law?

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

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

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 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.

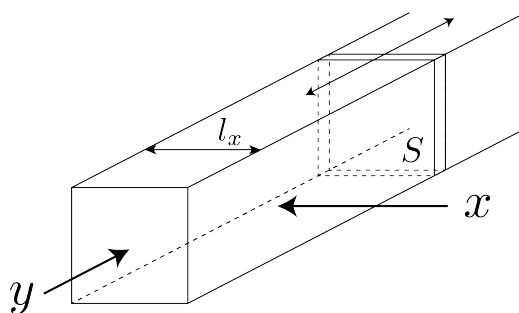
- | | | |
|------------|---|------|
| A.1 | The absorbance of X was A_1 at a wavelength of λ_1 . Then, solution X was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1 . Determine the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$,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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	P	0	p_D	p_M
Amount in moles	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

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

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

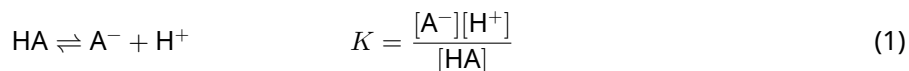
Das Lambert-Beer-Gesetz

8 % der Gesamtpunkte				
Aufgabe	A.1	B.1	B.2	Summe
Punkte	10	6	6	22
Erreicht				

In dieser Aufgabe sollen die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels ignoriert werden. Die Temperaturen aller Lösungen und Gase werden bei 25 °C konstant gehalten.

Teilaufgabe A

Aus HA und NaA wurde eine wässrige Lösung **X** angesetzt. Die Konzentrationen von $[A^-]$, $[HA]$, und $[H^+]$ in der Lösung **X** sind jeweils $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ und $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, die durch das folgende Säure-Base-Gleichgewicht gegeben sind:



In Teilaufgabe A ist die optische Weglänge l . Die Änderung der Dichte durch Verdünnung wird hier vernachlässigt. Nehmen Sie an, dass keine Reaktionen außer (1) stattfinden.

- A.1** Die Extinktion von **X** bei der Wellenlänge λ_1 betrug A_1 . Die Lösung **X** wurde dann auf das Zweifache ihres ursprünglichen Volumens mit Salzsäure (pH = 2,500) verdünnt. Nach Verdünnung betrug die Extinktion bei der Wellenlänge λ_1 immer noch A_1 . 10pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, wobei ε_{HA} und ε_{A^-} die Absorptionskoeffizienten von HA bzw. A^- bei λ_1 sind.

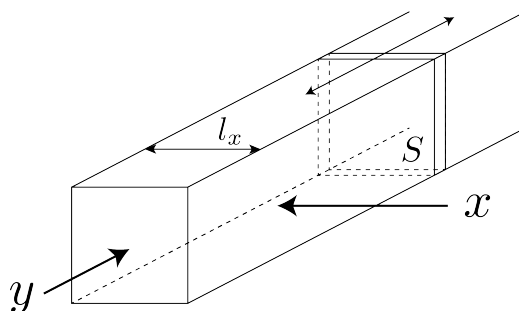
Teilaufgabe B

Wir nehmen folgendes Gasphasen-Gleichgewicht an:



Reines Gas D mit dem Druck P wird in einen quaderförmigen Behälter mit transparenten, beweglichen Wänden mit der Querschnittsfläche S (vgl. die Abbildung unten) gefüllt. Der Druck wird bei P gehalten und das Gleichgewicht stellt sich ein.

Die Extinktion des Gases ist $A = \varepsilon(n/V)l$, wobei ε der Absorptionskoeffizient, n die Stoffmenge des Gases in Mol, V das Gasvolumen und l die Schichtdicke ist. Die Gasmischung kann als ideales Gas behandelt werden.



Benutzen Sie die folgenden Definitionen:

	Anfangszustand		Gleichgewichtszustand	
	D	M	D	M
Partialdruck	P	0	p_D	p_M
Stoffmenge in mol	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

B.1 Die Extinktion des Gases bei der Wellenlänge λ_{B1} , gemessen in x -Richtung ($l = l_x$), ist sowohl im Anfangszustand und im Gleichgewicht A_{B1} . 6pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ bei λ_{B1} , wobei ε_D und ε_M die Absorptionskoeffizienten von D bzw. M sind.

B.2 Die Extinktion des Gases bei der Wellenlänge λ_{B2} , gemessen in y -Richtung, ist sowohl im Anfangszustand ($l = l_{y0}$) und im Gleichgewichtszustand ($l = l_y$) A_{B2} . 6pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ bei λ_{B2} .



CHE-1 C-3 A-1

A3-1
German (Switzerland)

Das Lambert-Beer-Gesetz

Teilaufgabe A

A.1 (10 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



CHE-1 C-3 A-2

A3-2
German (Switzerland)

A.1 (cont.)

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



CHE-1 C-3 A-3

A3-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



CHE-1 C-3 A-4

A3-4
German (Switzerland)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

CHE-1 C-4 C-1

CHE-1 C-4 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ at 25 °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

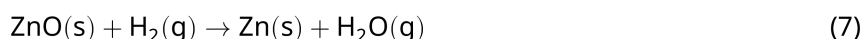
A.2 A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature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

Part B

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

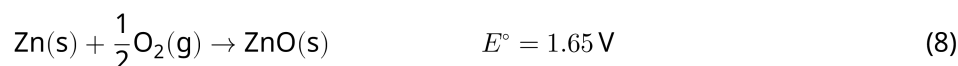


The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:



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 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 ZnO. It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25 °C and pressure of 1 bar, E° .



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



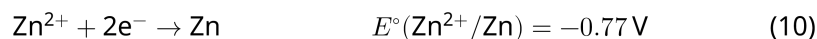
Mt. Fuji

- 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°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°C and 1 bar.

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at 25°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°C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



Die Redoxchemie von Zink

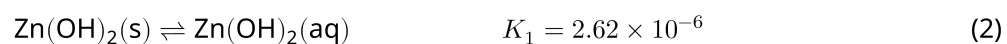
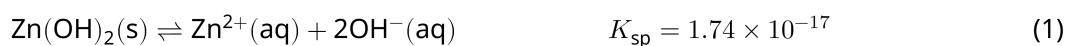
11 % der Gesamtpunkte							
Aufgabe	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Summe
Punkte	6	5	4	3	5	9	32
Erreicht							



Zink wird schon lange in verschiedenen Legierungen wie Messing und Stählen eingesetzt. Aus Industrieabwässern wird Zink durch Fällung abgetrennt, um das Wasser zu entgiften. Der dabei erhaltene Niederschlag wird reduziert, um metallisches Zink zurückzugewinnen.

Teilaufgabe A

Das Lösungsgleichgewicht von Zinkhydroxid $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ bei 25 °C und die relevanten Gleichgewichtskonstanten sind durch die Gleichungen (1)-(4) gegeben.



Die Löslichkeit S von Zink (Konzentration von Zink in gesättigter wässriger Lösung) ist in Gl. (5) beschrieben.

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

A.1 **Berechnen** Sie den pH-Bereich, in dem nach Einstellung der Gleichgewichte gemäss Gl. (1)-(4) die Konzentration $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ die grösste unter den Grössen $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ und $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ ist. 6pt

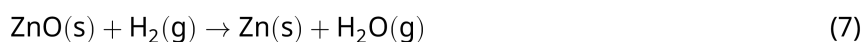
A.2 Eine gesättigte Lösung von $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ mit $\text{pH} = 7.00$ wurde hergestellt und filtriert. Durch Zugabe von NaOH zum Filtrat wurde der pH auf 12.00 erhöht. **Berechnen** Sie den molaren Prozentsatz des Zinks, das nach der Erhöhung des pH -Werts von 7.00 auf 12.00 ausfällt. Vernachlässigen Sie dabei Volumen- und Temperaturänderungen. 5pt

Teilaufgabe B

Als nächstes wird nach Gl. (6) das zurückgewonnen Zinkhydroxid erhitzt, um Zinkoxid zu erhalten.

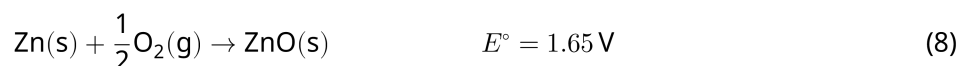


Das Zinkoxid wird dann mit Wasserstoff zu metallischem Zink reduziert:



B.1 Damit Reaktion (7) bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfs verringert werden. **Berechnen** Sie den maximalen Wasserdampfpartialdruck, bei dem Reaktion (7) bei 300°C noch stattfinden kann. Die Bildungsenthalpie von Zinkoxid und Wasserdampf bei 300°C und 1 bar (für alle gasförmigen Spezies) sind:
 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$. 4pt

Metallisches Zink wird als Anodenmaterial für Metall-Luft-Batterien verwendet. Diese Elektrode besteht dabei aus Zn und ZnO . Zur Erzeugung von Elektrizität wird folgende Redoxreaktion mit der elektromotorischen Kraft (EMK) E° bei 25°C und einem Druck von 1 bar verwendet:



B.2 Eine Zink-Luft-Batterie wurde mit 20 mA für 24 Stunden entladen. **Berechnen** Sie die Massenänderung der Anode dieser Batterie. 3pt



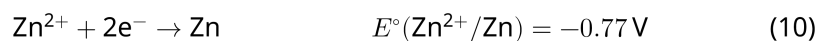
Der Vulkan Fuji

- B.3** Betrachten Sie nun die Veränderung der EMK einer Zink-Luft-Batterie abhängig von äußeren Bedingungen. **Berechnen** Sie die EMK am Gipfel des Vulkans Fuji bei einer Temperatur von -38 °C auf einer Höhe von 3776 m . Der Luftdruck bei einer Höhe $h\text{ [m]}$ und einer Temperatur $T\text{ [°C]}$ kann mit Formel (9) berechnet werden. 5pt

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

Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Atmosphäre beträgt 21% . Die freie Enthalpie von Reaktion (8) bei -38 °C und 1 bar beträgt $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38\text{ °C}) = -3.26 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}$.

- B.4** **Berechnen** Sie die freie Enthalpie von Reaktion (6) bei 25 °C . Die Standardreduktionspotentiale $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ und $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ bei 25 °C and 1 bar sind in Gl. (10)-(11) gegeben. 9pt





CHE-1 C-4 A-1

A4-1
German (Switzerland)

Die Redoxchemie von Zink

Teilaufgabe A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



CHE-1 C-4 A-2

A4-2
German (Switzerland)

A.2 (5 pt)

_____ %



CHE-1 C-4 A-3

A4-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



CHE-1 C-4 A-4

A4-4
German (Switzerland)

B.3 (5 pt)

_____ v



CHE-1 C-4 A-5

A4-5
German (Switzerland)

B.4 (9 pt)

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

CHE-1 C-5 C-1

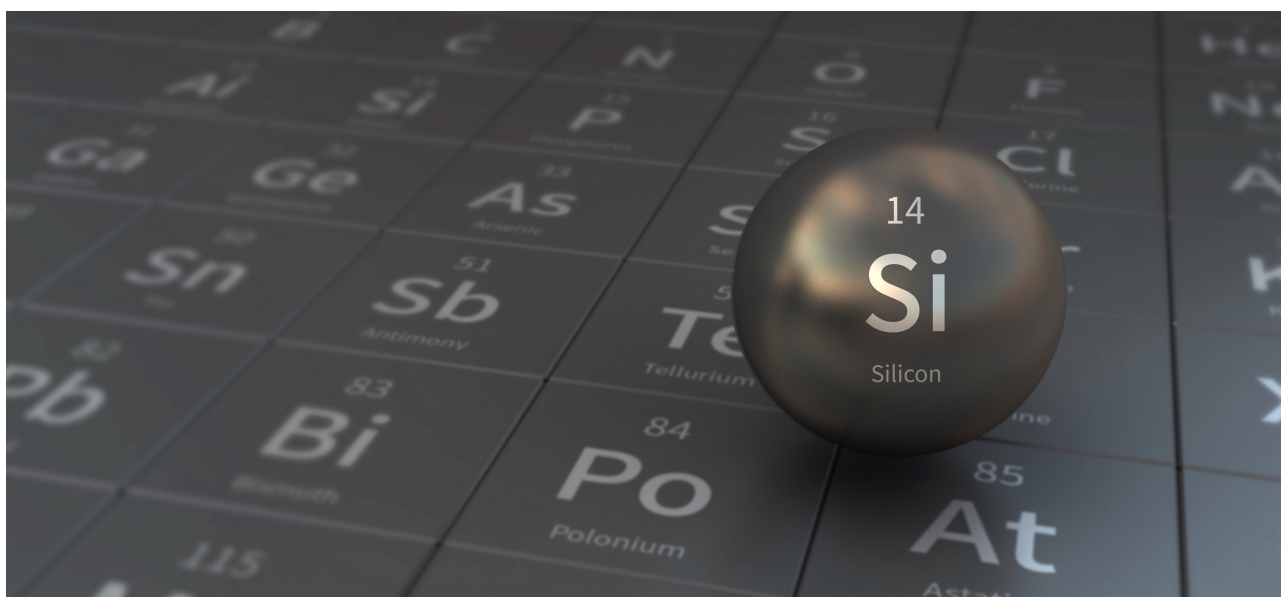
CHE-1 C-5 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

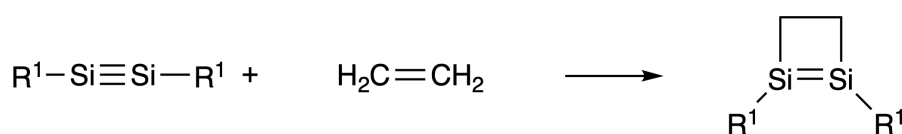
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	60
Score								



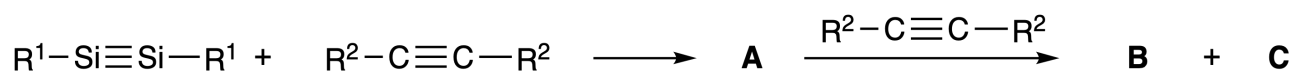
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



When $R^1-Si \equiv Si-R^1$ is treated with an alkyne ($R^2-C \equiv C-R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2-C \equiv C-R^2$ 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 $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



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

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

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

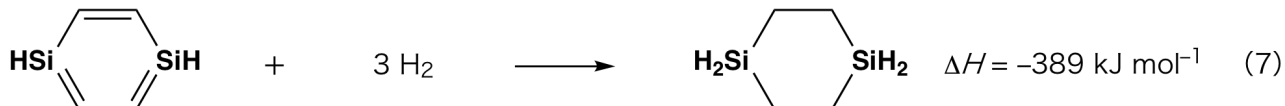
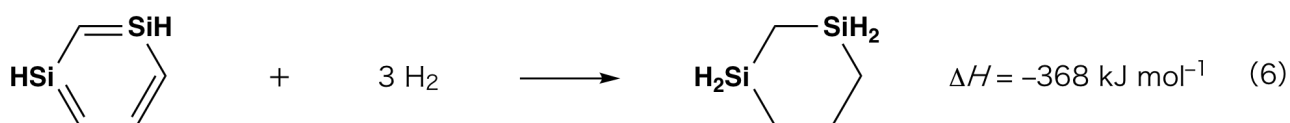


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution :**

- Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) 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 Ce^{3+} , as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+} , and the only resulting silicon compound is $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Write the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_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 CCl_4 (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4 , signals corresponding to CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4 were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

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

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



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

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

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

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

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

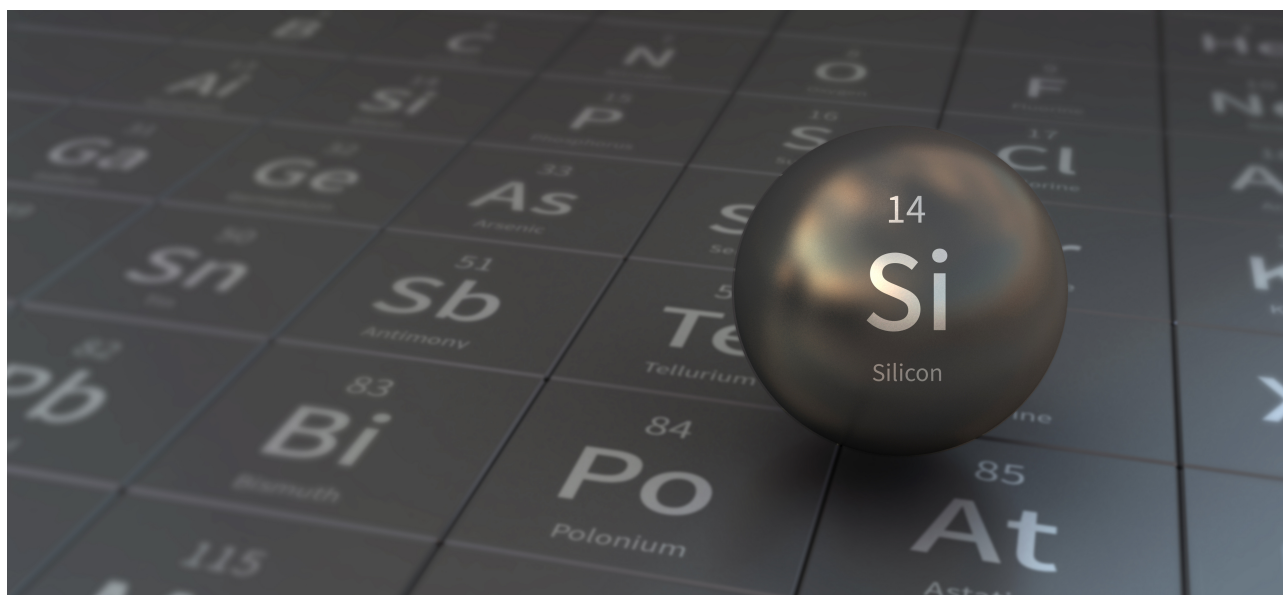
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

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

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

Sagenhaftes Silizium

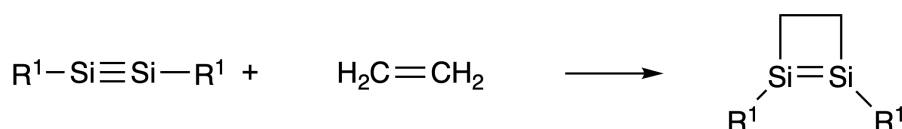
12 % der Gesamtpunkte								
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Summe
Punkte	9	7	6	10	5	15	8	60
Erreicht								



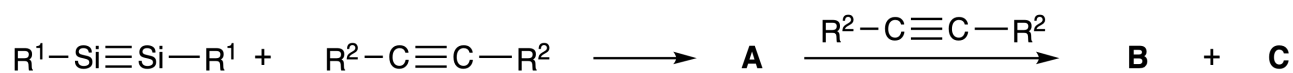
Obschon Kohlenstoff und Silizium beides Elemente der Gruppe 14 sind, verhalten sie sich signifikant unterschiedlich.

Teilaufgabe A

Im Gegensatz zu C-C-Dreifachbindungen sind Si-Si-Dreifachbindungen, geschrieben als $R^1-Si \equiv Si-R^1$ mit organischem Substituent R^1 , äusserst reaktiv. So bilden sie zum Beispiel zusammen mit Ethylen 4-gliedrige Cycloverbindungen.



Bei der Reaktion von $R^1-Si \equiv Si-R^1$ mit einem Alkin $R^2-C \equiv C-R^2$ entsteht die 4-gliedrige Cycloverbindung **A** als Zwischenprodukt. Die Folgereaktion eines weiteren Moleküls $R^2-C \equiv C-R^2$ mit **A** bildet die Isomere **B** und **C**. Beide Isomere zeigen eine konjugierte cyclische Struktur ähnlich dem Benzol (nach IUPAC auch Benzen genannt). Diese Isomere sind als "Disilabenzol" bekannt, enthalten einen 6-gliedrigen Ring und können als $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ geschrieben werden.



In den ^{13}C -NMR-Spektren der 6-gliedrigen Cycloverbindungen erscheinen zwei Signale für **B** und ein Signal für **C**, welche sich den jeweiligen Si_2C_4 -Gerüsten zuordnen lassen.

A.1 **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C**. Verwenden Sie dazu die Symbole R^1 , R^2 , Si und C. Sie brauchen lediglich eine Resonanzstruktur zu zeigen. 9pt

A.2 **Berechnen** Sie die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) von Benzol und von **C** (für die Substituenten $R^1 = R^2 = \text{H}$) als positive Werte. Verwenden Sie dazu die Enthalpieänderungen der Hydrierungen verschiedener ungesättigter Verbindungen, welche in Abb. 1 gezeigt sind. 7pt

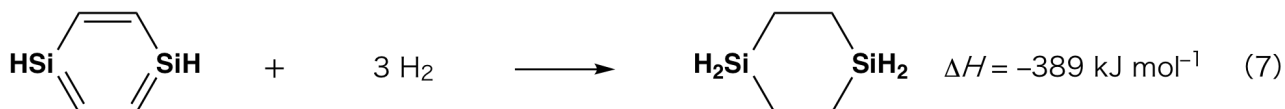
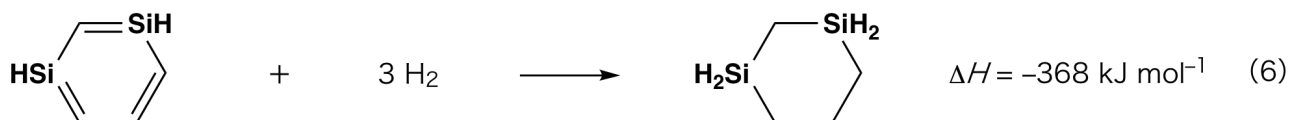
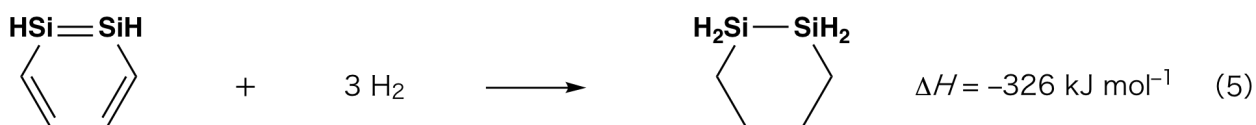
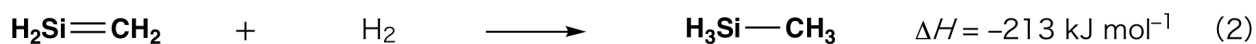


Abb. 1

Beim Erhitzen von **C** entsteht eine Mischung zweier Isomeren **D** und **E**. Deren molares Verhältnis ist **D** : **E** = 1 : 40.0 bei 50.0 °C und **D** : **E** = 1 : 20.0 bei 120.0 °C.

A.3 **Berechnen** Sie ΔH für die Reaktion von **D** zu **E**. Nehmen Sie dazu an, dass ΔH 6pt
temperaturunabhängig sei.

Während der Isomerisierung von **C** zu **D** und **E** werden π -Bindungen gebrochen und σ -Bindungen gebildet. Es werden keine σ -Bindungen gebrochen. In den ¹³C-NMR-Spektren der Produkte erscheinen ein Signal für **D** und zwei Signale für **E**, welche den neuen Si₂C₄-Gerüsten zugeordnet werden können. Das Gerüst von **D** enthält keine 3-gliedrige Ringe. Das Gerüst von **E** enthält zwei 3-gliedrige Ringe, welche eine gemeinsame Kante teilen.

A.4 **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **D** und **E**. Verwenden Sie dazu die Symbole 10pt
R¹, R², Si und C.

Teilaufgabe B

Silizium ist in der Lage, mit elektronegativen Elementen wie Fluor hypervalente Verbindungen (also mit >4 Substituenten) zu bilden. Ähnlich wie Metallfluoride sind auch hypervalente Siliziumfluoride gute Fluorierungsmittel.

Hier betrachten Sie die Fluorierung von CCl₄ mittels Na₂SiF₆.

- **Die Standardisierung der Na₂SiF₆-Lösung:**

- Herstellung

Wässrige Lösung **F**:

0.855 g Na₂SiF₆ (188.053 g mol⁻¹) wurden in Wasser (Gesamtvolumen: 200 mL) gelöst.

Wässrige Lösung **G**:

6.86 g Ce₂(SO₄)₃ (568.424 g mol⁻¹) wurden in Wasser (Gesamtvolumen: 200 mL) gelöst.

- Vorgehen

50.0 mL von Lösung **F** wurden langsam mit Lösung **G** titriert. Dabei wurde Xylenorange, welches Ce³⁺ koordinieren kann, als Indikator verwendet. Nach der Zugabe von 18.8 mL der Lösung **G** wurde der Farbumschlag von gelb nach magenta beobachtet. Während der Titration fiel eine binäre Verbindung von Ce³⁺ aus. Si(OH)₄ war das einzige Produkt, welches Silizium enthält.

B.1 **Formulieren** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von 5pt
Na₂SiF₆ mit Ce₂(SO₄)₃.

- **Die Reaktion von CCl₄ mit Na₂SiF₆:**

Hinweis: Es traten keine Materialverluste, z.B. durch Evaporation, während den folgenden Schritten auf.

Na₂SiF₆(x [g]) wurden zusammen mit CCl₄ (500.0 g) in einem Druckreaktor auf 300 °C erhitzt.

Nicht-reagiertes Na₂SiF₆ sowie gebildetes NaCl wurden durch Filtration abgetrennt.

Das Filtrat wurde mit CCl₄ auf ein Gesamtvolumen von 1.00 L verdünnt und als Lösung **H** beschriftet.

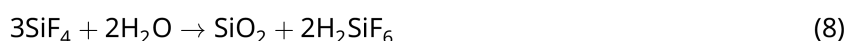
Gemäss den ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-Spektren der Lösung **H** wurde SiF_4 als einzige Siliziumverbindung gebildet.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zudem weitere Signale, welche CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , und CF_4 zugeordnet werden konnten (siehe Tab. 1). The Flächenverhältnisse im ^{19}F -NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der entsprechenden Fluorkerne.

Tab. 1

Verbindung	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Flächenverhältnisse	45.0	65.0	18.0	2.0

Gemäss Gl. (8) wurde SiF_4 zu H_2SiF_6 hydrolisiert:



10 mL von Lösung **H** wurde mit einem Überschuss an Wasser behandelt. Dabei wurde SiF_4 vollständig hydrolisiert.

Das gebildete H_2SiF_6 wurde anschliessend vollständig in Na_2SiF_6 überführt. Diese Lösung wurde als Lösung **J** beschriftet.

Der Niederschlag von Na_2SiF_6 und NaCl aus dem ersten Schritt (siehe unterschriebenen Satz) wurde vollständig in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde als **K** beschriftet und hat ein Gesamtvolumen von 10.0 L.

Die hergestellten Lösungen wurden nun einzeln mit Lösung **G** titriert. Die Endpunkte aller Titratioen wurden wie folgt bestimmt:

- Titration von Lösung **J** (Gesamte Menge): 61.6 mL.
- Titration von 100 mL von Lösung **K**: 44.4 mL.

Hinweis: Vorhandenes NaCl oder SiO_2 haben keinen Einfluss auf diese Titration

B.2 **Berechnen** Sie die Masse an gebildetem NaCl im Druckreaktor (siehe unterschriebenen Satz). 15pt
Berechnen Sie die Masse x [g] an als Startmaterial eingesetztem Na_2SiF_6 .

B.3 77.8 % des als Startmaterial eingesetzten CCl_4 hat nicht reagiert. **Berechnen** Sie die Masse an gebildetem CF_3Cl . 8pt



CHE-1 C-5 A-1

A5-1
German (Switzerland)

Sagenhaftes Silizium

Teilaufgabe A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

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



CHE-1 C-5 A-2

A5-2
German (Switzerland)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



CHE-1 C-5 A-3

A5-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



CHE-1 C-5 A-4

A5-4
German (Switzerland)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



CHE-1 C-5 A-5

A5-5
German (Switzerland)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

CHE-1 C-6 C-1

CHE-1 C-6 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

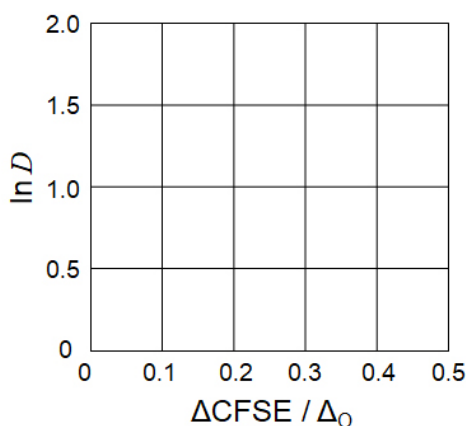
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+} , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[\text{CuO}_6]$ 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}).

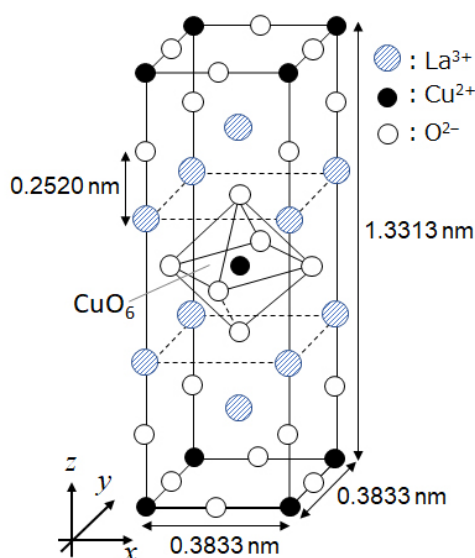


Fig. 1

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 CO_2 . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

B.1	Write the chemical formulae for A and B .	6pt
B.2	Calculate l_x and l_z using Fig. 1.	4pt
B.3	For Cu^{2+} in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in A of Fig. 1, write the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and draw the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

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

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

Part C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ is composed of four CH_3CO_2^- coordinated to two 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 CH_3CO_2^- and an axis passing through the two Cu^{2+} , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of CH_3CO_2^- , a "cage complex" is formed. The cage complex $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

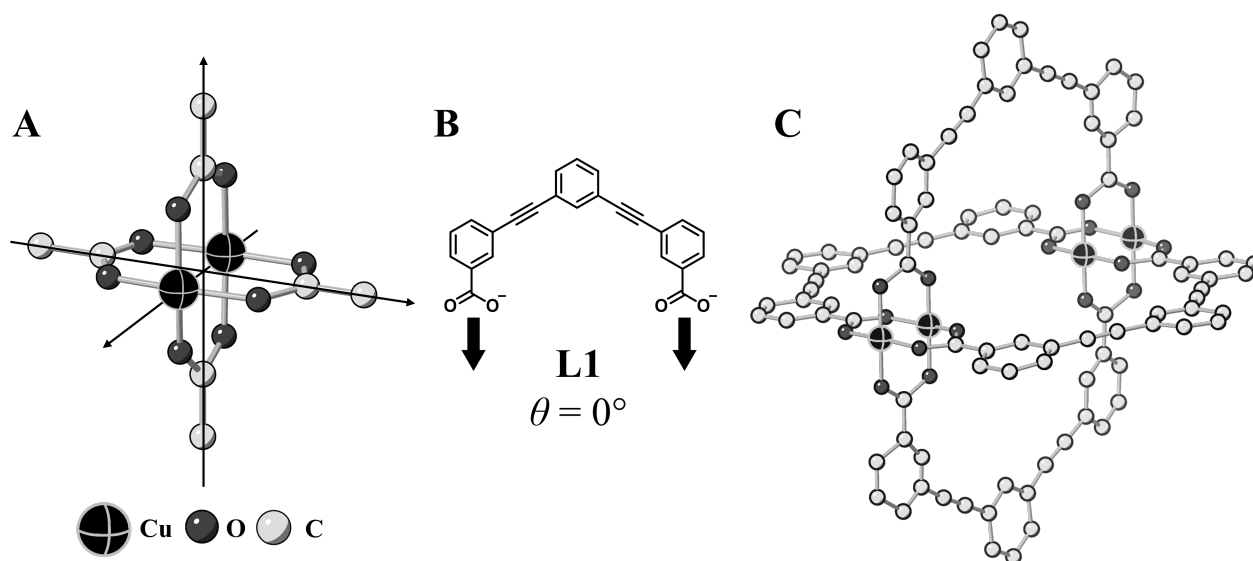
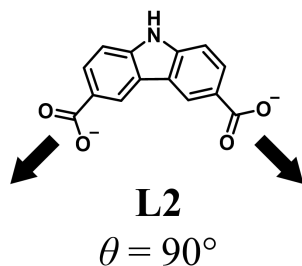


Fig. 2

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



A zinc complex, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+} , six CH_3CO_2^- , and one O^{2-} (Fig. 3A). In $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of CH_3CO_2^- are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) is used instead of CH_3CO_2^- , the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a “porous coordination polymer” (Fig. 3C). The composition of **X** is $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

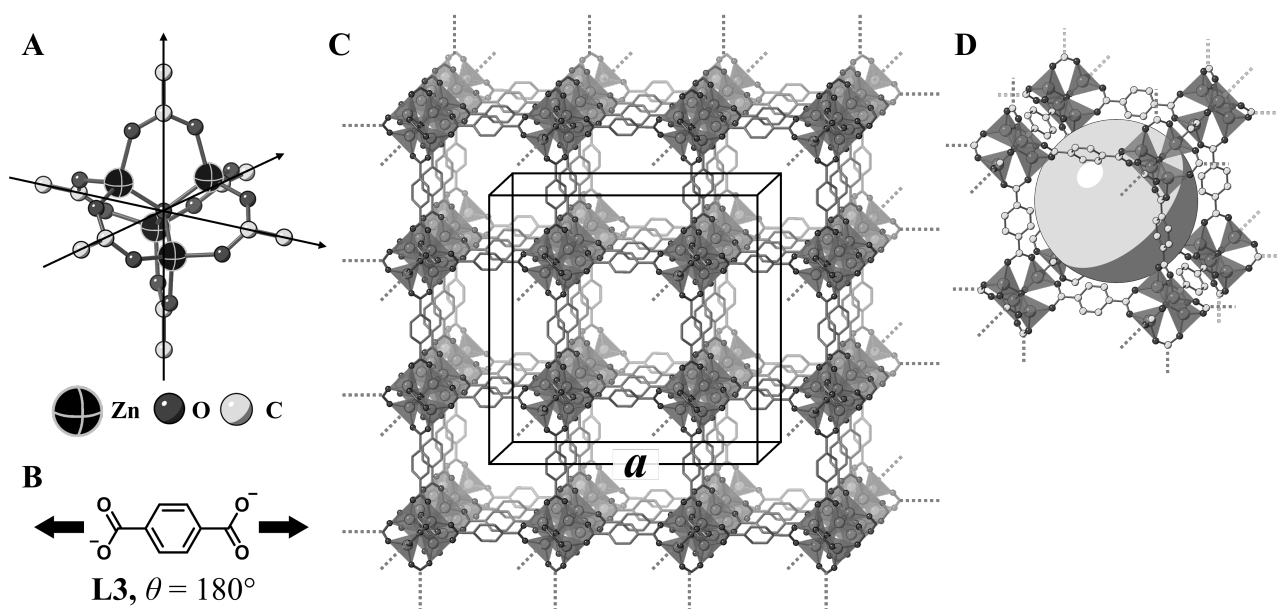


Fig. 3

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

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

Festkörperchemie von Übergangsmetallen

13 % der Gesamtpunkte											
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Summe
Punkte	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Erreicht											



Vulkan auf der Insel Sakurajima

Teilaufgabe A

Japan ist eines der Länder mit der größten Anzahl aktiver Vulkane weltweit. Wenn Silikat-Mineralien aus Magma kristallisieren, wird ein Teil der im Magma enthaltenen Übergangsmetall-Ionen (M^{n+}) in die Silikat-Mineralien eingebaut. Die in dieser Aufgabe betrachteten Übergangsmetall-Ionen M^{n+} werden durch Oxid-Ionen (O^{2-}) koordiniert. Sie liegen im Magma in einer vierfach-koordinierten tetraedrischen Geometrie (T_d) und in den Silikat-Mineralien in einer sechsfach-koordinierten oktaedrischen Geometrie (O_h). In beiden Fällen liegt eine high-spin-Elektronenkonfiguration vor. Der Verteilungs-Koeffizient der Übergangsmetall-Ionen M^{n+} zwischen den Silikat-Mineralien und dem Magma D kann wie folgt ausgedrückt werden:

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

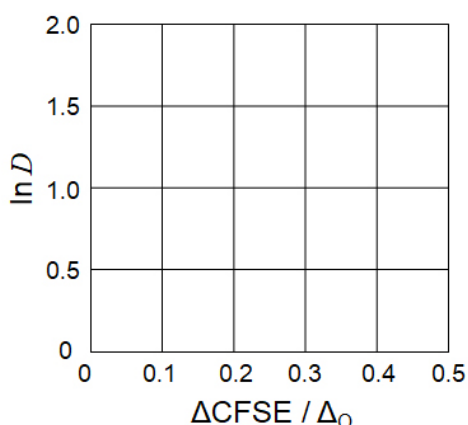
wobei $[M]_s$ and $[M]_l$ die Konzentrationen von M^{n+} in den Silikat-Mineralien bzw. dem Magma bezeichnen. Die unten abgebildete Tabelle stellt beispielhaft die Werte von D für Cr^{2+} und Mn^{2+} dar.

	Cr ²⁺	Mn ²⁺
<i>D</i>	7.2	1.1

Nehmen Sie an, dass Δ_o die Differenz der Energieniveaus der d-Orbitale von M^{n+} und $CFSE^O$ die Kristallfeld-Stabilisierungsenergie in einem oktaedrischen O_h -Feld sind. Δ_T und $CFSE^T$ bezeichnen diese Größen für ein tetraedrisches T_d -Feld.

- A.1** **Berechnen** Sie $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ als Funktion von Δ_o für Cr^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} . 6pt
 Nehmen Sie dabei an, dass $\Delta_T = 4/9\Delta_o$.

- A.2** Wird $\ln D$ gegen $\Delta CFSE / \Delta_o$ in dem unten abgebildeten kartesischen Koordinatensystem aufgetragen, findet man einen linearen Zusammenhang. 3pt
Bestimmen Sie D für Co^{2+} .



Metall-Oxide MO (für M: Ca, Ti, V, Mn oder Co) kristallisieren in einer NaCl-Kristallstruktur in der die Übergangsmetall-Ionen M^{n+} eine oktaedrische O_h Geometrie mit einer high-spin Elektronenkonfiguration annehmen. Die Gitterenergie dieser Oxide wird hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt. Die Coulomb-Wechselwirkung basiert dabei auf den Radien und den Ladungen der Ionen. Weiter wird die Gitterenergie auch durch die Kristallfeld-Stabilisierungsenergie von M^{n+} im oktaedrischen O_h -Feld beeinflusst.

A.3 Wählen Sie eine der Antwortmöglichkeiten (a) bis (f) als passende Kombination der Gitterenergie in $[\text{kJ mol}^{-1}]$ aus. 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

Teilaufgabe B

Ein gemischtes Oxid **A**, welches La^{3+} und Cu^{2+} enthält, kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle, die in Abb. 1 dargestellt ist. Im $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder ist die Cu–O Bindungslänge entlang der z-Achse (l_z) größer als diejenige entlang der x-Achse (l_x). Somit ist $[\text{CuO}_6]$ im Vergleich zur regulären O_h -Geometrie verzerrt. Diese Verzerrung führt dazu, dass die e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) nicht mehr energetisch entartet sind.

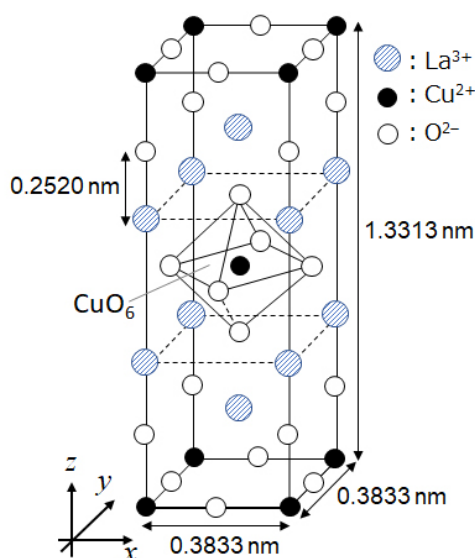


Abb. 1

A kann durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Komplex **B** hergestellt werden. Komplex **B** wird durch Mischen von Metallchloriden mit einer verdünnten, wässrigen Ammoniak-Lösung, welche ebenfalls Quadratsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ enthält, gewonnen. Bei Quadratsäure handelt es sich um eine zweiprotonige Säure. Bei der Pyrolyse von **B** in trockener Luft wird beim Erhitzen auf 200°C ein Massenverlust 29.1% durch Verlust von Kristallwasser beobachtet. Anschließend tritt ein weiterer Massenverlust beim Erhitzen auf 700°C durch Freisetzung von CO_2 auf. Der absolute Massenverlust bei der Bildung von **B** aus **A** beträgt 63.6%. Bei der Pyrolyse werden nur Wasser and CO_2 freigesetzt.

B.1 **Geben** Sie die Summenformeln für **A** und **B** an.

6pt

B.2 **Berechnen** Sie l_x and l_z mithilfe von Abb. 1.

4pt

B.3 **Ordnen** Sie die Bezeichnungen ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) der aufgespaltenen e_g -Orbitale der Cu^{2+} -Ionen im verzerrten $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder in **A** (Abb. 1) den Nummern (i) und (ii) zu. **Tragen** Sie die Elektronenkonfiguration in das gepunktete Kästchen auf Ihrem Antwortbogen ein.

4pt

A ist ein Isolator. Wenn ein La^{3+} durch ein Sr^{2+} substituiert wird, entsteht eine Leerstelle (English: hole) im Kristallgitter, die Strom leiten kann. Daher zeigt Sr^{2+} -dotiertes **A** supraleitende Eigenschaften unterhalb einer Temperatur von 38 K. In einer Substitutionsreaktion von **A** wurden 2.05×10^{27} Leerstellen m^{-3} erzeugt.

B.4 Berechnen Sie den Prozentsatz der Sr^{2+} -Ionen, die anstelle von La^{3+} eingebaut wurden, basierend auf dem molaren Verhältnis in der Substitutionsreaktion. Beachten Sie, dass die Valenzen der ionischen Bestandteile und die Kristallstruktur durch die Substitutionsreaktion nicht verändert werden. 4pt

Teilaufgabe C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ besteht aus vier CH_3CO_2^- -Gruppen, die zwei Cu^{2+} -Ionen koordinieren (Abb. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ weist einen hohen Grad struktureller Symmetrie auf. Die zwei Achsen durch die Kohlenstoffatome der vier CH_3CO_2^- -Gruppen und die Achse durch die beiden Cu^{2+} -Ionen sind orthogonal zueinander ausgerichtet. Wenn ein Dicarboxylat anstelle von CH_3CO_2^- als Ligand verwendet wird, bildet sich ein sogenannter "Käfig-Komplex". Der Käfig-Komplex $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ besteht aus dem planaren Dicarboxylat **L1** (Abb. 2B) und Cu^{2+} -Ionen (Abb. 2C). Der Winkel θ zwischen den Koordinationsrichtungen der beiden Carboxylate, in Abb. 2B durch Pfeile dargestellt, bestimmt die Struktur des Käfig-Komplexes. θ beträgt 0° für **L1**. Beachten Sie, dass in Abb. 2 keine Wasserstoffatome dargestellt werden.

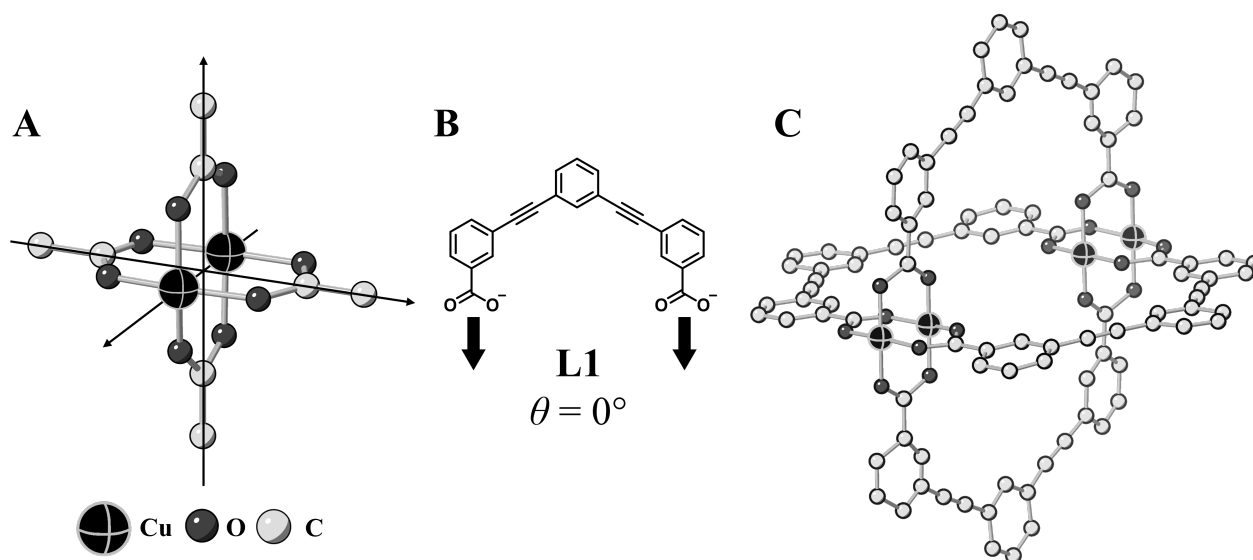
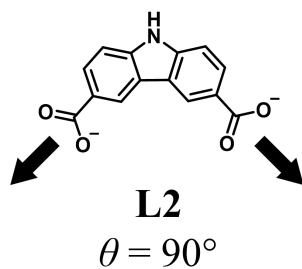


Abb. 2

- C.1** Der Winkel θ des planaren Dicarboxylats **L2** (siehe unten) beträgt 90° . Nehmen Sie an, dass die Zusammensetzung des Käfig-Komplexes, der aus **L2** und Cu^{2+} gebildet wird $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ ist. **Geben** Sie die kleinste ganzzahlige Kombination von n und m an. Nehmen Sie an, dass nur die CO_2^- -Gruppen von **L2** mit den Cu^{2+} -Ionen koordinieren. 5pt



Der Zinkkomplex $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ enthält vier tetraedrische Zn^{2+} -Ionen, sechs CH_3CO_2^- -Ionen, und ein O^{2-} -Ion (Abb. 3A). Im Komplex $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ liegt das O^{2-} -Ion im Ursprung des Koordinatensystems und die drei Achsen, die durch die Kohlenstoffatome der CH_3CO_2^- -Gruppen verlaufen, sind orthogonal zueinander ausgerichtet. Wenn *p*-Benzendicarboxylat (Abb. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) anstelle von CH_3CO_2^- verwendet wird, sind die Zn^{2+} -Cluster miteinander verbunden und bilden so einen kristallinen Feststoff (**X**), der als "poröses Koordinationspolymer" bezeichnet wird (Abb. 3C). **X** besitzt die Zusammensetzung $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ und hat eine kubische Kristallstruktur mit Nanoporen. Eine solche Pore ist als Kugel in Abb. 3D dargestellt. Jeder tetraedrische Zn^{2+} -Kluster wird in Abb. 3C und 3D als ein dunkelgraues Polyeder dargestellt. In Abb. 3 werden keine Wasserstoffatome dargestellt.

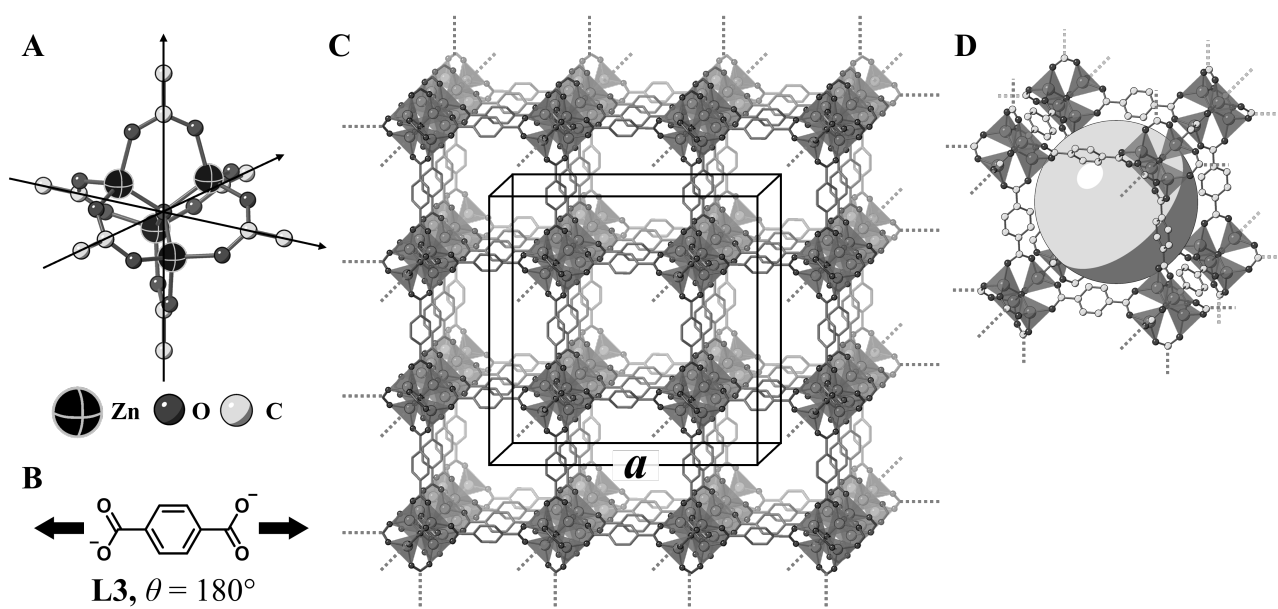


Abb. 3

C.2 **X** hat eine kubische Elementarzelle mit der Kantenlänge a (Abb. 3C) und einer Dichte von 0.592 g cm^{-3} . **Berechnen** Sie a in [cm]. 5pt

C.3 **X** besitzt eine signifikante Anzahl an Poren. 1 g von **X** kann $3.0 \cdot 10^2 \text{ mL CO}_2$ -Gas bei 1 bar und 25°C in die Poren aufnehmen. **Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl an CO_2 -Molekülen pro Pore. 5pt



CHE-1 C-6 A-1

A6-1
German (Switzerland)

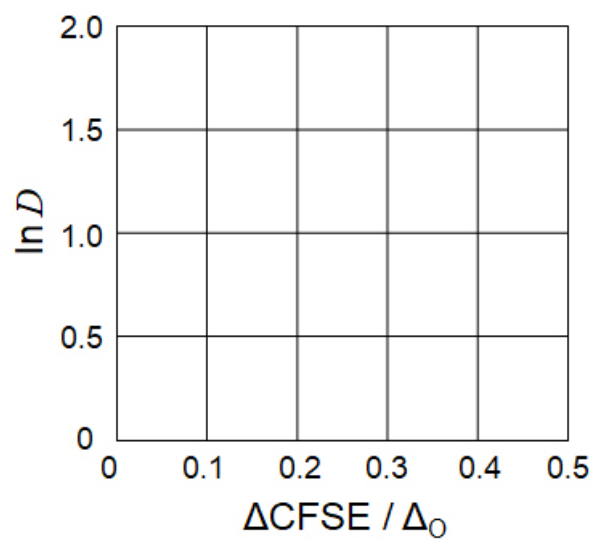
Festkörperchemie von Übergangsmetallen

Teilaufgabe A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



CHE-1 C-6 A-3

A6-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (6 pt)

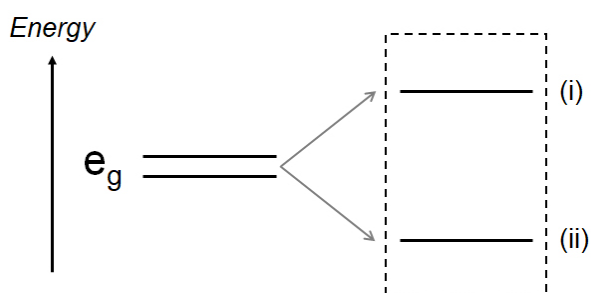
A: _____, B: _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



CHE-1 C-6 A-5

A6-5
German (Switzerland)

Teilaufgabe C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



CHE-1 C-6 A-6

A6-6
German (Switzerland)

C.3 (5 pt)

CHE-1 C-7 C-1

CHE-1 C-7 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



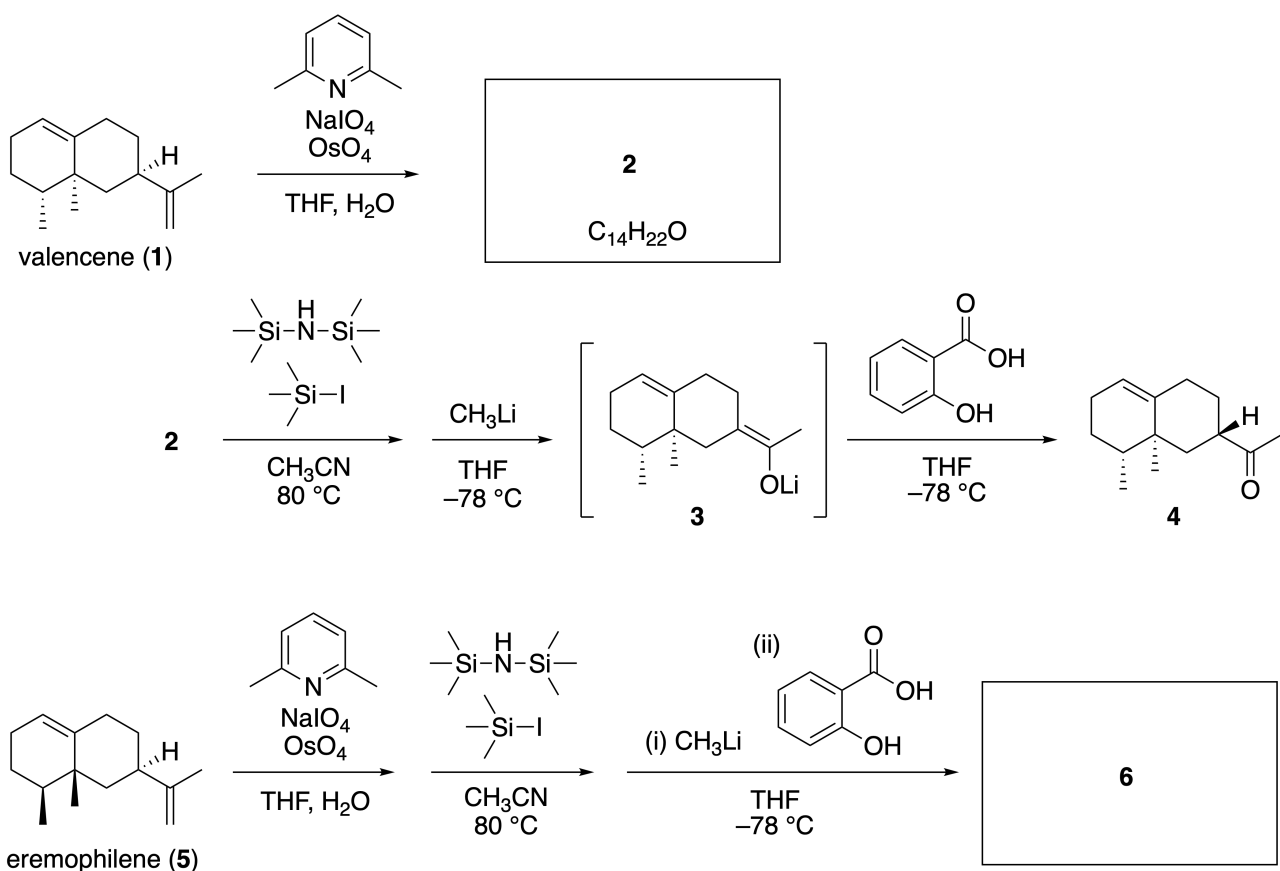
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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



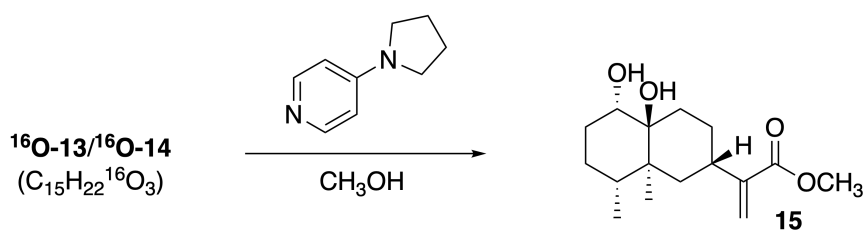
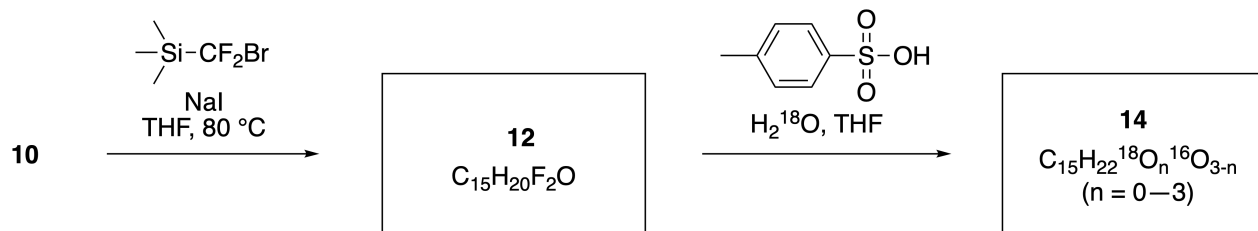
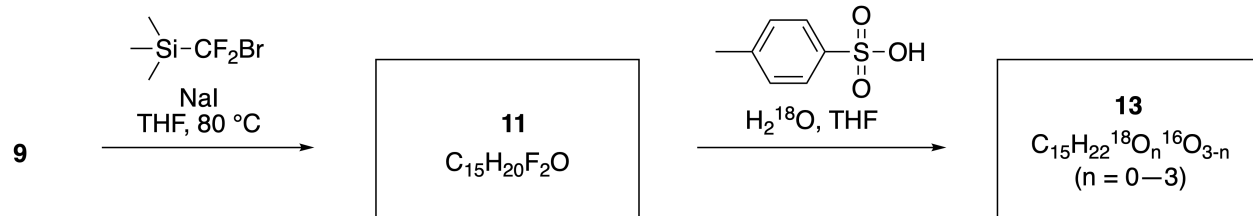
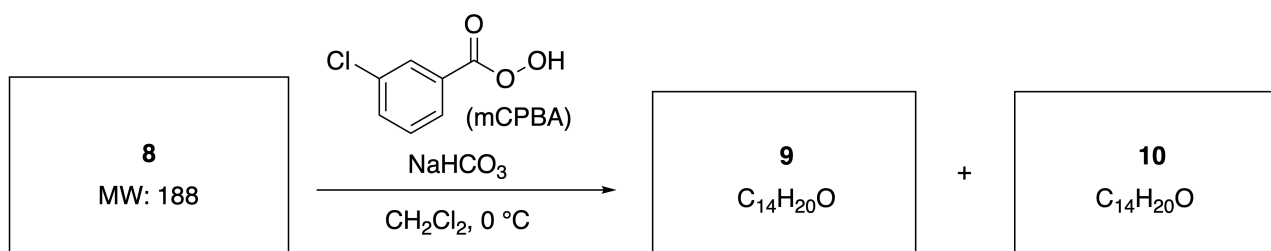
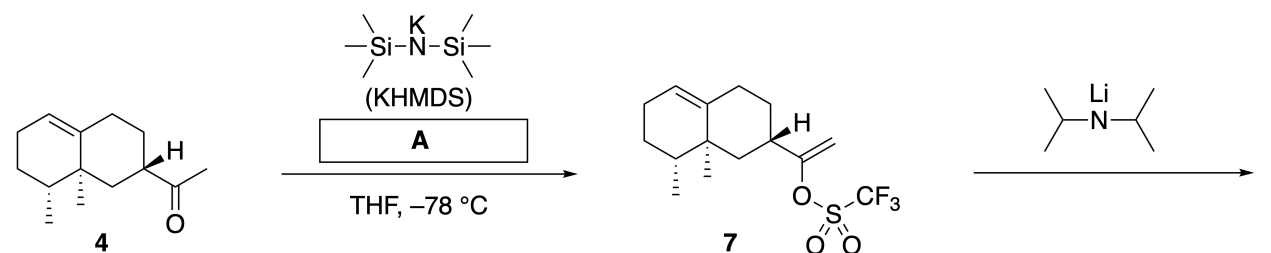
Inula linariifolia



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

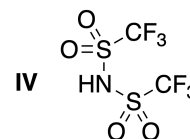
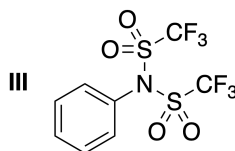
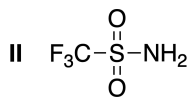
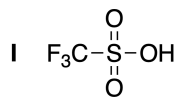
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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



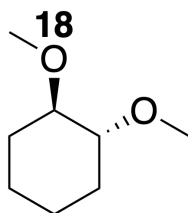
A.2 Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



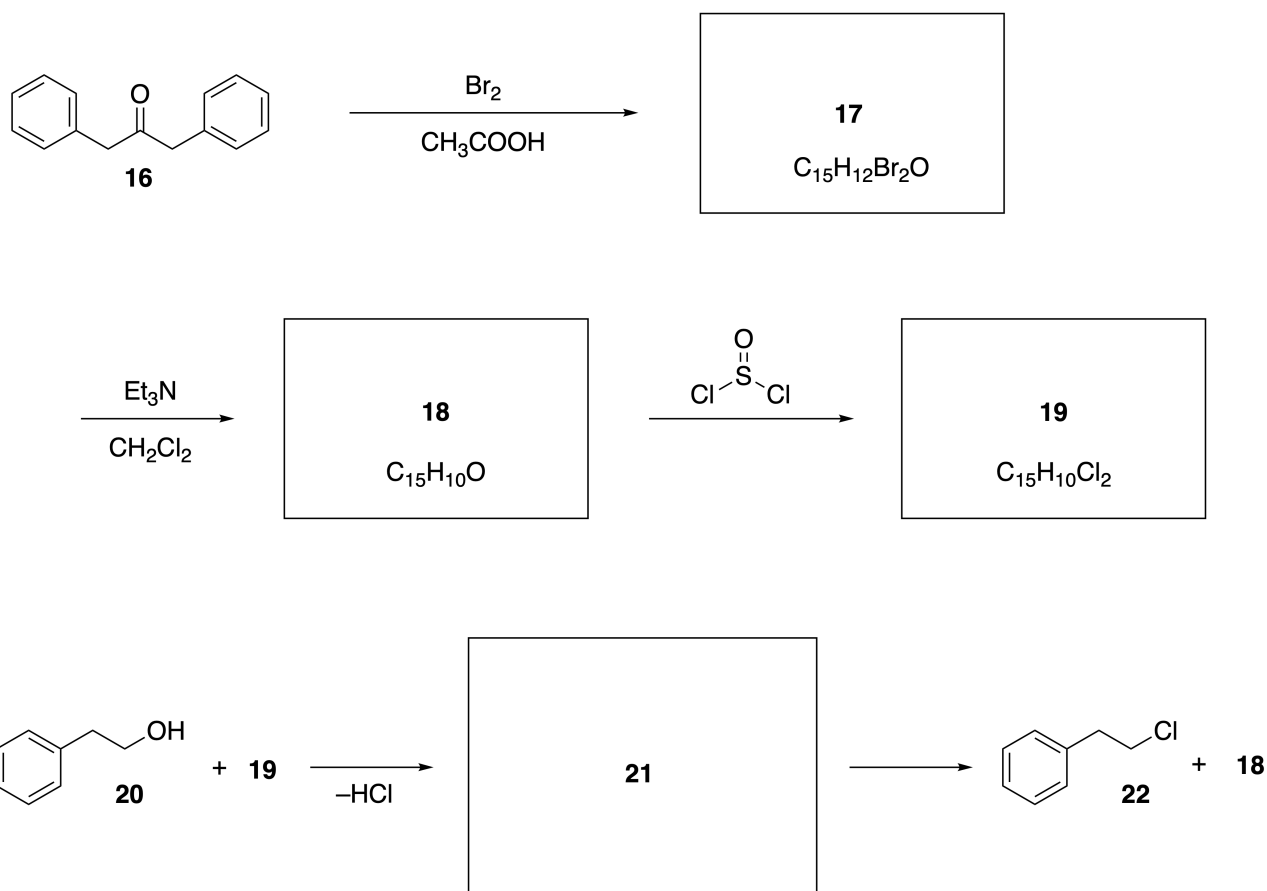
A.3 Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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

Aromatizität jenseits von Benzol

13 % der Gesamtpunkte					
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	B.1	Summe
Punkte	5	2	19	10	36
Erreicht					

Prof. Nozoe (1902-1996) begründete das Forschungsgebiet der nicht-benzenoiden aromatischen Verbindungen, welche mittlerweile in der organischen Chemie allgegenwärtig sind.



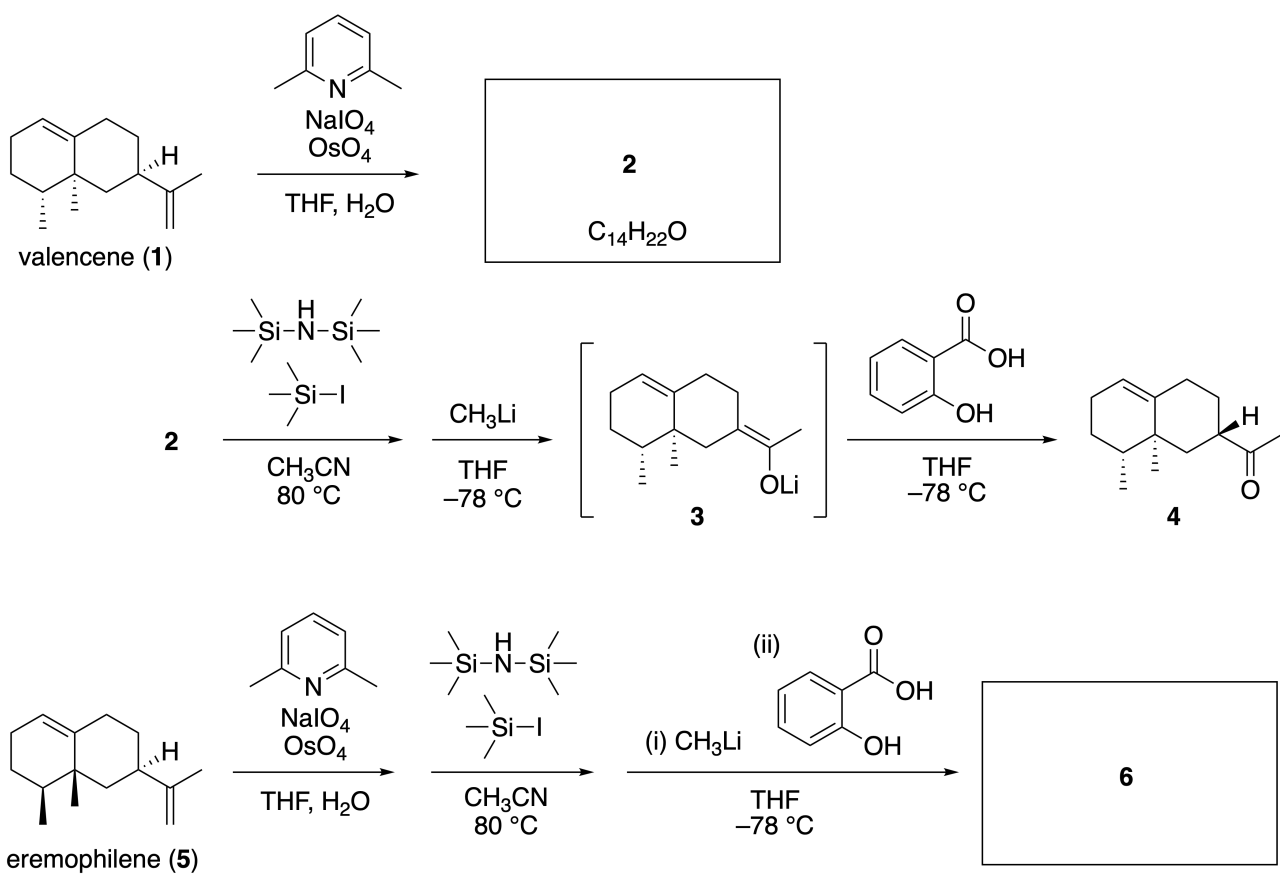
Bild mit freundlicher Genehmigung der Tohoku Universität

Teilaufgabe A

Lineariifolianon ist ein Naturstoff mit einer einzigartigen Struktur und wurde aus *Inula linariifolia* isoliert. Eine Syntheseroute wird im Folgenden betrachtet: Ausgehend von Valencen (**1**) ergibt eine einstufige Umsetzung Verbindung **2**. Anschließend liefert eine dreistufige Umsetzung über **3** das Keton **4**. Eremophilen (**5**) wird über dieselbe vierstufige Umwandlung in **6** überführt.



Inula linariifolia



A.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **2** und **6** und kennzeichnen Sie die Stereochemie. 5pt



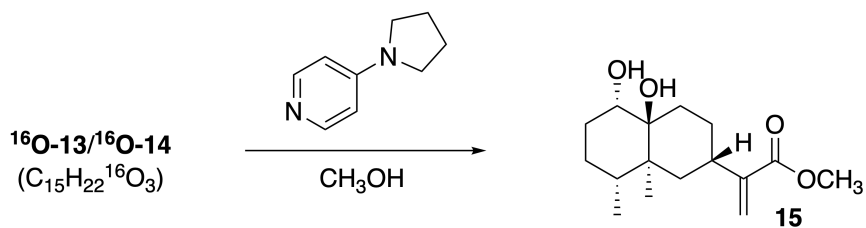
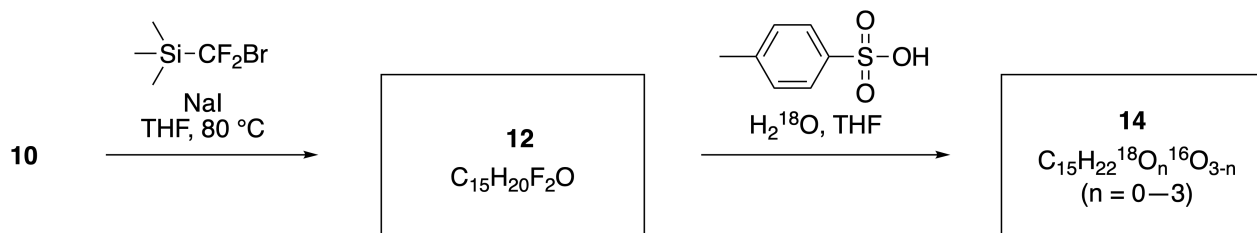
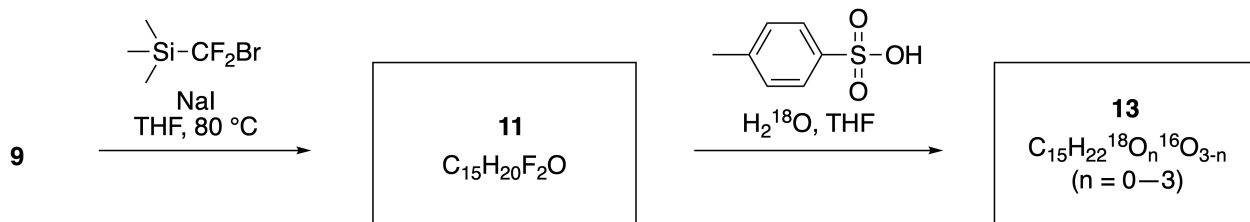
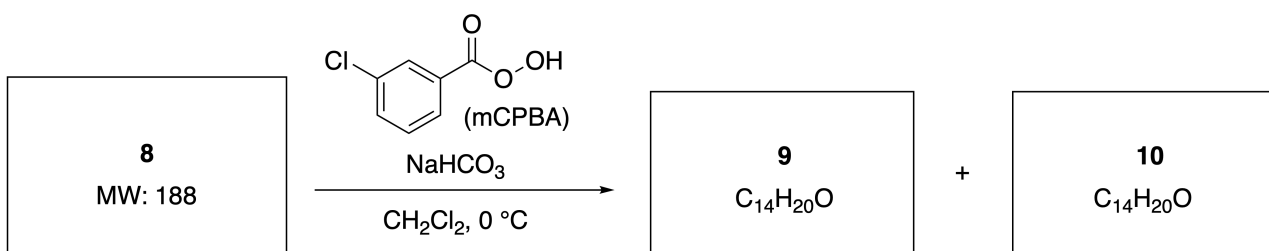
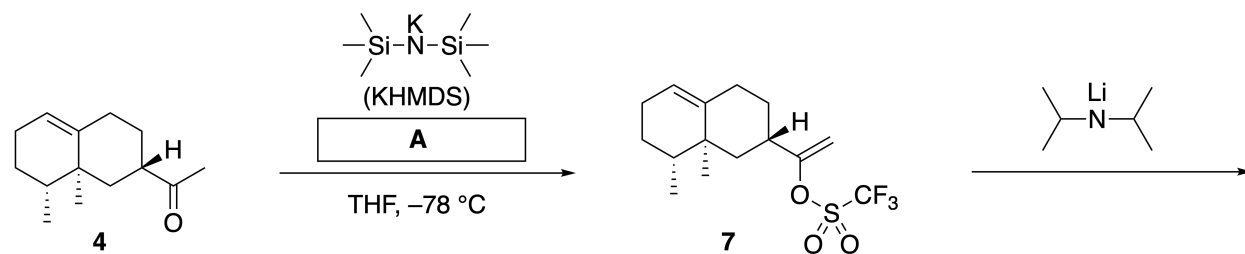
CHE-1 C-7 Q-3

Q7-3

German (Switzerland)

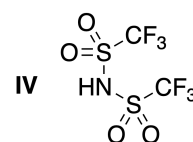
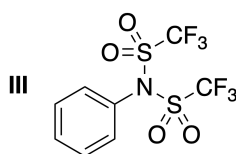
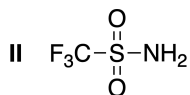
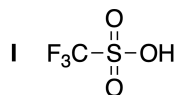
Anschließend wird Keton **4** in den Ester **15** überführt. Verbindung **8** (Molekulargewicht: 188) behält dabei alle Stereozentren der Verbindung **7**. Die Verbindungen **9** und **10** besitzen fünf Stereozentren und keine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen.

Nehmen Sie für die folgenden Schritte an, dass für die Synthese der ^{18}O -markierten Lineariifolianeone **13** und **14** ausgehend von **11** bzw. **12** H_2^{18}O anstelle von H_2^{16}O verwendet wird. Die Verbindungen **13** und **14** sind ^{18}O -markierte Isotopomere. Unter Vernachlässigung der Isotopenmarkierung liefern sowohl **13** als auch **14** dasselbe Produkt **15** mit identischer Stereochemie.



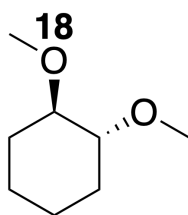
A.2 **Wählen** Sie die passende Struktur für **A**.

2pt



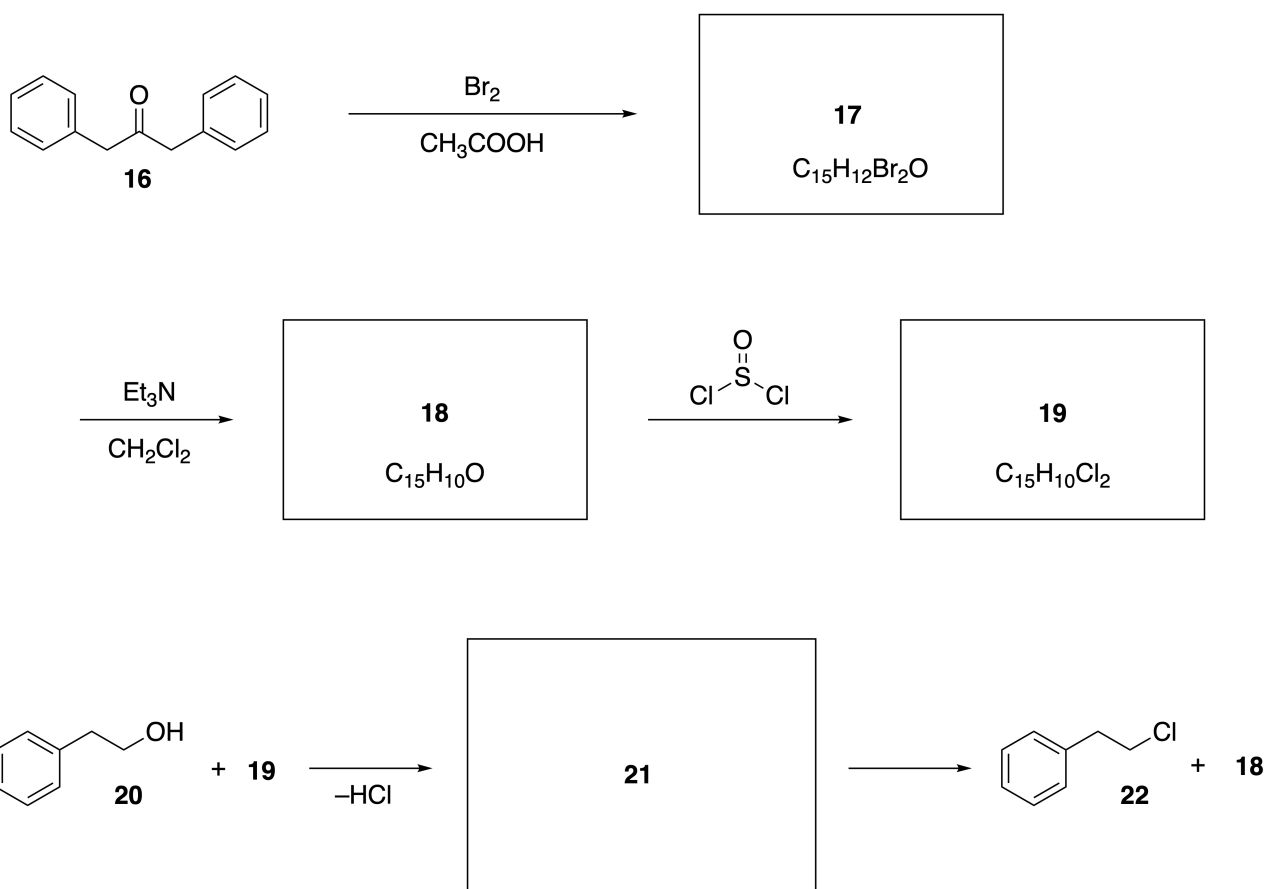
A.3 **Zeichnen** Sie die Strukturen von **8-14** und kennzeichnen Sie die Stereochemie, wo notwendig. **Kennzeichnen** Sie auch die eingeführten ^{18}O -Atome für **13** und **14**, wie im Beispiel unten gezeigt.

19pt



Teilaufgabe B

Verbindung **19** wird, wie unten gezeigt, synthetisiert. In Bezug auf die nicht-benzenoide Aromatizität kann **19** als Aktivator für Alkohole verwendet werden. Verbindung **20** wird über das Ionenpaar-Zwischenprodukt **21** in **22** umgewandelt. Obwohl die Bildung von **21** mittels NMR beobachtet wurde, zersetzt sich **21** allmählich zu **18** und **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen von **17–19** sowie von **21**. Die Stereochemie kann weggelassen werden. 10pt



CHE-1 C-7 A-1

A7-1
German (Switzerland)

Aromatizität jenseits von Benzol

Teilaufgabe A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)



9 (2 pt)

10 (2 pt)



11 (2 pt)

12 (2 pt)



13 (4 pt)

14 (4 pt)



CHE-1 C-7 A-3

A7-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

CHE-1 C-8 C-1

CHE-1 C-8 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 8
Cover sheet

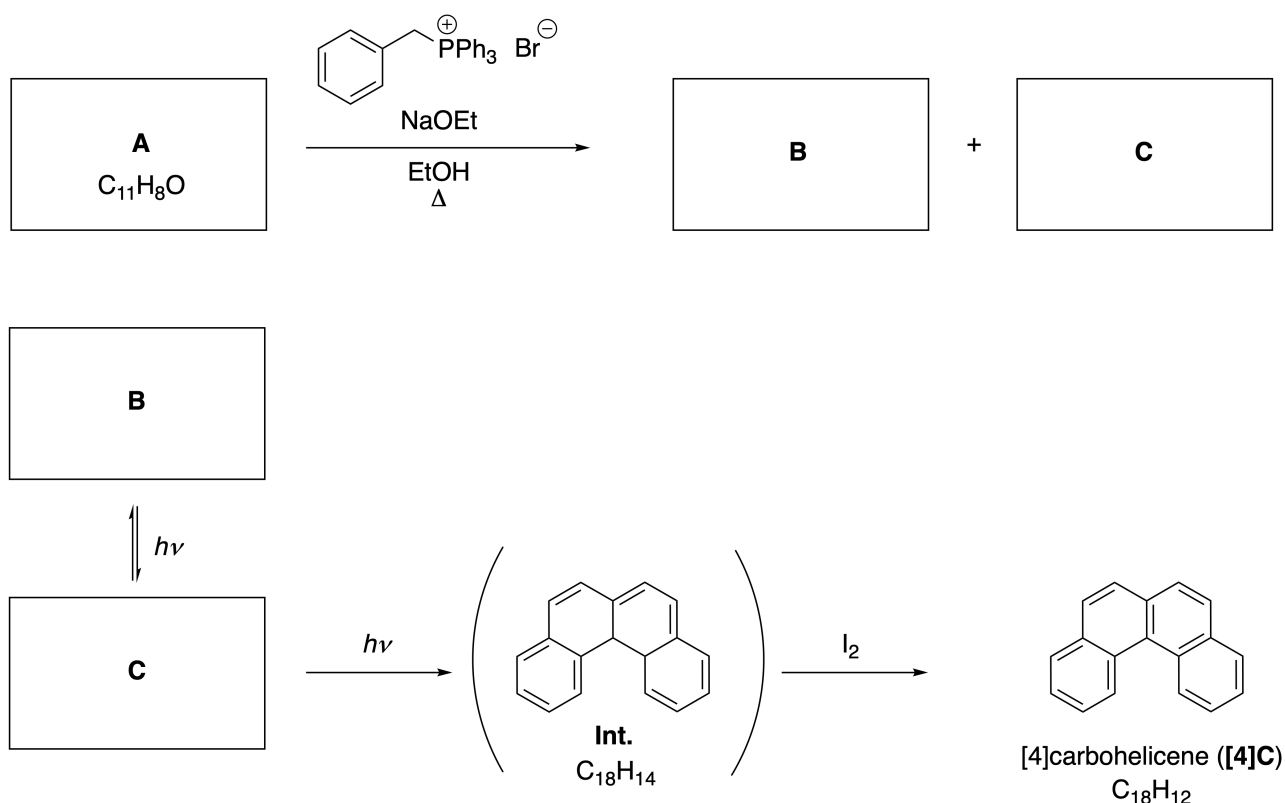
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

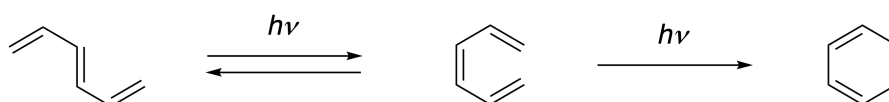
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	26
Score						

Part A

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



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

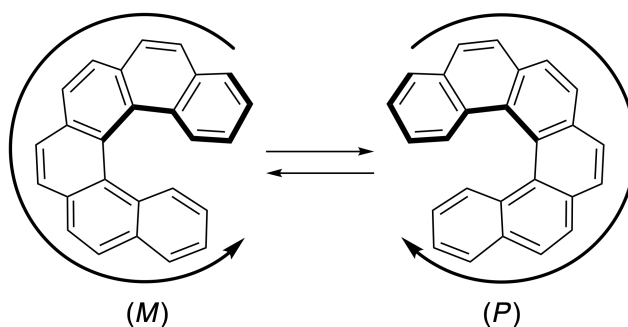


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1 **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 ^1H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.
[D (δ , ppm in CS_2 , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[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.

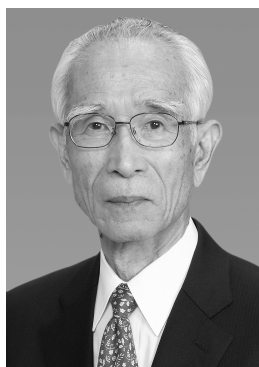
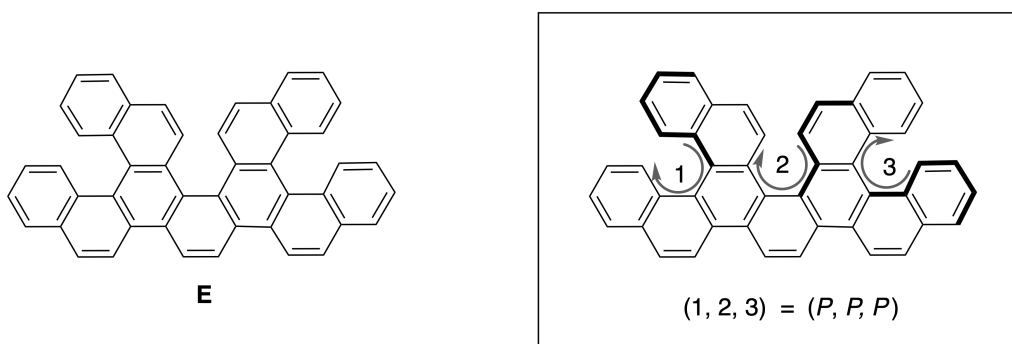
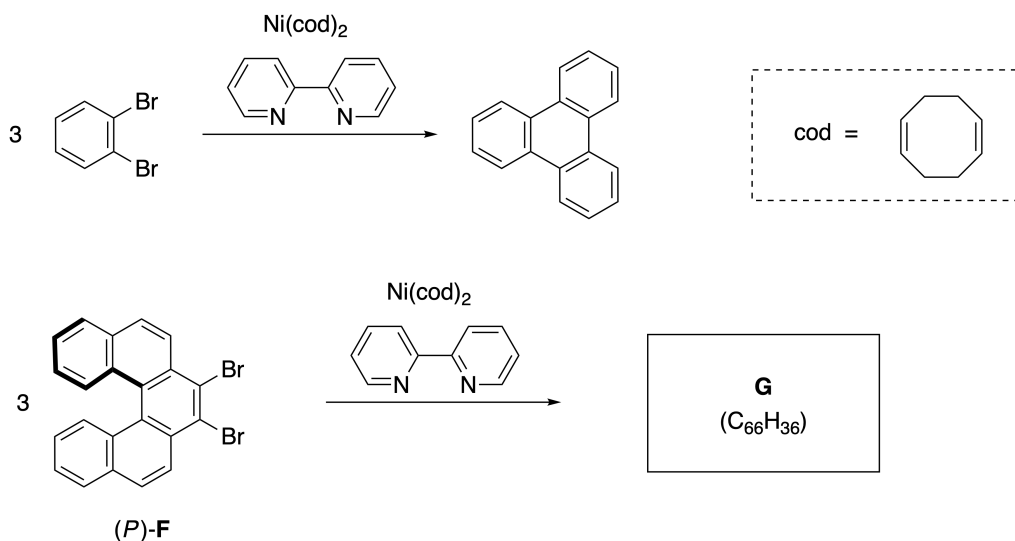


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

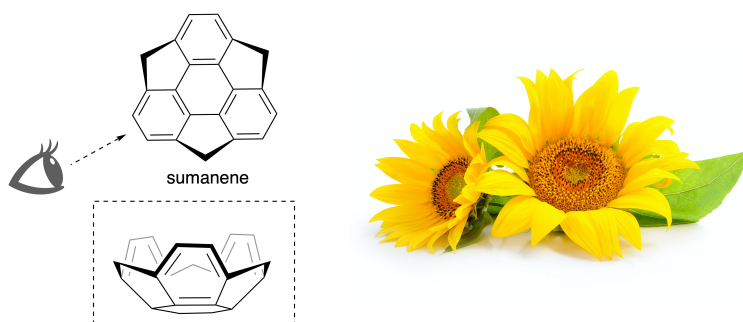


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify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

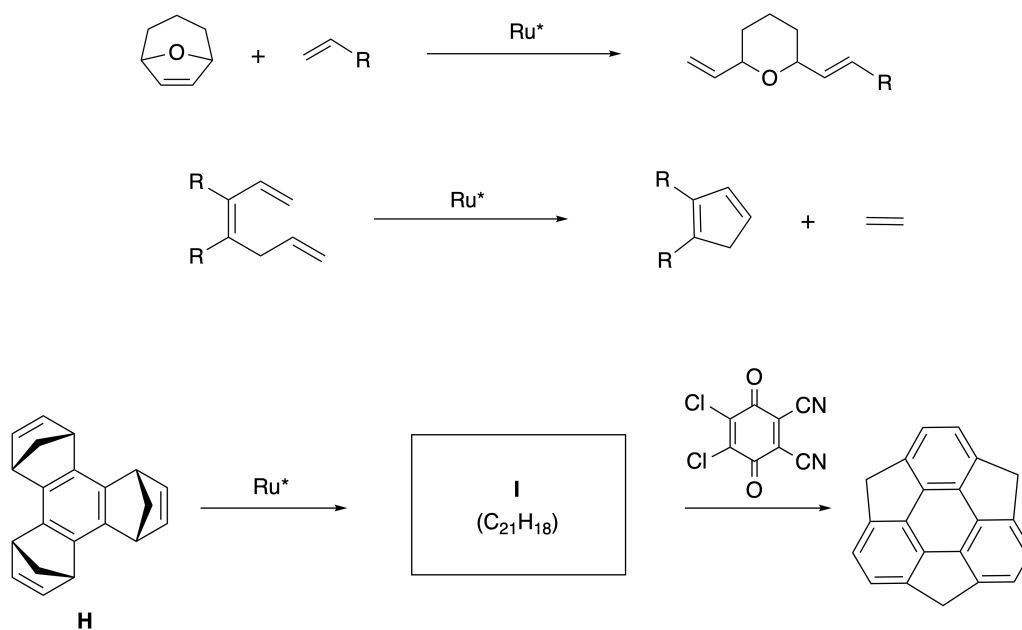


Part B

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.

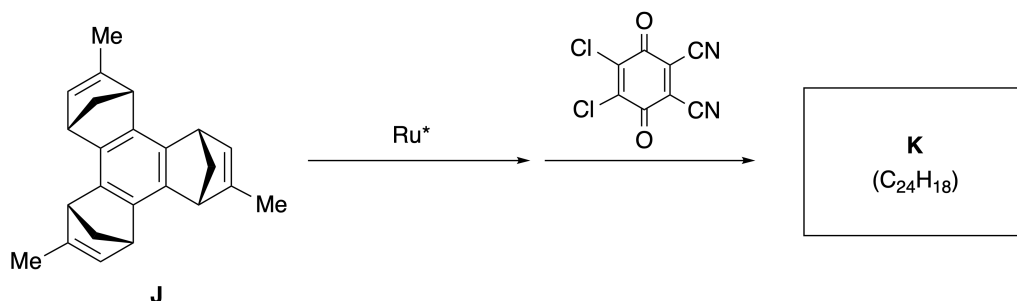


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru^*) are shown below.



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

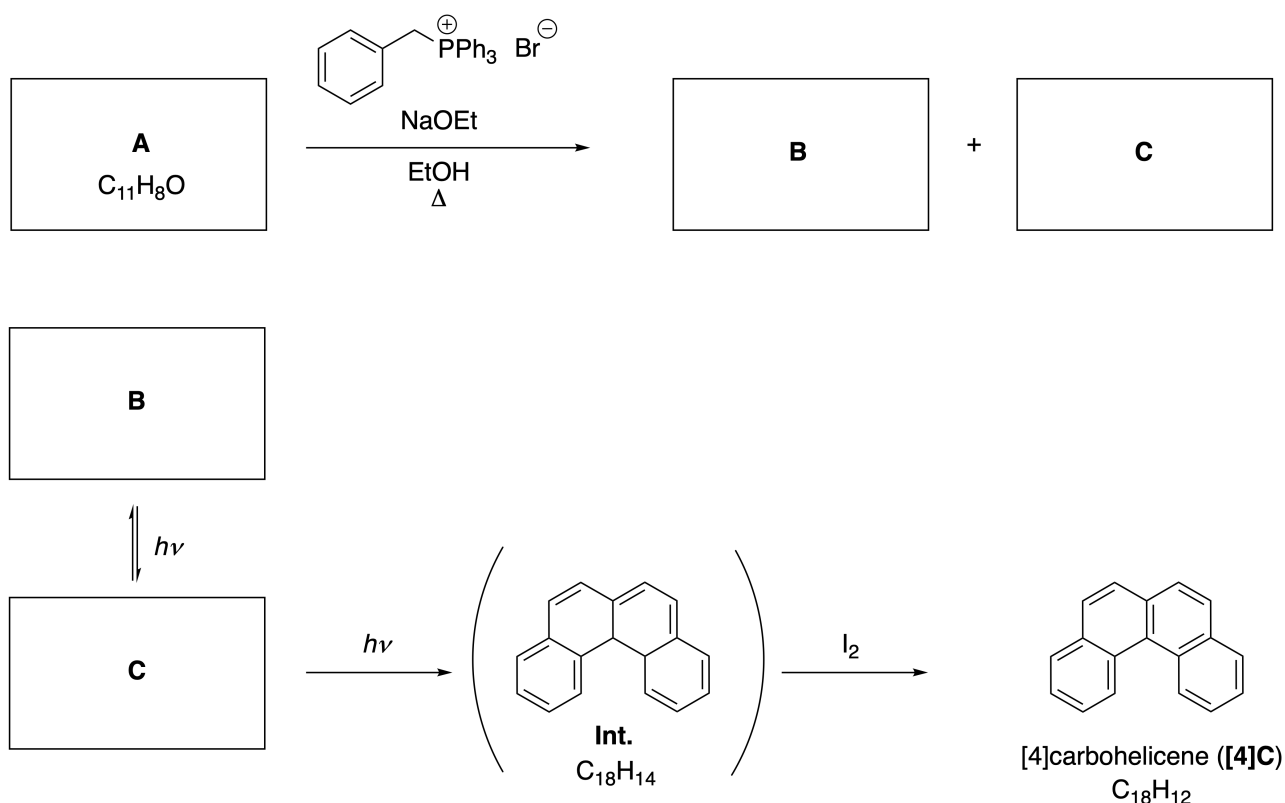
Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

11 % der Gesamtpunkte						
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Summe
Punkte	9	3	7	3	4	26
Erreicht						

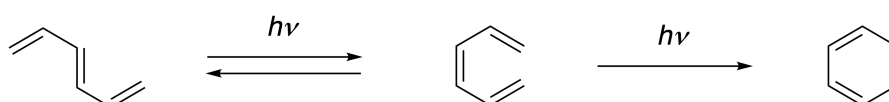
Teilaufgabe A

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit aufeinanderfolgenden ortho-Verbindungen werden [n]Carbohelicene genannt, wobei n für die Anzahl sechsgliedriger Ringe steht (wie im folgenden Beispiel).

[4]Carbohelicene (**[4]C**) kann effizient durch eine Photoreaktion hergestellt werden, wie unten gezeigt. Das Zwischenprodukt **Int.** wird dann mit Iod zum Endprodukt **[4]C oxidiert**.



Die photochemische Reaktion verläuft ähnlich zum folgenden Beispiel.

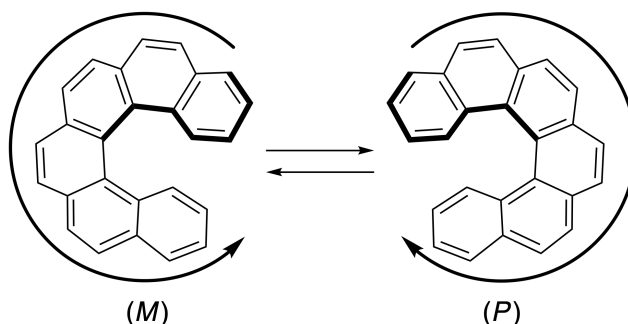


Hinweis: Bitte zeichnen Sie in der gesamten Aufgabe 8 alternierende Doppel- und Einfachbindungen, wie in den Beispielen von Carbohelicenen gezeigt. Verwenden Sie keine Kreise für konjugierte π -Systeme.

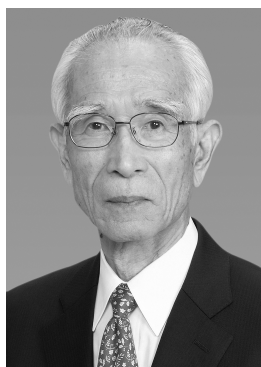
A.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen von **A-C**. Unterscheiden Sie zwischen verschiedenen Stereoisomeren. 9pt

A.2 Diverse Versuche, [5]Carbohelicene aus demselben Phosphoniumsalz und einem entsprechenden Startmaterial zu synthetisieren, ergaben nur kleine Mengen an [5]Carbohelicene. Stattdessen wurde eine Verbindung **D** erhalten, mit einer um 2 Da kleineren Molekülmasse als derjenigen von [5]Carbohelicene. Die Verschiebung der ^1H NMR Signale von **D** sind unten angegeben. **Zeichnen** Sie die Struktur von **D**.
[D (δ , ppm in CS_2 , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]- und grössere [n]Carbohelicene weisen eine Chiralität der Helix auf, deren Übergang zwischen den Enantiomeren bei Raumtemperatur sehr langsam ist. Die Chiralität der [n]Carbohelicene ist als (M) oder (P) definiert, entsprechend den untenstehenden Beispielen.

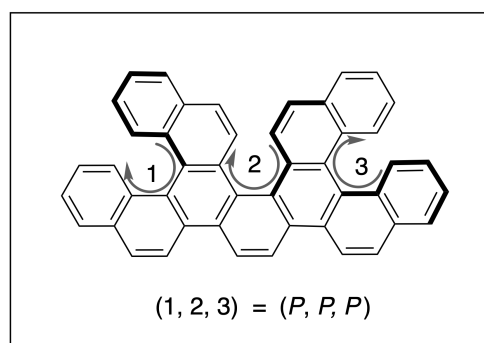
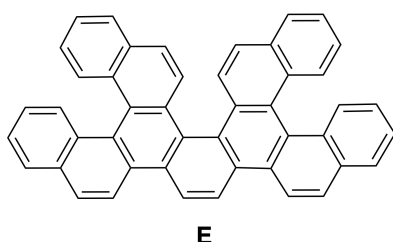


[n]Carbohelicene mit n grösser als 4 können durch Säulenchromatographie auf einer chiralen Säule in die Enantiomere aufgetrennt werden, was von Prof. Yoshio Okamoto entwickelt wurde.

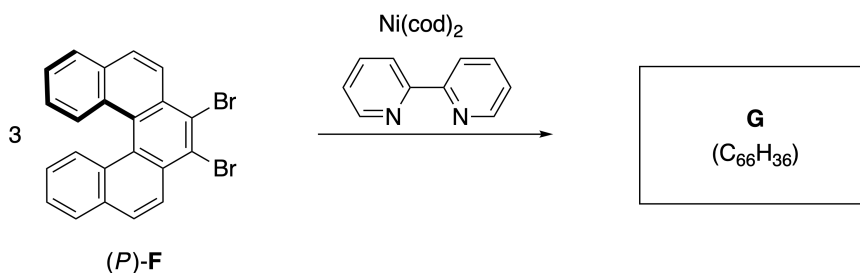
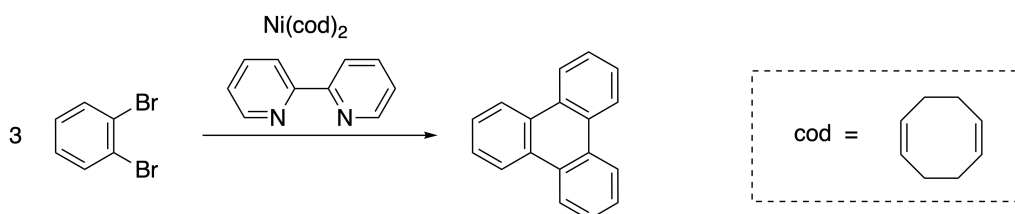


Bildnachweis: die Japan-Preis Stiftung

Multiple Helicene sind Moleküle, die zwei oder mehr helikale Strukturen enthalten. Unter Berücksichtigung der Chiralität der Helix existieren mehrere Stereoisomere eines multiplen Helicens. Ein Beispiel ist Verbindung **E**, die drei [5]Carbohelicene-artige Elemente enthält. Das unten gezeigte Stereoisomer wird als (P,P,P) beschrieben.



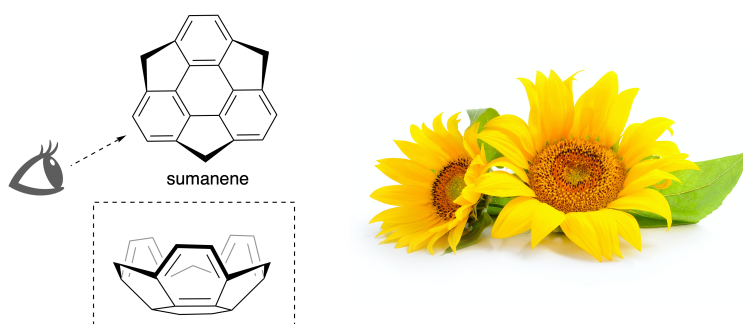
- A.3** Die nickelkatalysierte Trimerisierung von 1,2-Dibrombenzol ergibt Triphenylen. 7pt
Angewandt auf (P)-**F**, ein Enantiomeres von **F**, ergeben dieselben Reaktionsbedingungen **G** ($C_{66}H_{36}$). **Identifizieren** Sie alle Stereoisomere von **G**, welche in der Reaktion erhalten werden, ohne Verdoppelung und unter der Annahme, dass kein Übergang zwischen den Stereoisomeren stattfindet.
Ein Isomer mit allen stereochemischen Informationen soll als Referenz gezeichnet werden, in dem die einzelnen chiralen Elemente mit Nummern identifiziert werden. Die weiteren Stereoisomere von **G** sollen als Liste der Nummern sowie der *P*- und *M*-Bezeichnung angegeben werden.
Die Stereoisomere von **E** als Beispiel würden wie folgt aufgelistet: (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P) und (M, P, M).



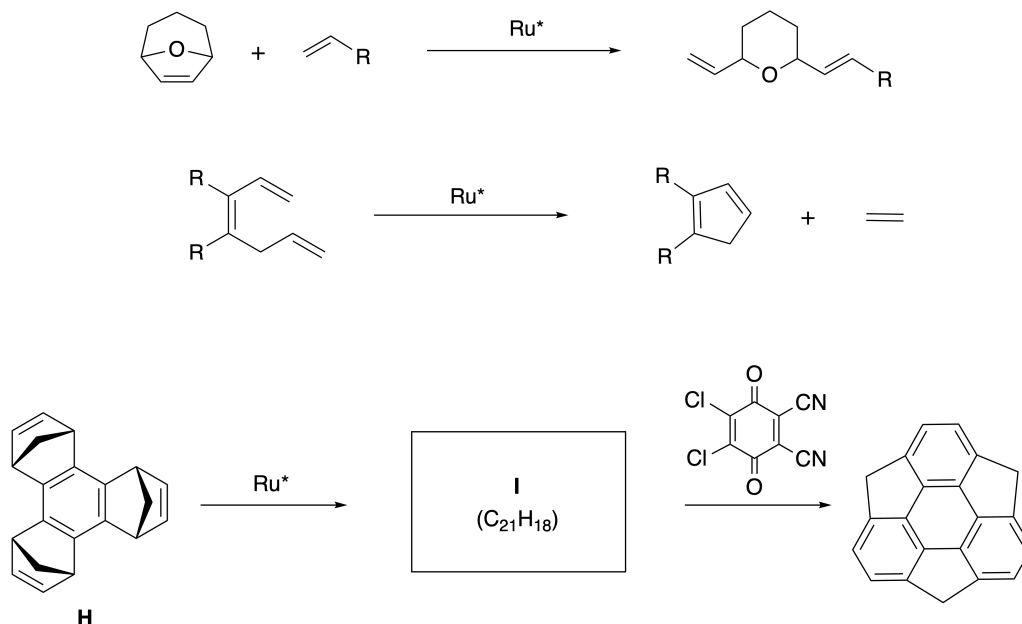
Teilaufgabe B

Sumanen ist eine Kohlenwasserstoffverbindung mit schalenförmigem Molekül, die 2003 in Japan erstmals beschrieben wurde. Der Name Sumanen leitet sich vom Sanskrit-Hindi "suman" für Sonnenblume ab.

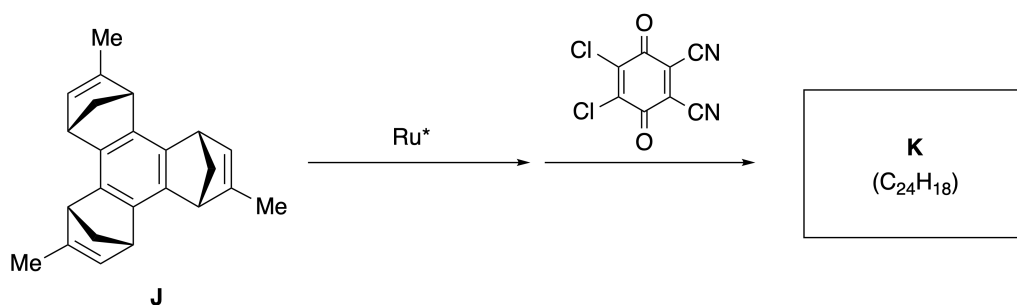
Die Synthese von Sumanen gelang durch eine Abfolge von Ringöffnender- und Ringschluss-Metathesereaktionen.



Untenstehend sind repräsentative Beispiele von ringöffnender- und Ringschluss-Metathese mit einem Rutheniumkatalysator (Ru^*).



B.1 **Zeichnen** Sie die Struktur von **I**. Stereochemische Information ist hier nicht nötig. 3pt



B.2 Ausgehend vom optisch aktiven Vorläufer **J** ergibt dieselbe Reaktionsfolge das optisch aktive Sumanen-Derivat **K**. Die Stereozentren in **J** erfahren keinerlei Inversion in den Metathesereaktionen. **Zeichnen** Sie die Struktur von **K** mit allen angebrachten stereochemischen Informationen. 4pt



CHE-1 C-8 A-1

A8-1
German (Switzerland)

Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

Teilaufgabe A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



CHE-1 C-8 A-2

A8-2
German (Switzerland)

A.3 (7 pt)



CHE-1 C-8 A-3

A8-3
German (Switzerland)

Teilaufgabe B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

CHE-1 C-9 C-1

CHE-1 C-9 C
Sandro Pfammatter

ICHO
Problem 9
Cover sheet

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

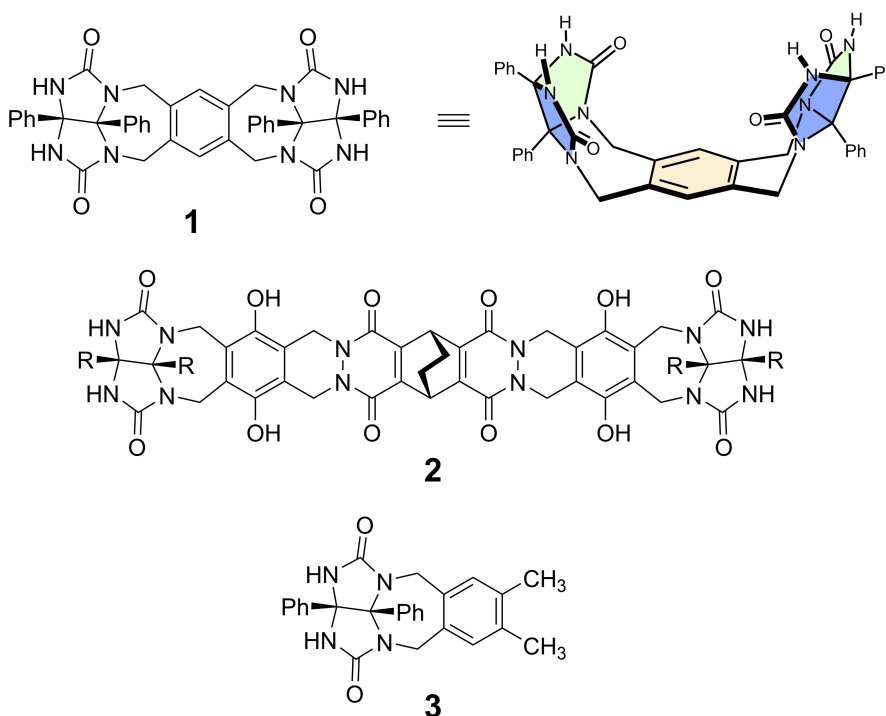
Likes and Dislikes of Capsule

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

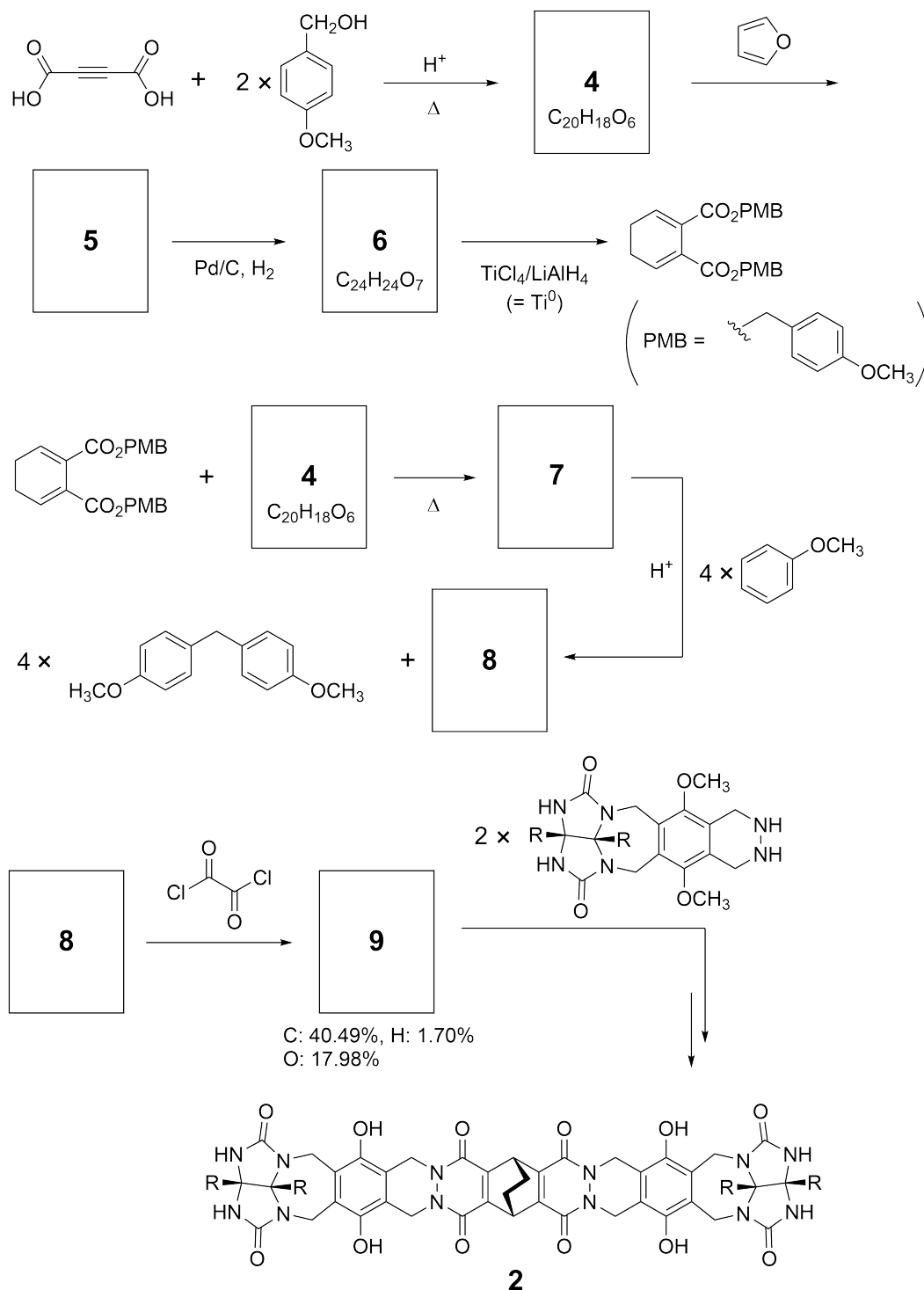
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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



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.





CHE-1 C-9 Q-3

Q9-3

English (Official)

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

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1₂**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3₂** was not observed in the spectrum of **3**. In the ¹H NMR spectra of a solution of **1₂**, 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 (**1₂**). 2pt

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

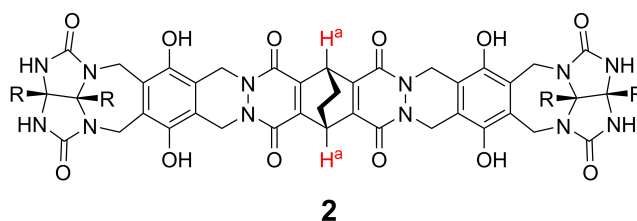


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into 1_2 is given as below:

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

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

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



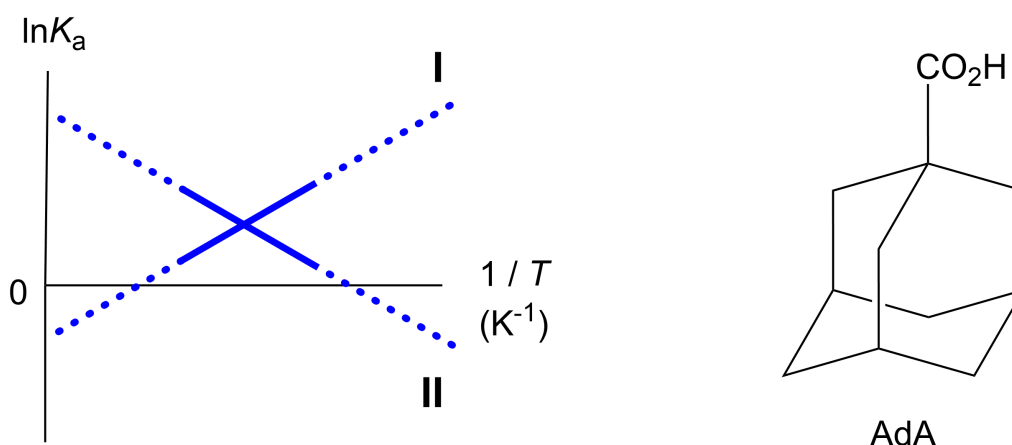
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 Determine the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in 2_2 giving 3pt each H^a signal.

^1H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ 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 CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^1H NMR measurements. The plots of the two association constants (as $\ln K_a$ vs $1/T$) are shown below.



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

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

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

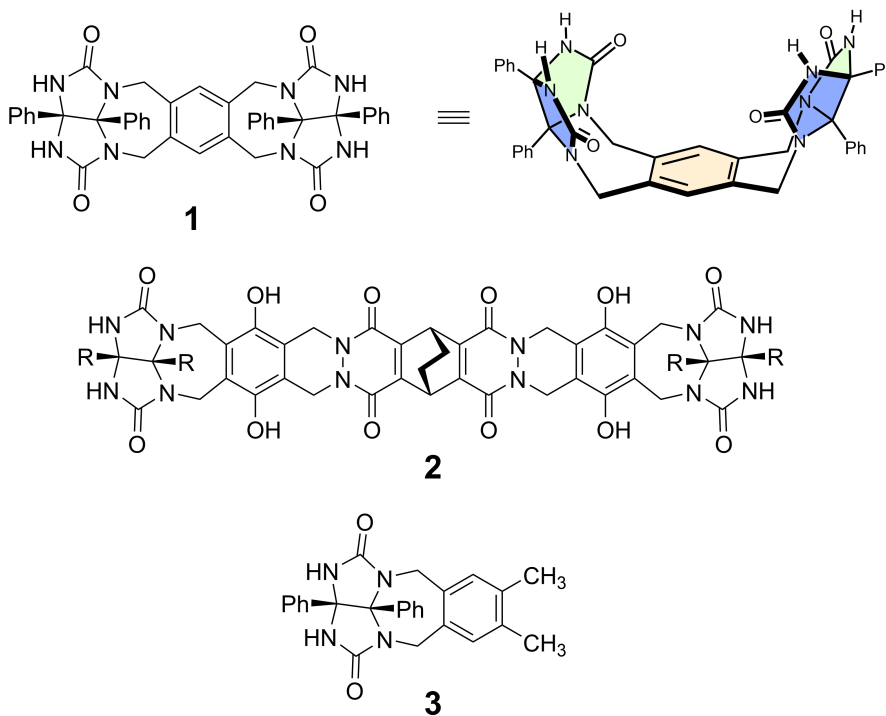
Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

10 % der Gesamtpunkte						
Aufgabe	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Summe
Punkte	13	2	2	3	3	23
Erreicht						

Artige Kinder würden so etwas niemals tun! Aber wenn man die Naht eines Tennisballs auftrennt, erhält man zwei U-förmige Teile.

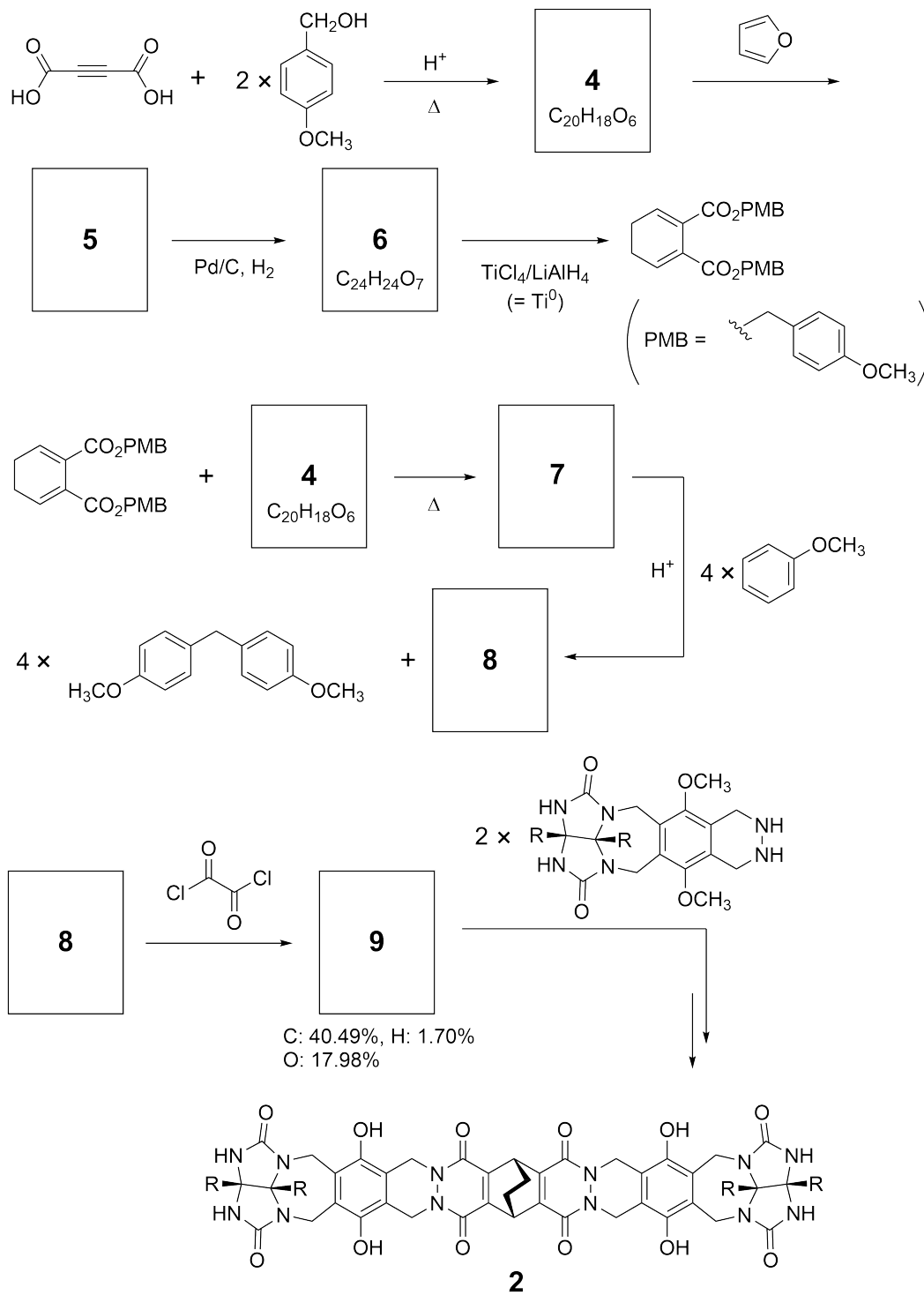


Die Verbindungen **1** und **2** wurden basierend auf dieser Idee als U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert. Als Vergleich zu **1** wurde Verbindung **3** hergestellt und das Verhalten von beiden bei Einkapselung wurde untersucht.



Die Synthese von Verbindung **2** ist im Folgenden gezeigt.

Hinweis: Die Elementaranalyse von **9** ergibt: C: 40.49%, H: 1.70%, and O: 17.98% (alle Angaben in Massenprozent).



A.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **4-9**. Dabei kann die Stereochemie vernachlässigt werden. Verwenden Sie beim Zeichnen der Strukturen, wie im Reaktionsschema gezeigt, "PMB" für die *p*-Methoxybenzyl-Gruppe. 13pt



CHE-1 C-9 Q-4

Q9-4

German (Switzerland)

Im Massenspektrum von Verbindung **1** konnte der Molekül-Ionen-Peak zum zugehörigen Dimer (1_2) gut beobachtet werden. Im Massenspektrum von **3** konnte hingegen kein Molekül-Ionen-Peak des Dimers 3_2 beobachtet werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von 1_2 waren alle von **1** abgeleiteten NH-Protonen chemisch äquivalent. Ihre chemische Verschiebung war jedoch deutlich verschieden von der der NH-Protonen von **3**.

Diese Daten zeigen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen NH-Protonen von Verbindung **1** und Atomen **X** eines weiteren Moleküls von Verbindung **1**, wodurch die dimere Kapsel gebildet wird.

A.2 Kreisen Sie alle für **X** in Frage kommenden Atome in der Struktur von **1** ein. 2pt

A.3 Geben Sie die Anzahl der vorhandenen H-Brückenbindungen im Dimer 1_2 an. 2pt

Die dimere Kapsel von **1** (1_2) hat einen Hohlraum im Inneren, in den ein geeignetes kleines Molekül Z eingekapselt werden kann. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die Gleichgewichtskonstante für die Verkapselung von Z in 1_2 wird wie folgt beschrieben:

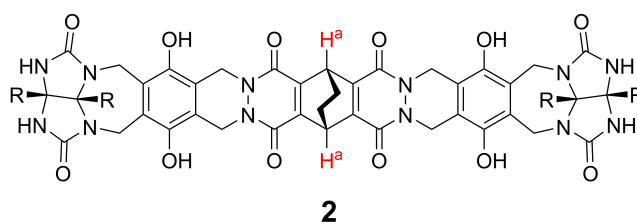
$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Der Vorgang der Verkapselung kann mithilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 1_2 in C_6D_6 vor und nach der Zugabe von CH_4 andere Signale.

Verbindung **2** bildet ebenfalls ein rigides und größeres dimeres Kapsel-Molekül (2_2). Das ^1H -NMR-Spektrum von 2_2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen in C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ und einer $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ -Mischung gemessen.

Die chemischen Verschiebungen für das H^a Proton von **2** in den erwähnten Lösungsmitteln sind unten tabellarisch zusammengefasst. Außer diesen wurden vom H^a von **2** keine Signale beobachtet.

Nehmen Sie an, dass der Hohlraum im Inneren der Kapsel immer mit der größtmöglichen Zahl an Lösungsmittel-Molekülen besetzt wird und, dass jedes Signale zu einer Spezies der besetzten Kapsel gehört.



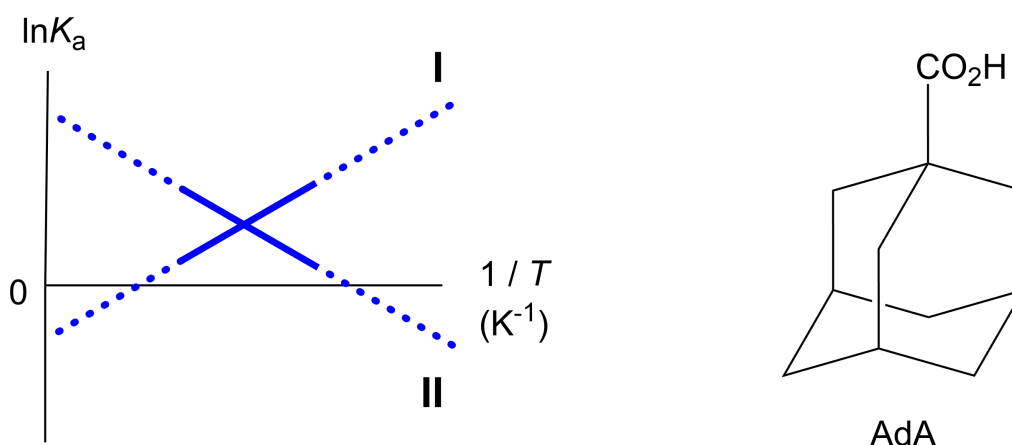
Lösungsmittel	δ (ppm) von H^a
C_6D_6	4.60
$\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$	4.71
$\text{C}_6\text{D}_6 / \text{C}_6\text{D}_5\text{F}$	4.60, 4.71, 4.82

A.4 Bestimmen Sie die Anzahl an C_6D_6 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ Molekülen, die in 2_2 eingeschlossen sind und jeweils ein H^a Signal liefern. 3pt

$^1\text{H-NMR}$ Messungen in C_6D_6 zeigten, dass $\mathbf{2}_2$ ein Molekül von 1-Adamantancarbonsäure (AdA) einschließen kann. Die Gleichgewichtskonstanten (K_a) - siehe unten - sind für verschiedene Temperaturen bestimmt worden. $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ (solvent: english für Lösungsmittel) bezeichnet dabei ein Spezies, welche ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle enthält.

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

Die K_a -Werte für CH_4 und $\mathbf{1}_2$ bei verschiedenen Temperaturen in C_6D_6 , gegeben durch Gl. (2), wurden auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt. Die grafische Darstellung der beiden Gleichgewichtskonstanten (aufgetragen als $\ln K_a$ vs $1/T$) ist unten gezeigt.



Hinweis: In $\mathbf{1}_2$ wurde kein C_6D_6 -Molekül eingeschlossen.

In Graph **II** ist die Entropieänderung (ΔS) (1) und die Enthalpieänderung (ΔH) (2). Das bedeutet, dass die Triebkraft für die Einschlussreaktion in Graph **II** (3) ist. Deshalb gehört Graph **I** zu (4) und Graph **II** zu (5).

A.5 Wählen Sie für die Lücken (1) - (5) im voranstehenden Absatz jeweils die richtige Option A oder B aus. 3pt

	A	B
(1)	positiv	negativ
(2)	positiv	negativ
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA



CHE-1 C-9 A-1

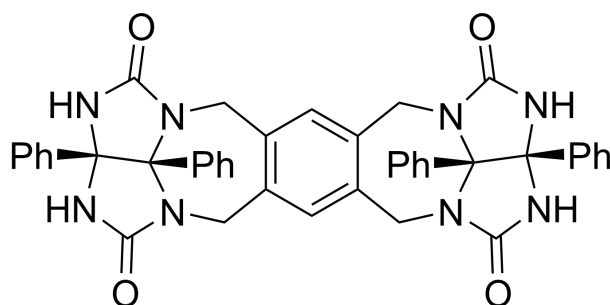
A9-1
German (Switzerland)

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) von H ^a	Anzahl von C ₆ D ₆	Anzahl von C ₆ D ₅ F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____