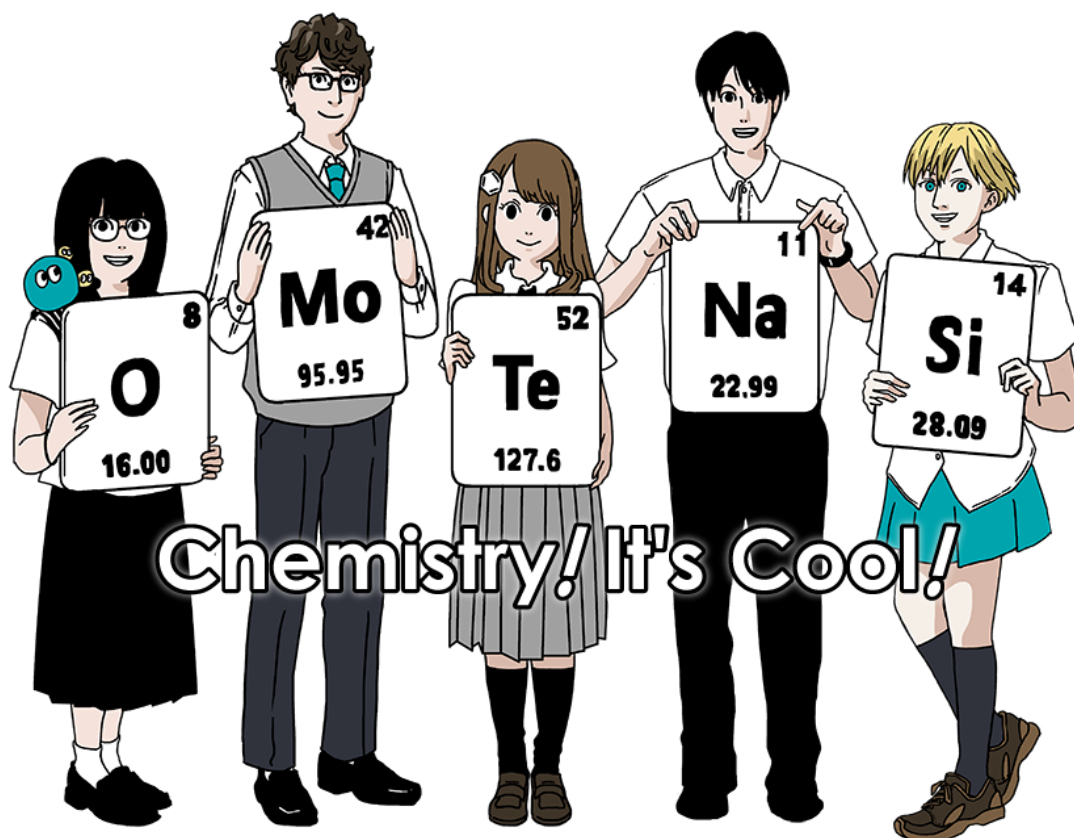


CHE-2 C-0 C-1

CHE-2 C-0 C
Antoine Chèvre

IChO
General instructions
Cover sheet

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





CHE-2 C-0 G-2

G0-2
French (Switzerland)

Instructions générales

- Veuillez utiliser une plume ou un stylo pour écrire vos réponses.
- Votre calculatrice doit être non programmable.
- Cet examen a **9 problèmes**.
- Vous pouvez résoudre les problèmes dans n'importe quel ordre.
- Vous disposez de **5 heures** pour résoudre vos problèmes
- Vous devez attendre le signal **START** avant de commencer le travail.
- Tous vos calculs et résultats doivent être reportés dans les cadres prévus à cet effet. S'il vous faut plus de place, écrivez au dos. Mais les réponses écrites au dos ne seront pas notées.
- Reportez les calculs que vous avez faits pour obtenir votre réponse. Une réponse non justifiée par un calcul ne sera pas acceptée.
- Le surveillant vous annoncera quand il reste **30 minutes** avant le signal **STOP**.
- Vous devez absolument **vous arrêter** au signal **STOP**. Sinon votre examen sera déclaré nul.
- La version anglaise officielle est disponible sur demande, pour des raisons de clarification.
- Vous n'avez pas le droit de quitter votre place sans autorisation. Si vous avez besoin d'assistance ou d'aller aux toilettes, levez la main et attendez que le surveillant arrive. 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.

Bonne chance!

Problèmes et informations sur la notation

	Titre	Score total	Pourcentage
1	Hydrogène sur une surface métallique	24	11
2	Capsule temporelle d'isotopes	35	11
3	Loi de Lambert-Beer	22	8
4	La chimie redox du zinc	32	11
5	Ce mystérieux silicium	60	12
6	Chimie du solide et métaux de transition	45	13
7	Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques	36	13
8	Molécules organiques dynamiques et leur chiralité	26	11
9	Liaisons dangereuses dans les Capsules	23	10
	Total	300	100

Constantes physiques et équations

Constantes

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

Equations

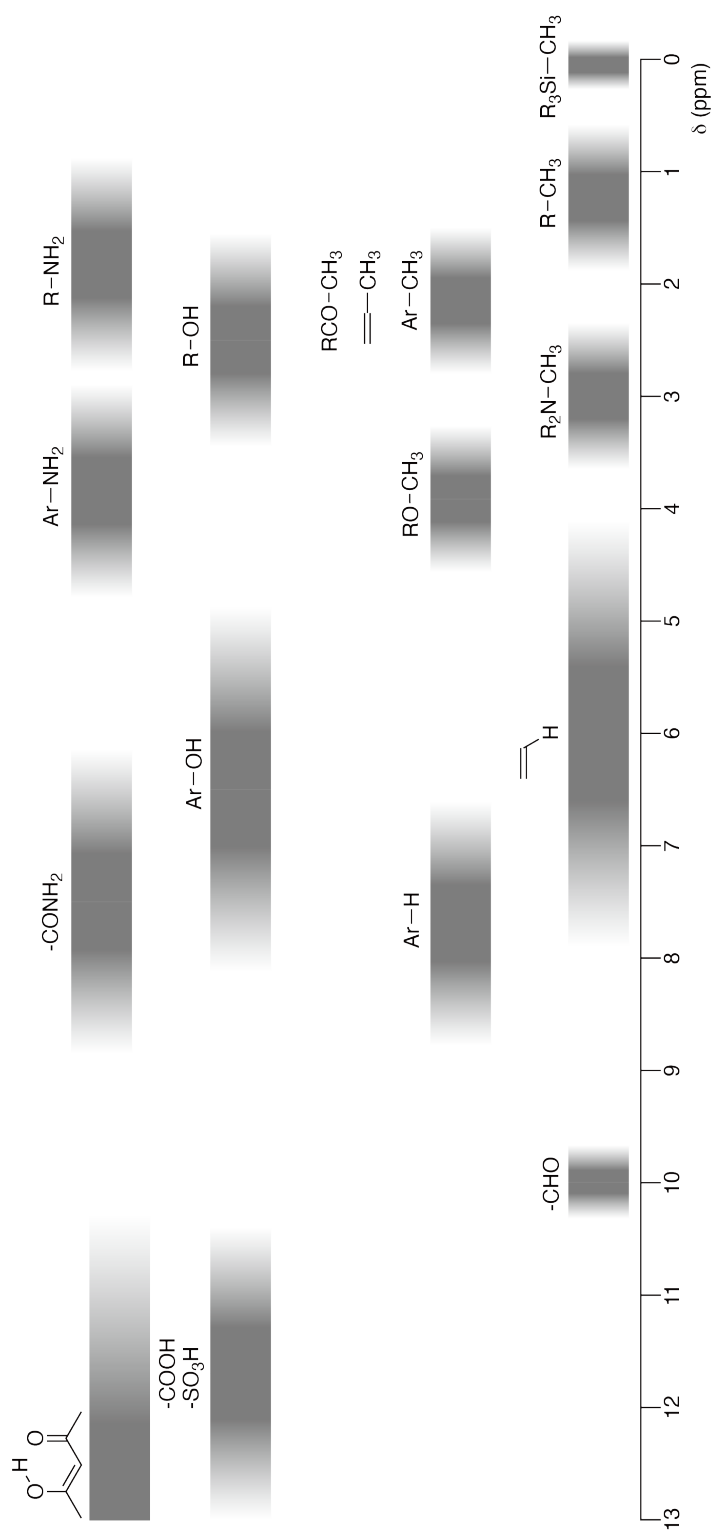
Loi des gaz parfaits	$PV = nRT$, où P est la pression, V est le volume, n est la quantité de matière, T est la température absolue du gaz idéal.
Loi de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, où F est la force électrostatique, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ est la constante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

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

Table periodique

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																	
	1	H Hydrogen 1.008																																		
	2	<table border="1"> <tr> <td>113</td> <td>Nh</td> <td>Symbol</td> <td>atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>																	113	Nh	Symbol	atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)														
113	Nh	Symbol	atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)																																	
	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 [284]	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]						

¹H NMR Chemical Shifts



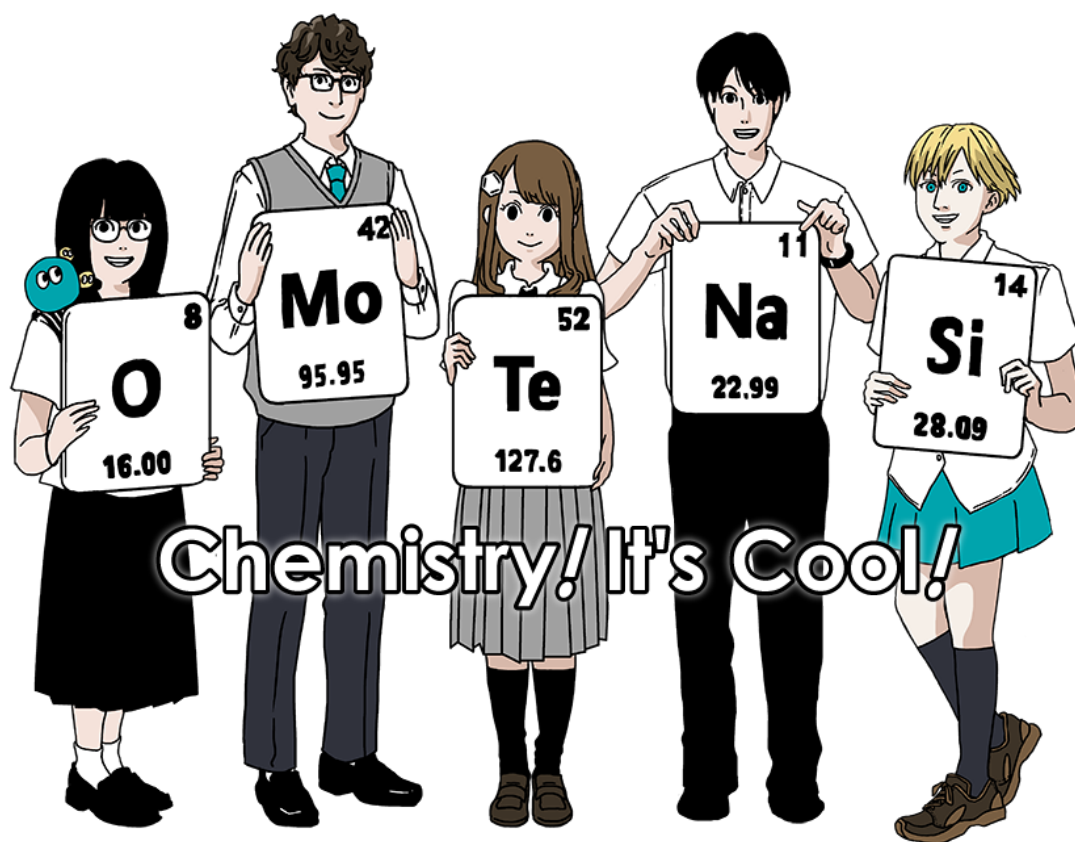
$\Delta\delta$ pour la substitution d'un groupe alkyle : *ca.* +0.4 ppm

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





CHE-2 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

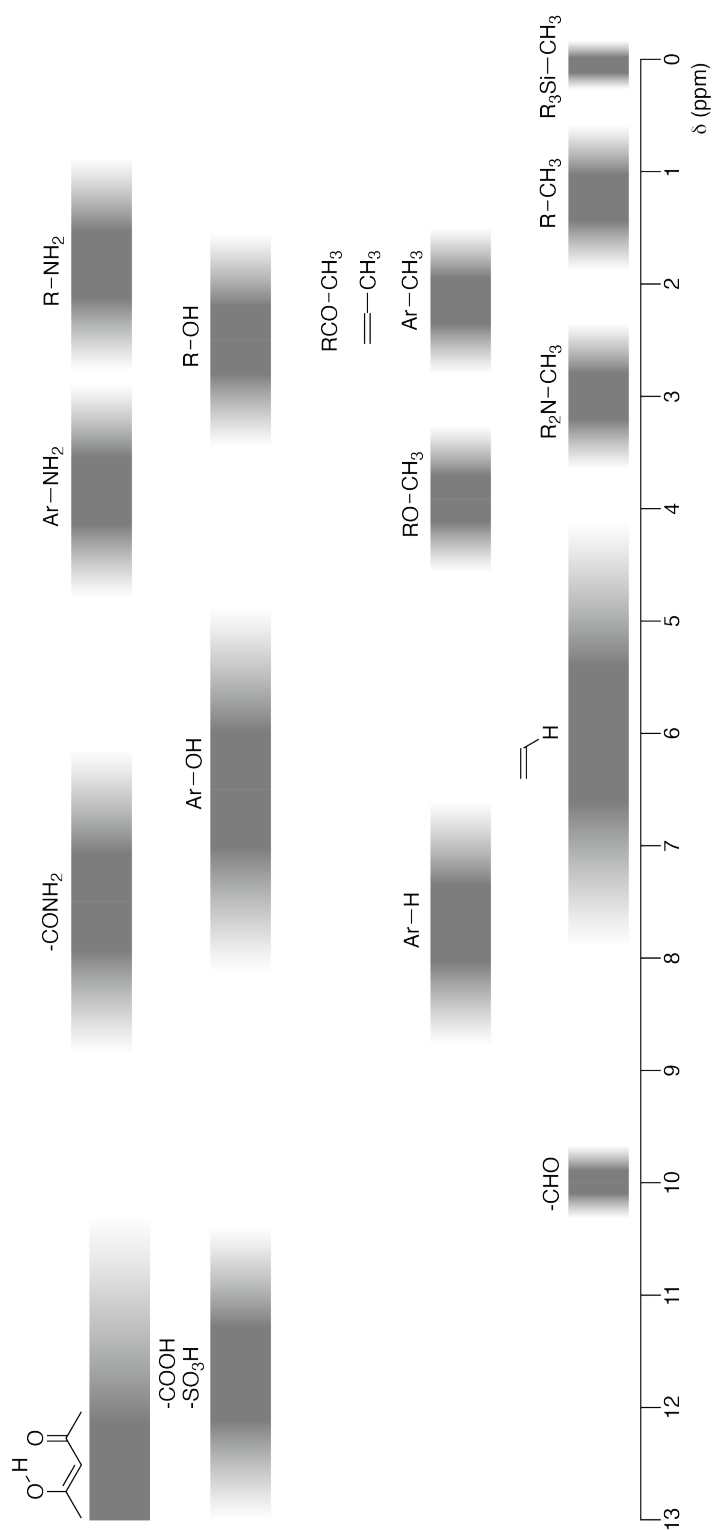
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's 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	Key: <table border="1"> <tr> <td>113 Nh Nihonium [278]</td> <td>atomic number</td> <td>Symbol</td> <td>name</td> <td>atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]</td> </tr> </table>															113 Nh Nihonium [278]	atomic number	Symbol	name	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]
113 Nh Nihonium [278]	atomic number																Symbol	name	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]		
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306																				
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798				
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293				
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]				
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]				
57-71 La-Lu Lanthanoids		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967					
89-103 Ac-Lr Actinoids		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]					

¹H NMR Chemical Shifts



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

CHE-2 C-1 C-1

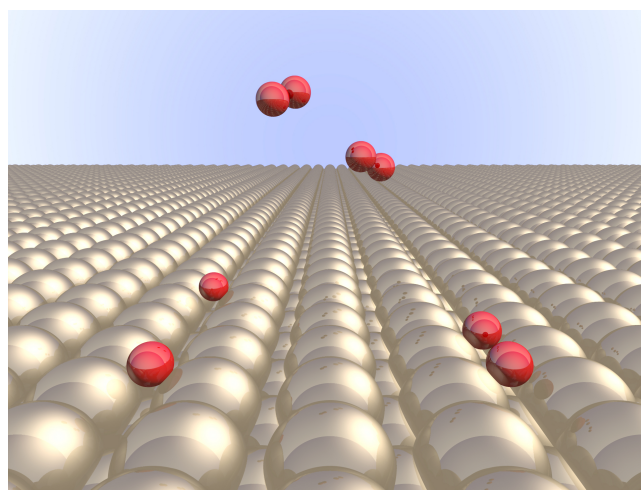
CHE-2 C-1 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogène sur une surface métallique

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



L'Hydrogène sera probablement une des sources d'énergie futures indépendante des combustibles fossiles. Ici, nous allons étudier le stockage d'hydrogène sur un métal.

Partie A

Comme l'Hydrogène peut être **adsorbé** en profondeur d'un métal, il faut d'abord étudier comment il est **adsorbé**, c'est-à-dire fixé en surface selon $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, où les états gazeux et adsorbés de l'hydrogène sont désignés par (g) et (ad), respectivement. On admet que les molécules d'hydrogène (H_2) qui atteignent le métal (M) se dissocient à la surface et sont adsorbés à l'état d'atomes. (Fig. 1). Ici, l'énergie potentielle de H_2 est représentée en fonction de deux variables : la distance interatomique, d , et la hauteur relative au dessus de la surface du métal, z . On suppose que l'axe reliant les deux atomes reste parallèle à la surface et que le centre de gravité reste à la verticale sur la ligne dessinée sur la Fig. 1. Fig. 2 montre les courbes équipotentielles de l'énergie à fournir pour la dissociation à la surface. Les valeurs numériques donnent l'énergie potentielle en unités de kJ par mole of H_2 . L'espacement entre les lignes continues est de 20 kJ mol^{-1} , et de 100 kJ mol^{-1} si les lignes sont discontinues. L'espacement entre les lignes continues et discontinues est de 80 kJ mol^{-1} . On ne tient pas compte de l'énergie de vibration au point zéro.

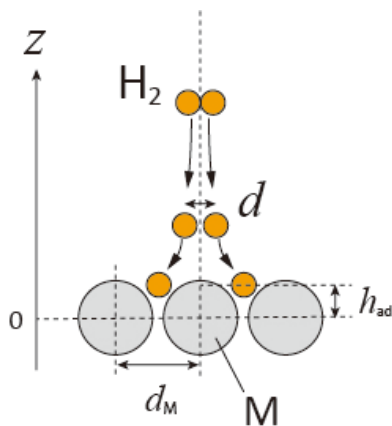


Fig.1 Définition des variables. Le dessin n'est pas à l'échelle.

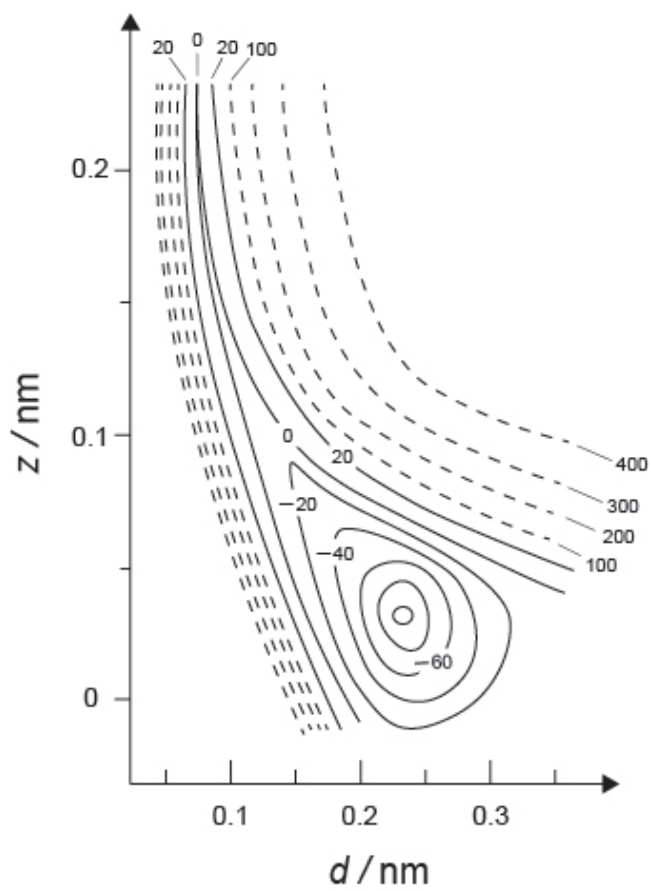


Fig.2

A.1 Pour chacune des phrases (i)–(iii) suivantes, **choisir** la valeur de A–G qui vous paraît la plus proche. 6pt

- (i) La distance interatomique dans la molécule gazeuse H_2
- (ii) La distance interatomique entre deux atomes de métal (d_M en Fig. 1)
- (iii) La distance séparant deux atomes H adsorbés à la 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 Pour chacune des phrases suivantes (i)–(ii), **choisir** la valeur de A–H qui vous paraît la plus proche. 4pt

- (i) l'énergie nécessaire à la dissociation de H_2 gazeux en H gazeux
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
- (ii) l'énergie libérée lors de l'absorption d'une molécule gazeuse H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

Part B

Les atomes d'hydrogène ainsi adsorbés peuvent être ensuite soit absorbés à l'intérieur, soit se recombiner et être relâchés en phase gazeuse, comme l'indiquent les équations (1a) et (1b). H(ab) représente un atome H absorbé en profondeur.



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

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

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

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

où $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ et $k_3 [\text{s}^{-1}]$ sont les constantes de vitesse et P_{H_2} est la pression de H_2 . Parmi les sites disponibles à la surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) désigne la fraction occupée par les atomes H. On admet que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à l'absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) et que θ reste constant.

B.1 r_3 peut être exprimé ainsi :

5pt

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

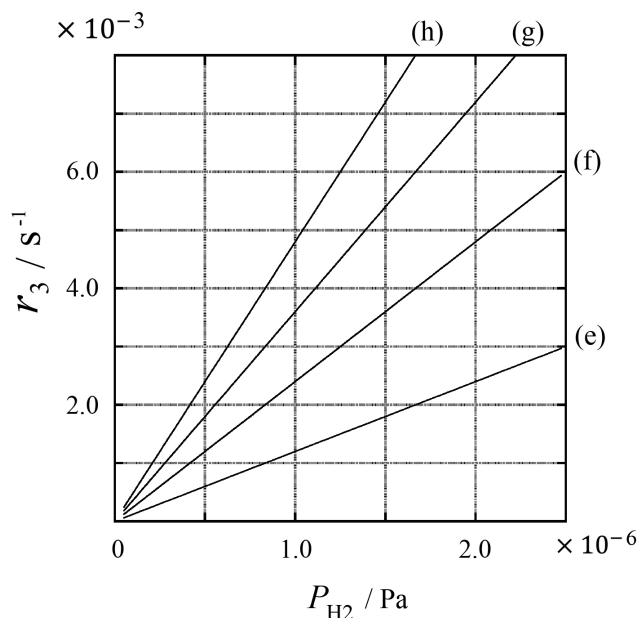
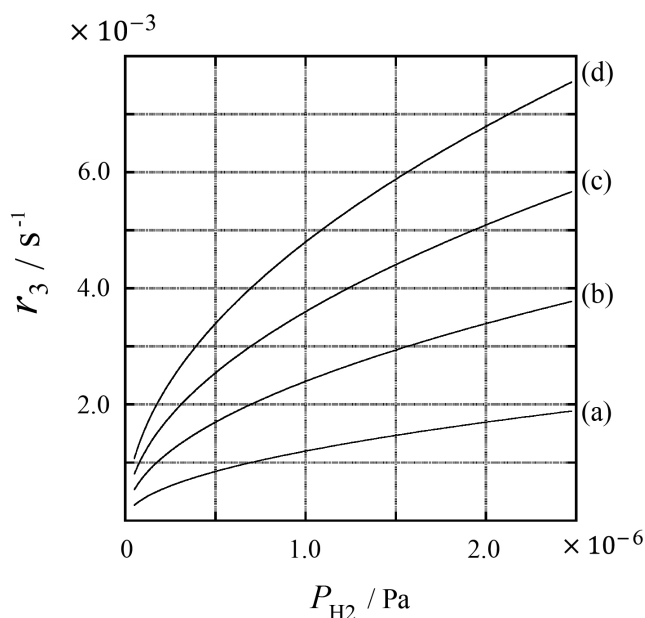
Exprimer C en fonction de k_1 et k_2 .

Un échantillon de métal dont la surface vaut $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ est placé dans un récipient ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) rempli de H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). La densité des sites d'adsorption d'hydrogène est de $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. La température de surface est maintenue à $T = 400 \text{ K}$. Lorsque la réaction (1) se produit, P_{H_2} diminue avec une vitesse constante de $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Supposer que H_2 est un gaz parfait, et que le volume du métal est négligeable.

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

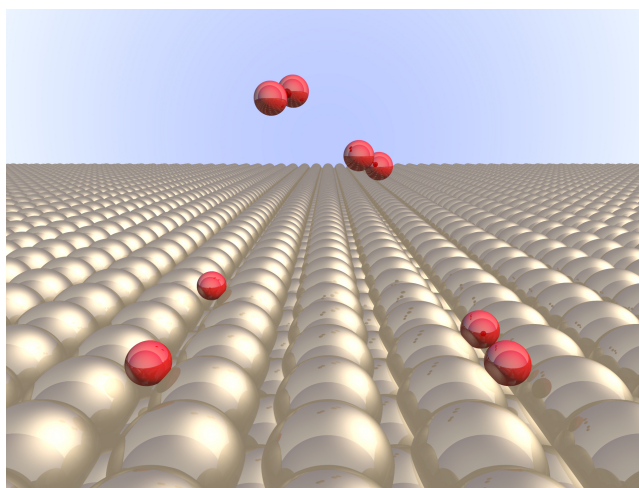
B.3 A $T = 400 \text{ K}$, C vaut $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calculer la valeur de k_3 à 400 K . Et si vous ne pouvez pas répondre à la question **B.2**, continuer avec la valeur $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 A une autre température T , on détermine $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ et $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pour que r_3 soit exprimé correctement en fonction de P_{H_2} à cette température, choisir la courbe correcte dans les possibilités de (a)–(h). 3pt



Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, 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.

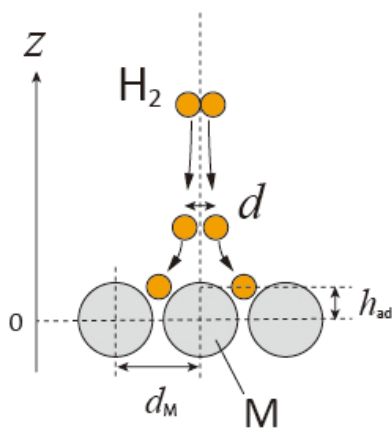


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

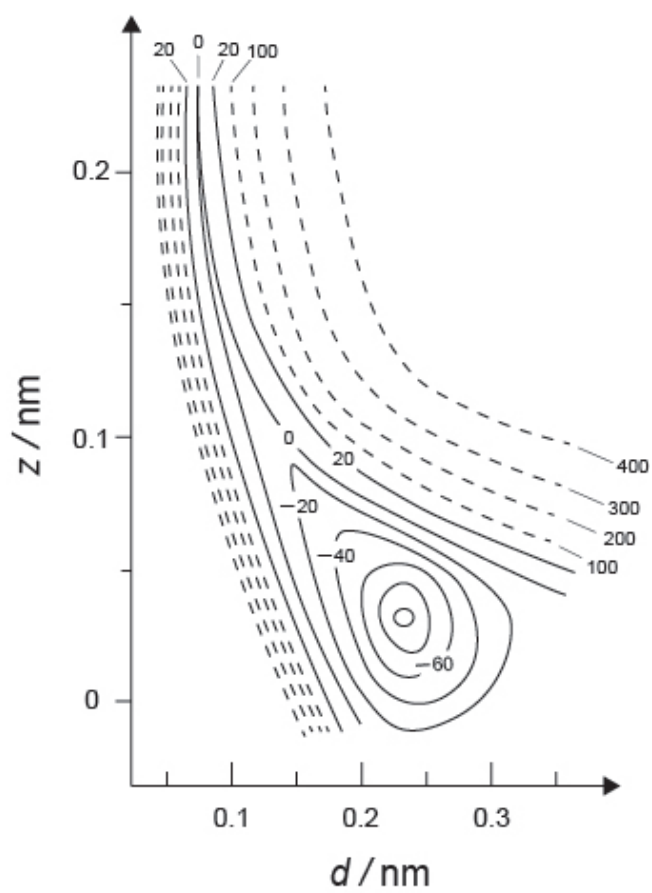


Fig.2

- 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

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

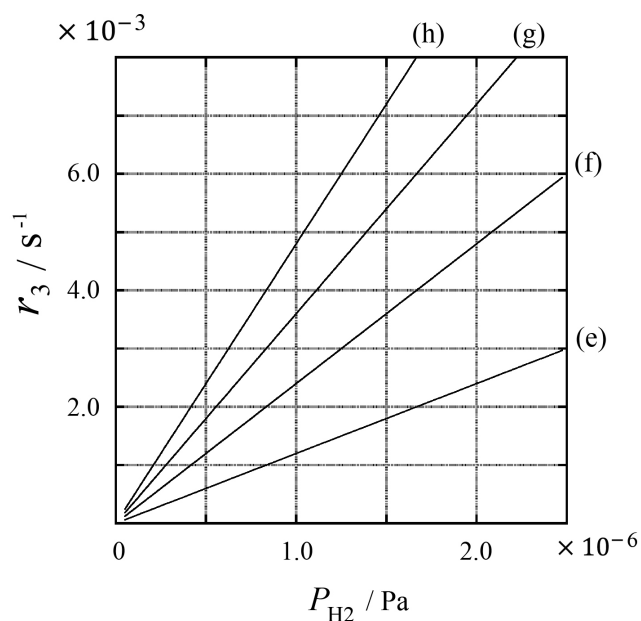
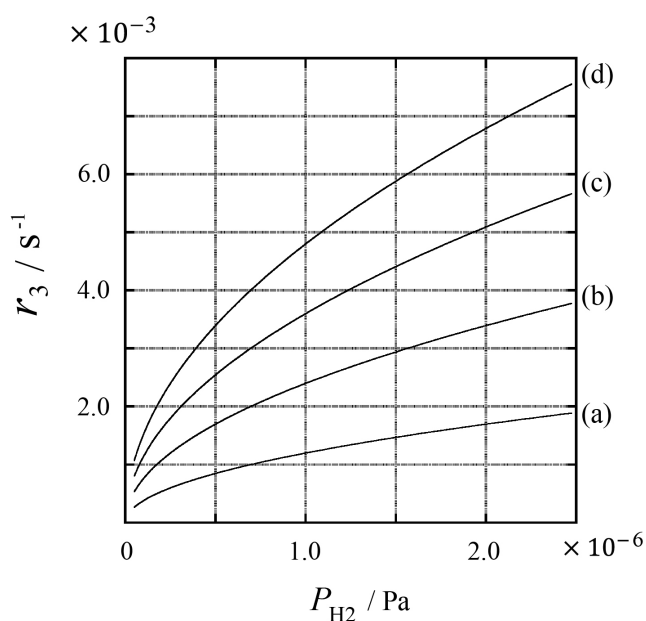
Express C using k_1 and k_2 .

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





CHE-2 C-1 A-1

A1-1
French (Switzerland)

Hydrogène sur une surface métallique

Partie A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



CHE-2 C-1 A-2

A1-2
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



CHE-2 C-1 A-3

A1-3
French (Switzerland)

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

CHE-2 C-2 C-1

CHE-2 C-2 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 2
Cover sheet

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

Capsule temporelle d'isotopes

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



Les entités moléculaires qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, comme CH_4 et CH_3D , sont appelées isotopologues. On considère que les isotopologues ont les mêmes caractéristiques chimiques. Dans la nature, cependant, il existe une légère différence.

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

On considère l'équilibre suivant :



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

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

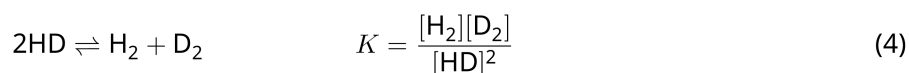
$W = 1$ pour $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. En revanche, $W = 2$ pour une molécule de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ car les atomes d'oxygène sont discernables dans cette molécule. Comme le membre de droite de l'équilibre représenté dans l'éq. 1 comporte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

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



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

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



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

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

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

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

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

A.2 La vibration de H_2 vaut 4161.0 cm^{-1} lorsqu'elle est exprimée en nombre d'onde. 8pt
Calculer $\Delta_r H$ pour l'équation suivante à $T = 0$ K en J mol^{-1} .



On suppose que :

- seule l'énergie vibrationnelle contribue à $\Delta_r H$.
- les valeurs de k pour H_2 , HD , and sont identiques.
- la masse de H vaut 1 Da et la masse de D vaut 2 Da.



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

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

Ici, R_{D_2} représente $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ dans l'échantillon et $R_{\text{D}_2}^*$ représente $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ quand $T \rightarrow +\infty$. À noter : la distribution des isotopes devient aléatoire quand $T \rightarrow +\infty$.

A.3 **Calculer** Δ_{D_2} avec l'abondance naturelle de D lorsque l'échange isotopique est à l'équilibre à la température à laquelle K° de l'éq. 4 vaut 0.300. On suppose que les abondances naturelles de D et de H valent respectivement 1.5576×10^{-4} et $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

En général, la fraction molaire de l'isotopologue doublement substitué, qui contient deux atomes d'isotopes lourds par molécule, augmente quand la température diminue. On considère la fraction molaire des molécules de CO_2 de masse molaire 44 et 47, notées $\text{CO}_2[44]$ et $\text{CO}_2[47]$ ci-dessous. La grandeur Δ_{47} est définie comme :

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

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

	^{12}C	^{13}C
abondance naturelle	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
abondance naturelle	0.997621	0.0003790	0.0020000

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

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

A.4 Le R_{47} de plancton fossile prélevé dans les fonds marins de l'Antarctique vaut de 4.50865×10^{-5} . **Déterminer** la température à l'aide de cette valeur de R_{47} . Cette température peut-être interprétée comme la température de l'air à l'époque où le plancton vivait. On ne considèrera que l'isotopologue le plus abondant $\text{CO}_2[47]$ pour ce calcul. 9pt

Isotope Time Capsule

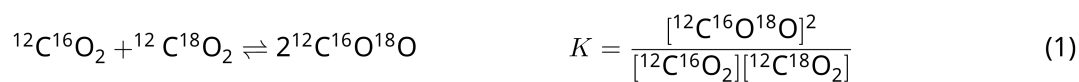
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	35
Score					



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 :

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

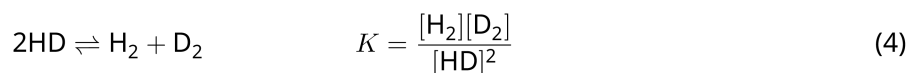
$W = 1$ for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

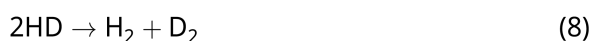
$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

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

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.



CHE-2 C-2 A-1

A2-1
French (Switzerland)

Capsule temporelle d'isotopes

A.1 (8 pt)

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



CHE-2 C-2 A-2

A2-2
French (Switzerland)

A.2 (8 pt)

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



CHE-2 C-2 A-3

A2-3

French (Switzerland)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



CHE-2 C-2 A-4

A2-4
French (Switzerland)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

CHE-2 C-3 C-1

CHE-2 C-3 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 3
Cover sheet

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

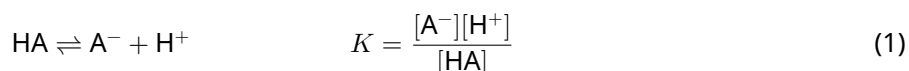
Loi de Lambert-Beer

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

Dans ce problème, on ignore l'absorption de la cellule et du solvant. La température de toutes les solutions et des gaz sera maintenue à 25 °C.

Partie A

On prépare une solution aqueuse **X** contenant HA et NaA. Les concentrations $[A^-]$, $[HA]$, et $[H^+]$ dans la solution **X** sont $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, et $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivement, et elles sont corrélées selon l'équilibre acide-base suivant :



On appellera l le chemin optique dans la partie A. On ignorera le changement de densité dû à la dilution. On supposera aussi qu'il ne se produit pas d'autres réactions chimiques que celle de l'équation 1.

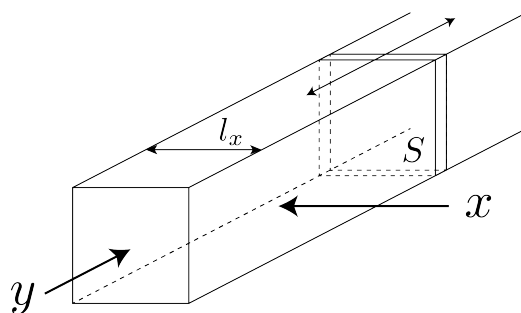
- A.1** L'absorbance de **X** vaut A_1 à une longueur d'onde λ_1 . Ensuite, la solution **X** est diluée à 2 fois sa valeur initiale, en utilisant de l'acide chlorhydrique de pH = 2.500. Après cette dilution, l'absorbance est maintenue à A_1 at λ_1 . **Déterminer** le rapport $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, où ε_{HA} et ε_{A^-} représentent les coefficients d'absorption de HA et de A^- , respectivement, à λ_1 . 10pt

Partie B

Considérons l'équilibre suivant en phase gazeuse



On remplit d'un gaz D un récipient prismatique équipé d'une paroi mobile et transparente de surface S (voir la figure) à une pression P , et quand l'équilibre est établi, la pression est maintenue à P . L'absorbance du gaz est $A = \varepsilon(n/V)l$, où ε , n , V , et l sont les coefficients d'absorption, la quantité de gaz en mole, le volume du gaz, et le chemin optique, respectivement. On supposera aussi que les constituants gazeux sont des gaz parfaits.



On utilisera les définitions suivantes, le cas échéant.

	Etat initial		Après équilibre	
	D	M	D	M
Pression partielle	P	0	p_D	p_M
Quantité en moles	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

B.1 L'absorbance du gaz à λ_{B1} mesurée dans la direction x ($l = l_x$) est A_{B1} aussi bien à l'état initial qu'à l'équilibre. **Déterminer** le rapport $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ à λ_{B1} , où ε_D and ε_M représentent les coefficients d'absorption de D et de M, respectivement. 6pt

B.2 L'absorbance du gaz at λ_{B2} mesurée dans la direction y est égale à A_{B2} aussi bien à l'état initial ($l = l_{y0}$) qu'à l'équilibre ($l = l_y$). **Déterminer** le rapport $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ à λ_{B2} . 6pt

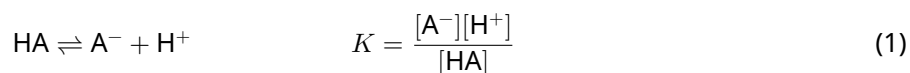
Lambert-Beer Law?

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

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

Part A

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

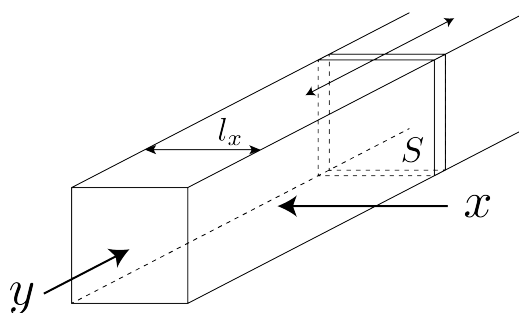
- | | |
|---|-------------|
| <p>A.1 The absorbance of X was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution X was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. Determine the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$,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

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



CHE-2 C-3 A-1

A3-1
French (Switzerland)

Loi de Lambert-Beer

Partie A

A.1 (10 pt)

(suite page suivante)



CHE-2 C-3 A-2

A3-2
French (Switzerland)

A.1 (cont.)

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



CHE-2 C-3 A-3

A3-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



CHE-2 C-3 A-4

A3-4
French (Switzerland)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

CHE-2 C-4 C-1

CHE-2 C-4 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 4
Cover sheet

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

La chimie redox du zinc

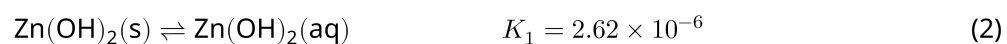
11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Barème	6	5	4	3	5	9	32
Points							



Le zinc est utilisé depuis fort longtemps pour faire du laiton ou pour recouvrir du fer. Le zinc qui se trouve dans les eaux usées industrielles peut en être séparé par précipitation pour purifier ces eaux usées. Le précipité ainsi formé peut être récupéré et réutilisé sous forme de zinc.

Partie A

L'équilibre de dissolution de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ à 25 °C et les constantes d'équilibre correspondantes sont données dans les équations 1-4.



La solubilité, S , du zinc (qui est la concentration du zinc en solution saturée) est donnée dans l'éq. 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 Quand les équilibres de l'éq. 1-4 sont établis, **calculer** le domaine de pH dans lequel la quantité $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ est la plus importante des trois espèces $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ and $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

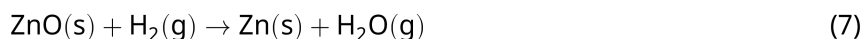
A.2 On prépare une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ à $\text{pH} = 7.00$. On ajoute assez de NaOH was added pour porter son pH à 12.00. **Calculer** le pourcentage molaire du zinc qui a précipité quand le pH a passé de 7.00 à 12.00. Ignorer le changement de volume et de température. 5pt

Partie B

L'hydroxyde de zinc ainsi récupéré est chauffé à haute température pour obtenir de l'oxyde de zinc selon l'équation suivante :



Puis l'oxyde de zinc est réduit en zinc métallique par réaction avec l'hydrogène :



B.1 Pour que la réaction (7) puisse se produire avec de l'hydrogène à une pression de 1 bar, il faut diminuer au maximum la pression de vapeur de l'eau ainsi créée. **Calculer** la valeur limite que doit avoir la pression de vapeur pour permettre la réaction (7) à 300°C . Les enthalpies libres (ou énergie de Gibbs) de formation de l'oxyde de zinc et de la vapeur d'eau à 300°C et à 1 bar pour toutes les espèces gazeuses sont $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. 4pt

Le zinc métallique peut servir d'électrode négative (anode) dans une batterie métal-air. L'électrode est constituée de Zn et ZnO. Elle utilise l'équation suivante pour générer de l'électricité, avec la f.e.m. correspondante, à 25°C et à la pression de 1 bar, E° .



B.2 Une batterie zinc-air est déchargée avec un courant de 20 mA pendant 24 heures. **Calculer** le changement de masse que subit cette batterie pendant cette décharge. 3pt



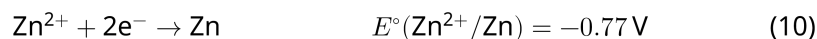
Mt. Fuji

- B.3** La f.e.m. d'une batterie zinc-air dépend de l'environnement. **Calculer** sa f.e.m. au sommet du Mt. Fuji, où la température et l'altitude sont de -38°C et 3776 m, respectivement. Considérer que la pression atmosphérique se calcule selon l'expression suivante 5pt

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

à l'altitude h [m] et à la température T [$^\circ\text{C}$]. La fraction molaire de l'oxygène de l'air est de 21%. La variation d'énergie libre de Gibbs lors de la réaction (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** **Calculer** la variation de l'énergie de Gibbs pour la réaction (6) à 25°C . Noter que les potentiels de réduction standards, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ à 25°C et 1 bar figurent en (10) et (11), respectivement. 9pt



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

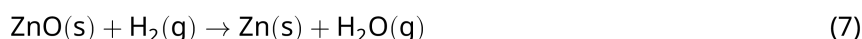
A.2 A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with $\text{pH} = 7.00$ was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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



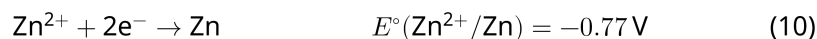
Mt. Fuji

- 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





CHE-2 C-4 A-1

A4-1
French (Switzerland)

La chimie redox du zinc

Partie A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



CHE-2 C-4 A-2

A4-2
French (Switzerland)

A.2 (5 pt)

_____ %



CHE-2 C-4 A-3

A4-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



CHE-2 C-4 A-4

A4-4
French (Switzerland)

B.3 (5 pt)

_____ v



CHE-2 C-4 A-5

A4-5
French (Switzerland)

B.4 (9 pt)

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

CHE-2 C-5 C-1

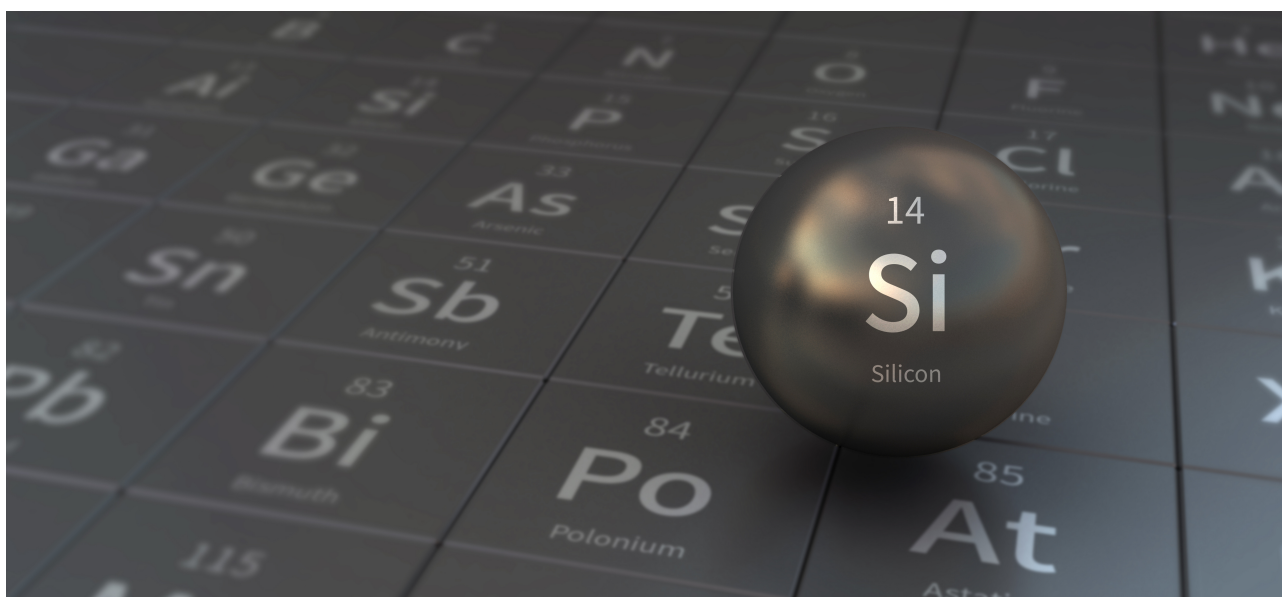
CHE-2 C-5 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 5
Cover sheet

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

Ce mystérieux silicium

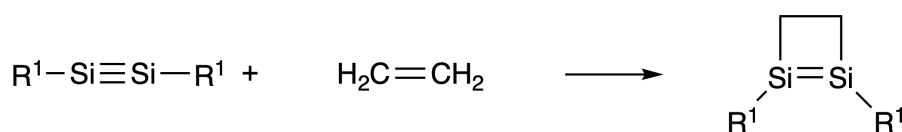
12 % du total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Barème	9	7	6	10	5	15	8	60
Points								



Le silicium est dans la même colonne 14 que le carbone, mais leurs propriétés diffèrent de manière significative.

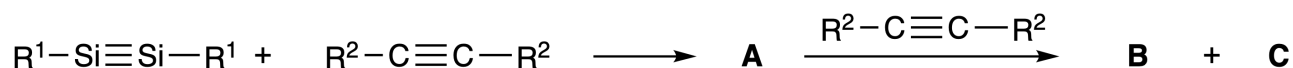
Partie A

A la différence de la triple liaison carbone - carbone, la liaison triple à base de silicium existe dans $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : substituant organique) mais elle est extrêmement réactive. Par exemple, elle réagit avec l'éthylène pour former un produit cyclique qui contient un cycle à 4 atomes.



Quand $R^1-Si \equiv Si-R^1$ réagit avec un alcyne ($R^2-C \equiv C-R^2$), il se forme d'abord un composé **A** qui contient un cycle à 4 atomes, et qui est un composé intermédiaire. En effet, il réagit ensuite avec une 2ème molécule $R^2-C \equiv C-R^2$, laquelle, avec **A**, forme les isomères **B** et **C**, qui ont tous deux une structure cyclique

conjuguée comme le benzène. On les appelle 'disilabenzènes', car ils contiennent un cycle de 6 atomes qu'on peut formuler $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



Le spectre NMR du ^{13}C du squelette à six atomes correspondants nalysis montre deux signaux pour **B** et un pour **C**.

A.1 Dessiner les formules structurales de **A**, **B**, et **C** en utilisant R^1 , R^2 , Si, et C, avec 9pt
 l'une des structures de résonance possibles.

A.2 Calculer l'énergie de stabilisation aromatique (ASE) pour le benzène et la molécule **C** (dans le cas où $R^1 = R^2 = H$) sous forme d'une valeur positive, en se basant sur les variations d'enthalpie de quelques réactions d'hydrogénation de systèmes non saturés indiquées ci-dessous (Fig. 1). 7pt

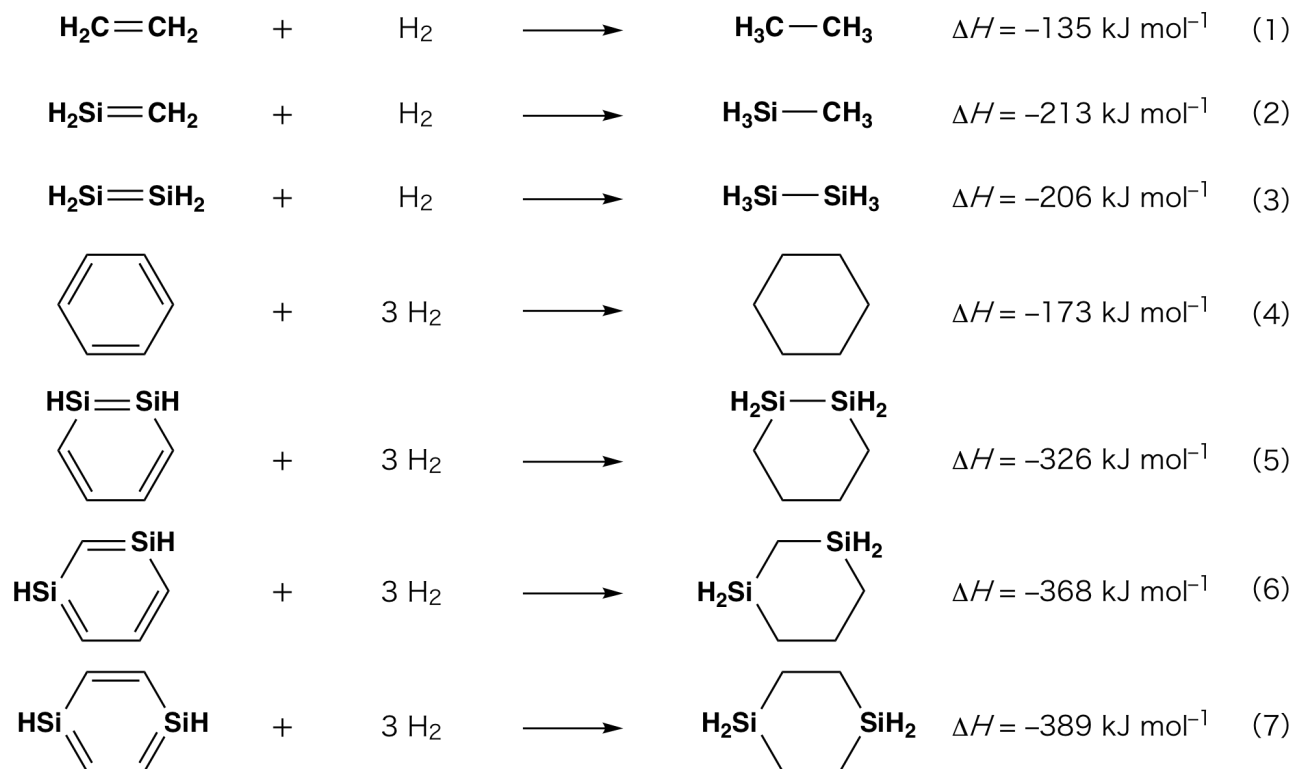


Fig. 1

Quand une solution de **C** dans le xylène est chauffée, elle subit une isomérisation, et donne un mélange de composés **D** et **E** à l'équilibre. Le rapport molaire est de **D** : **E** = 1 : 40.0 à 50.0 °C et **D** : **E** = 1 : 20.0 à 120.0 °C.

A.3 **Calculer** ΔH de la transformation de **D** en **E**. Supposer que ΔH ne dépend pas de la température. 6pt

L'isomérisation de **C** en **D** et en **E** se produit via des transformations de liaisons π en liaisons σ sans ruptures de liaisons σ . L'analyse NMR ^{13}C révèle un signal pour le squelette Si_2C_4 de **D** et deux signaux pour celui de **E**. Le squelette de **D** ne contient pas de cycles à trois atomes, tandis que celui de **E** possède deux cycles à trois atomes, qui se partagent une arête..

A.4 **Dessiner** les formules structurales de **D** et **E** en utilisant R^1 , R^2 , Si, et C. 10pt

Partie B

Le silicium est capable de former des composés fortement coordonnés (> 4 substituants) avec des substituants électronégatifs comme le fluor. Comme les fluorures métalliques sont souvent utilisés comme agents de fluoration, ces fluorures peuvent aussi servir d'agents de fluoration.

On effectue une réaction de fluoration de CCl_4 avec Na_2SiF_6 de la manière suivante.

- **Standardisation d'une solution de Na_2SiF_6** :

- Préparation

Solution **F** : 0.855 g de Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) dissout dans 200 mL eau.

Solution **G** : 6.86 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) dissout dans 200 mL eau.

- Mode opératoire

On effectue un titrage de précipitation d'une solution **F** (50.0 mL) en ajoutant goutte à goutte une solution **G** en présence de l'indicateur xylenol orange, qui se coordonne à Ce^{3+} . Quand on a ajouté 18.8 mL de **G**, la couleur de la solution passe du jaune au magenta. Le précipité formé est un composé binaire qui contient Ce^{3+} , et le seul composé formé contenant du silicium est $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 **Ecrire** l'équation équilibrée de la réaction de Na_2SiF_6 avec $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Réaction de CCl_4 avec Na_2SiF_6** :

(On admet que la perte de substances par évaporation est négligeable dans les opérations qui suivent)

On ajoute Na_2SiF_6 (x [g]) à CCl_4 (500.0 g) et on chauffe à 300 °C dans un récipient fermé résistant à la pression.

On enlève par filtration la quantité de Na_2SiF_6 qui n'a pas réagi avec le NaCl formé.

On dilue le filtrat à 1.00 L avec du CCl_4 (solution **H**). Le spectre NMR de ^{29}Si et de ^{19}F de la solution **H** montre que SiF_4 est le seul composé de silicium. Par contre le spectre NMR de ^{19}F présente des signaux correspondant à CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4 (cf. Table 1). Les rapports d'intégration du spectre NMR ^{19}F sont proportionnels au nombre d'atomes de fluor.

Table 1

¹⁹ F NMR	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	CF ₄
Rapports d'intégration	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF₄ est hydrolysé pour former H₂SiF₆ selon l'équation 8 suivante :



On verse la solution **H** (10 mL) dans un excès d'eau, ce qui produit l'hydrolyse complète de SiF₄. Après séparation, le H₂SiF₆ produit par l'hydrolyse est neutralisé et converti en Na₂SiF₆ (formant la solution aqueuse **J**).

Le précipité formé par le Na₂SiF₆ qui n'a pas réagi et NaCl, et qui avait été éliminé par filtration dans l'étape initiale (soulignée) est dissous dans de l'eau et forme la solution aqueuse **K**; (10.0 L).

On effectue alors une série de titrations de précipitations avec la solution **G**. Les points d'équivalence sont les suivants :

- Pour la totalité de la solution **J** : 61.6 mL.
- Pour 100 mL de solution **K** : 44.4 mL.

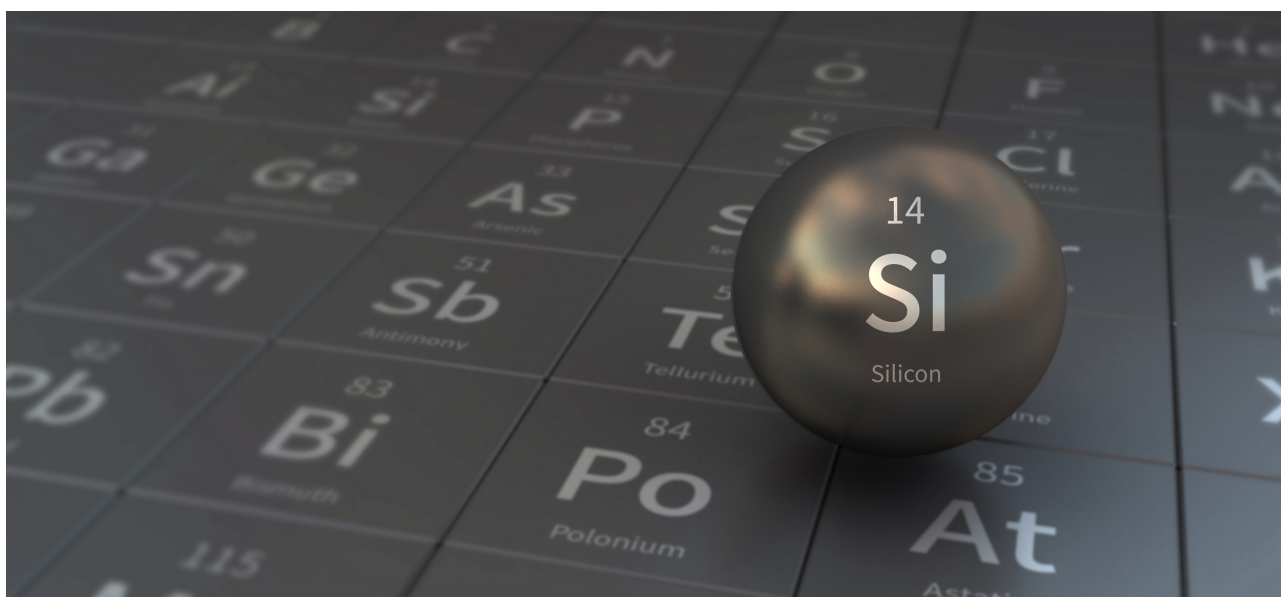
il faut noter que la coexistence des précipités de NaCl ou SiO₂ est sans effet sur le titrage de précipitation.

B.2 **Calculer** la masse de NaCl produite dans le récipient de la réaction (information soulignée) et **calculer** la masse (x [g]) du Na₂SiF₆ utilisé comme produit de départ. 15pt

B.3 77.8% du CCl₄ employé au départ n'a pas réagi. **Calculer** la masse du CF₃Cl généré. 8pt

Mysterious Silicon

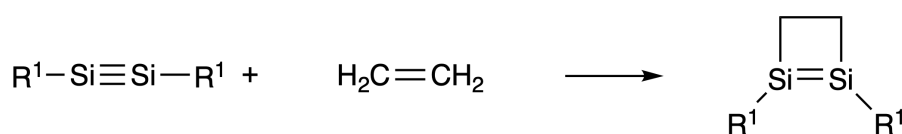
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	60
Score								



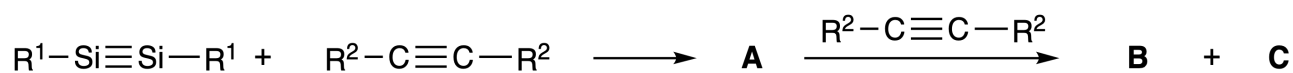
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

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

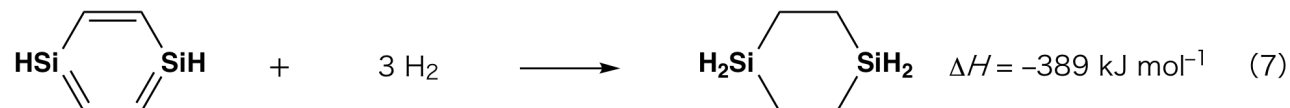
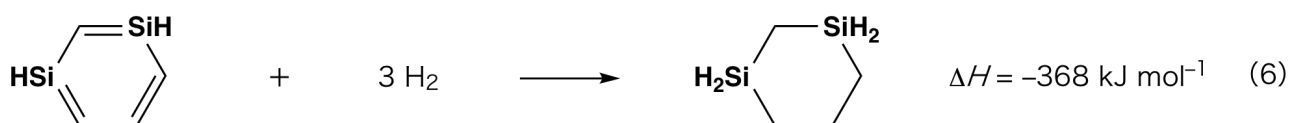


Fig. 1

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.

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

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



CHE-2 C-5 A-1

A5-1
French (Switzerland)

Ce mystérieux silicium

Partie 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-2 C-5 A-2

A5-2
French (Switzerland)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



CHE-2 C-5 A-3

A5-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(suite page suivante)



CHE-2 C-5 A-4

A5-4
French (Switzerland)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



CHE-2 C-5 A-5

A5-5
French (Switzerland)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

CHE-2 C-6 C-1

CHE-2 C-6 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 6
Cover sheet

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

Chimie du solide et métaux de transition

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



Volcan sur l'île de Sakurajima

Partie A

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

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

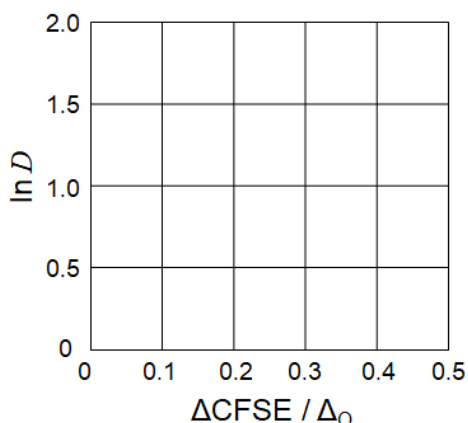
où $[M]_s$ et $[M]_l$ sont respectivement les concentrations de M^{n+} dans les minéraux silicatés et dans le magma. Le tableau ci-dessous présente les exemples des valeurs de D des ions Cr^{2+} et Mn^{2+} .

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

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

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

A.2 On trouve une relation linéaire entre $\ln D$ et $\Delta CFSE / \Delta_o$ dans le système de coordonnées cartésienne représenté ci-dessous. 3pt
En déduire la valeur de D pour Co^{2+} .



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

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

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

Partie B

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

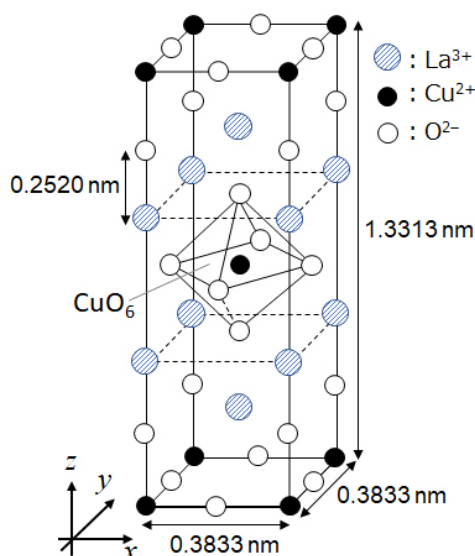


Fig. 1

A peut être synthétisé par décomposition thermique (ou pyrolyse) d'un complexe **B**, lui-même formé par mélange de chlorures métalliques en milieu ammoniacal dilué et d'une solution contenant de l'acide squarique, un diacide de formule $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. La pyrolyse sous air sec de **B** donne lieu à une perte de 29.1 % en masse liée à la perte d'eau de cristallisation en chauffant jusqu'à 200 °C, suivie par une autre perte en masse jusqu'à 700°C, liée au dégagement de CO_2 . La masse totale perdue au cours de la formation de **A** à partir de **B** est de 63.6 %. Seuls de l'eau et du CO_2 sont éliminés lors de la pyrolyse.

B.1	Écrire les formules de A et B .	6pt
B.2	Calculer l_x and l_z à partir de la Fig. 1.	4pt
B.3	Pour l'ion Cu^{2+} dans l'octaèdre déformé $[\text{CuO}_6]$ dans A représenté en Fig. 1, écrire dans (i) et (ii) les noms des orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) après leur séparation, et dessiner la configuration électronique dans la case en pointillés de la feuille réponse.	4pt

A est un isolant. Quand un ion La^{3+} est substitué par un ion Sr^{2+} , un trou porteur de courant est produit dans le réseau cristallin. Par conséquent, lorsqu'il est dopé par du Sr^{2+} , **A** devient superconducteur en-dessous de 38 K. Une réaction de substitution a donné lieu pour **A** à la formation de 2.05×10^{27} trous m^{-3} .

B.4 **Calculer** le pourcentage des ions La^{3+} substitués par un ion Sr^{2+} à partir de la fraction molaire obtenue pour cette réaction de substitution. On notera que les valences des ions de la structure cristalline ne sont pas modifiées lors de la réaction de substitution. 4pt

Partie C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ est formé de quatre CH_3CO_2^- coordonnés à deux Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ présente un haut degré de symétrie, avec deux axes qui passent par les atomes de carbone de quatre CH_3CO_2^- et un axe qui passe par les deux Cu^{2+} , ces éléments étant orientés de manière orthogonale les uns par rapport aux autres. Quand un ligand dicarboxylique est utilisé à la place de CH_3CO_2^- , un *complexe-cage* est formé. Le complexe-cage $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ est constitué d'un dicarboxylate plan **L1** (Fig. 2B) et d'un Cu^{2+} (Fig. 2C). L'angle θ entre les directions des liaisons de coordination, symbolisées par des flèches dans la Fig. 2B, détermine la structure du complexe-cage. θ vaut 0° dans le cas de **L1**. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 2.

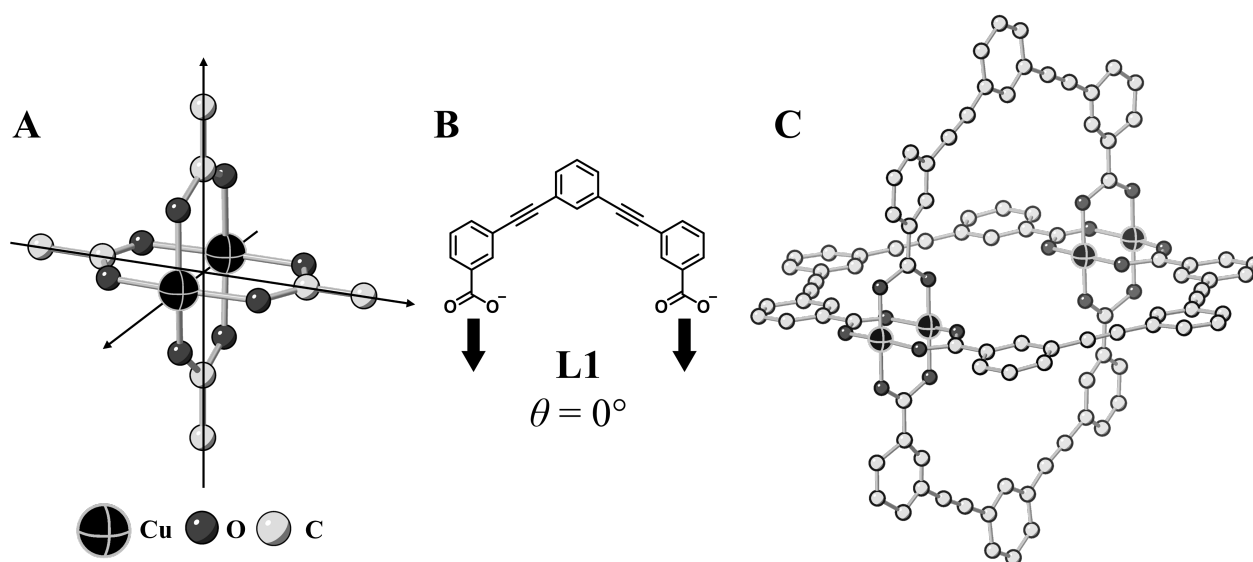
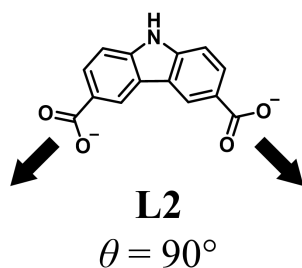


Fig. 2

- C.1** L'angle θ du dicarboxylate plan **L2** ci-dessous est bloqué à 90° . Si on note $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ la composition de la cage formée à partir de **L2** et de Cu^{2+} , **écrire** les valeurs des plus petits entiers pour n et m . On considèrera que seuls les groupes CO_2^- de **L2** forment des liaisons de coordination avec les ions Cu^{2+} . 5pt



Un complexe de zinc, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contient quatre ions Zn^{2+} tétravalents, six $CH_3CO_2^-$ et un O^{2-} (Fig. 3A). Dans $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, l'ion O^{2-} est situé à l'origine et les trois axes passant par les atomes de carbone de $CH_3CO_2^-$ sont orientés orthogonalement les uns par rapport aux autres. Quand le *p*-benzènedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) est utilisé à la place de $CH_3CO_2^-$, des groupes d'ions Zn^{2+} sont liés les uns aux autres pour former un solide cristallin (**X**) appelé *polymère de coordination poreux* (Fig. 3C). **X**, de composition $[Zn_4O(L3)_3]_n$, possède une structure cristalline cubique présentant des pores nanométriques. Dans la Fig. 3D, l'un de ces pores est représenté par une sphère et chacun des groupes tétraédriques d'ions Zn^{2+} est représenté par un polyèdre gris sombre en Fig. 3C et 3D. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 3.

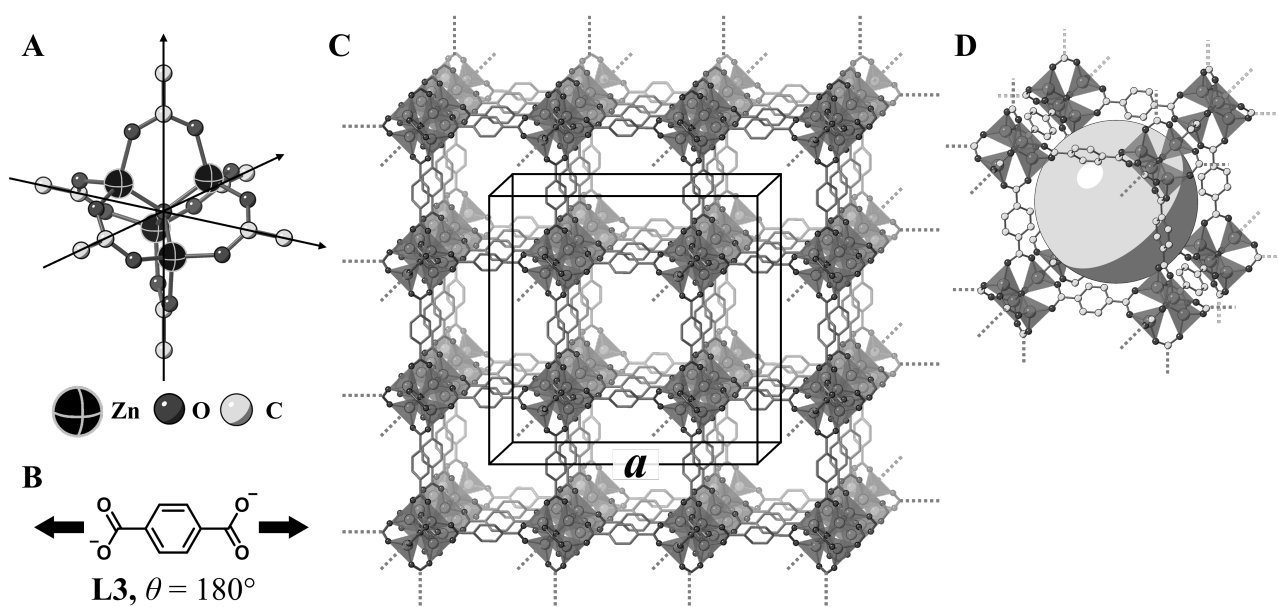


Fig. 3

C.2 **X** présente une maille cubique de côté de longueur a (Fig. 3C) et une masse volumique de 0.592 g cm^{-3} . **Calculer** a en [cm]. 5pt

C.3 **X** présente un très grand nombre de pores. 1 g de **X** peut contenir $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ de CO_2 gazeux dans ses pores sous 1 bar et à 25°C . **Calculer** le nombre moyen de molécules de CO_2 par pore. 5pt

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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

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

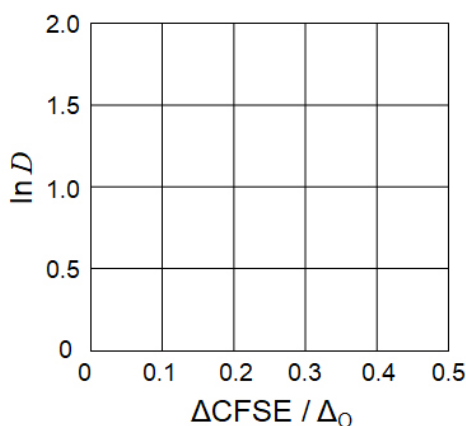
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	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}).

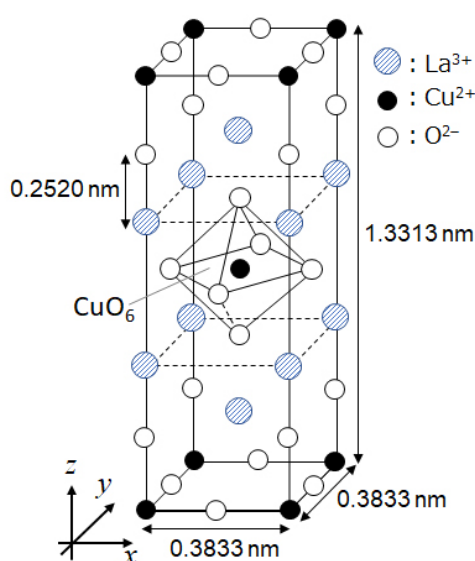


Fig. 1

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.

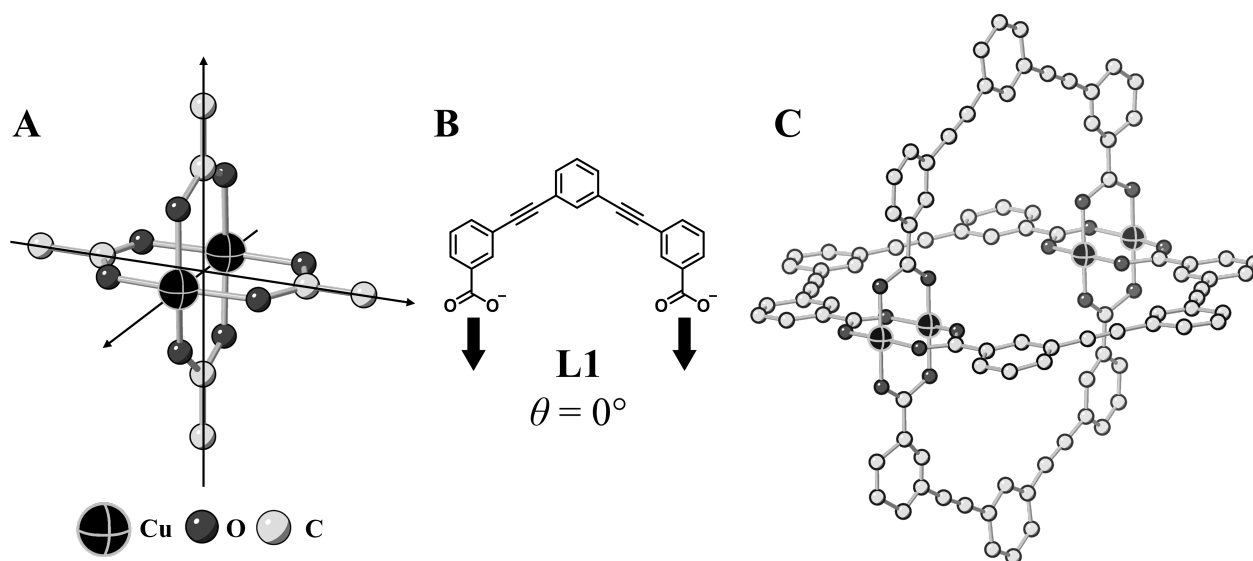
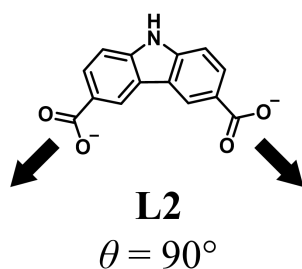


Fig. 2

- 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.

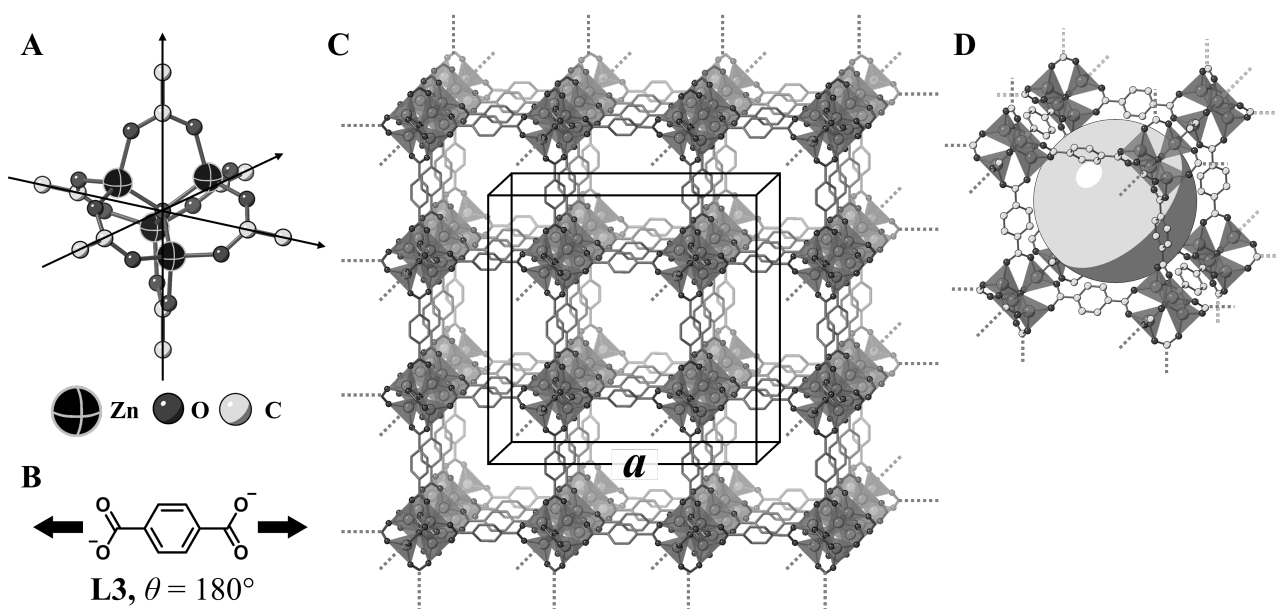


Fig. 3

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



CHE-2 C-6 A-1

A6-1
French (Switzerland)

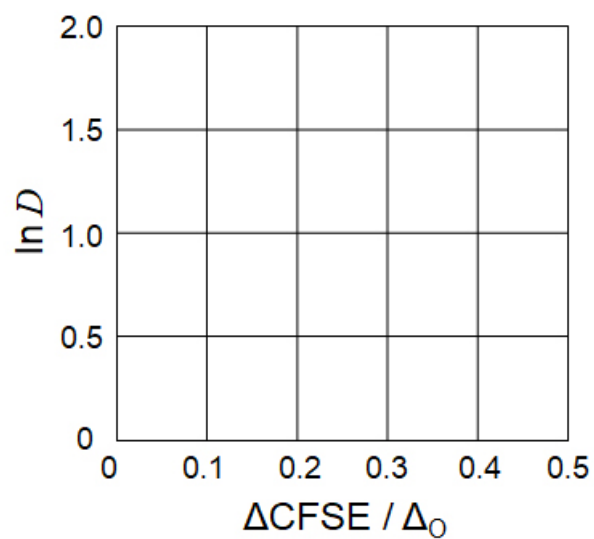
Chimie du solide et métaux de transition

Partie 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-2 C-6 A-3

A6-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (6 pt)

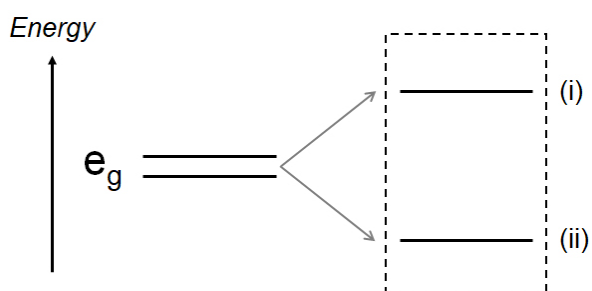
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



CHE-2 C-6 A-5

A6-5
French (Switzerland)

Partie C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



CHE-2 C-6 A-6

A6-6
French (Switzerland)

C.3 (5 pt)

CHE-2 C-7 C-1

CHE-2 C-7 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 7
Cover sheet

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

Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

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

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



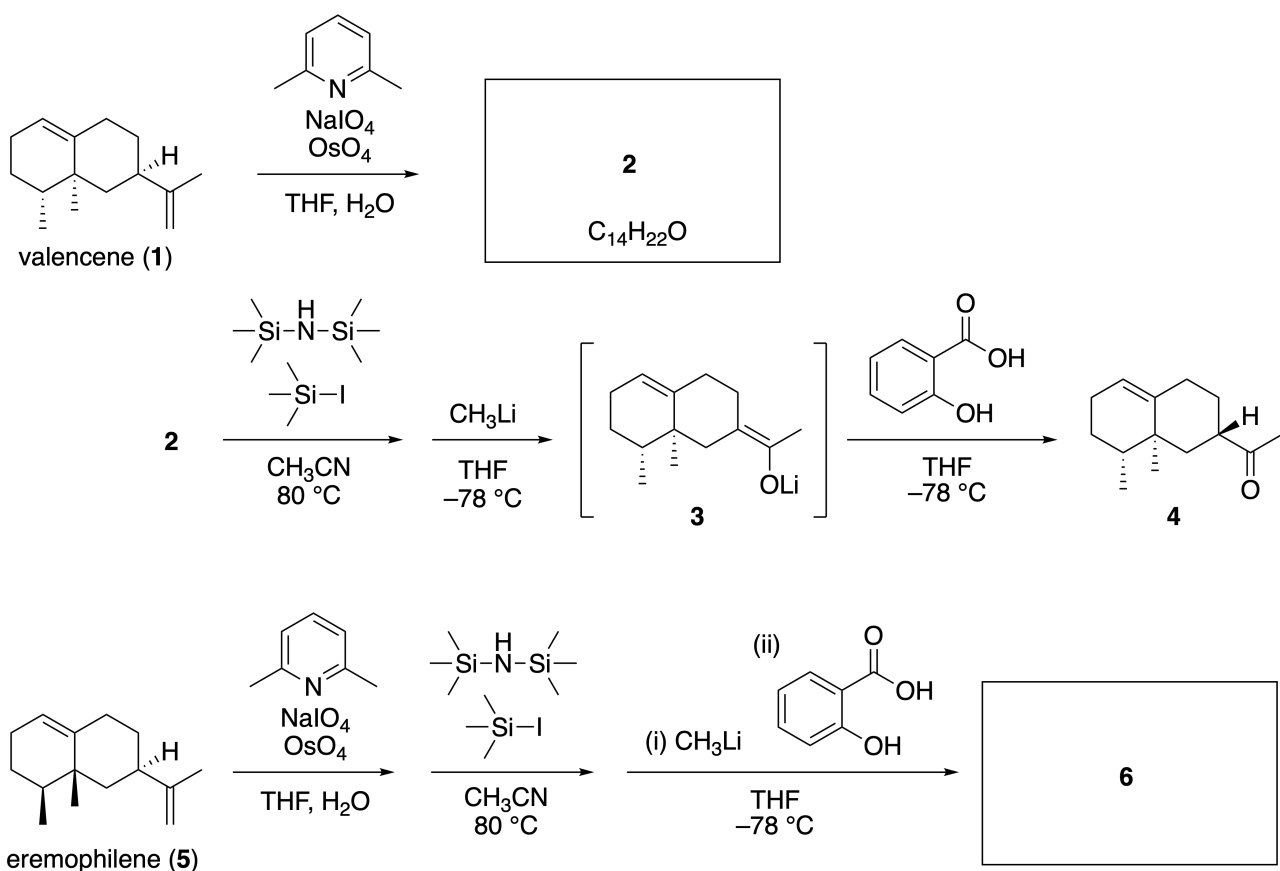
Crédits Photo : Tohoku Univ.

Partie A

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



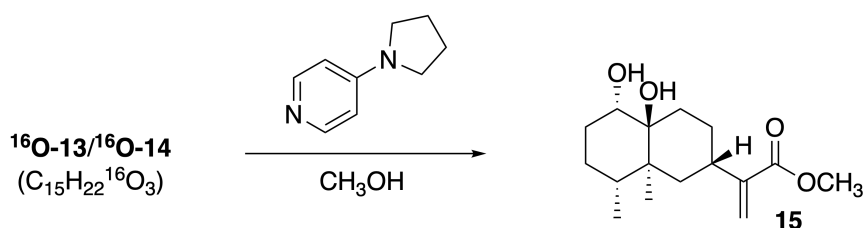
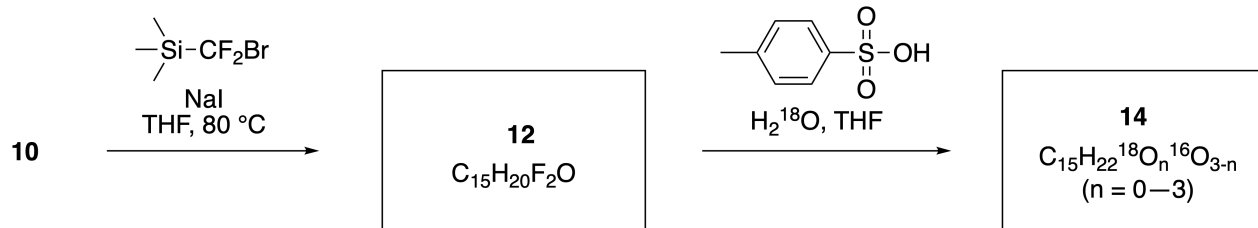
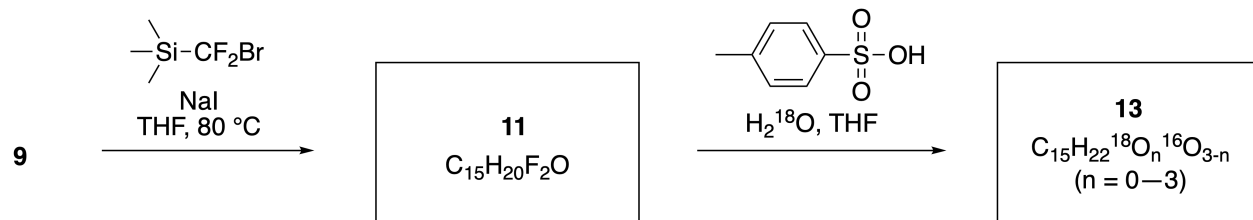
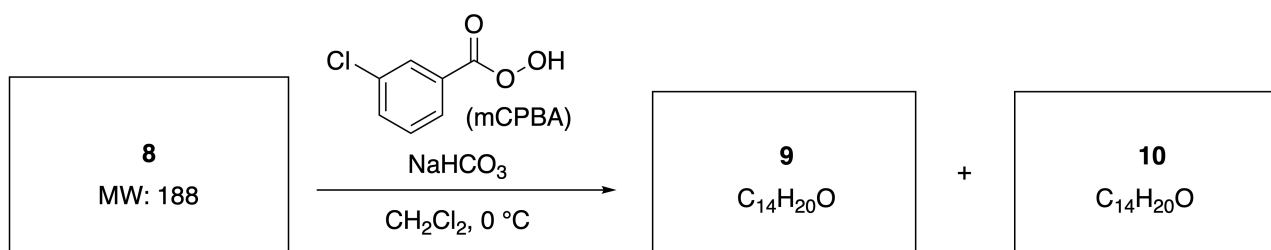
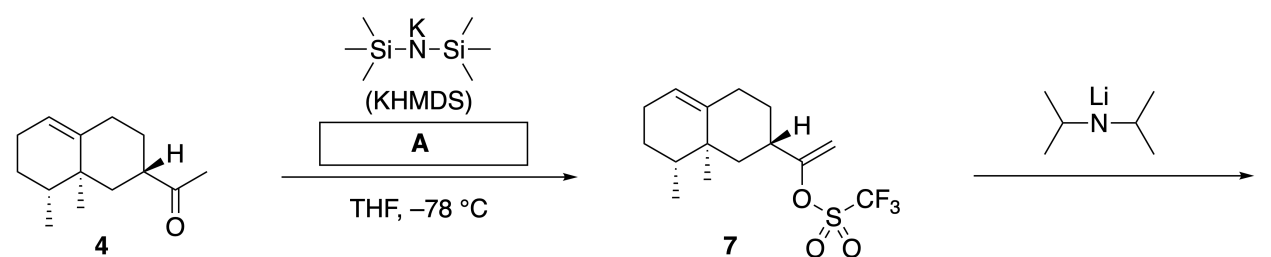
Inula linariifolia



A.1 Dessiner les structures des composés 2 et 6, en identifiant clairement la stéréochimie où cela est nécessaire. 5pt

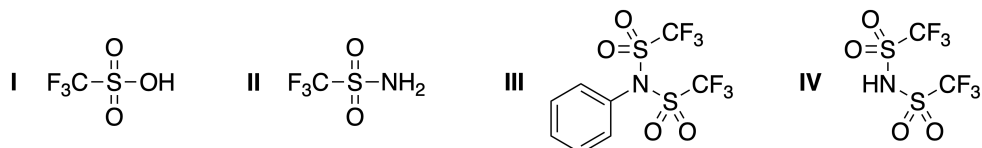
La cétone 4 est ensuite convertie en ester 15. Le composé 8 (masse molaire MW : 188) conserve tous les centres stéréogènes de 7. Les composés 9 et 10 ont cinq centres stéréogènes et aucune double liaison

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

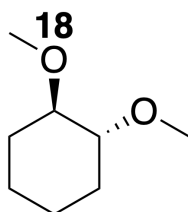


A.2 **Choisir** la structure appropriée pour **A**.

2pt

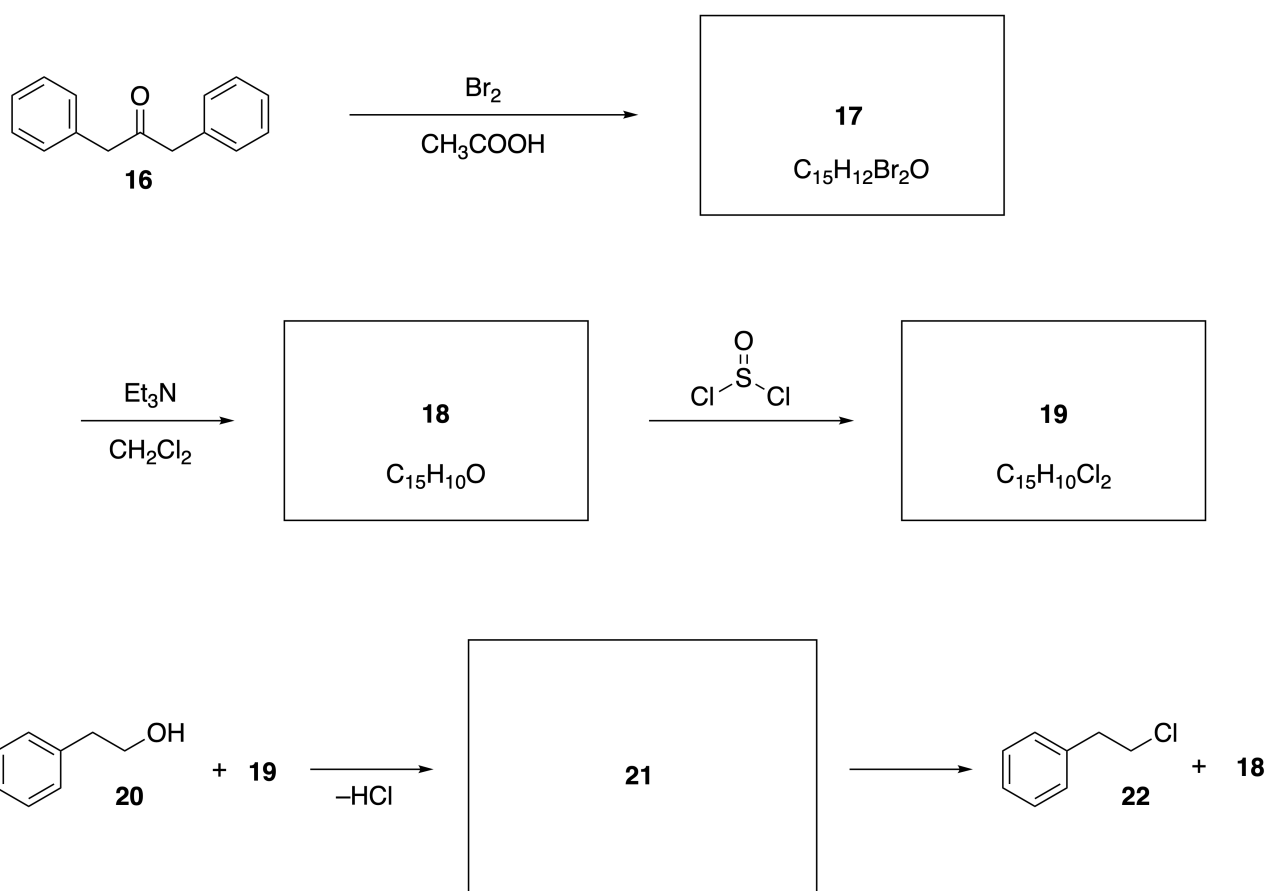


A.3 **Dessiner** les structures des composés **8-14** en identifiant clairement la stéréochimie où cela est nécessaire. **Indiquer** également pour **13** and **14** les atomes ^{18}O introduits, comme montré dans l'exemple ci-dessous.



Partie B

Le composé **19** est synthétisé comme indiqué ci-dessous. En ce qui concerne l'aromaticité non benzénoïde, **19** peut être utilisé comme activateur pour les alcools, et **20** a été converti en **22** via la paire d'ions intermédiaire **21**. Bien que la formation de **21** ait été observée par RMN, **21** se décompose progressivement pour donner **18** et **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 Dessiner la structure des composés **17–19** et **21**. Il n'est pas nécessaire d'identifier la stéréochimie. 10pt

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



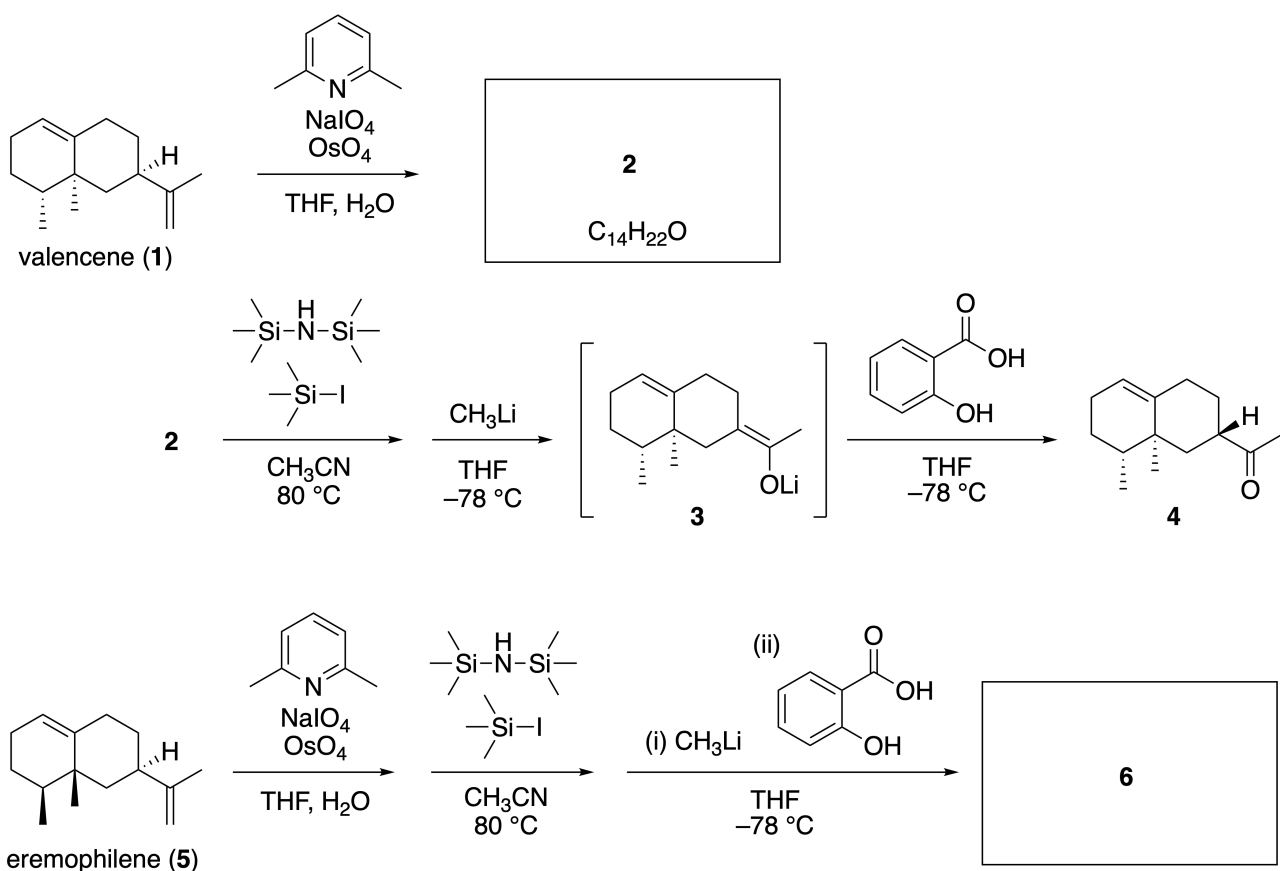
Photo courtesy: Tohoku Univ.

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.



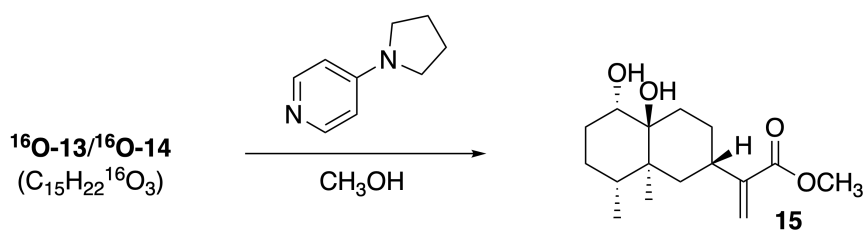
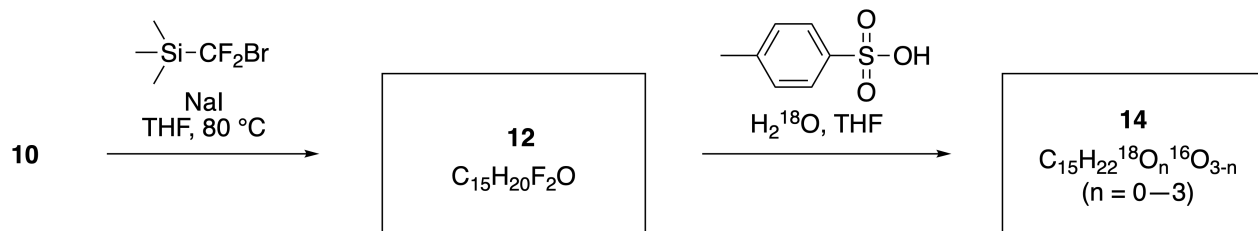
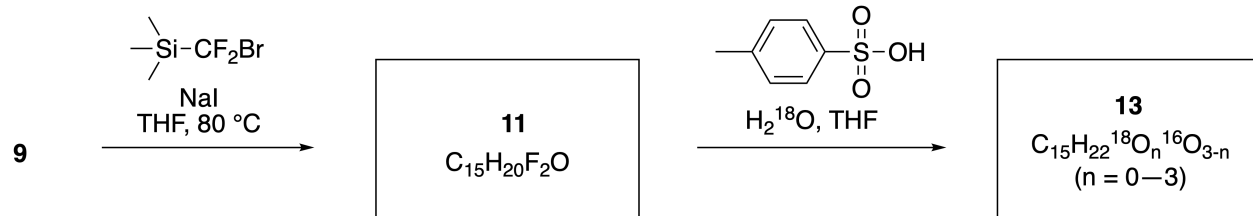
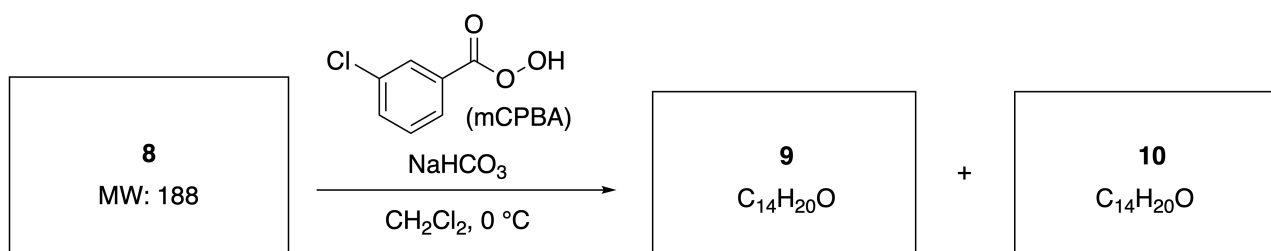
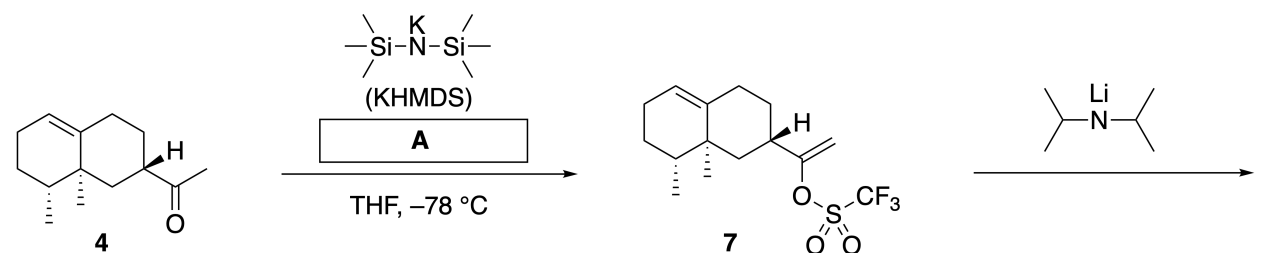
Inula linariifolia



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

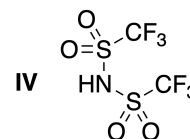
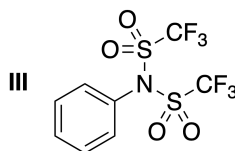
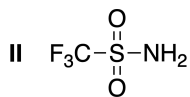
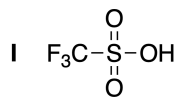
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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.



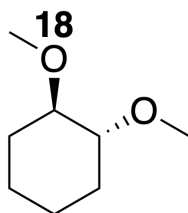
A.2 Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



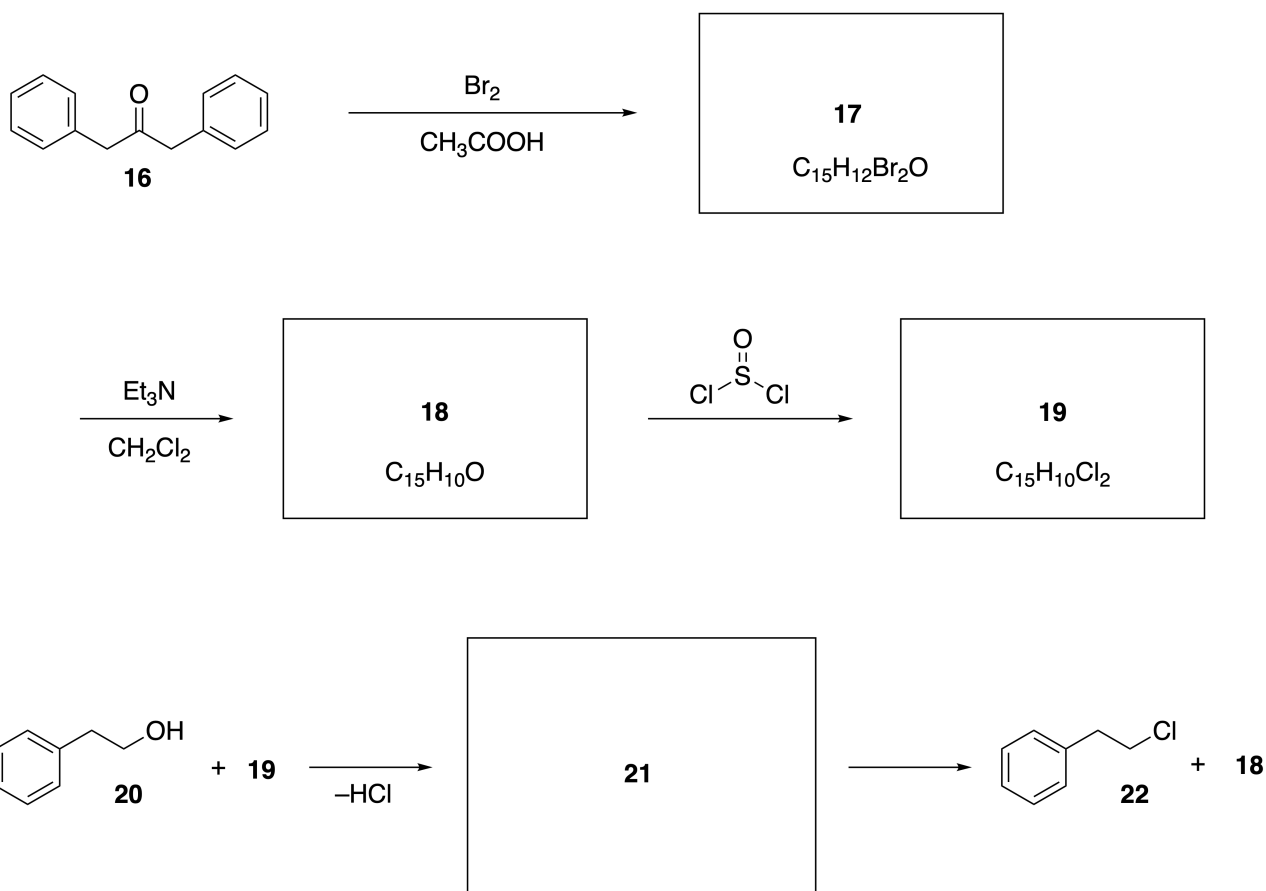
A.3 Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

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



CHE-2 C-7 A-1

A7-1
French (Switzerland)

Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

Partie 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-2 C-7 A-3

A7-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

CHE-2 C-8 C-1

CHE-2 C-8 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 8
Cover sheet

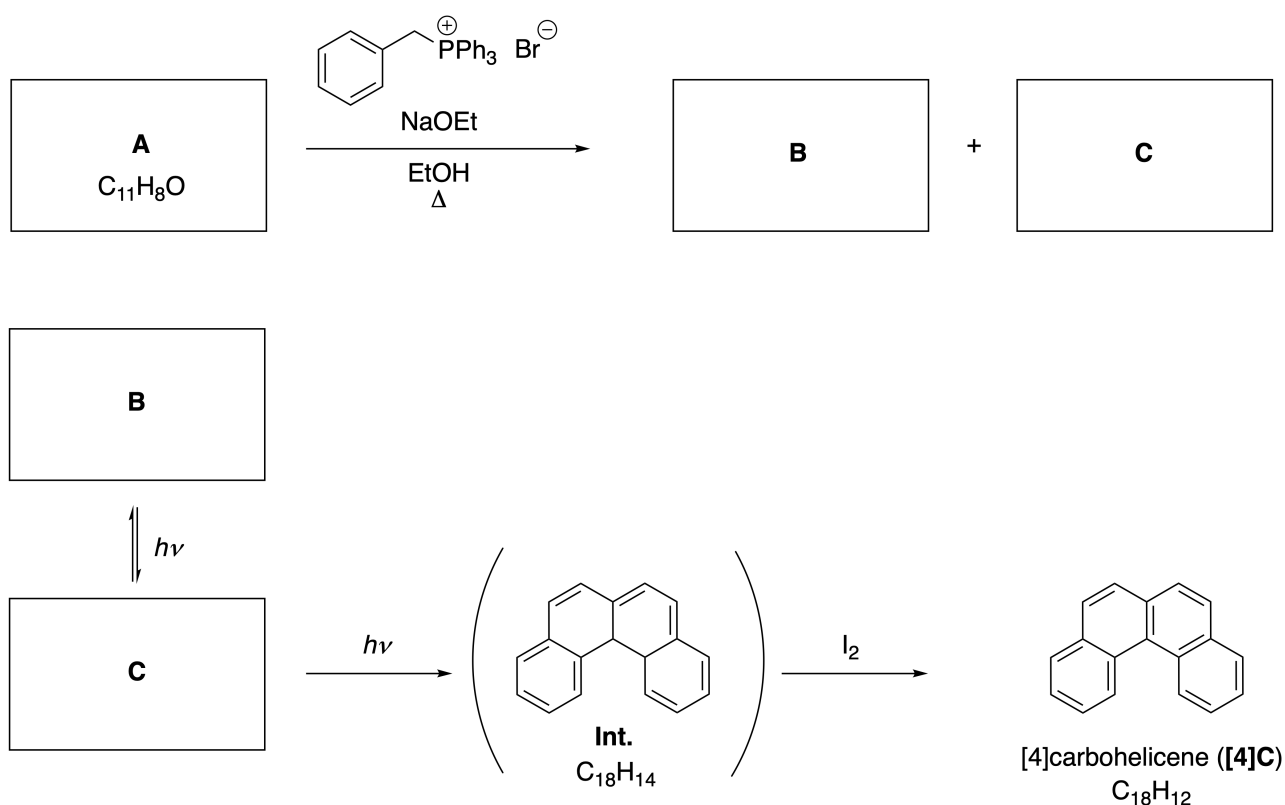
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

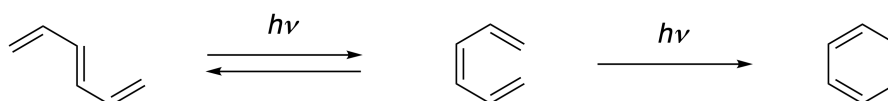
11 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Barème	9	3	7	3	4	26
Points						

Partie A

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



La photoréaction se déroule de la même manière que dans l'exemple suivant :

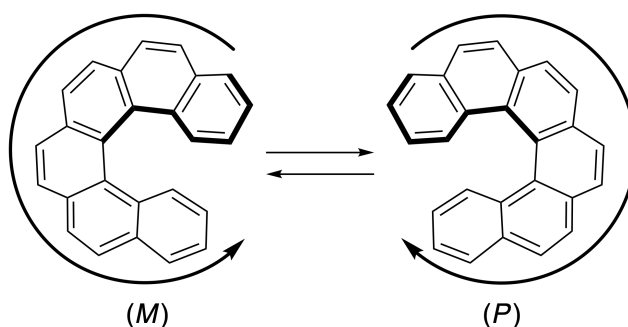


Note : Pour l'ensemble du Problème 8, veuillez dessiner des alternances de simples et doubles liaisons, comme représenté dans les exemples du carbohéliène. Ne pas utiliser de cercles pour les systèmes conjugués π .

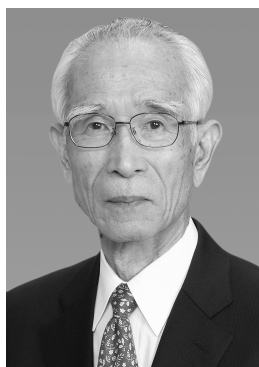
A.1 **Dessinez** les structures de **A-C**. Les stéréoisomères doivent être distingués. 9pt

A.2 Les tentatives de synthèse du [5]carbohéliène à partir du même sel de phosphonium et d'un composé de départ approprié n'ont abouti qu'à la formation d'une quantité infime de [5]carbohéliène. A la place, le produit **D** dont la masse moléculaire était inférieure de 2 Da à celle du [5]carbohéliène a été obtenu. Les déplacements chimiques en RMN ^1H de **D** sont indiqués ci-dessous. **Dessiner** la structure de **D**.
[D (δ , ppm dans CS_2 , T_{ambiante}) : 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)]

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

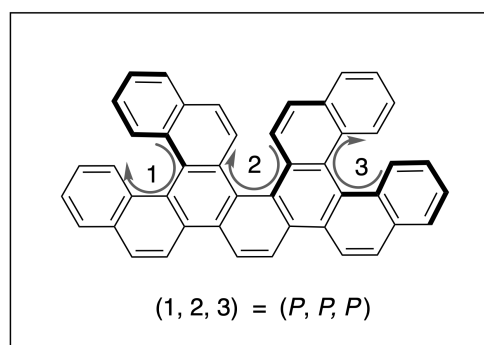
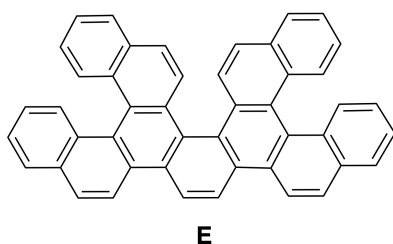


Les énantiomères des [n]carbohéliènes dont l'indice n est supérieur à 4 peuvent être séparés par chromatographie sur colonne chirale, méthode mise au point par le professeur Yoshio Okamoto.

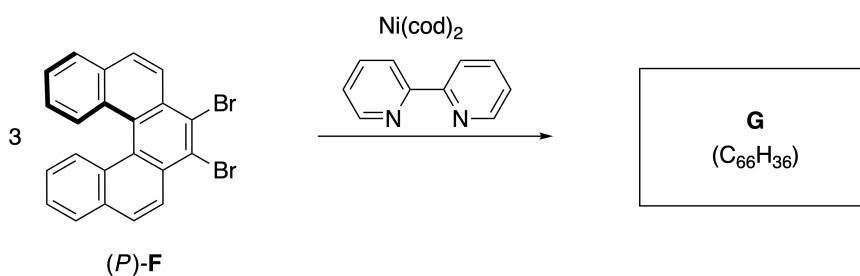
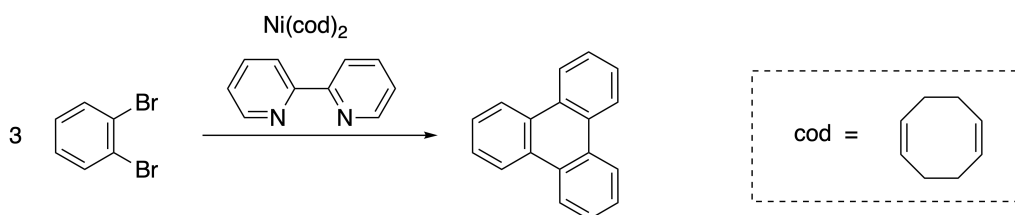


Crédit photo : The Japan Prize Foundation

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



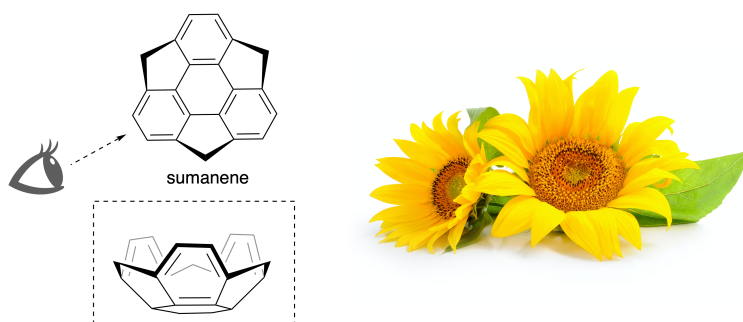
- A.3** La trimérisation du 1,2-dibromobenzène induite par le nickel génère du triphénylène. Lorsque la même réaction est appliquée à un énantiomère de **F**, (P) -**F**, on obtient l'hélicène multiple **G** ($C_{66}H_{36}$). Étant donné qu'il n'y a pas d'interconversion entre les stéréoisomères au cours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



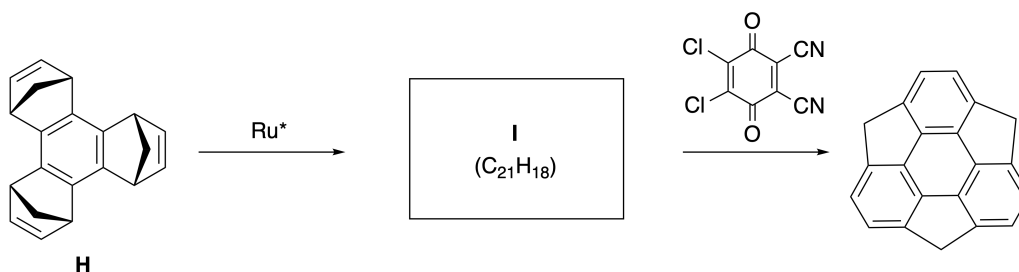
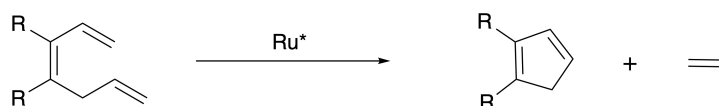
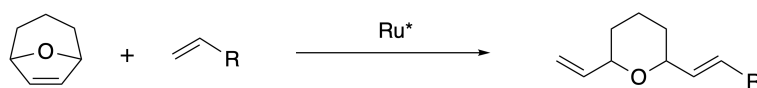
Partie B

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

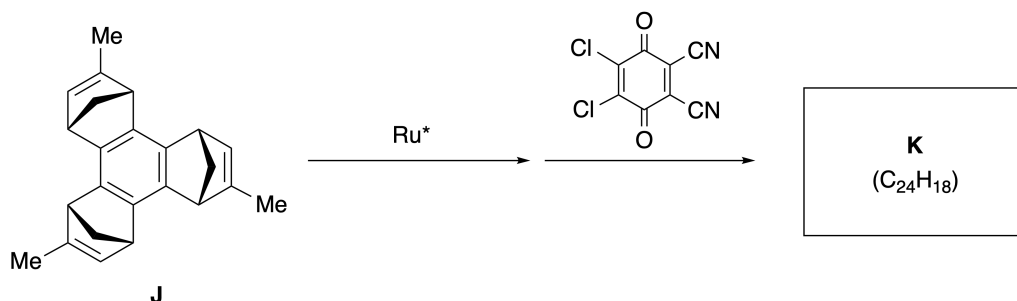
La synthèse du sumanène a été réalisée par une séquence constituée d'une métathèse à ouverture de cycle et d'une métathèse cyclisante.



Des exemples de réactions de métathèse catalysées par un catalyseur au ruthénium (Ru^*) sont présentées ci-dessous.



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



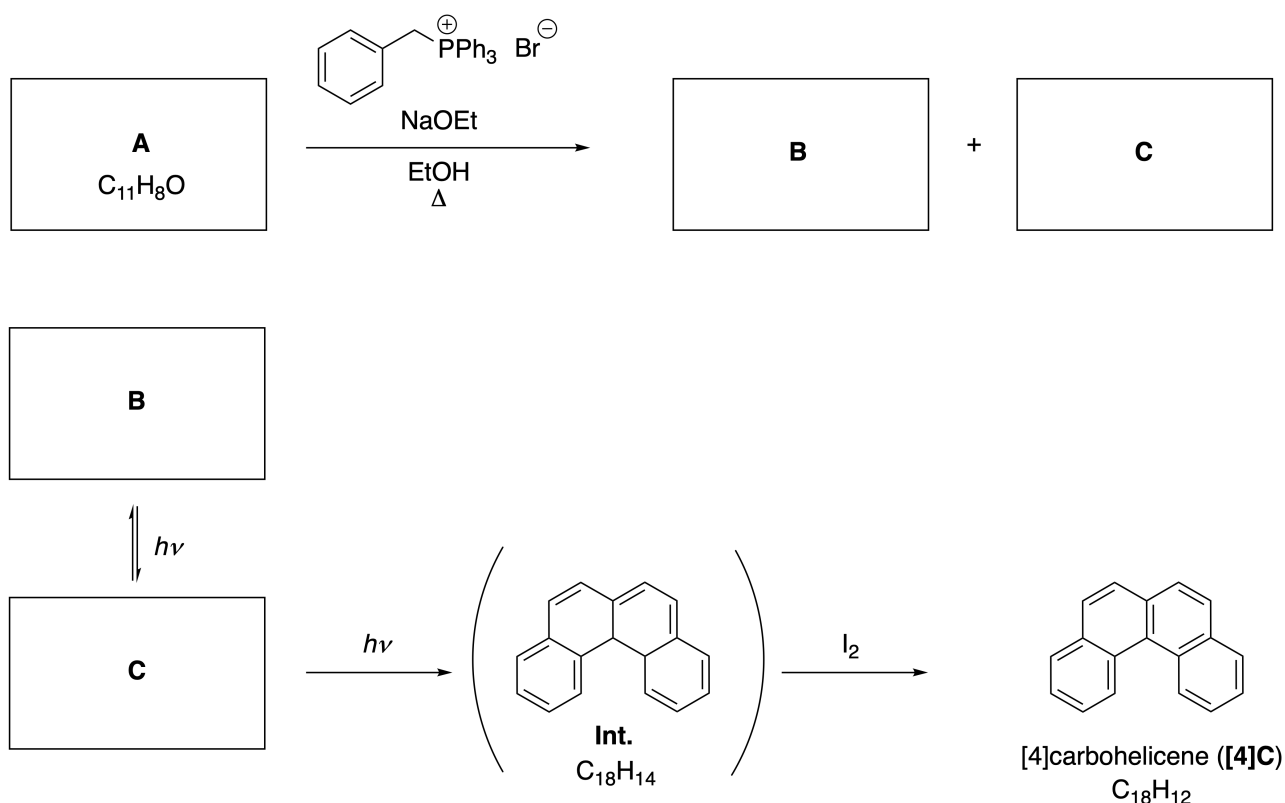
B.2 En partant du précurseur optiquement actif **J**, la même séquence de réactions donne le dérivé de sumanène optiquement actif **K**. Les centres stéréogènes de **J** ne subissent aucune inversion pendant la réaction de métathèse. **Dessiner** la structure de **K** avec la stéréochimie appropriée.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

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

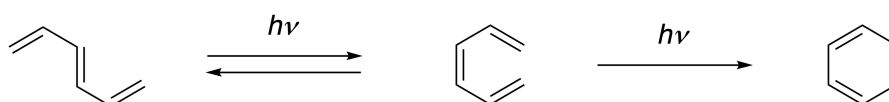
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	26
Score						

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.

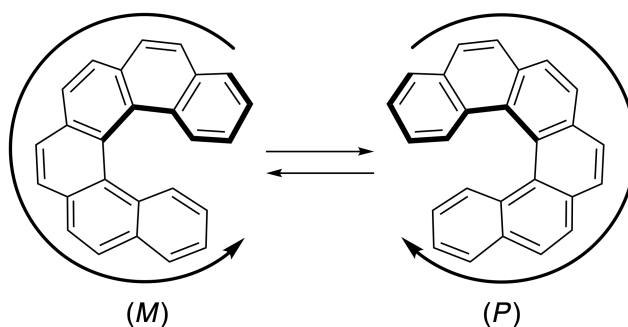


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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.

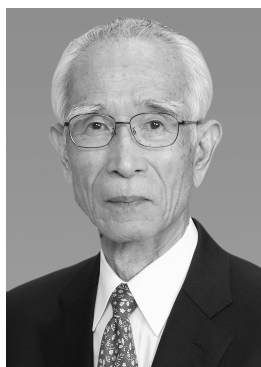
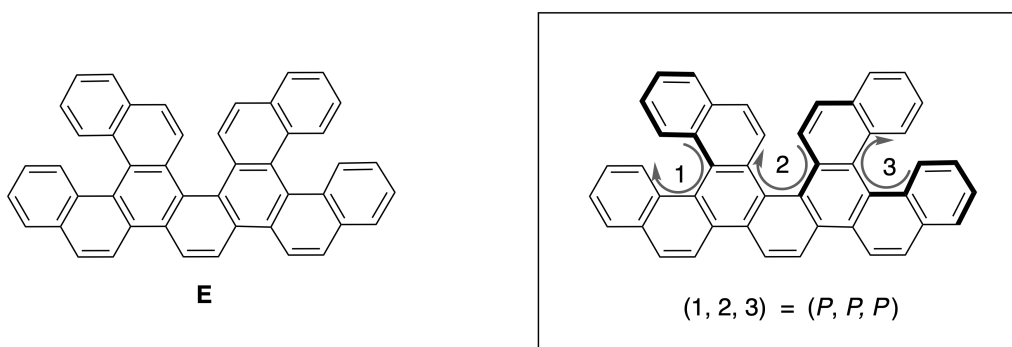
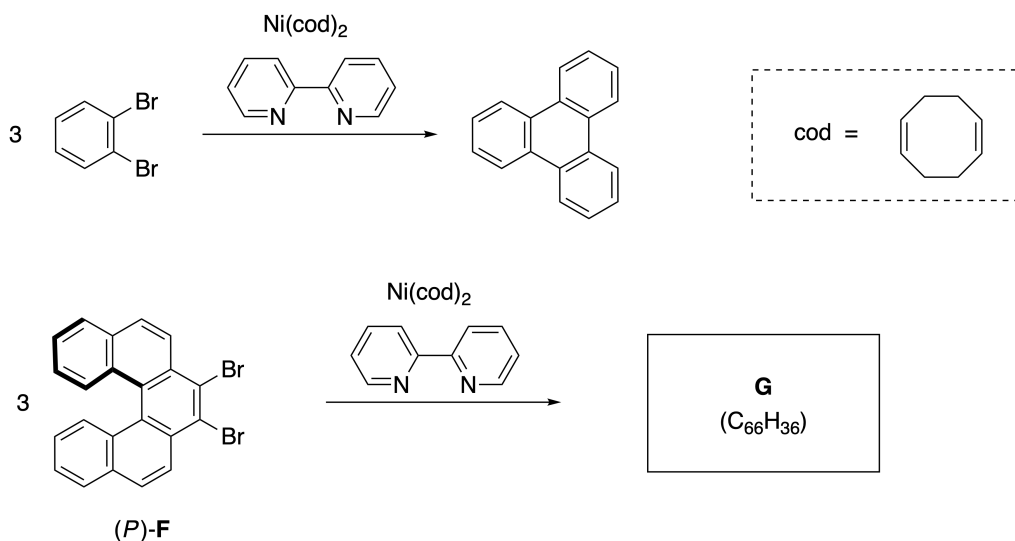


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

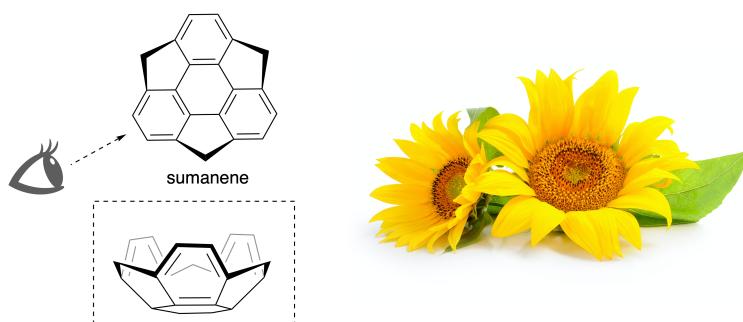


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify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

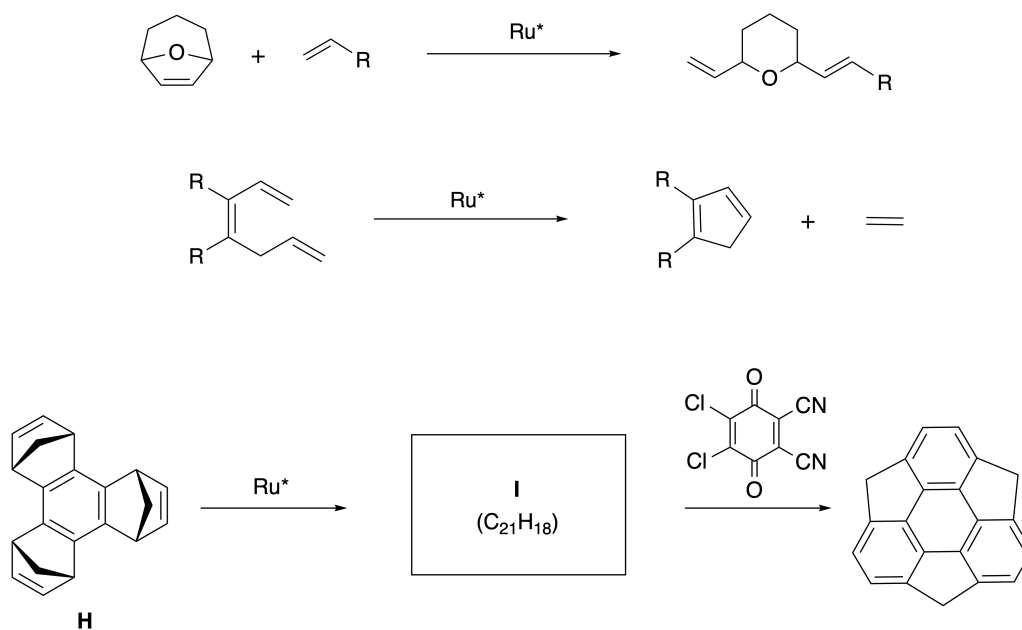


Part B

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.

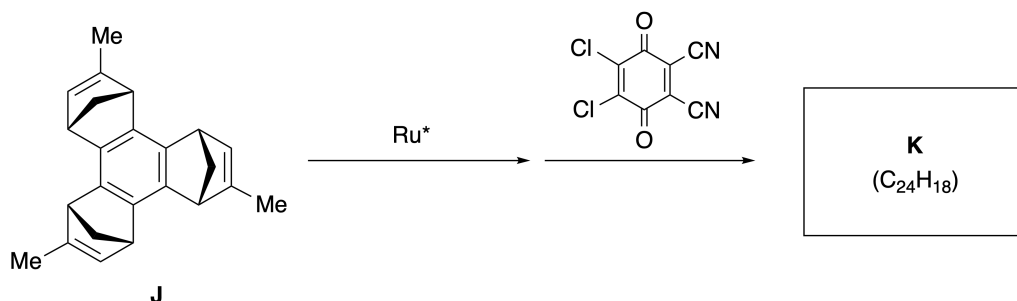


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru^*) are shown below.



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



CHE-2 C-8 A-1

A8-1
French (Switzerland)

Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

Partie A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



CHE-2 C-8 A-2

A8-2
French (Switzerland)

A.3 (7 pt)



CHE-2 C-8 A-3

A8-3
French (Switzerland)

Partie B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

CHE-2 C-9 C-1

CHE-2 C-9 C
Antoine Chèvre

ICHO
Problem 9
Cover sheet

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

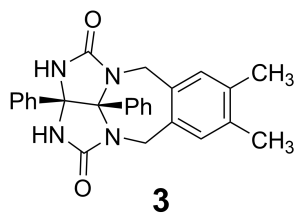
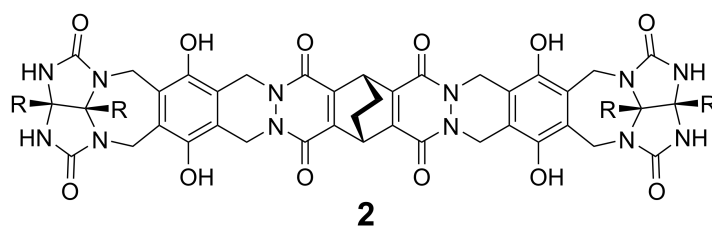
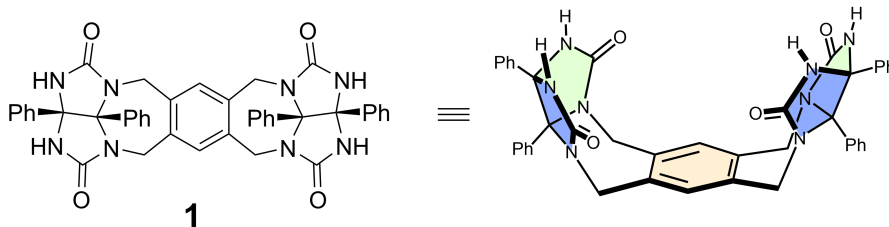
Liaisons dangereuses dans les Capsules

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

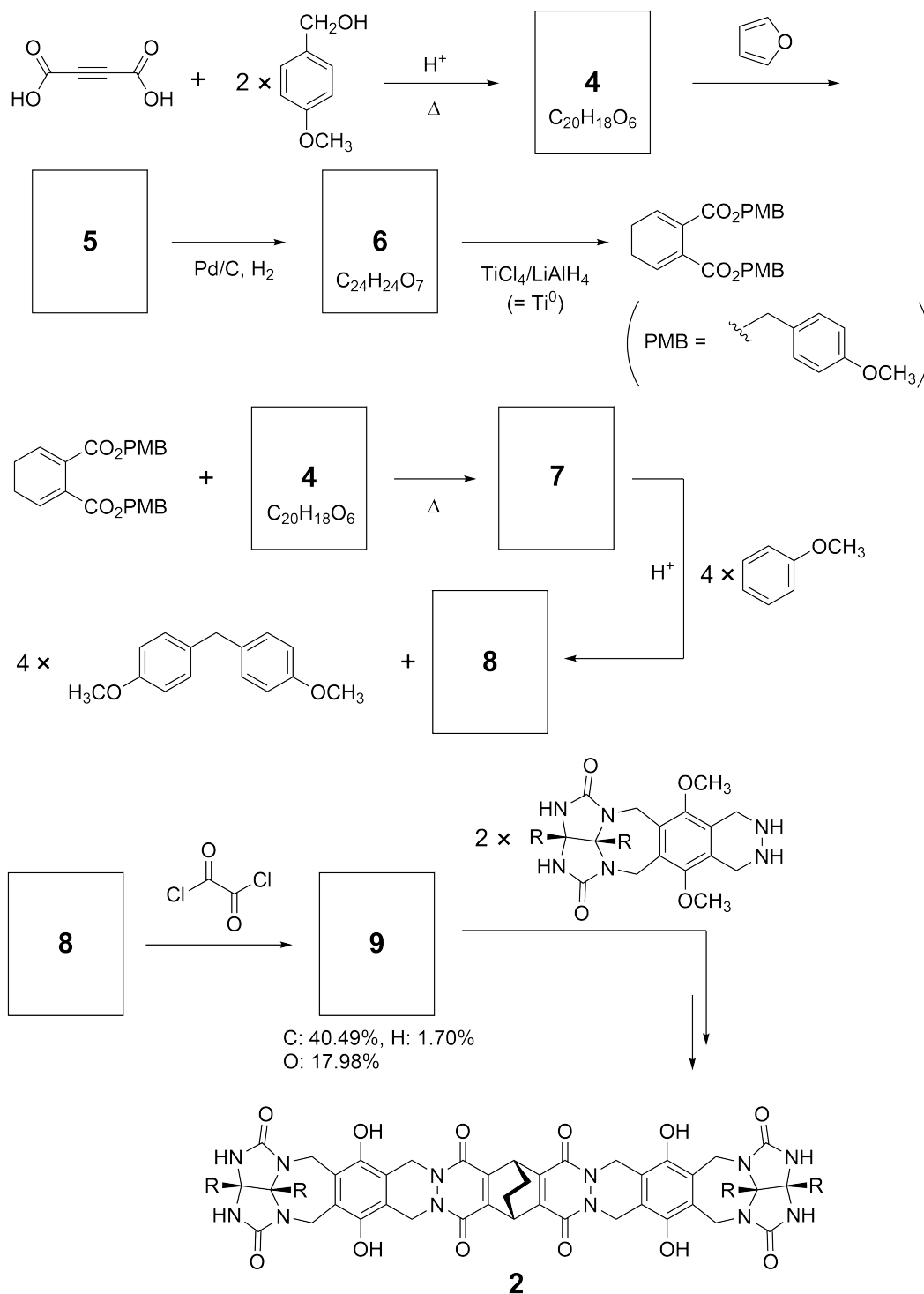
Les enfants sages ne font pas ça, mais si vous défaites une balle de tennis, vous pouvez la désassembler en deux morceaux en forme de " U ".



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



Le schéma de synthèse de **2** est représenté ci-dessous. La composition élémentaire massique du composé **9** est la suivante C : 40.49 % ; H : 1.70 % ; O : 17.98 % .



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



CHE-2 C-9 Q-4

Q9-4

French (Switzerland)

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

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

2pt

A.3 Donner le nombre de liaisons hydrogène dans la capsule dimère (1_2).

2pt

La capsule dimère de **1** (1_2) possède une cavité intérieure dans laquelle une petite molécule **Z** adaptée peut être encapsulée. Ce phénomène se traduit par l'équation suivante :

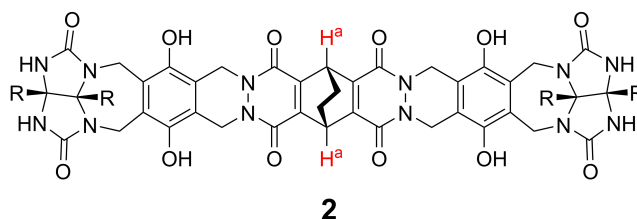


La constante thermodynamique de l'équilibre d'encapsulation de **Z** en 1_2 est la suivante :

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

L'encapsulation d'une molécule dans une capsule peut être suivie par spectroscopie RMN. Par exemple, pour 1_2 dans C_6D_6 , on obtient des signaux différents dans les spectres RMN 1H avant et après l'ajout de CH_4 .

Le composé **2** forme également une capsule dimérique rigide et plus grande (2_2). Le spectre RMN 1H de **2** a été mesuré dans C_6D_6 , dans C_6D_5F , et dans un mélange de solvants C_6D_6/C_6D_5F , toutes les autres conditions étant maintenues constantes. Les déplacements chimiques des protons H^a de **2** dans les solvants susmentionnés sont résumés ci-dessous, et aucun autre signal provenant des protons H^a de **2**, à l'exception de celui indiqué, n'a été observé. On admettra que l'intérieur de la capsule est toujours rempli avec le plus grand nombre possible de molécules de solvant et que chaque signal correspond à une espèce de la capsule remplie.



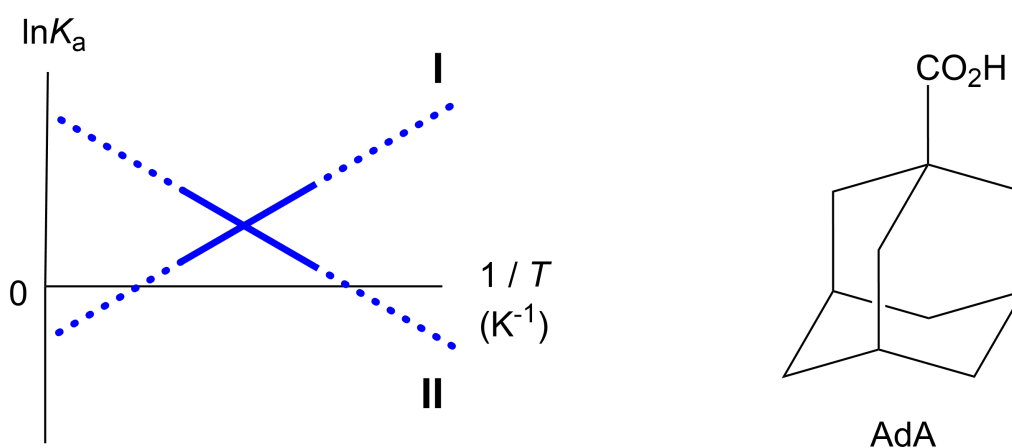
solvant	δ (ppm) de H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60; 4.71; 4.82

A.4 **Donner** le nombre de molécules C_6D_6 et C_6D_5F encapsulées dans 2_2 responsable de chaque signal H^a . 3pt

Les analyses de RMN ^1H dans C_6D_6 révèlent que $\mathbf{2}_2$ peut incorporer une molécule d'acide 1-adamantanecarboxylique (AdA). Les constantes d'association (K_a) qui sont exprimées ci-dessous ont été déterminées à différentes températures. $[\text{solvent}@\mathbf{2}_2]$ représente une espèce contenant une ou plusieurs molécules de solvant.

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

De même, des mesures RMN ont permis de déterminer à différentes températures les valeurs de K_a de l'équilibre entre CH_4 et $\mathbf{1}_2$ donné par l'équation (2). Les graphiques des deux constantes d'association ($\ln K_a$ en fonction de $1/T$) sont présentés ci-dessous.



Aucune molécule C_6D_6 n'est encapsulée dans $\mathbf{1}_2$. Pour la courbe **II**, on note (1) l'entropie de réaction ($\Delta_r S^\circ$) et (2) l'enthalpie de réaction ($\Delta_r H^\circ$), ce qui implique que la force motrice de l'encapsulation dans la ligne **II** est (3). Par ailleurs, la ligne **I** correspond à (4), et la ligne **II** correspond à (5).

A.5 Choisir la réponse correcte A ou B pour chacune des lignes (1) à (5).

3pt

	A	B
(1)	positive	négative
(2)	positive	négative
(3)	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r H^\circ$
(4)	$\mathbf{1}_2$ et CH_4	$\mathbf{2}_2$ et AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ et CH_4	$\mathbf{2}_2$ et AdA

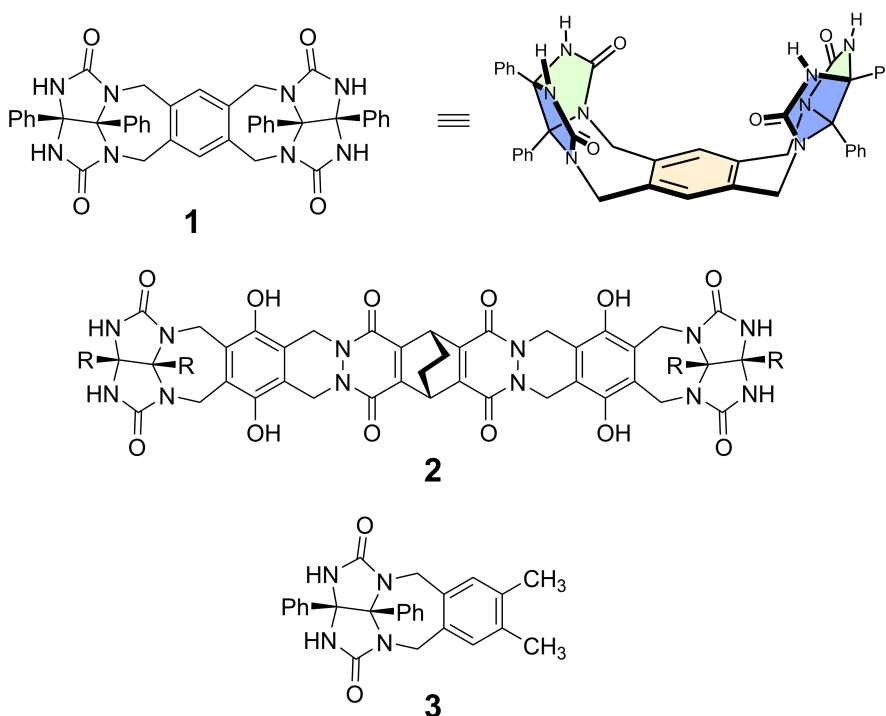
Likes and Dislikes of Capsule

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

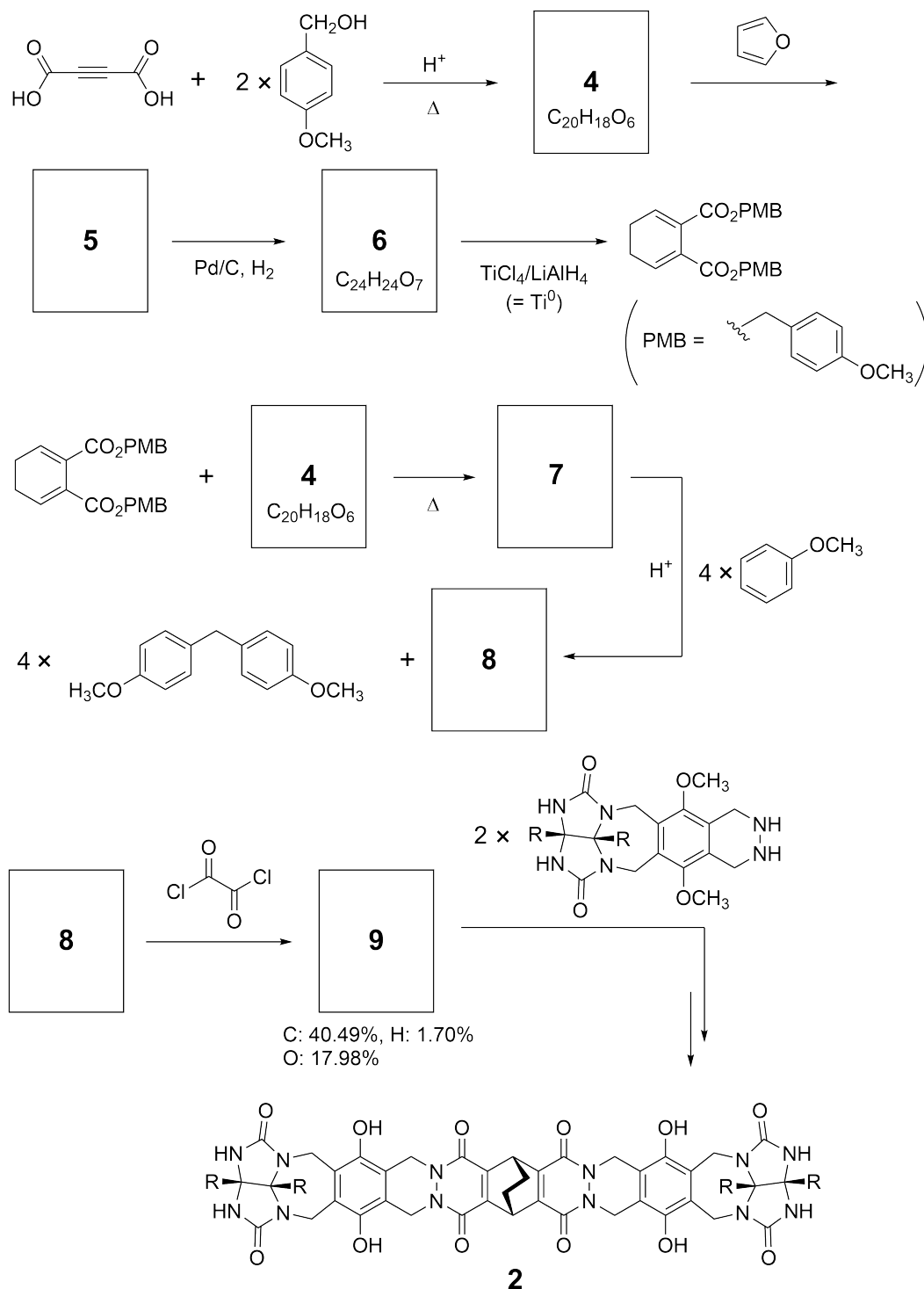
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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-2 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:

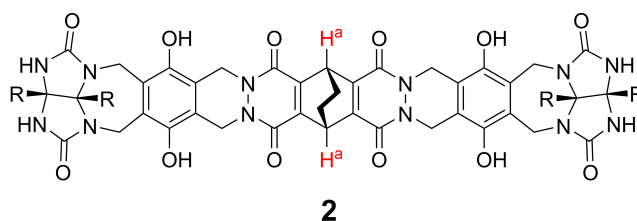


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into 1_2 is given as below:

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

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.



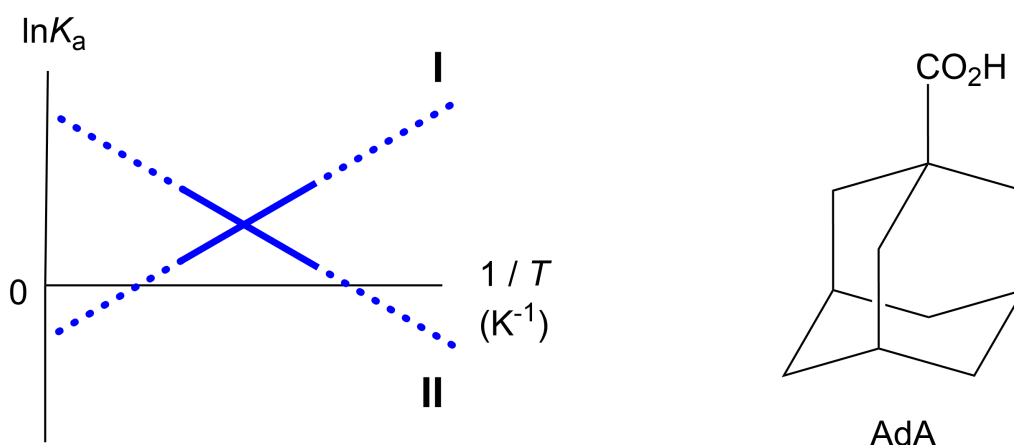
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

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



CHE-2 C-9 A-1

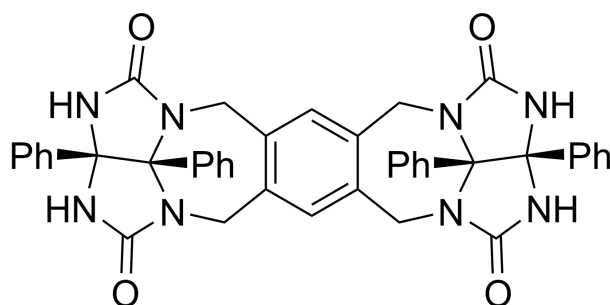
A9-1
French (Switzerland)

Liaisons dangereuses dans les Capsules

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) de H ^a	nombre de C ₆ D ₆	nombre de C ₆ D ₅ F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____