CRI-1 C-0 C
CRI-1 C-0 C-1 Ignacio Herrera Gamboa

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

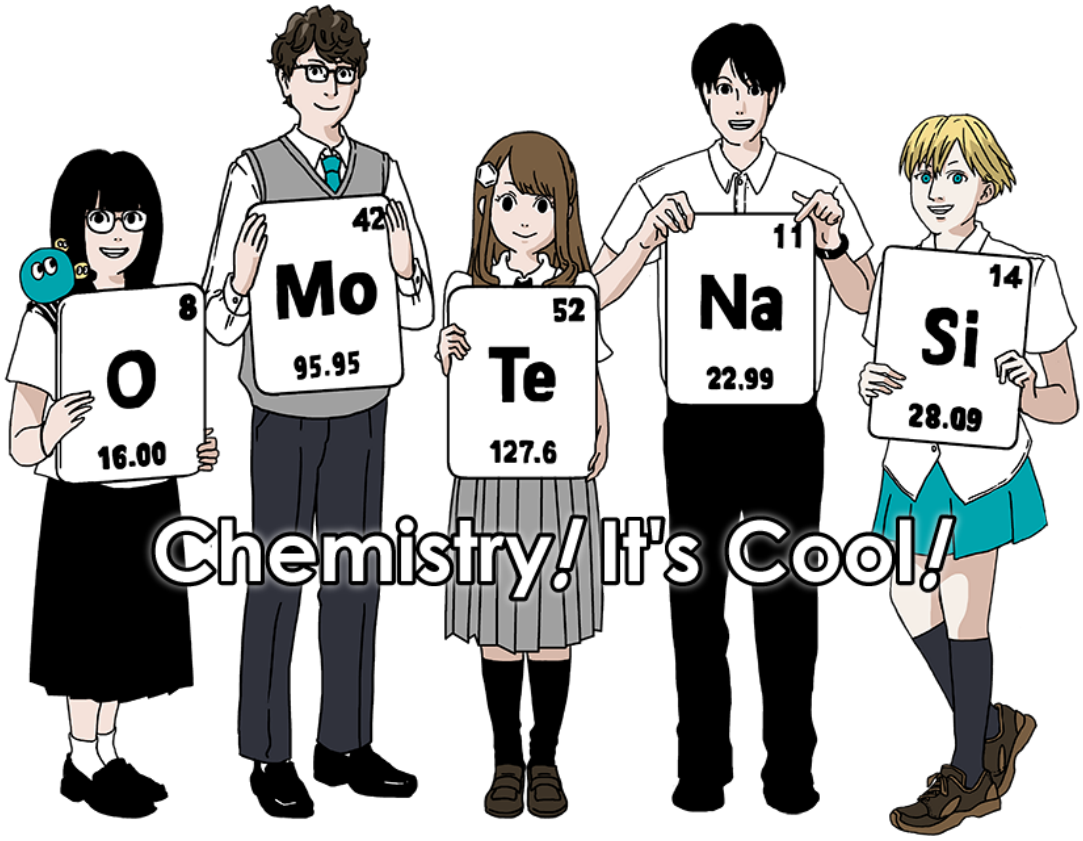
SPANISH (Costa Rica)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



Instrucciones generales

- Tienes permitido solo utilizar lapicero para escribir tus respuestas.
- Tu calculadora debe ser no programable.
- El examen consta de 9 preguntas.
- Puedes resolver los problemas en cualquier orden.
- Tendrás 5 horas para resolver todos los problemas.
- Puedes comenzar a trabajar solamente luego de que la orden de inicio sea dada por los vigilantes.
- Todos los resultados deberán ser escritos con lapicero dentro de los recuadros de respuesta, en las hojas de respuestas. Utiliza el dorso de las hojas de preguntas si necesitas papel borrador. Las respuestas fuera de los recuadros de respuesta no serán tomadas en cuenta en la calificación.
- Escribe en los recuadros de respuesta, cálculos que sean relevantes, cuando lo consideres necesario.
- El o la vigilante realizará una advertencia cuando falten 30 minutos para finalizar la prueba.
- Deberás detenerte cuando la señal sea dada. Si continuas escribiendo tu prueba será anulada.
- La versión oficial en inglés de la prueba estará disponible si lo solicitas, solamente con el fin de realizar aclaraciones.
- No puedes dejar tu lugar de trabajo sin solicitarlo previamente. Si requieres asistencia (calculadora rota, necesidad de ir al baño, etc.), levanta la mano y espera a el vigilante.

Buena Suerte!

Problemas y puntajes

	Titulo	**Puntaje total**	**Porcentaje**
1	Hidrógeno en la Superficie de un Metal	**24**	**11**
2	Cápsula del Tiempo de Isótopos	**35**	**11**
3	Ley de Lambert-Beer?	**22**	**8**
4	La Química Redox del Zinc	**32**	**11**
5	Silicon Misterioso	**60**	**12**
6	La Química del Estado Sólido de los Metales de Transición	**45**	**13**
7	Jugando con Aromaticidad no-benzenoide	**36**	**13**
8	Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad	**26**	**11**
9	Me gusta y no me gusta de las Cápsulas	**23**	**10**
		Total	**100**

Constates Físicas y Ecuaciones

Constantes

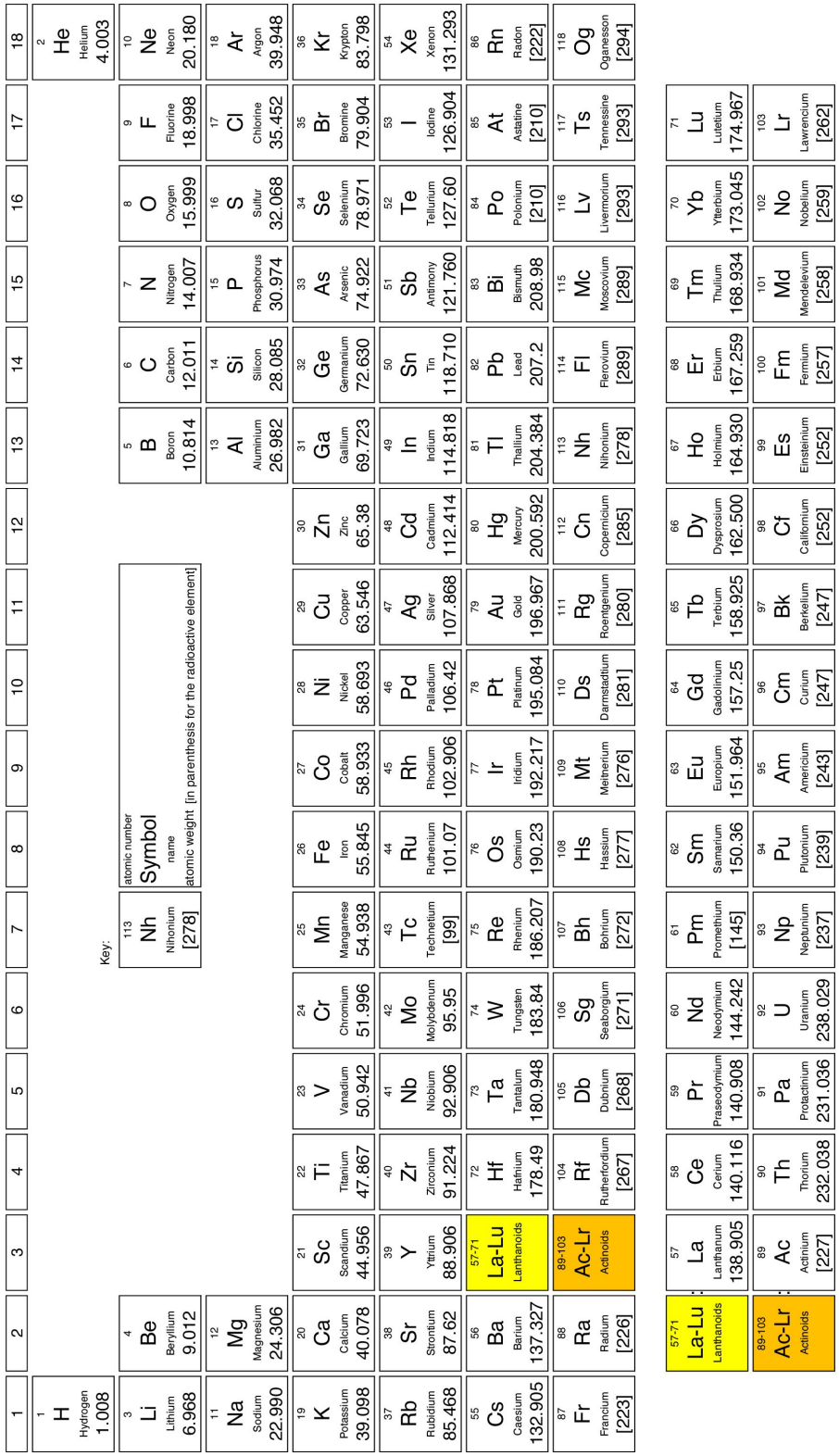
Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Constante de Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Carga elemental	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Masa del electrón	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Constante eléctrica (permitividad del vacío)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Número de Avogadro	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Constante de Boltzmann	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Constante de Faraday	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Constante de los gases ideales	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unidad de Masa Atómica unificada	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Presión estándar	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Presión atmosférica	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
0 grados Celsius	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picómetro	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Electronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Parte por millón	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Parte por billón	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
parte por trillón	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Base del logaritmo natural (número de Euler)	$e = 2.718281828459045$

Ecuaciones

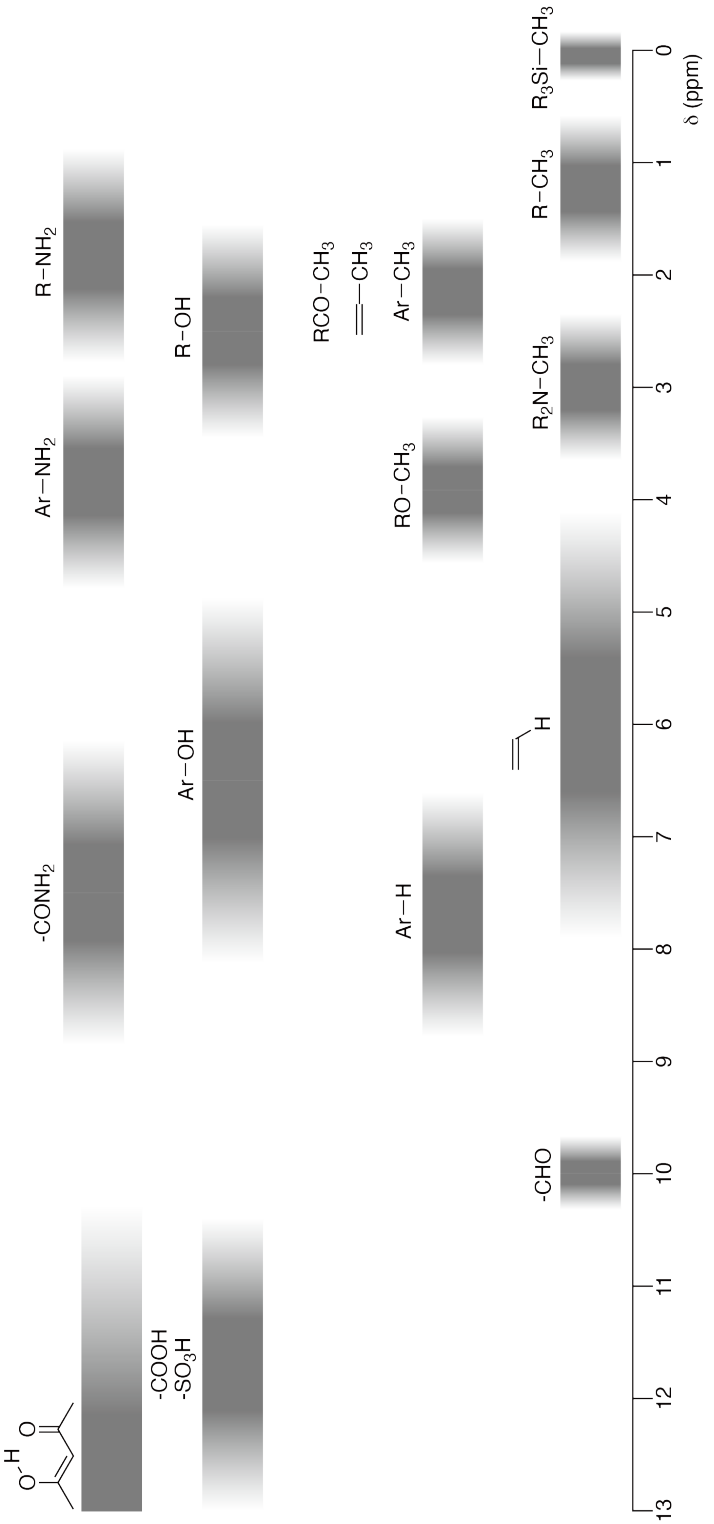
Gas ideal	$PV = nRT$, donde P es presión, V es volumen, n cantidad de sustancia, T temperatura absoluta del gas.
Ley de Coulomb	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, donde F ies la fuerza electroestática, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ es la constante de Coulomb, q_1 y q_2 son las magnitudes de las cargas, and r es la distancia entre las cargas.
Primera ley de la termodinámica	$\Delta U = q + w$, donde ΔU es el cambio en la energía interna, q es el calor suministrado, w es el trabajo realizado.
Entalpía H	$H = U + PV$
Entropía basada en el principio de Boltzmann S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, donde W es el número de microestados.
Cambio en la entropía ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, donde q_rev es el calor del proceso reversible.
Energía libre de Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, donde K es la contante de equilibrio, z es el número de electrones, E° es el potencial estándar del electrodo
Reaction quotient Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Para la reacción $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, donde $[\mathrm{A}]$ es la concentración de A.

Cambio en el calor,Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, donde c_{m} es la capacidad calorífica molar independiente de la temperatura.
Ecuación de Nernst para reacciones redox	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$,donde C_{ox} es la concentración de la especie oxidada, red es la concentración de la especie reducida
Ecuación de Arrhenius	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, donde k es la constante de velocidad, A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación. $\exp(x) = e^x$
Ecuación de Lambert–Beer	$A = \varepsilon lc$, donde A es la absorbancia, ε ies el coeficiente de absorción molar, l es el largo del camino óptico, c es la concentración de la solución.
Ecuación de Henderson–Hasselbalch	Para el equilibrio $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, donde la contante de equilibrio es K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energía de un fotón	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, donde ν es la frecuencia, λ es la longitud de onda.
Suma de series geométricas	Donde $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Ecuación de aproximación que puede ser utilizada para resolver problemas.	Donde $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Tabla Periódica



^{1}H NMR Chemical Shifts



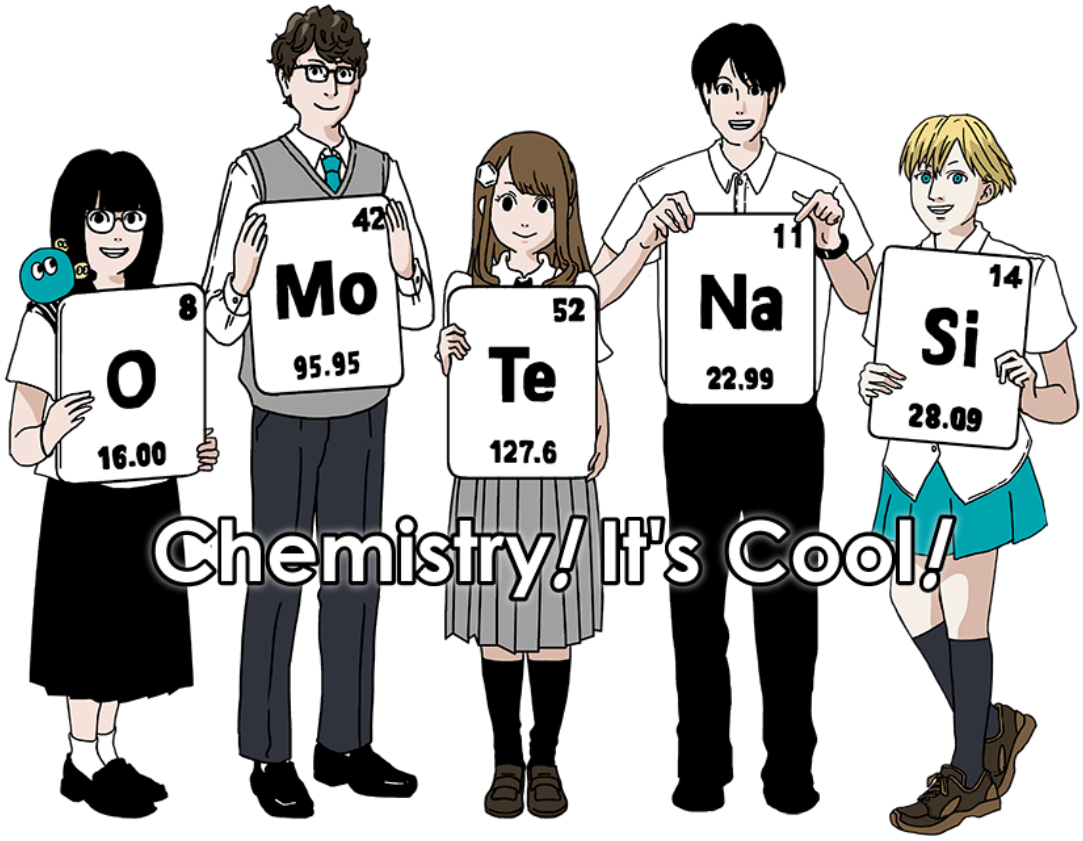
$\Delta\delta$ para una sustitución con grupo alquilo: *ca.* +0.4 ppm

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

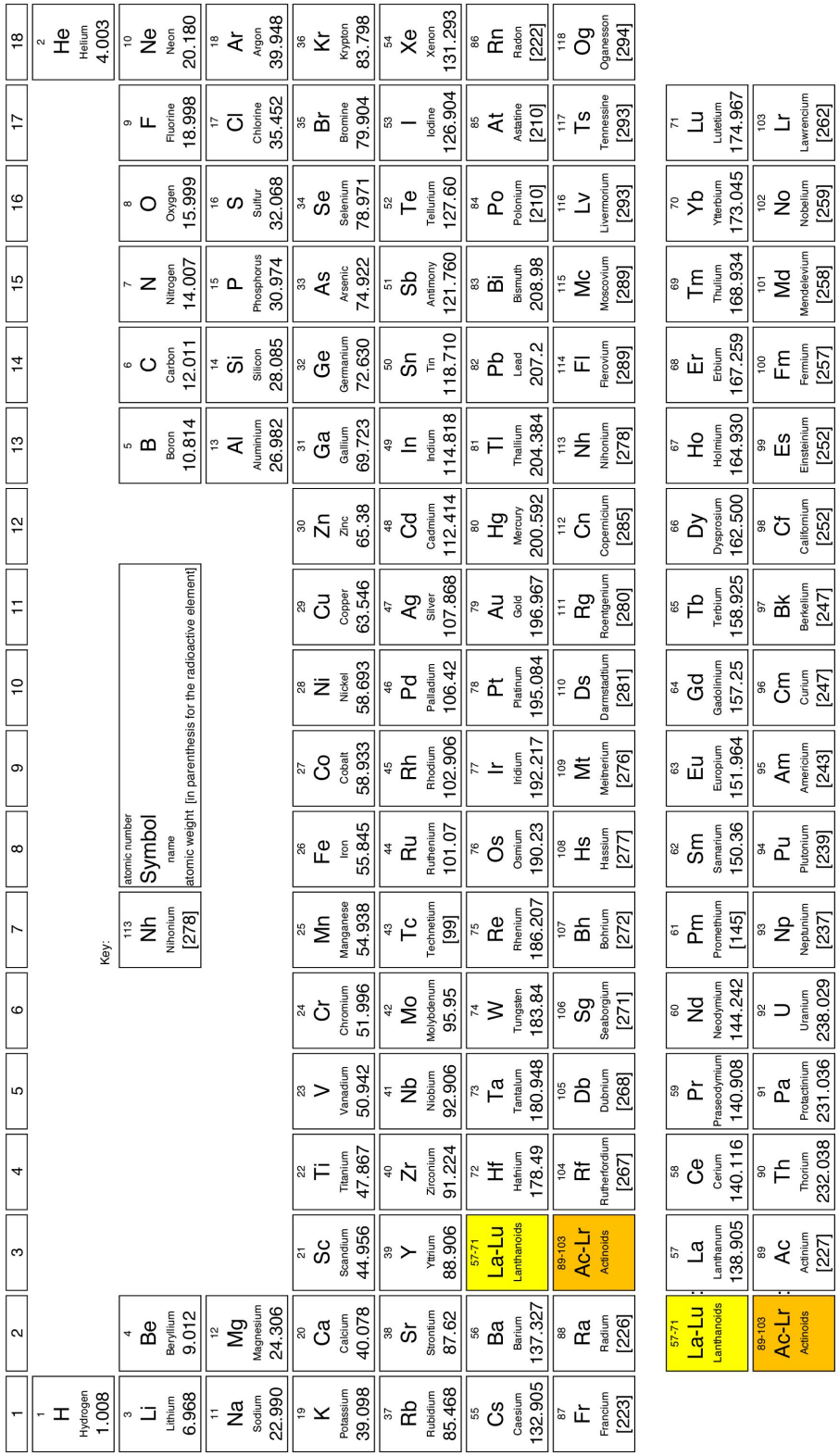
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro constant	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann constant	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday constant	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gas constant	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unified atomic mass unit	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standard pressure	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Zero degree Celsius	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picometer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Electronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Part-per-million	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Equations

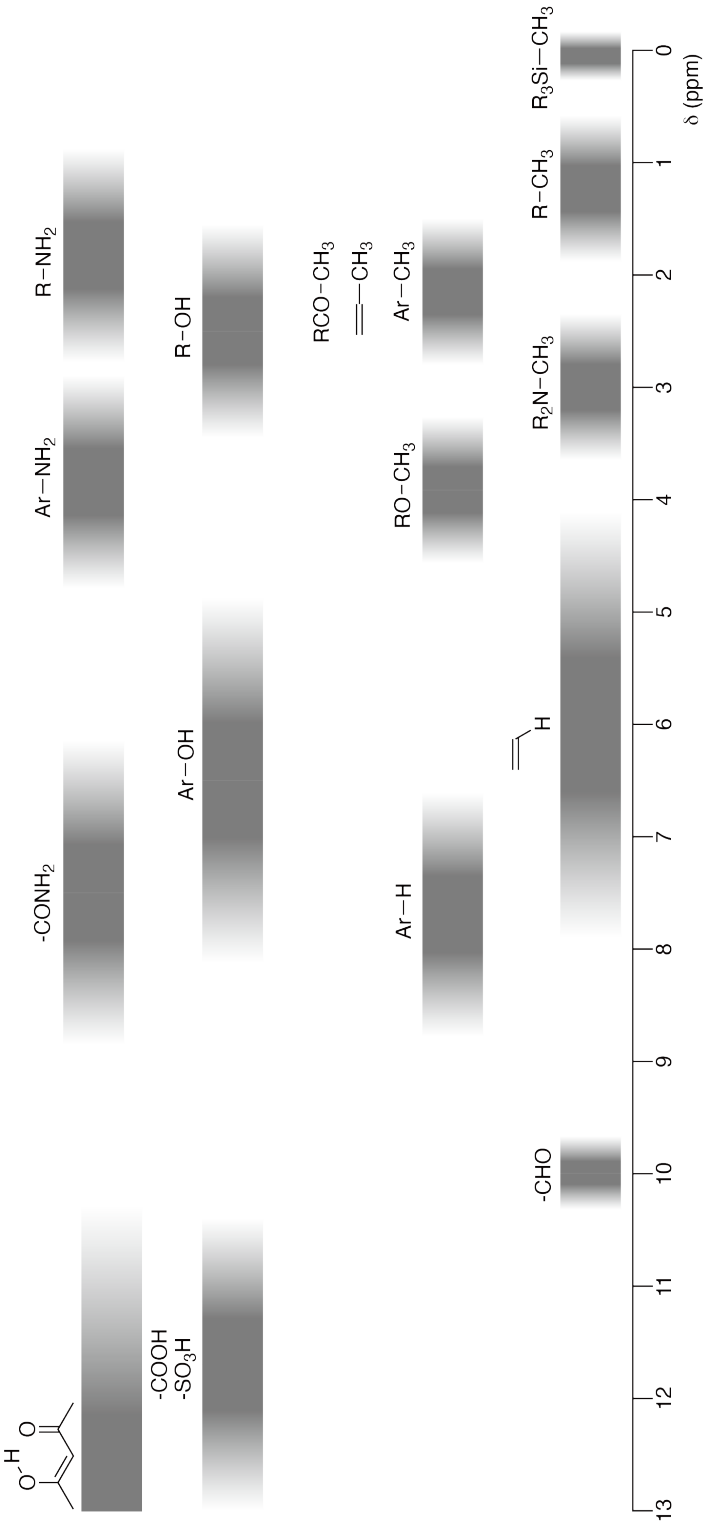
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \dfrac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_{\mathrm{r}} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_{\mathrm{r}} G = \Delta_{\mathrm{r}} G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where $[\mathrm{A}]$ is the concentration of A.

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

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

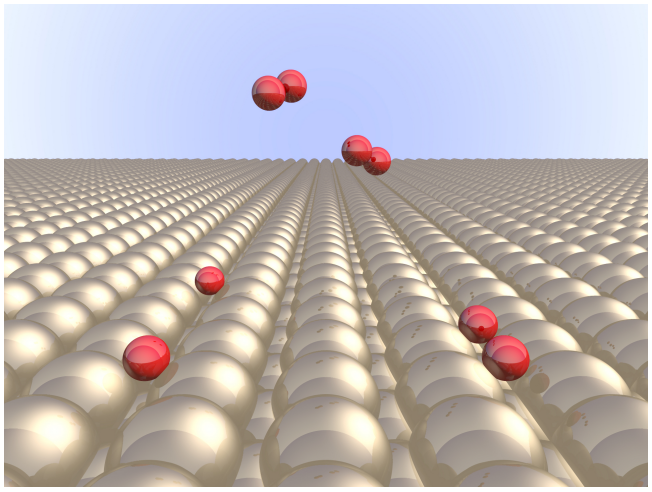
CRI-1 C-1 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hidrógeno en la superficie de un metal

11 % del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Puntos	6	4	5	3	3	3	**24**
Puntaje							



Es de esperar que el hidrógeno sea una fuente de energía futura que no dependa de combustibles fósiles. En este ejercicio, consideraremos el proceso de almacenamiento de hidrógeno en un metal, que está relacionado con la tecnología de transporte y almacenamiento de hidrógeno.

Parte A

Como el hidrógeno se absorbe en la superficie de un metal, consideremos primero el proceso de adsorción del hidrógeno en la superficie del metal, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, donde los estados gaseosos y adsorbidos del hidrógeno se representan como (g) y (ad), respectivamente. Las moléculas de hidrógeno (H_2) que alcanzan la superficie del metal (M) se disocian en la misma y son adsorbidos como átomos de H (Fig. 1). En este ejercicio, la energía potencial del hidrógeno H_2 es representada por dos variables: la distancia interatómica, d, y la altura relativa a los átomos de la superficie del metal, z. Se asume que el eje entre los dos átomos de hidrógeno es paralelo a la superficie y que el centro de gravedad está siempre sobre la línea punteada vertical en la Fig. 1.

La Fig. 2 muestra la gráfica de contornos de energía potencial para la disociación en la superficie. Los valores numéricos representan la energía potencial en kJ por mol de H_2. El espacio entre líneas sólidas corresponde a 20 kJ mol^{-1}, el espacio entre líneas punteadas es de 100 kJ mol^{-1}, y el espacio entre líneas sólidas y punteadas es de 80 kJ mol^{-1}. La energía de vibración del punto cero se desprecia.

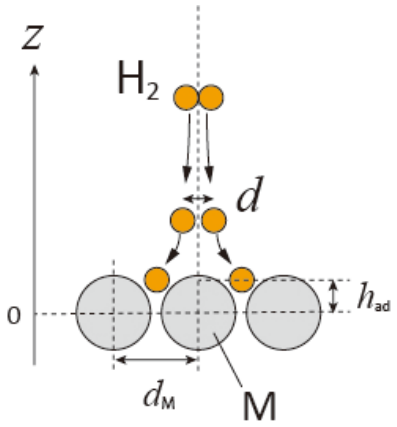


Fig 1. Definición de variables. El dibujo no está hecho a escala.

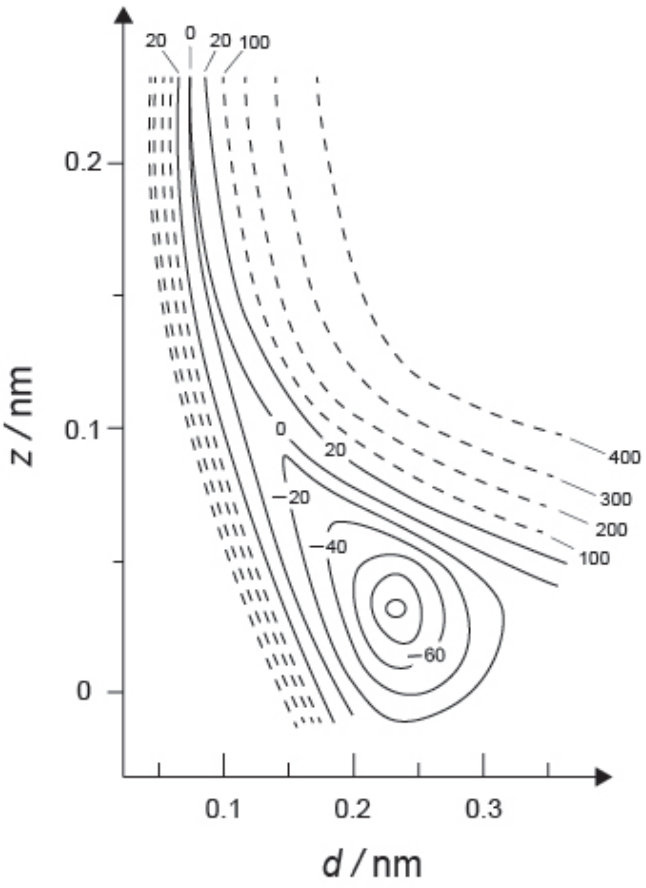


Fig.2

A.1 Para cada uno de los siguientes items (i)-(iii), **selecciona** entre A-G, el valor más cercano: 6pt

(i) La distancia interatómica para la molécula H_2 gaseoso.
(ii) La distancia interatómica entre átomos del metal (d_M en Fig. 1)
(iii) La distancia de los átomos de H adsorbidos, respecto a la superficie (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 Para cada una de las siguientes (i)–(ii), **selecciona** el valor más cercano entre A–H. 4pt

(i) la energía necesaria para la disociación de H_2 gaseoso a H gaseoso [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) la energía liberada durante la adsorción de una molécula de H_2 gaseoso [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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}

Parte B

Los átomos de H son adsorbidos o absoridos dentro del cuerpo del metal, o bien se recombinan y son desorbidos de nuevo a la fase gaseosa, como se muestra en la reacción (1). H(ab) representa un átomo de hidrógeno absorbido en el cuerpo del metal.

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

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

Las velocidades de reacción por sitio en la superficie, para la adsorción, desorción y absorción son, respectivamente: $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ and $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Se pueden expresar como:

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

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

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

Donde k_1 $[\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}], k_2$ $[\mathrm{s}^{-1}]$ and k_3 $[\mathrm{s}^{-1}]$ son las constantes de velocidad de las reacciones y $P_{\mathrm{H_2}}$ es la presión de $\mathrm{H_2}$. Entre los sitios disponibles en la superficie, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) es la fracción ocupada por átomos de H. Se asume que la adsorción y desorción son rápidas comparadas con la absorción ($r_1, r_2 \gg r_3$) y que θ permanece constante.

B.1 r_3 puede expresarse como: 5pt

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

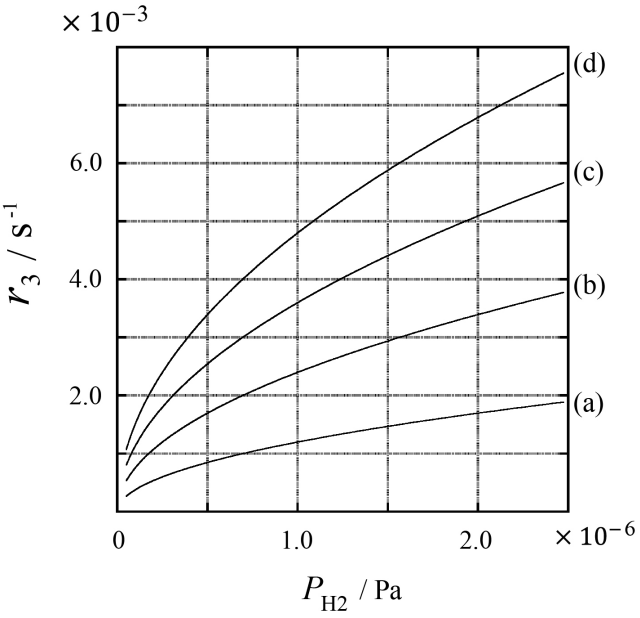
Expresa C usando k_1 y k_2.

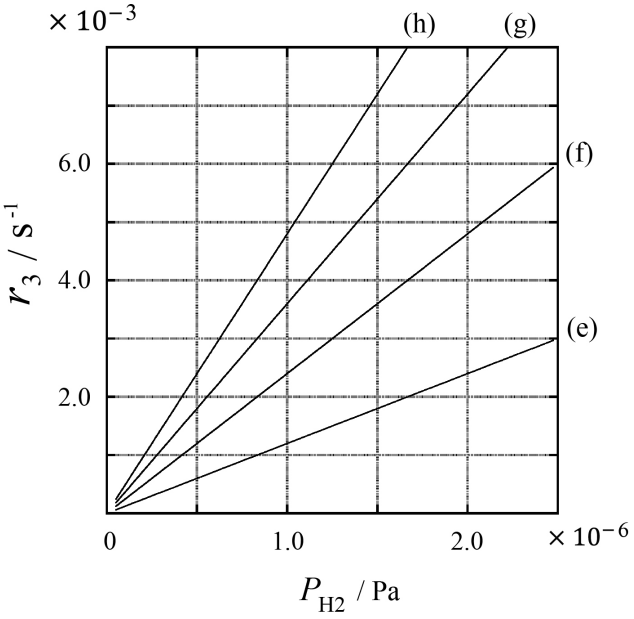
Una muestra de metal con un área superficial de $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 fue colocada en un contenedor (1L = 1.0×10^{-3} m^3) con H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). La densidad de sitios de adsorción de átomos de hidrógeno fue de $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. La temperatura de la superficie se mantuvo a $T = 400$ K. A medida que la reacción (1) tiene lugar, P_{H_2} fue disminuyendo a una velocidad de reacción constante de $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Asuma que H_2es un gas ideal y que el volumen de la muestra del metal es despreciable.

B.2	**Calcule** la cantidad de átomos de H en moles, absorbidos por unidad de área de la superficie del metal, por unidad de tiempo, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	A $T = 400$ K, C igual a1.0×10^2 Pa^{-1}. **Calcule** el valor de k_3 a 400 K. Si no obtuviste la respuesta en **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

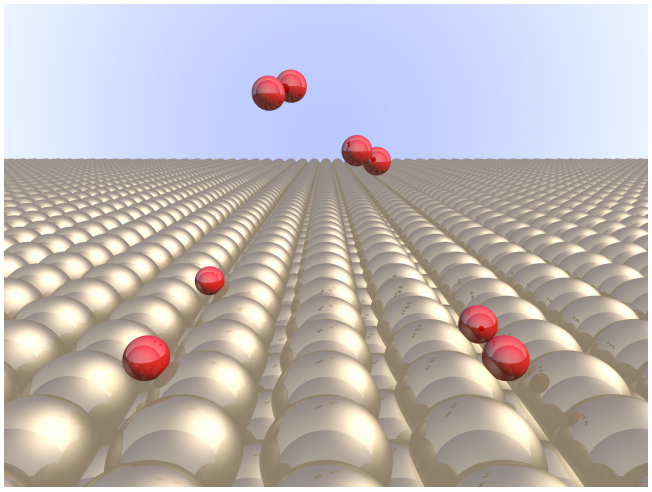
B.4	A una temperatura diferente T, se observan $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} y $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Para r_3 como una función de P_{H_2} a esta temperatura, **selecciona** el gráfico correcto de (a)–(h).	3pt





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

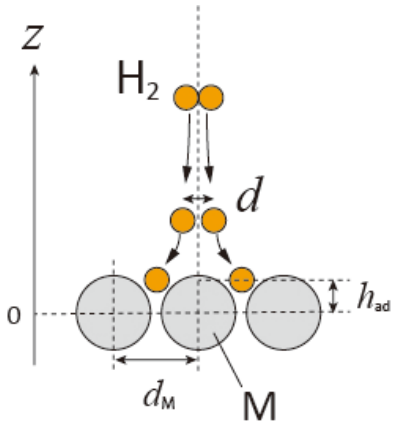


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

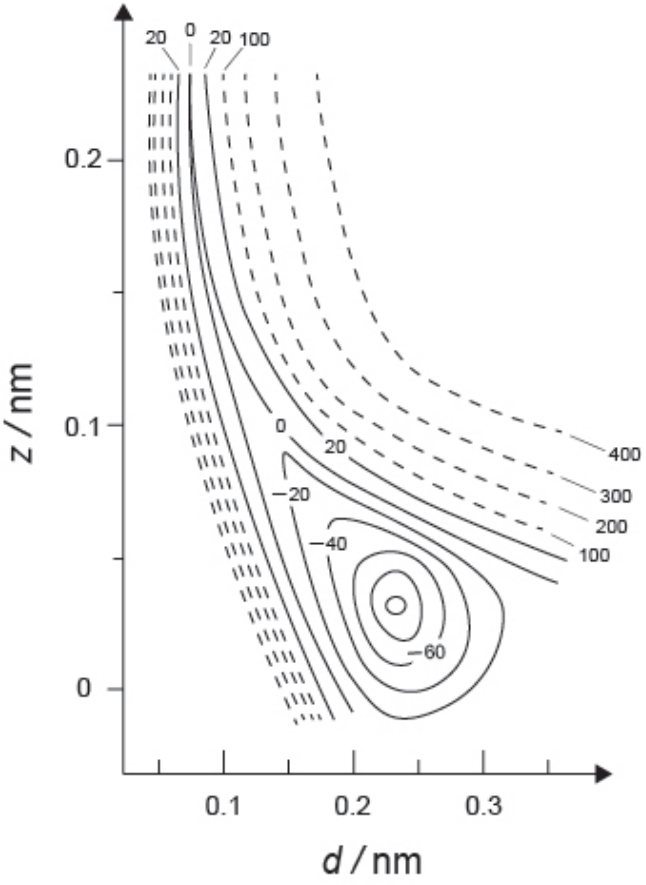


Fig.2

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

(i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
(ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

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

A.2 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

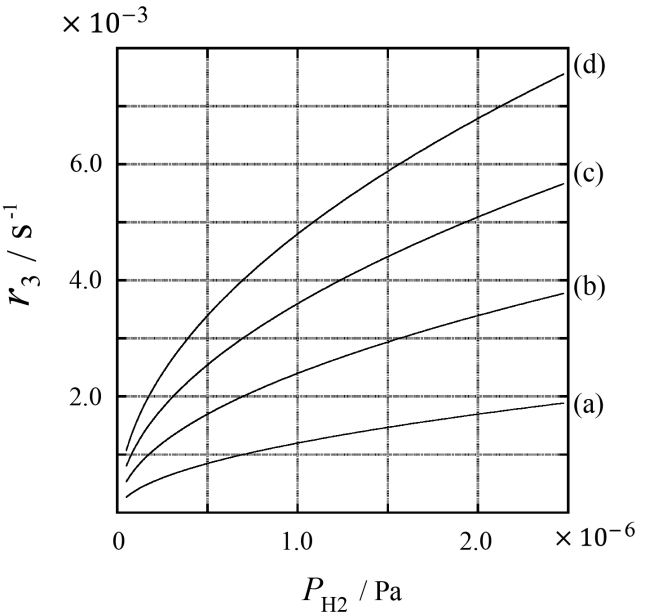
Express C using k_1 and k_2.

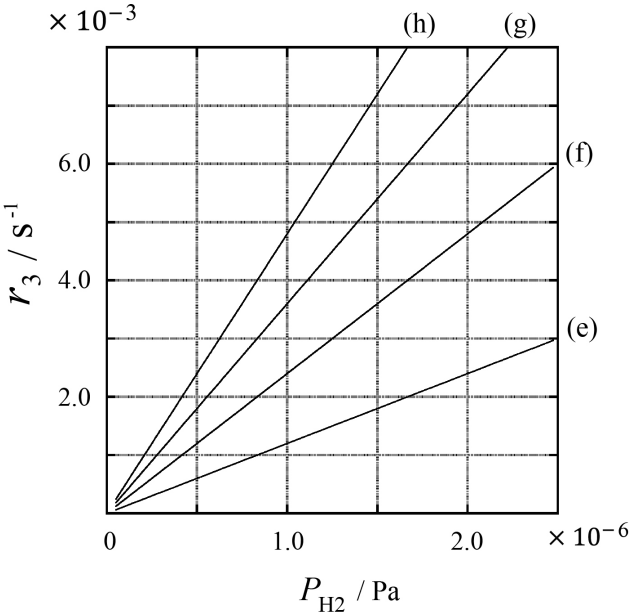
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

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





Hidrógeno en la superficie de un metal

Parte A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Parte B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

CRI-1 C-2 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Cápsula del Tiempo de Isótopos

11% del total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Puntos	8	8	10	9	**35**
Puntaje					

Parte A



Entidades moleculares que difieren solo en la composición isotópica., como lo son CH_4 y CH_3D, son llamados isotopólogos. Isotopólogos son considerados por tener las mismas características químicas entre sí. En la naturaleza, sin embargo, existe una ligera diferencia.

Asuma que todas las sustancias mostradas en esta pregunta se encuentran en fase gaseosa.

Vamos a considerar el siguiente equilibrio:

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

La entropía, S, incrementa con el incremento del numero de posibles estados microscopicos del sistema, W:

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

$W = 1$ para $^{12}C^{16}O_2$ y $^{12}C^{18}O_2$. En contraste, $W = 2$ para la molecula de $^{12}C^{16}O^{18}O$ porque el átomo de oxigeno es distinguible en esta molécula. En el lado derecho del equilibrio se muestra en la eq. 1 tiene dos moleculas de $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2^2 = 4$.

A.1 El cambio en la entalpía, ΔH, en la eq. 3 es positiva independientemente de la temperatura. 8pt

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

Calcule la constante de equilibrio, K, para eq. 3 a muy baja temperatura (suponga que $T \rightarrow 0$) y otra a muy alta temperatura (suponga que $T \rightarrow +\infty$). Asuma que la reacción permanece sin cambios a estas temperaturas y que ΔH converge a un valor constante para altas temperaturas.

El Δ*H* del siguiente proceso puede explicarse por vibraciones moleculares.

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

A T = 0 K, la energía vibracional de una molécula diatomica cuya frecuencia de vibración es ν [s^{-1}] es expresada como:

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

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

Donde k es una constante de fuerza and μ la masa reducida, que se expresa en términos de la masa de los dos átomos en la molécula diatómica, m_1 y m_2, de acuerdo con:

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

A.2 La vibración de H_2 es 4161.0 cm^{-1} cuando se expresa como un número de onda. **Calcule** el ΔH de la siguiente ecuación a T = 0 K en unidades de J mol^{-1}. 8pt

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

Asuma que:
- sólo la energía vibracional contribuye a la ΔH.
- El valor de k para H_2, HD, and D_2 son idénticos
- La masa de H es 1 Da y la masa de D es 2 Da.

La relación molar de H_2, HD, and D_2 depende de la temperatura en el sistema en equilibrio. En la ecuación, Δ_{D_2} es definido como el cambio en la relación molar del D_2.

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

En la ecuación, R_{D_2} se refiere a $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ en la muestra y $R^*_{D_2}$ a $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ a $T \to +\infty$. Cabe señalar aquí que la distribución de isótopos se vuelve aleatoria en $T \to +\infty$.

A.3 **Calcule** Δ_{D_2} con la abundancia natural de D cuando el intercambio isotópico está en equilibrio a la temperatura donde K en eq. 4 es 0.300. Asuma que las proporciones de abundancia natural para el D y H son respectivamente: 1.5576×10^{-4} y $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

En general, la relación molar del isotopólogo doblemente sustituido, que contiene dos átomos de isótopos pesados en una molécula, aumenta al disminuir la temperatura. Consideremos la relación molar del CO_2 con pesos moleculares de 44 and 47, que son expresados abajo como $CO_2[44]$ y $CO_2[47]$. El valor Δ_{47} es definido como:

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

R_{47} se refiere a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ en el la muestra y R_{47}^* a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ a$T \to +\infty$. Las abundancias naturales de átomos de carbono y oxígeno se muestran a continuación; ignore los isótopos que no se muestran aquí.

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

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

La dependencia de Δ_{47} con la temperaturase determina de la siguiente manera, donde T se da como la temperatura absoluta en unidades de K:

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

A.4 La R_{47} de plancton fósil obtenido del lecho marino antártico fue 4.50865×10^{-5}. **Estime** la temperatura usando este R_{47}. Esta temperatura se interpreta como la temperatura del aire durante la era en que vivió el plancton. Considere sólo el isotopólogo más común de $CO_2[47]$ para el cálculo. 9pt

Isotope Time Capsule

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



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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cápsula del Tiempo de Isótopos

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

CRI-1 C-3 C
CRI-1 C-3 C-1 Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Ley de Lambert–Beer?

8% del total				
Pregunta	A.1	B.1	B.2	**Total**
Puntos	10	6	6	**22**
Puntaje				

En este problema, ignora la absorción de la celda y del solvente. Las temperaturas de todas las soluciones y gases se mantienen constantes a 25 °C.

Parte A

Una solución acuosa **X** se preparó usando HA and NaA.

Las concentraciones de $[A^-]$, [HA], y $[H^+]$ en la solución **X** son: 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, y 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, respectivamente, las cuales se correlacionan con el siguiente equilibrio:

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

La longitud del camino óptico es l en la Parte A. Ignore el cambio de densidad de la solución. Suponga que no ocurre otra reacción química que la de la eq. 1.

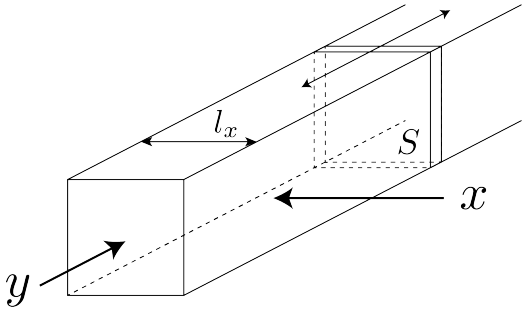
A.1 La absorbancia de **X** fue A_1 a una longitud de onda λ_1. Luego, la solución **X** fue diluida dos veces de su volumen inicial usando ácido clorhídrico con un pH = 2.500. Luego de la dilución, la absorbancia permaneció en A_1 at λ_1. **Determine** la relación $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, donde ε_{HA} and ε_{A^-} representa los coeficientes de absorción de HA y A^-, respectivamente a λ_1. 10pt

Parte B

Se considera el siguiente equilibrio en fase gaseosa

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

Con un gas puro D se llena un recipiente cuboide que tiene una pared móvil transparente con una sección transversal S (ver la figura abajo) a una presión P. Se establece un equilibrio mientras se mantiene la presión total en P. La absorbancia del gas es $A = \varepsilon(n/V)l$, donde ε, n, V, and l son el coeficiente de absortividad, la cantidad de gas en moles, el volumen del gas y la longitud de del recorrido óptico, respectivamente. Asuma que todos los componentes de la mezcla de gases se comportan como gases ideales.



Usa las siguientes definiciones si es necesario.

	Estado inicial		Luego del equilibrio	
	D	M	D	M
Presión parcial	P	0	p_D	p_M
Cantidad en moles	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

B.1 La absorbancia del gas λ_{B1} medida en la dirección x ($l = l_x$) fue A_{B1} para ambos, el estado inicial y después del equilibrio. **Determine** la relación $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ a λ_{B1}, donde ε_D and ε_M representan los coeficientes de absortividad de D y M, respectivamente. 6pt

B.2 La absorbancia del gas a λ_{B2} medida en la dirección y fue A_{B2}, para el estado inicial es ($l = l_{y0}$) y después del equilibrio ($l = l_y$). **Determine** la relación $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ a 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 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, and 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:

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

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

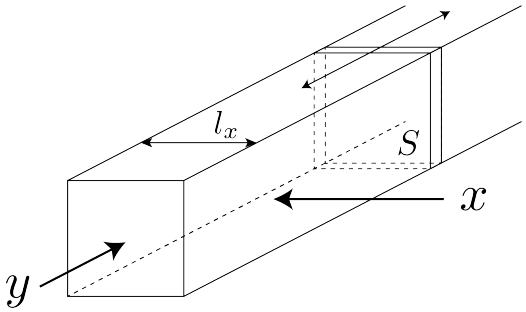
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Ley de Lambert–Beer?

Parte A

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)

A.1 (cont.)

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

Parte B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

CRI-1 C-4 C
CRI-1 C-4 C-1 Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

La Química Redox del Zinc

11% del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Puntos	6	5	4	3	5	9	**32**
Puntaje							



El zinc ha sido utilizado durante mucho tiempo en aleaciones para fabricar materiales de latón y acero. El zinc presente en las aguas residuales industriales se separa por precipitación para descontaminar el agua, y el precipitado obtenido se reduce a zinc metálico para recuperarlo y reutilizarlo.

Parte A

El equilibrio de la solución del hidróxido de zinc $Zn(OH)_2(s)$ a 25 °C y las constantes de equilibrio de interés, se indican a continuación en las ecuaciones, 1-4.

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

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

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

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

La solubilidad, S, del zinc (concentración de cinc en una solución acuosa saturada) se indica en la ec. 5

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

A.1	Cuando los equilibrios de las ecuaciones 1–4, se establecen, **calcule** el rango de pH en el que $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ se encuentra en mayor cantidad que $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ y $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	Una solución acuosa saturada de $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ con un pH = 7.00 se preparó y se filtró. Al filtrado se le añadió NaOH, para aumentar su pH a 12.00. **Calcule** el porcentaje molar de zinc que precipita cuando incrementa el pH de 7.00 a 12.00. Ignore Ignora los cambios de volumen y temperatura.	5pt

Parte B

A continuación, el hidróxido de zinc recuperado se calienta para obtener óxido de zinc de acuerdo mediante la siguiente reacción:

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

Luego, el óxido de zinc se reduce a zinc metálico al reaccionar con hidrógeno:

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

B.1	Para que la reacción (7) proceda a una presión de hidrógeno de 1 bar, se debe reducir la presión parcial del vapor de agua generado. **Calcule** el límite superior de la presión parcial de vapor de agua para permitir que la reacción (7) ocurra a 300 °C. Aquí, las energías de formación de Gibbs de óxido de zinc y de vapor de agua a 300 y 1 bar para todas las especies gaseosas son: $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ y $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, respectivamente.	4pt

El zinc metálico se usa como el electrodo negativo (ánodo) para baterías de zinc-aire. El electrodo está compuesto de Zn and ZnO. Para generar electricidad, con una fuerza electromotriz (f.e.m.) a 25 °C y una presión de 1 bar, E°. Se usa la siguiente reacción de óxido-reducción

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

B.2	Una batería de zinc-aire, se descargó a 20 mA por 24 horas. **Calcule** el cambio de masa del electrodo negativo (ánodo) de la batería.	3pt



Mt. Fuji

B.3 Considera el cambio de f.e.m. de una batería de zinc-aire en función del entorno. **Calcule** la f.e.m. en la cima del monte Fuji, donde la temperatura y la altitud son $-38\,^{\circ}$C (February) y 3776 m, respectivamente. La presión atmosférica está representada por: 5pt

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

a una altitud $h\,[\text{m}]$ y temperatura $T\,[^{\circ}\text{C}]$. La proporción molar de oxígeno en la atmósfera es de 21%. El cambio de energía de Gibbs de la reacción (8) es: $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ a $-38\,^{\circ}$C and 1 bar.

B.4 **Calcule** el cambio de energía de Gibbs para la reacción (6) a $25\,^{\circ}$C. Tome en cuenta que los potenciales de reducción estándar, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ y $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ a $25\,^{\circ}$C y 1 bar se dan en las ecuaciones (10) y (11), respectivamente. 9pt

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

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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



Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

La Química Redox del Zinc

Parte A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Parte B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

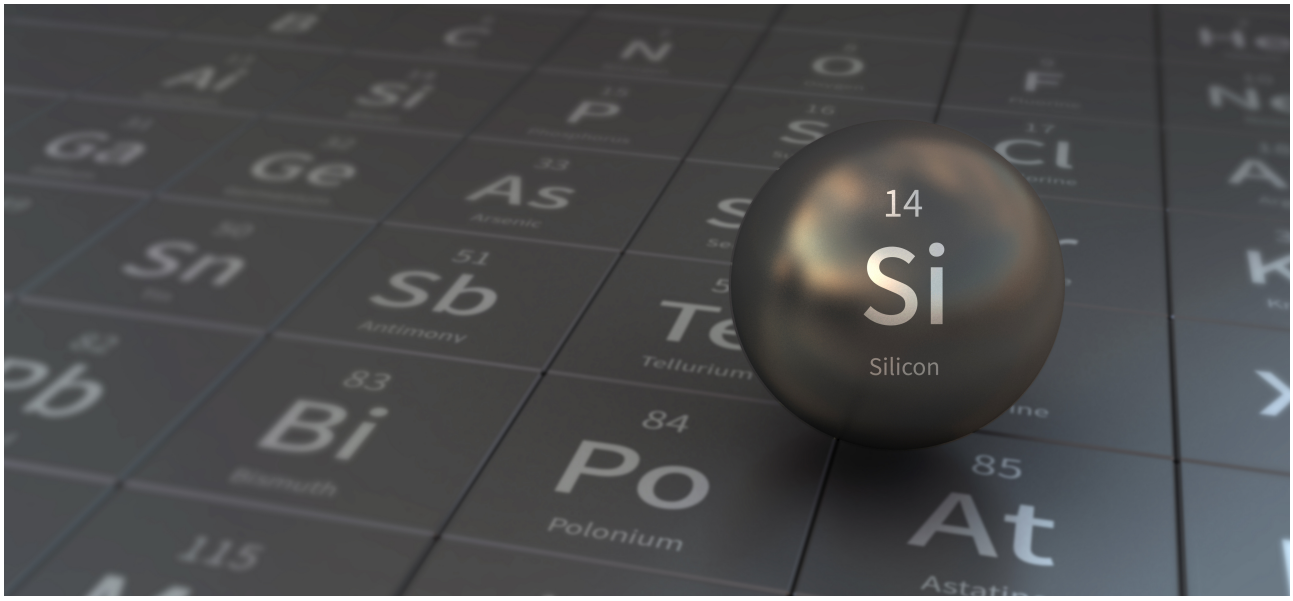
CRI-1 C-5 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Silicio Misterioso

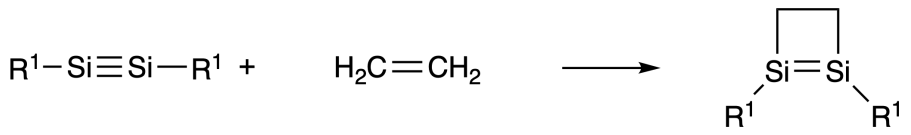
12% del total								
Preguntas	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Puntos	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Puntaje								



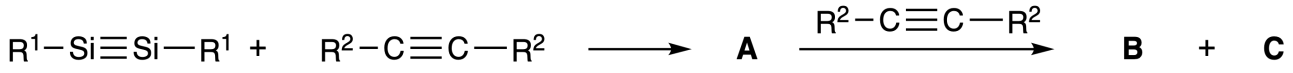
Aunque el silicio es un elemento del grupo 14 al igual que el carbono, sus propiedades difieren significativamente.

Parte A

A diferencia del triple enlace carbono-carbono, el triple enlace silicio-silicio en un compuesto formulado como $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, este reacciona con etileno para formar un compuesto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando $R^1–Si \equiv Si–R^1$ es tratado con un alquino ($R^2–C \equiv C–R^2$), se forma como primer intermediario el anillo de cuatro miembros **A**. La reacción de otra molécula de $R^2–C \equiv C–R^2$ con **A** produce los isómeros **B** y **C**, ambos con estructuras cíclicas conjugadas tipo bencenoides, los llamados 'disilabencenos' que contienen un anillo de seis miembros y pueden ser formulados como $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.



El análisis de ^{13}C NMR de los correspondientes esqueletos de los anillos de seis miembros Si_2C_4 muestran dos señales para **B** y una señal para **C**.

A.1	Dibuje la fórmula estructural de **A**, **B**, y **C** usando R^1, R^2, Si, y C, con una de las posibles estructuras de resonancia.	9pt

A.2	**<u>Calcule</u>** a la energía de estabilización aromática (ASE) para el benceno y **C** (en el caso que $R^1 = R^2 = H$) como valores positivos, considerando el cambio de entalpía en algunas de las reacciones de hidrogenación de sistemas insaturados que se muestran debajo (Fig. 1).	7pt

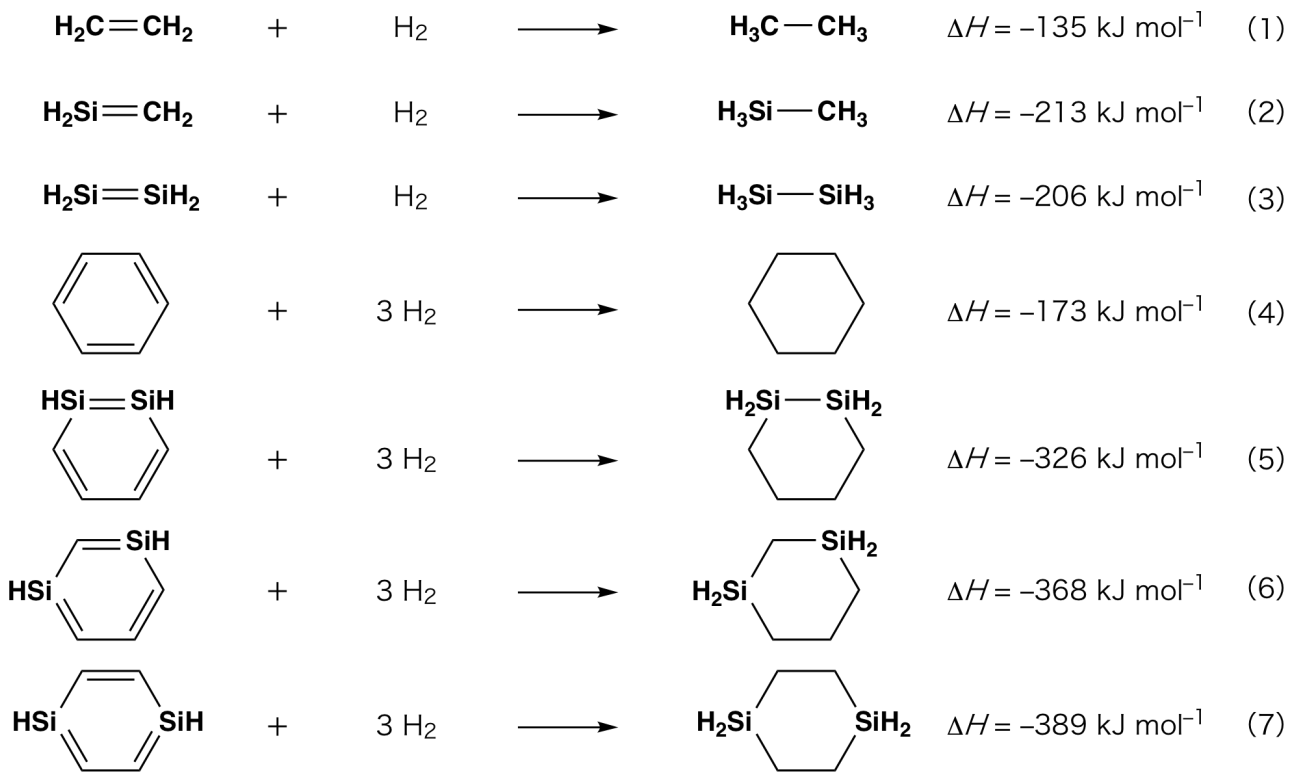


Fig. 1

Cuando una solución de **C** en xileno es calentada, ocurre una isomerización obeteniendose una mezcla en equilibrio de los compuestos **D** y **E**. La relación molar es **D** : **E** = 1 : 40.0 a 50.0 ˚C y **D** : **E** = 1 : 20.0 a 120.0 ˚C.

A.3 **Calcule** ΔH para la transformación de **D** en **E**. Asuma que ΔH no depende de la temperatura. 6pt

La isomerización de **C** a **D** y a **E** procede mediante la transformación de enlaces π- en enlaces σ- sin ruptura de ningún enlace σ-. El análisis de ^{13}C NMR de los esqueletos Si_2C_4 presenta una señal para **D** y dos señales para **E**. El esqueleto de **D** no presenta ningún ciclo de tres miembros, mientras que **E** tiene dos ciclos de tres miembros que comparten un lado.

A.4 **Dibuje** las fórmulas estructurales de **D** y **E** usando R^1, R^2, Si, y C. 10pt

Parte B

El silicio es capaz de formar compuestos altamente coordinados (más de cuatro sustituyentes) con elementos electronegativos como el flúor. Como los fluoruros metálicos son comúnmente utilizados como agentes de fluoración, los fluoruros de silicio altamente coordinados también actúan como agentes de fluoración.

La reacción de fluoración de CCl_4 usando Na_2SiF_6 se llevó a cabo como se describe a continuación:

- **Estandarización de una solución de Na_2SiF_6** :

· Preparación:

Solución acuosa **F**: 0.855 g de Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

Solución acuosa **G**: 6.86 g de $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

· Procedimiento:

Se llevó a cabo una titulación de precipitación de la solución **F** (50.0 mL) agregando gota a gota la solución **G** en presencia de anaranjado de xilenol como indicador, el cual coordina con Ce^{3+}. Luego de agregar 18.8 mL de solución **G**, el color de la solución cambia de amarillo a magenta. El precipitado generado es un compuesto binario que contiene Ce^{3+}, y el único compuesto de silicio resultante es $Si(OH)_4$.

B.1 **Escriba** la ecuación química balanceada para la reacción entre el Na_2SiF_6 y $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reacción del CCl_4 con Na_2SiF_6:**

(Las pérdidas de sustancias, por ejemplo por evaporación, son despreciables durante las siguientes operaciones)

Na_2SiF_6(x [g]) se agregó a CCl_4 (500.0 g) y se calentó a 300˚C en un recipiente sellado resistente a la presión. El Na_2SiF_6 que no reaccionó y el NaCl generado fueron removidos por filtración. El filtrado fue diluido a un volumen total de 1.00 L con CCl_4 (solución **H**). Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{19}F de la solución **H** mostraron SiF_4 como el único compuesto de silicio. En el espectro de RMN del ^{19}F además de las señales de SiF_4, sse observaron las señales correspondientes a $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 (*cf.* Tabla 1). Los valores relativos de integración del espectro de ^{19}F RMN son proporcionales al número de núcleos de flúor.

Tabla 1

^{19}F RMN data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integración relativa	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 se hidroliza para dar H_2SiF_6 de acuerdo con la siguiente ecuación 8:

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

La solución **H** (10 mL) fue agregada a un exceso de agua, resultando en la hidrólisis completa de SiF_4. Luego de la separación, el H_2SiF_6 generado por hidrólisis, fue neutralizado en la solución acuosa y convertido completamente en Na_2SiF_6 (solución acuosa **J**).

El precipitado de Na_2SiF_6 sin reaccionar y NaCl, que fue removido por filtración en el primer paso (subrayado), fue completamente disuelto en agua para dar una solución acuosa (solución **K**; 10.0 L).

Luego, se realizaron titulaciones de precipitación adicionales usando la solución **G** y los puntos finales de estas valoraciones con **G** fueron las siguientes:

·Para la solución **J** (cantidad total): 61.6 mL.

·Para 100 mL de solución **K**: 44.4 mL.

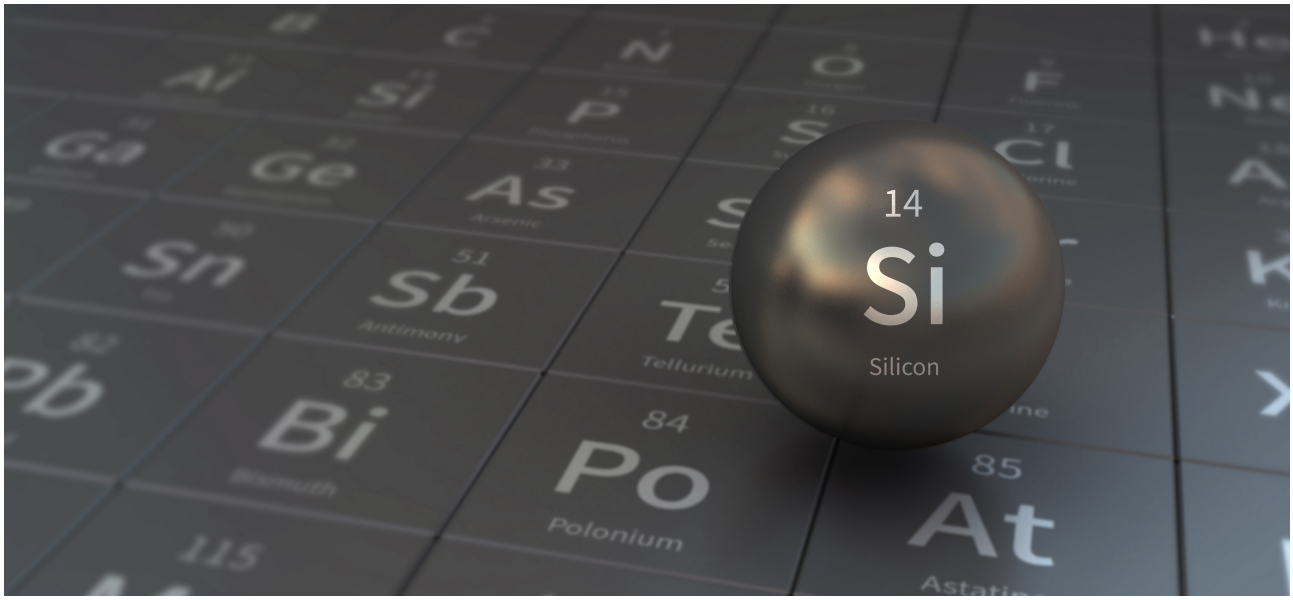
Se debe tomar en cuenta aquí que la coexistencia de NaCl o SiO_2 no tiene efecto en la titulación de precipitación.

B.2	**Calcule** la masa de NaCl producida en el recipiente de reacción (información subrayada) y **calcule** la masa(x [g]) de Na_2SiF_6 utilizada como material de partida.	15pt

B.3	El 77.8% del CCl_4 utilizado como material de partida no reaccionó **Calcule** la masa de CF_3Cl generada.	8pt

Mysterious Silicon

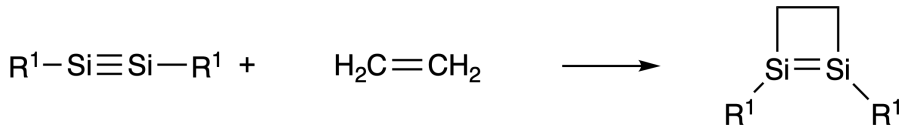
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



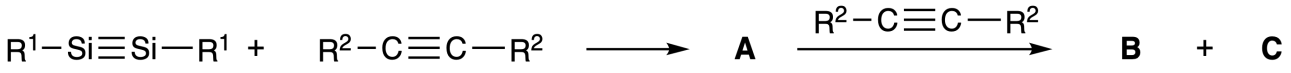
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

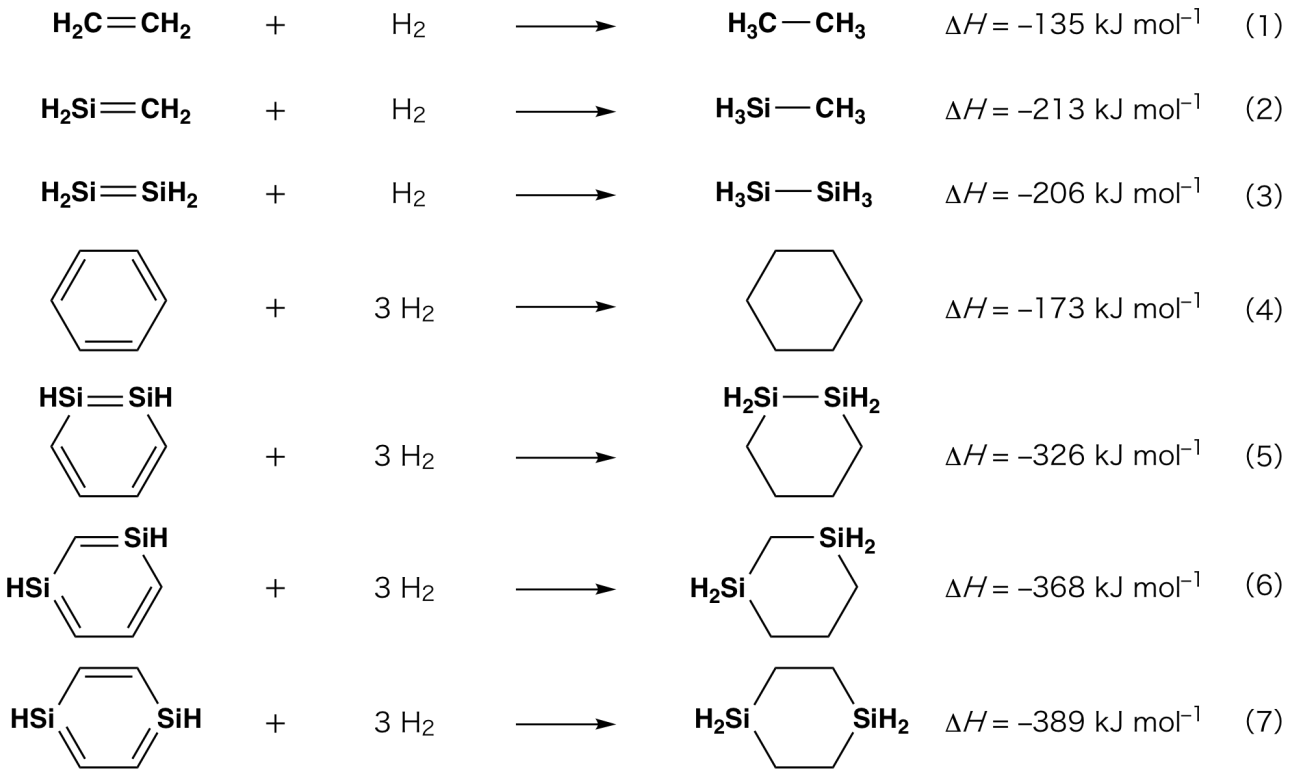


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Silicio Misterioso

Parte A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Parte B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(Continued on the next page)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na_2SiF_6 : _____ g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

CRI-1 C-6 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

La Química del Estado Sólido de los Metales de Transición

13% del total											
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Puntos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Puntaje											



Volcán en la isla Sakurajima

Parte A

Japón es uno de los países con mayor número de volcanes del mundo. Cuando los minerales de silicato del magma cristalizan, una parte de los iones de los metales de transición (M^{n+}) resentes en el magma se incorporan a los minerales de silicato. Los iones M^{n+} + estudiados en este problema se encuentran coordinados por iones de oxígeno (O^{2-}) ay adoptan una geometría tetraédrica de cuatro miembros (T_d) en el magma, y una geometría octaédrica de seis miembros (O_h) en los minerales de silicato, donde ambos muestran una configuración electrónica de alto espín. El coeficiente de distribución de M^{n+} entre los minerales de silicato y el magma, D, puede expresarse como:

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

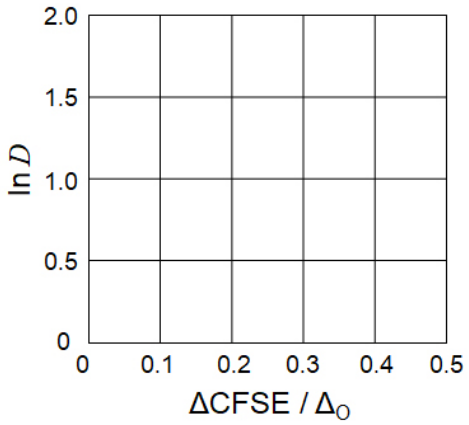
Donde $[M]_s$ y $[M]_l$ son las concentraciones de M^{n+} en los minerales de silicato y el magma, respectivamente. La siguiente tabla muestra los valores de $Cr^{2+}$and Mn^{2+} como ejemplos.

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

Supongamos que Δ_O y $CFSE^O$ son la energía de separación de los orbitales d de M^{n+} y la energía de estabilización del campo cristalino en un campo O_h respectivamente. Supongamos que Δ_T y $CFSE^T$ son eso mismo en un campo T_d .

A.1 **Calcule** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE en términos de Δ_O para Cr^{2+}, Mn^{2+}, y Co^{2+}; Asuma $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Se observa una relación lineal al graficar $\ln D$ contra ΔCFSE / Δ_O en el sistema de coordenadas cartesianas que se muestra debajo. 3pt
Estime D para el Co^{2+}.



Los óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn, o Co) cristalizan en una estructura de roca de sal, dónde el ion M^{n+} adopta una geometría O_h con una configuración electrónica de alto espín. La energía reticular de estos óxidos está dada principalmente por interacciones de Coulomb basadas en el radio y carga de los iones, con contribuciones de la CFSE del M^{n+} en el campo O_h.

A.3 Escoja entre las opciones (a) - (f) la que corresponde al set de energías reticulares [kJ mol^{-1}] adecuadas. 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

Parte B

Una mezcla de óxidos **A**, que contiene La^{3+} y Cu^{2+}, cristaliza en una celda unidad tetragonal mostrada en la Fig.1. En el octaedro $[CuO_6]$ la distancia Cu–O en el eje *z* (l_z) es mayor que en el eje *x* (l_x), y $[CuO_6]$ está distorsionado de la geometría regular O_h . Esta distorsión remueve la degeneración de los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}).

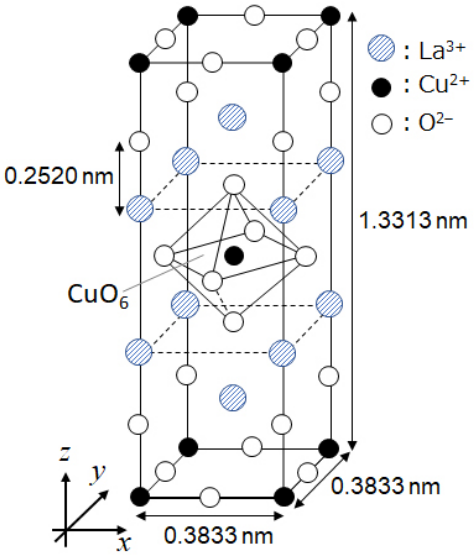


Fig. 1

A puede ser sintetizado por descomposición térmica (pirólisis) del complejo **B**, el cual se forma mezclando cloruros metálicos en soluciones acuosas diluidas de amonio conteniendo ácido escuárico $C_4H_2O_4$, o sea, un diácido. El comportamiento de **B** durante la pirólisis en aire seco muestra una pérdida de masa de 29.1% a 200 °C debido a la pérdida de agua de cristalización, seguida de otra pérdida de masa a 700 °C debido a la liberación de CO_2. La pérdida de masa total durante la formación de **A** a partir de **B** es de 63.6%. Se debe notar que en la reacción de pirólisis solamente se liberan agua y CO_2.

B.1	**Escriba** la fórmula química para **A** y **B**.	6pt
B.2	**Calcule** l_x y l_z usando la Fig. 1.	4pt
B.3	Para el Cu^{2+} en el octaedro distorsionado $[CuO_6]$ en **A** de la Fig. 1, **escriba** los nombres de los orbitales separados e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) en (i) y (ii). **Dibuje** la configuración electrónica en el recuadro punteado de la hoja de respuestas.	4pt

A es un aislante. Cuando un La^{3+} es sustituido por Sr^{2+}, se genera un hueco en el retículo cristalino que puede conducir electricidad. Como resultado, **A** es adulterado con Sr^{2+}mostrando una superconductividad debajo de 38 K. Cuando la reacción de sustitución ocurrió para **A**, 2.05×10^{27} huecos por m^{-3} fueron generados.

B.4	**Calcule** el porcentaje de Sr^{2+} sustituido por La^{3+} basándose en la relación molar de la reacción de sustitución. Note que la valencia de los iones que constituyen la estrucutra cristalina no es alterada por la reacción de sustitución.	4pt

Parte C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ está compuesto por cuatro $CH_3CO_2^-$ coordinados con dos Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ presenta altos niveles de simetría estructural, con dos ejes pasando a través de los átomos de carbono de los cuatro $CH_3CO_2^-$ y un eje que pasa a través de los dos Cu^{2+}, todos los cuales están orientados de manera ortogonal entre sí. Cuando se utiliza un ligando dicarboxilato en vez de $CH_3CO_2^-$,se forma un "complejo jaula". El complejo jaula $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ está compuesto por el dicarboxilato plano **L1** (Fig. 2B) y Cu^{2+} (Fig. 2C). El ángulo θ entre la dirección de coordinación de los dos carboxilatos, indicada por las flechas en la Fig. 2B, determina la estructura del complejo jaula θ es 0° para **L1**. Note que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 2.

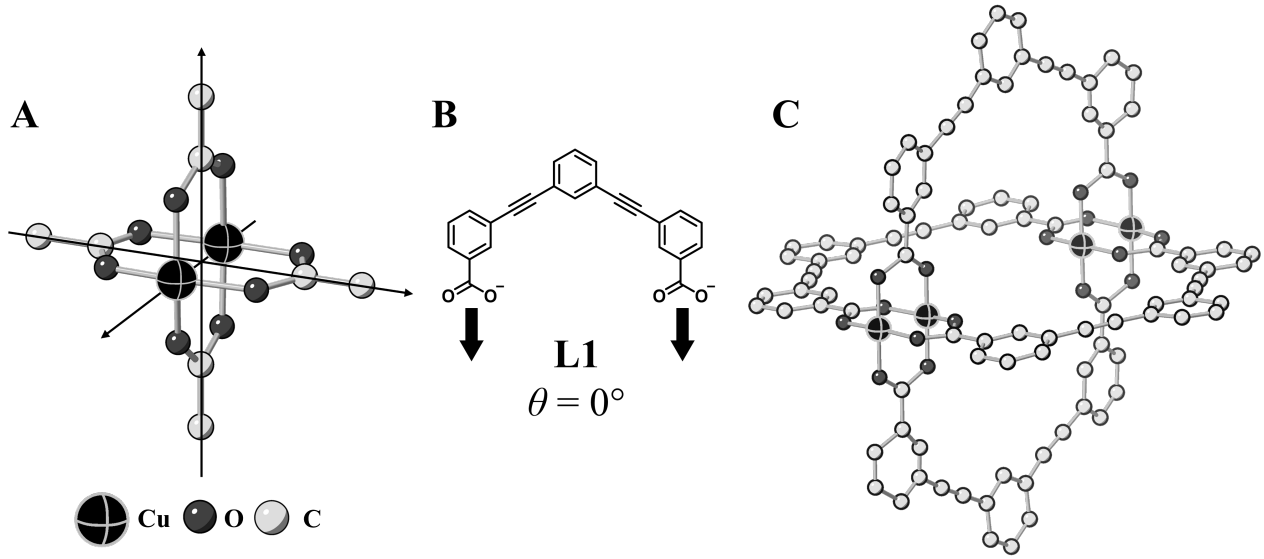
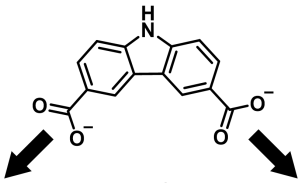


Fig. 2

C.1 El ángulo θ del dicarboxilato plano **L2** mostrado debajo está fijo a 90˚. Si la composición del complejo jaula formado por **L2** yCu^{2+} es $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, escribe la menor combinación de números enteros para *n* y *m*. Asuma que únicamente los grupos CO_2^- de **L2** forman enlaces de coordinación con los iones Cu^{2+} . 5pt



L2

$\theta = 90°$

Un complejo de zinc, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contiene cuatro iones Zn^{2+}tetraédricos, seis $CH_3CO_2^-$, y un O^{2-} (Fig. 3A). En $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, el O^{2-} se ubica en el origen y los tres ejes que pasan a través de los átomos de carbono de $CH_3CO_2^-$ se orientan de manera ortogonal entre sí. Cuando se utiliza p-bencendicarboxilato (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) en lugar de $CH_3CO_2^-$, los Zn^{2+}se unen entre sí formando un sólido cristalino **(X)** llamado "polímero de coordinación poroso" (Fig. 3C). La composición de **X** es $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, y tiene una estructura cristalina cúbica con nanoporos. Un poro se representa como una esfera en la Fig. 3D, y cada Zn^{2+} tetraédrico se representa como un poliedro gris oscuro en la Fig. 3C y 3D. Nota que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 3.

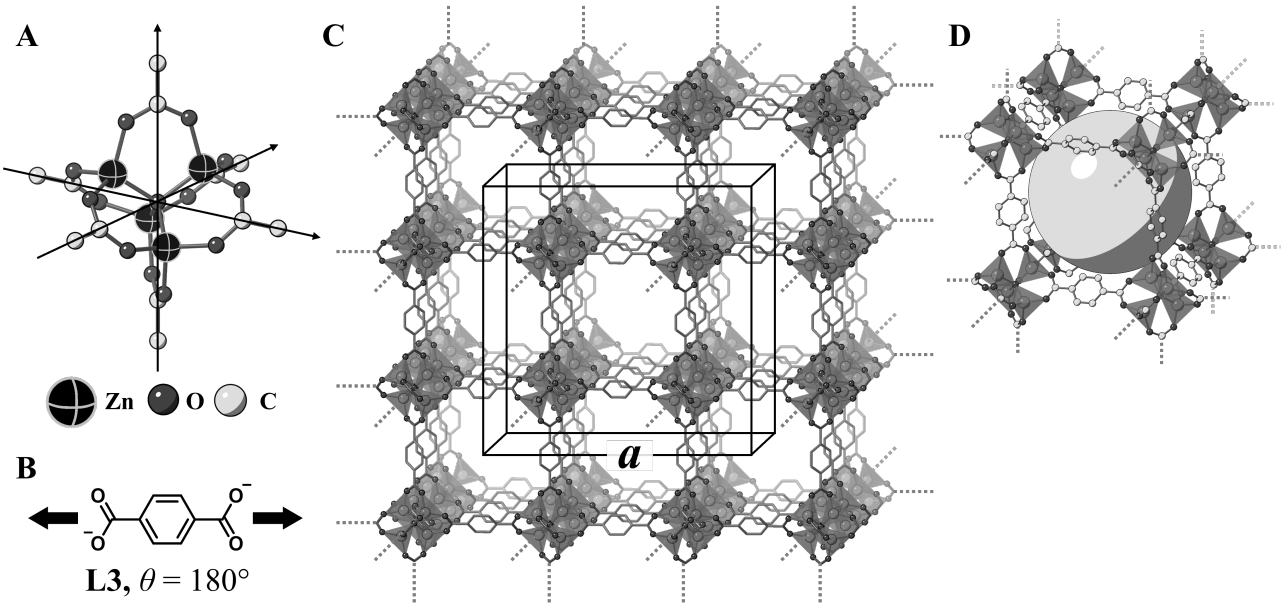


Fig. 3

C.2	**X** tiene una celda unidad cúbica con una longitud de lado a (Fig. 3C) y una densidad de 0.592 g cm^{-3}. **Calcule** a en [cm].	5pt

C.3	**X** contiene un número considerable de poros, y 1 g de **X** puede acomodar 3.0×10^2 mL de CO_2 gas en los poros a 1 bar y 25 °C. **Calcule** el número de moléculas de CO_2 promedio por poro.	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:

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

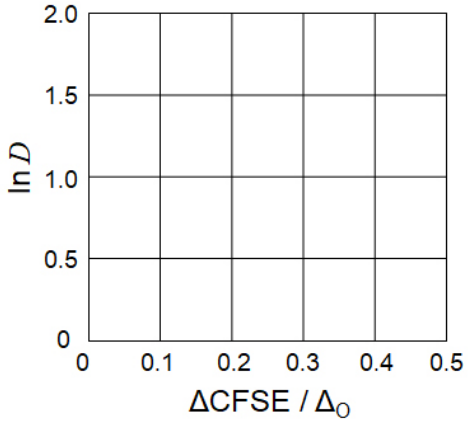
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

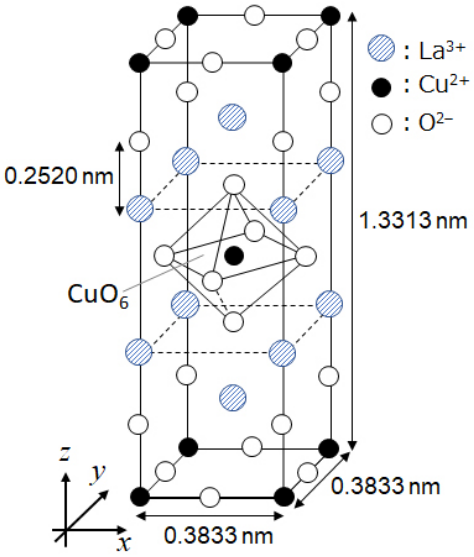


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

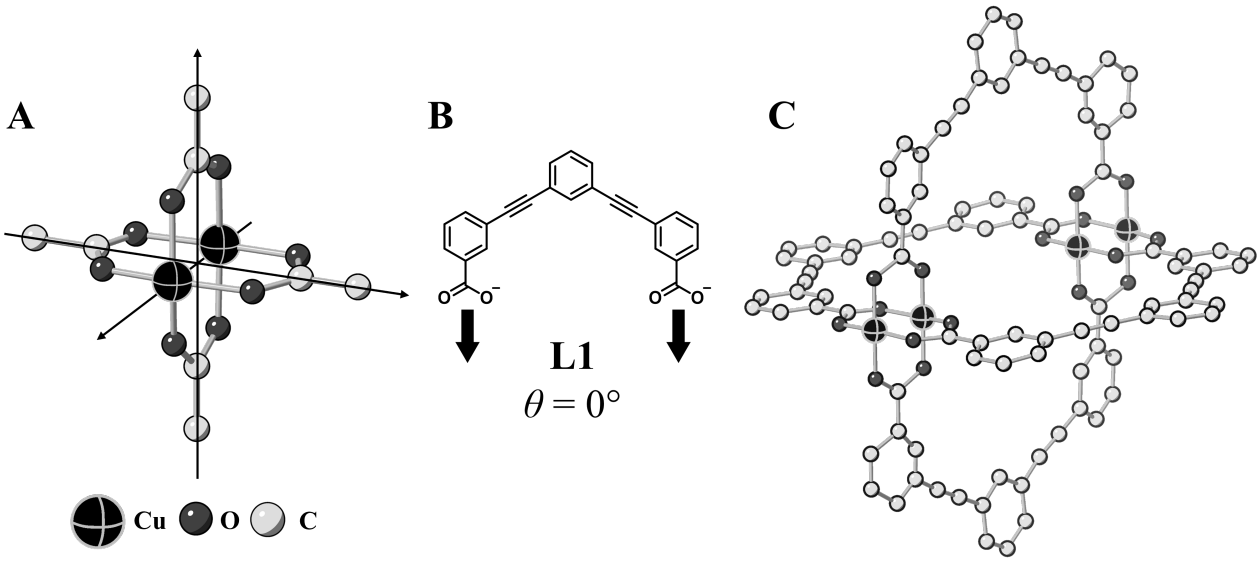
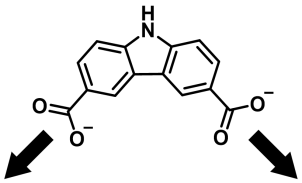


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

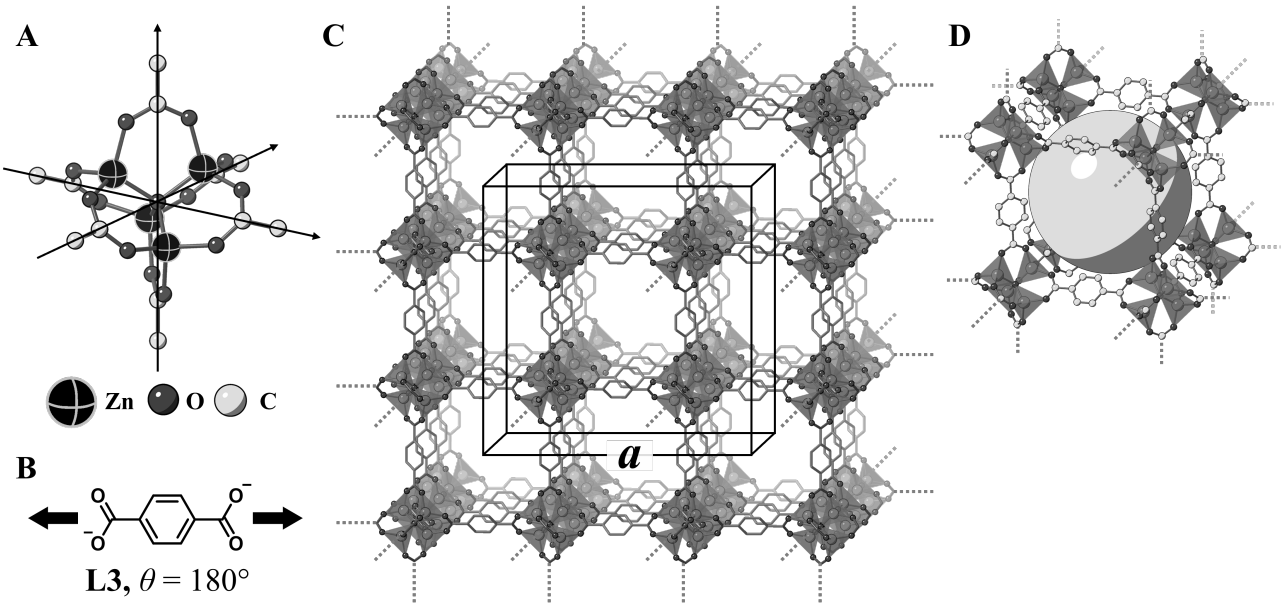


Fig. 3

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

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

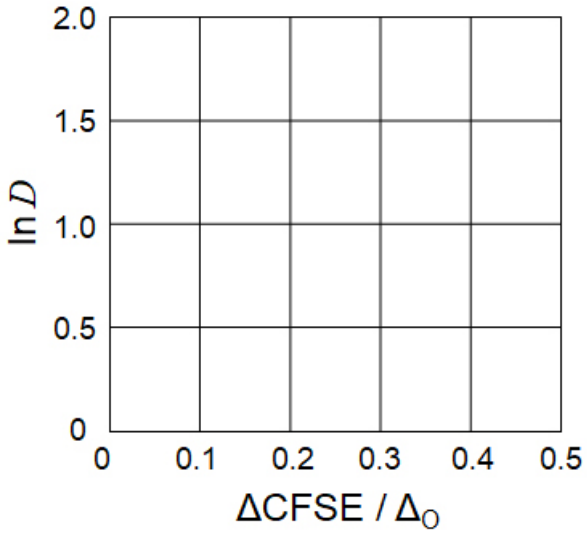
La Química del Estado Sólido de los Metales de Transición

Parte 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)

_____

Parte B

B.1 (6 pt)

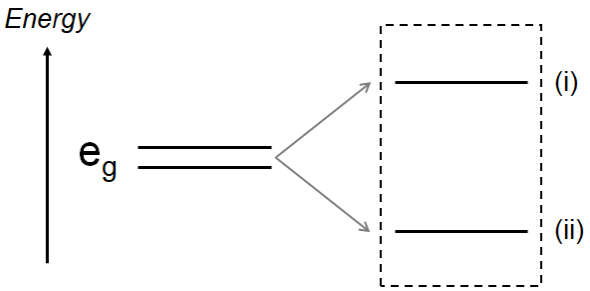
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Parte C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

CRI-1 C-7 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Jugando con la Aromaticidad no-bencenoide

13 % del total					
Preguntas	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Puntos	5	2	19	10	**36**
Puntaje					

Prof. Nozoe (1902 - 1996) abrió el campo de investigación de compuestos aromáticos no-bencenoides que actualmente son relevantes en la química orgánica.



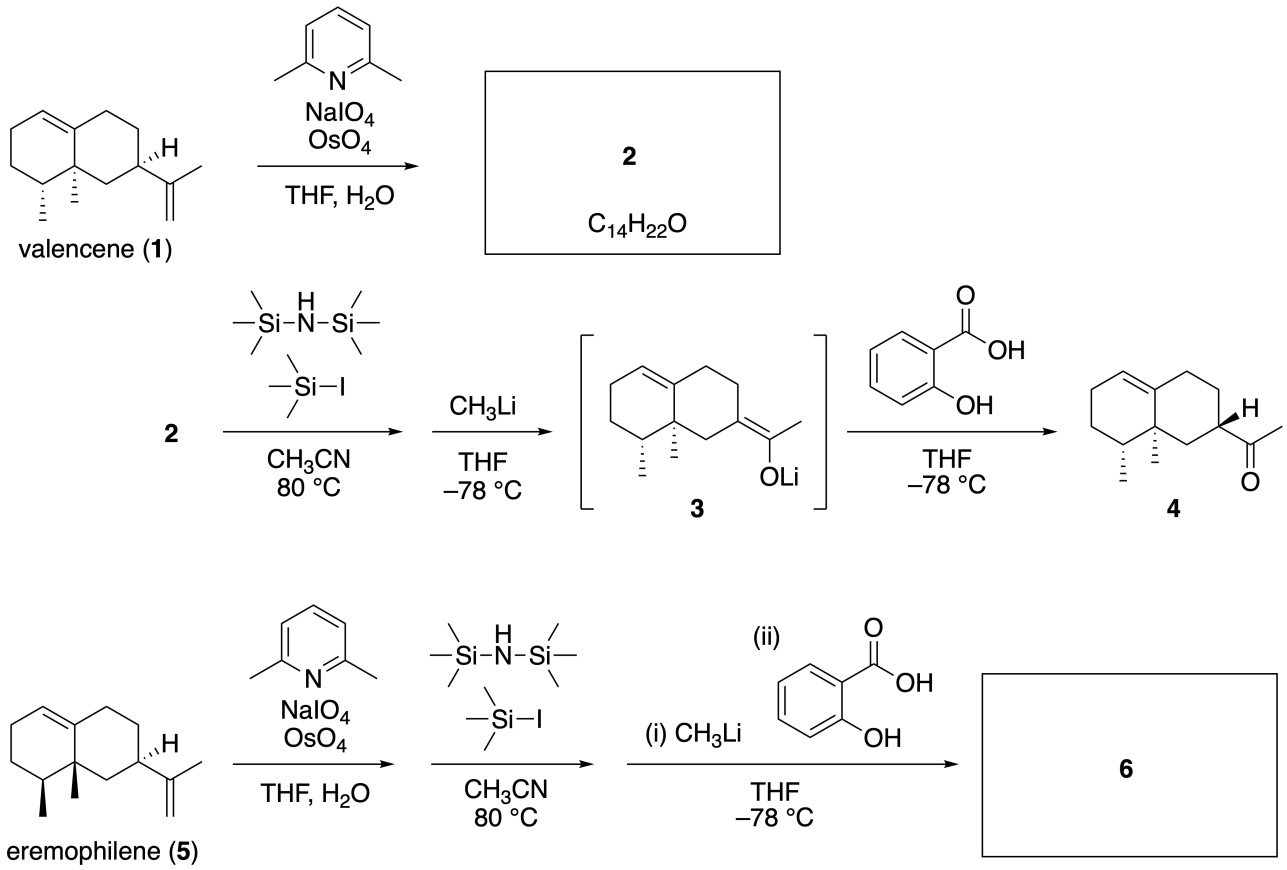
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Parte A

La lineariifolianona es un producto natural con una estructura única, que fue aislado de *Inula linariifolia*. A partir de valenceno (**1**), un paso de reacción produce **2**, antes que la conversión en tres pasos a través de **3** produzca la cetona **4**. El eremophileno (**5**) es convertido en **6** mediante los mismos cuatro pasos de reacción.



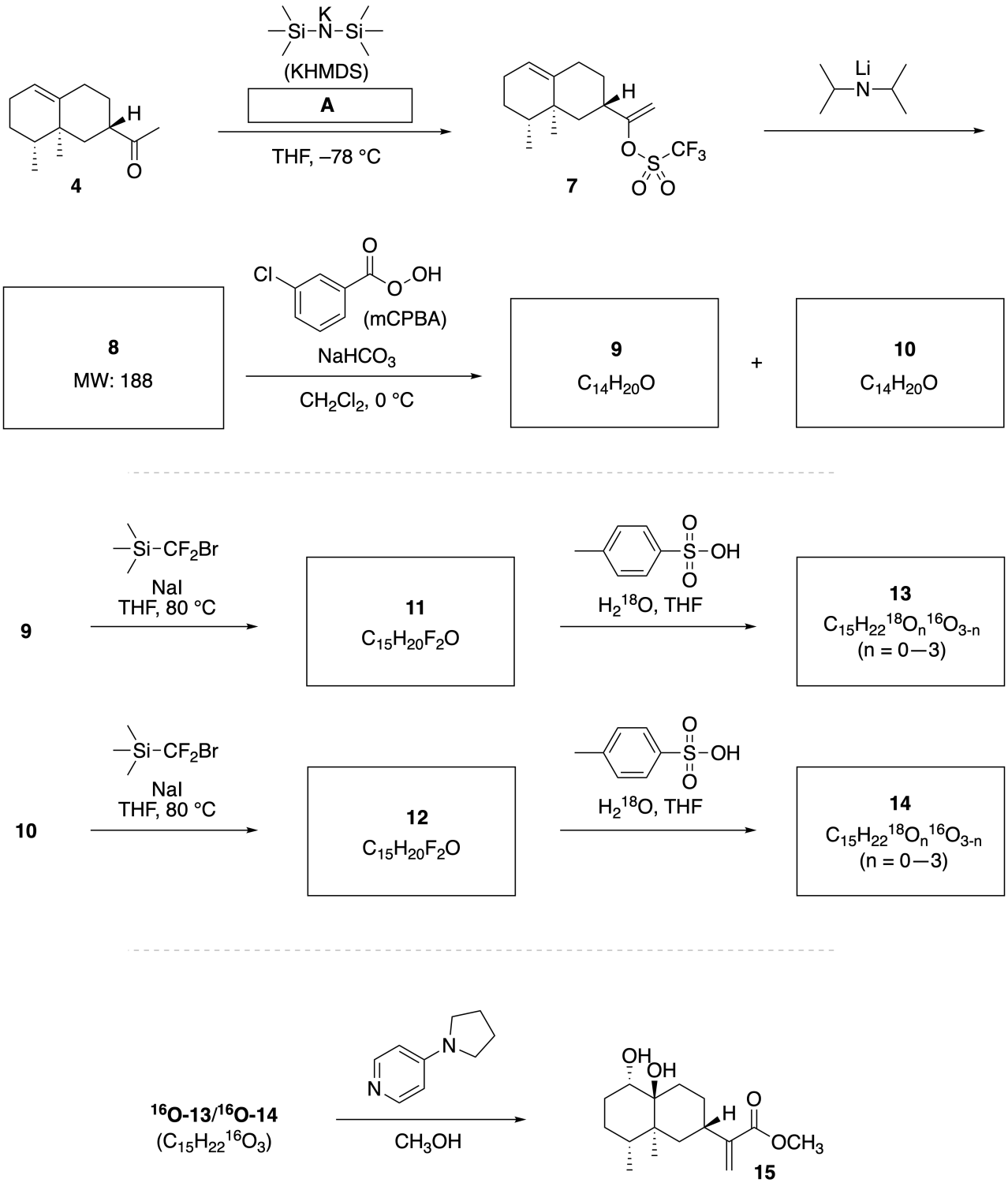
Inula linariifolia



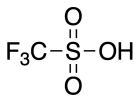
A.1	**Dibuje** las estructuras **2** y **6,** e identifica claramente la estereoquímica donde sea necesario.	5pt

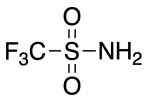
Luego, la cetona **4** es convertida en el éster **15**. El compuesto **8** (peso molecular: 188) retiene todos los estereocentros de **7**. Los compuestos **9** y **10** tienen cinco estereocentros y ningún doble enlace carbono-

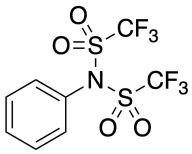
carbono. Asuma que se utiliza $H_2{}^{18}O$ en lugar de $H_2{}^{16}O$ para la síntesis de las lineariifoianonas marcadas con ^{18}O- **13** y **14** a partir de **11** y **12**, respectivamente. Los compuestos **13** y **14** son isotopómeros marcados con ^{18}O. Ignorando el marcado isotópico, tanto **13** como **14** dan el mismo producto **15** con idéntica estereoquímica.

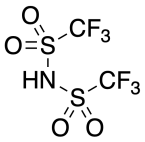


A.2 **Escoja** la estructura adecuada para **A**. 2pt

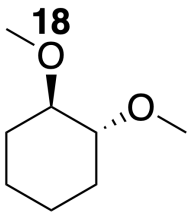
I 

II 

III 

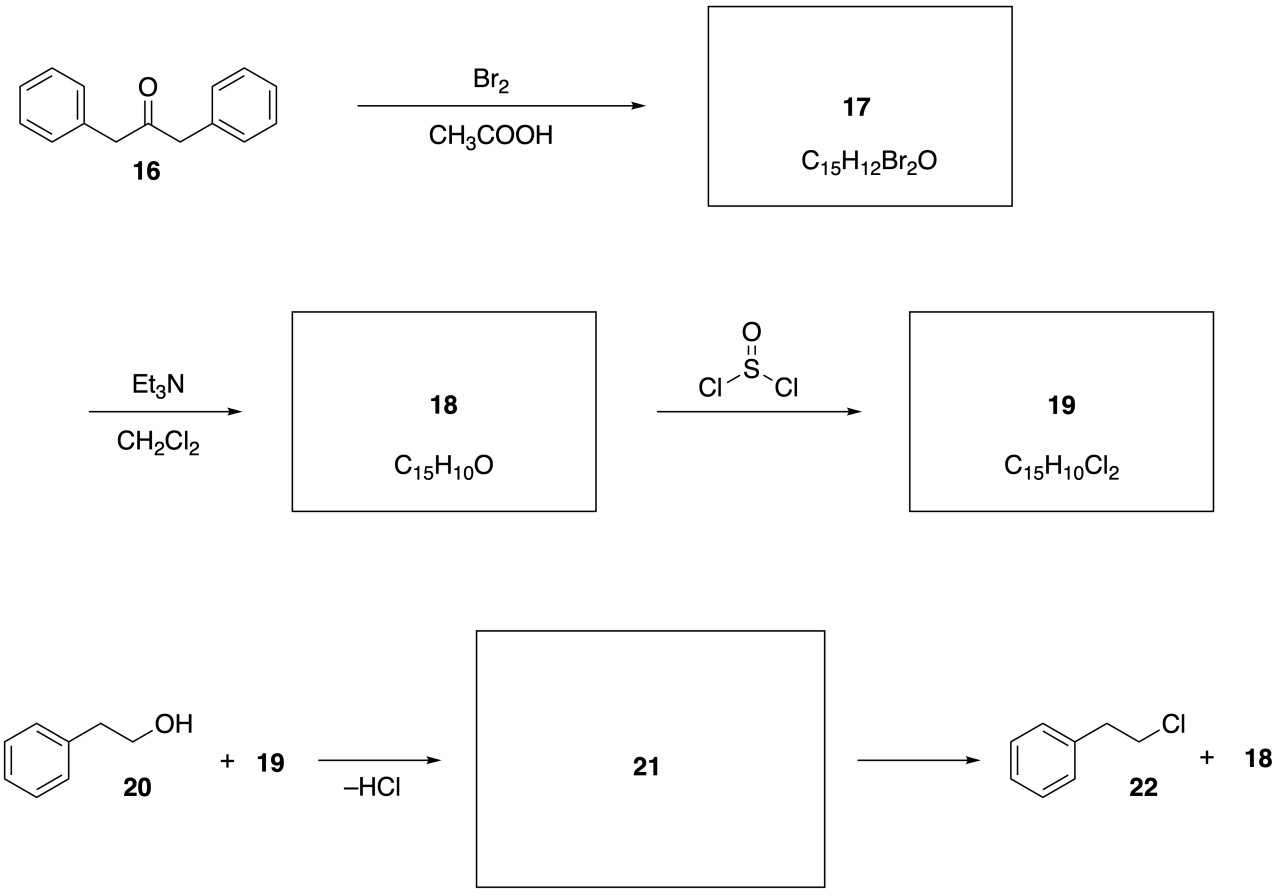
IV 

A.3 **Dibuje** a las estructuras de **8–14** e identifica claramente la estereoquímica donde sea necesario. Indica también los átomos de ^{18}O introducidos en **13** y **14** como se muestra en el siguiente ejemplo: 19pt



Parte B

El compuesto **19** se sintetiza como se muestra debajo. En relación a la aromaticidad no-bencenoide, **19** puede ser utilizado como un activador para alcoholes y **20** fue convertido en **22** a través del par iónico intermediario **21**. Aunque la formación de **21** fue observada por RMN, **21** se descompone gradualmente para dar **18** y **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Dibuje** las estructuras de **17–19** y **21**. La identificación de la estereoquímica no es necesaria.	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.



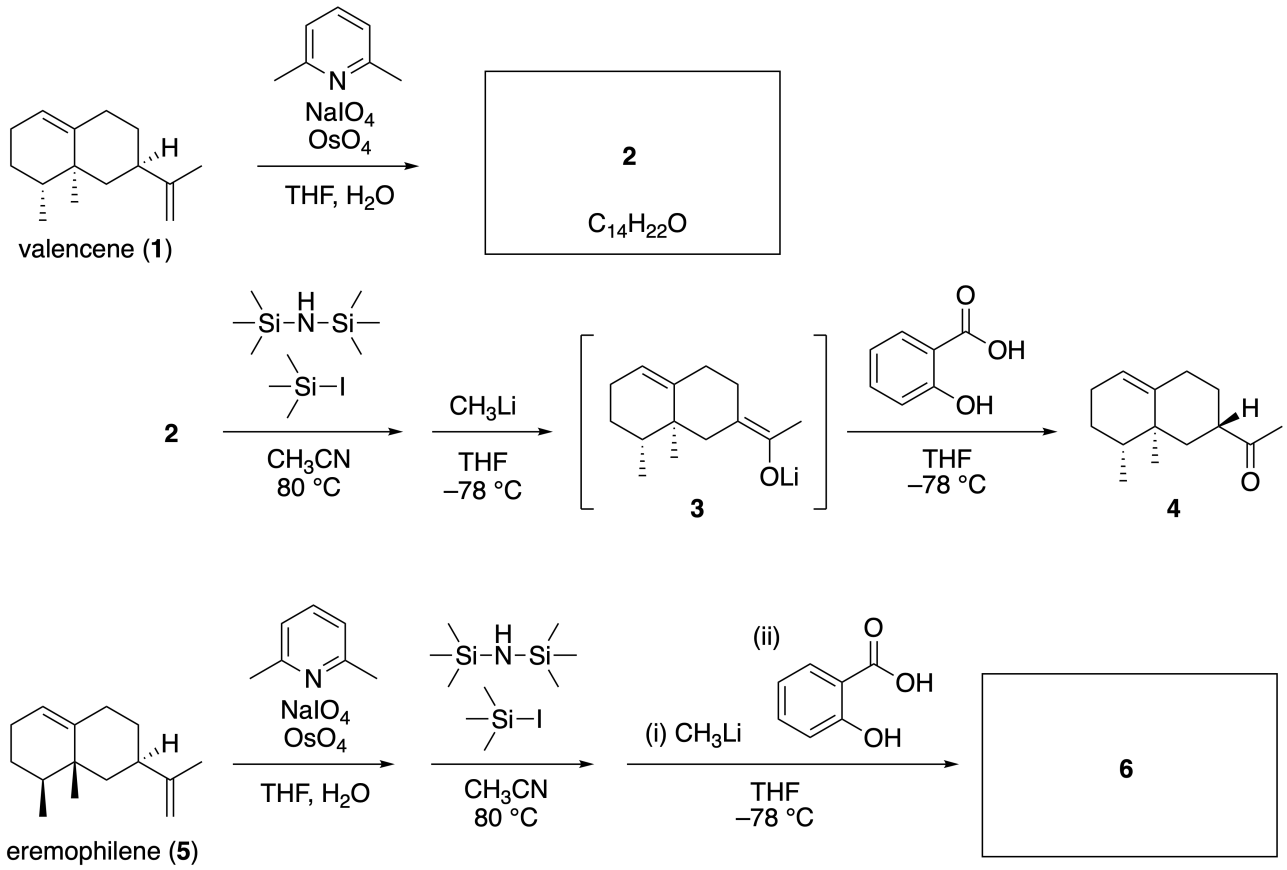
Photo courtesy: Tohoku Univ.

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.



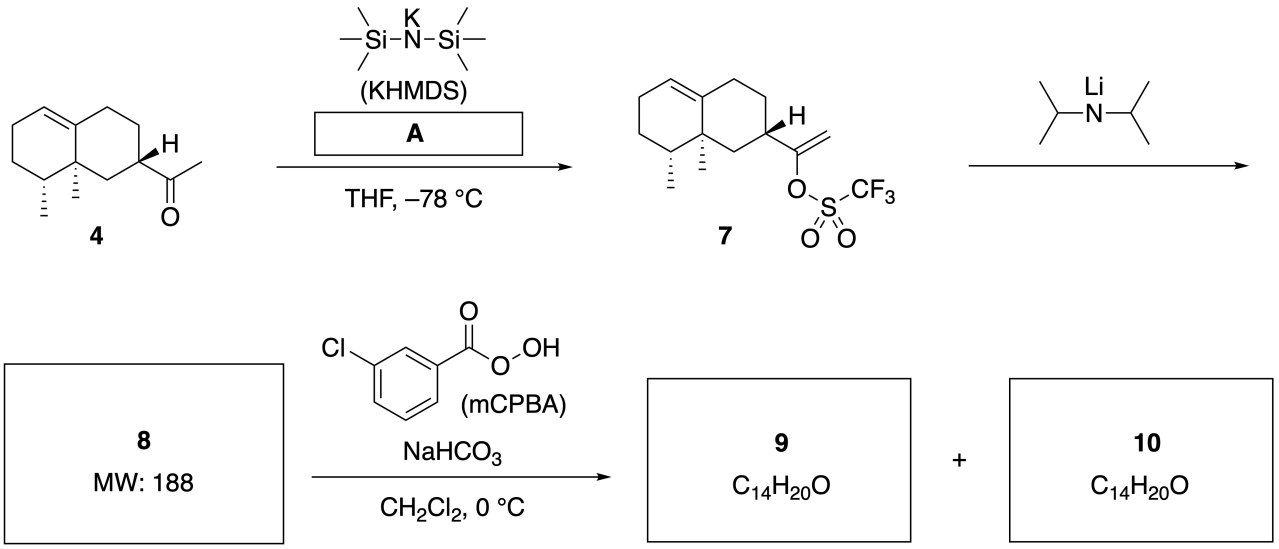
Inula linariifolia

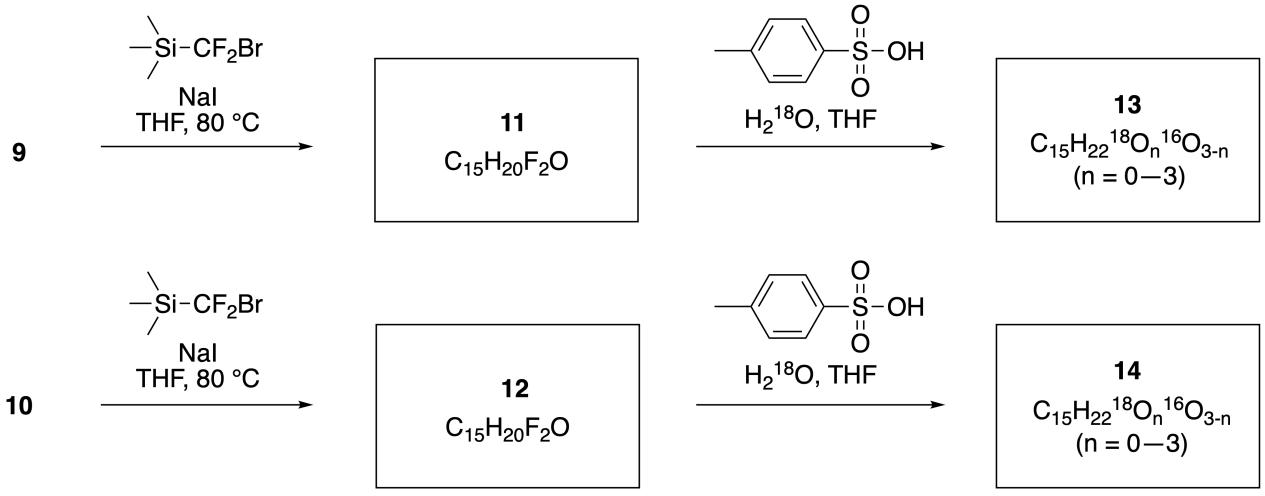


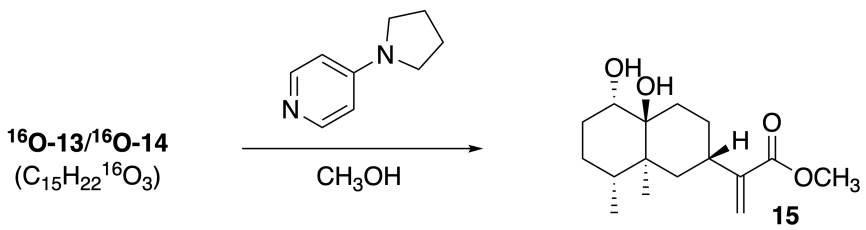
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

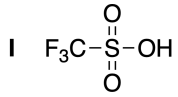
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

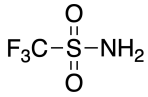


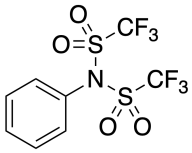


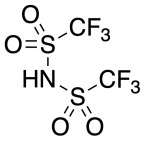


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

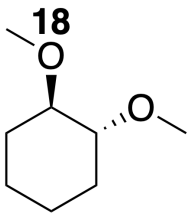
I 

II 

III 

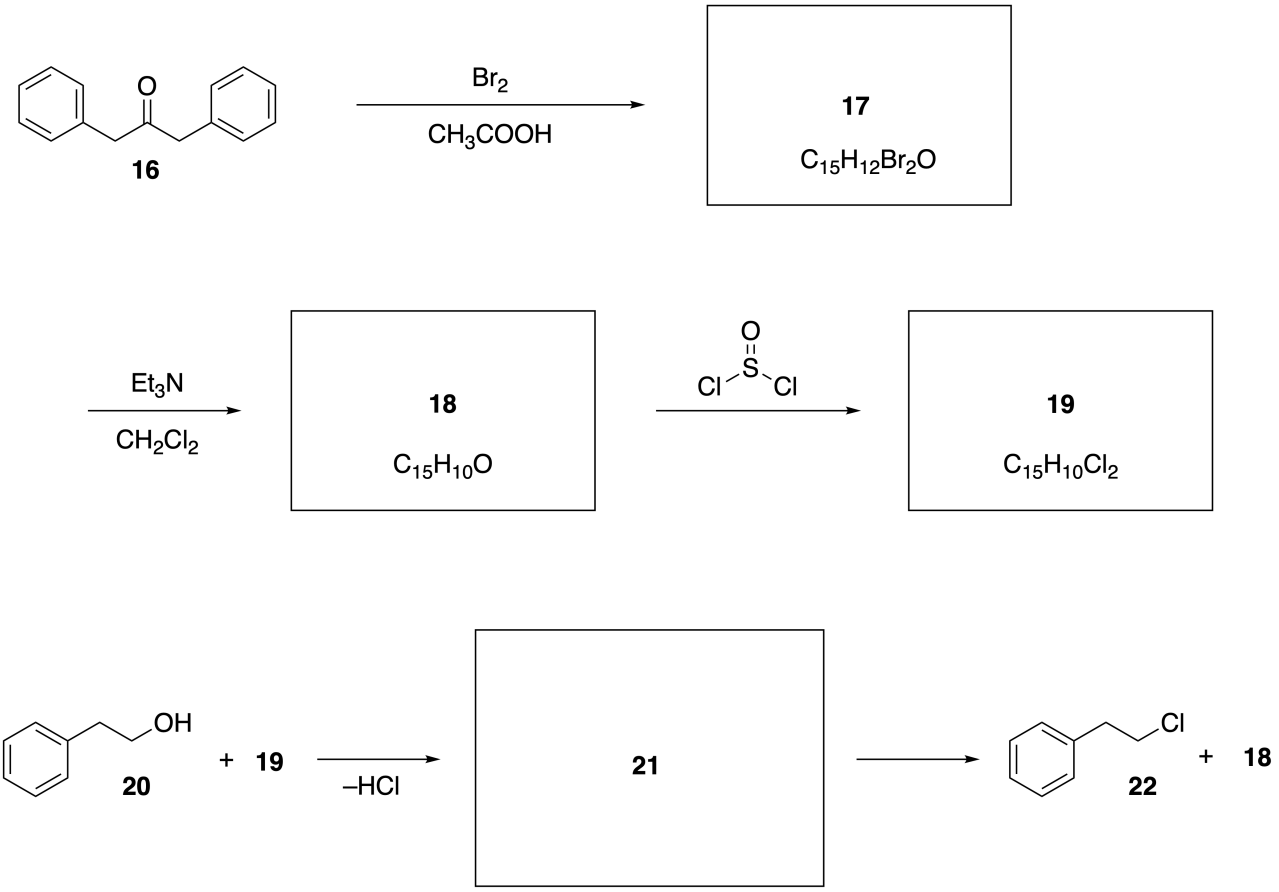
IV 

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



Part B

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



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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

Jugando con la Aromaticidad no-bencenoide

Parte 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)

Parte B

B.1 (10 pt)

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

CRI-1 C-8 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 8
Cover sheet

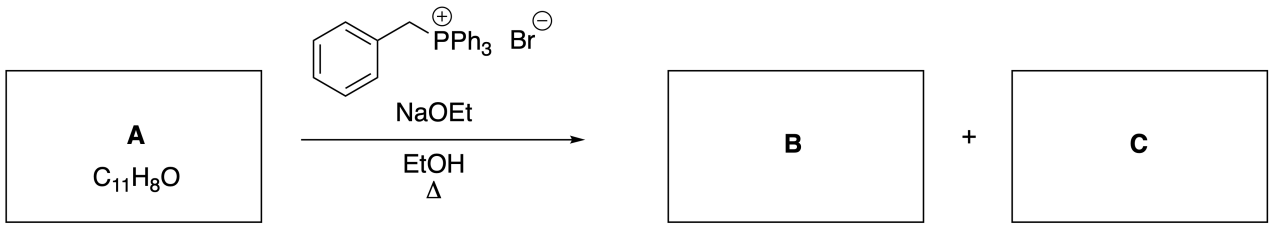
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

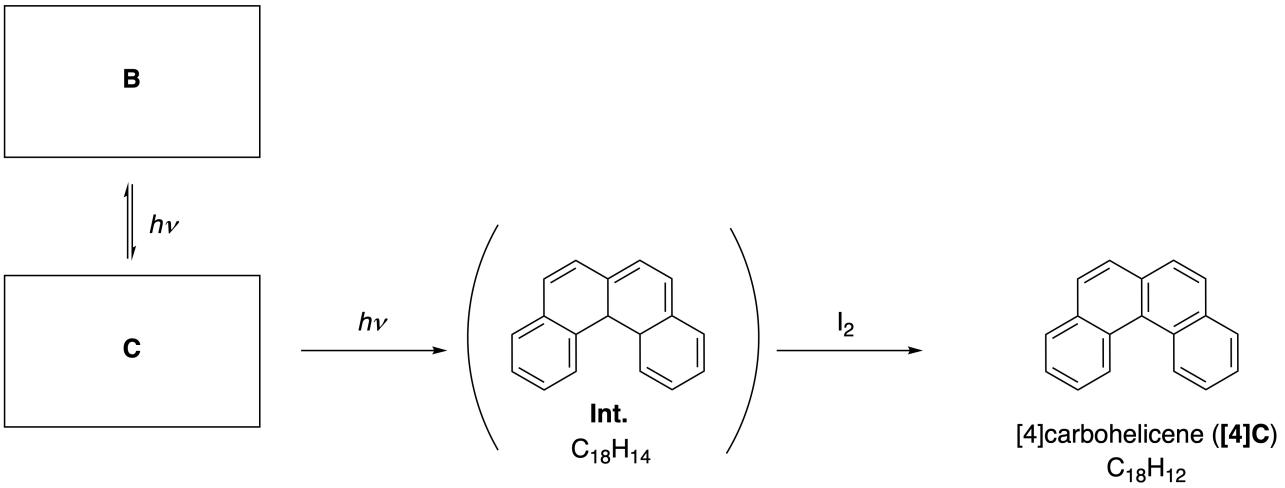
Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

11 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Puntos	9	3	7	3	4	**26**
Puntaje						

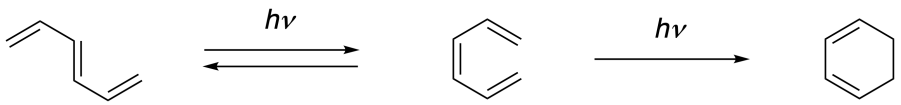
Parte A

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos con conexiones orto sucesivas, son llamados [n]carbohelicenos (donde n representa el número de anillos de seis miembros) (ver debajo). El [4]Carbohelíceno (**[4]C**) es preparado eficientemente por una ruta que utiliza una fotorreacción como se muestra abajo, a través de un intermediario (**Int.**) que es rápidamente oxidado por el yodo.





La fotorreacción transcurre de una manera similar al siguiente ejemplo.

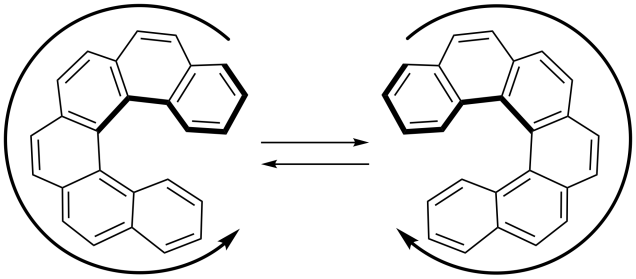


Nota: Para toda la pregunta 8, por favor dibuja dobles y simples enlaces alternados en tus respuestas como se muestra en los ejemplos de carboheliceno. No uses círculos para representar sistemas π conjugados.

A.1	**Dibuje** las estructuras de la **A**–**C**. Los estereoisómeros deben distinguirse.	9pt

A.2	Los intentos para sintetizar [5]carboheliceno a partir de la misma sal de fosfonio y el material de partida adecuado, resultaron en la formación de cantidades traza de [5]carboheliceno, y dando lugar a la formación del producto **D** cuyo peso molecular fue 2 Da menor que el de [5]carboheliceno. Los desplazamientos químicos del 1H RMN de **D** se listan debajo. Dibuja la estructura de **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

Los [n]carbohelicenos [5]- y mayores, tienen quiralidad helicoidal, y la interconversión entre enantiómeros de estos helicenos es significativamente lenta a temperatura ambiente. La quiralidad de [n]carbohelicenos se define como (M) o (P) como se muestra debajo.



(*M*) (*P*)

Los enantiómeros de los [n]Carbohelicenos con n mayor a 4 pueden ser separados por una columna cromatográfica quiral, la cual fue desarrollada por el Prof. Yoshio Okamoto.

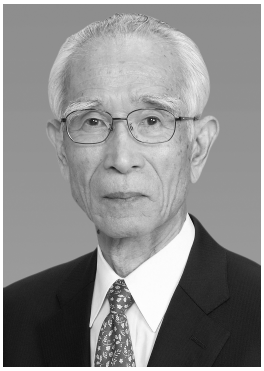
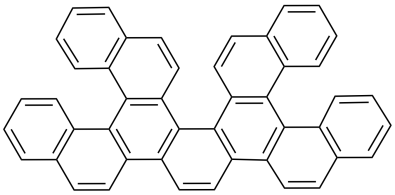
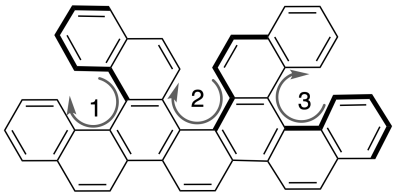


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Los helicenos múltiples son moléculas que contienen dos o más estructuras tipo heliceno. Si la quiralidad helicoidal es considerada, varios estereoisómeros existen en un heliceno múltiple. Por ejemplo, el compuesto E contiene tres partes tipo [5]carbohelicene en una molécula. Uno de los estereoisómeros se describe como *(P, P, P)* tal como se muestra debajo.

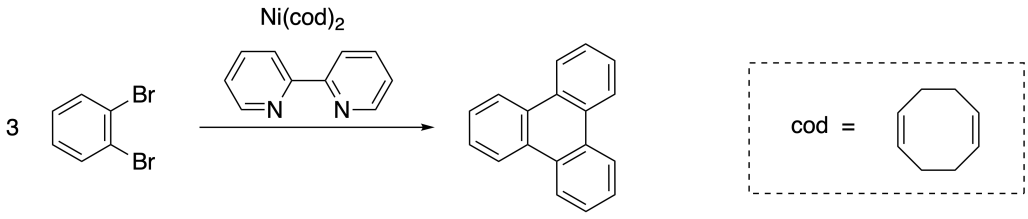


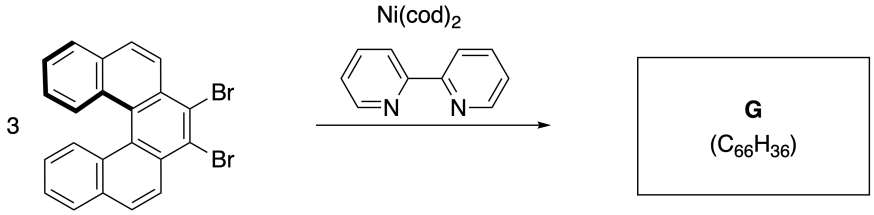
E



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

A.3 La trimerización mediada por níquel de 1,2-dibromobenceno genera trifenileno. Cuando la misma reacción se aplica al enantiómero de **F**, (P)-**F**, se obtiene el heliceno múltiple **G** ($C_{66}H_{36}$) Dado que la interconversión entre estereoisómeros no ocurre durante la reacción, identifica todos los posibles estereoisómeros de **G** formados en este proceso, sin repetirlos. Como referencia, un isómero debe ser dibujado completamente con la quiralidad definida de igual manera que en el ejemplo de arriba, utilizando números; los demás estereoisómeros deben enlistarse utilizando los números y el código *M* y *P* acordes a la numeración. Por ejemplo, los demás estereoisómeros de **E** deberían ser enlistados como (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), y (*M*, *P*, *M*). 7pt



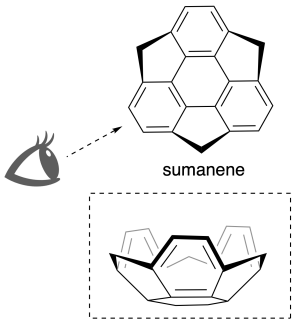


(*P*)-**F**

Parte B

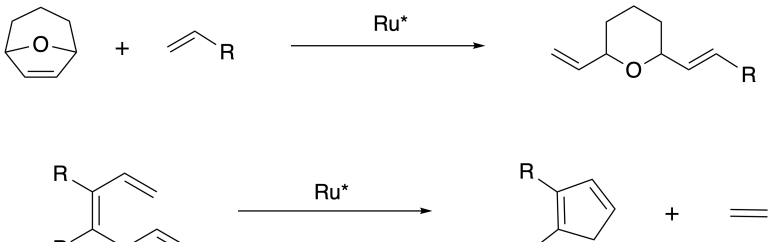
El sumaneno es un hidrocarburo con forma de tazón reportado por primera vez en Japón en 2003. El nombre "sumaneno" deriva de la palabra "suman" que significa girasol.

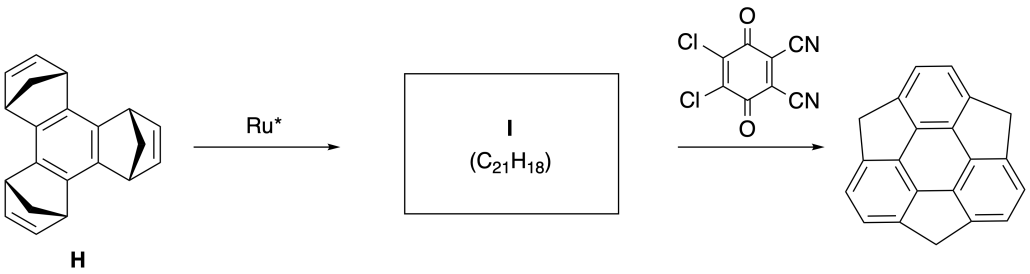
La síntesis de sumaneno se logró mediante una secuencia de reacción que consiste en la apertura de un anillo y una metátesis de cierre de anillo.





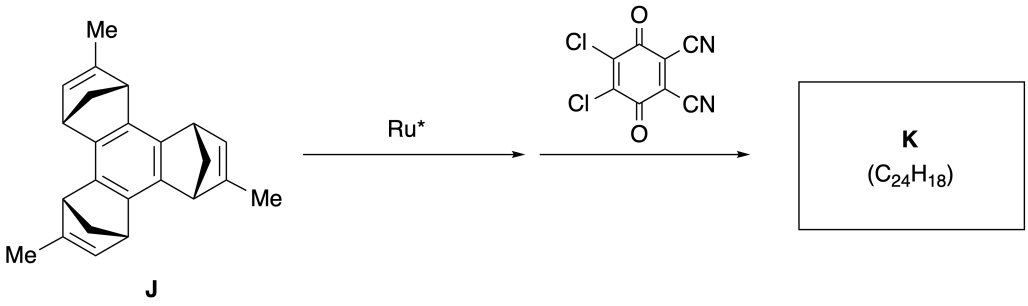
Ejemplos de reacciones de metátesis catalizadas por un catalizador de rutenio (Ru*) se muestran a continuación:





H

B.1	**Dibuje** la estructura del intermediario **I** (su estereoquímica no es requerida).	3pt



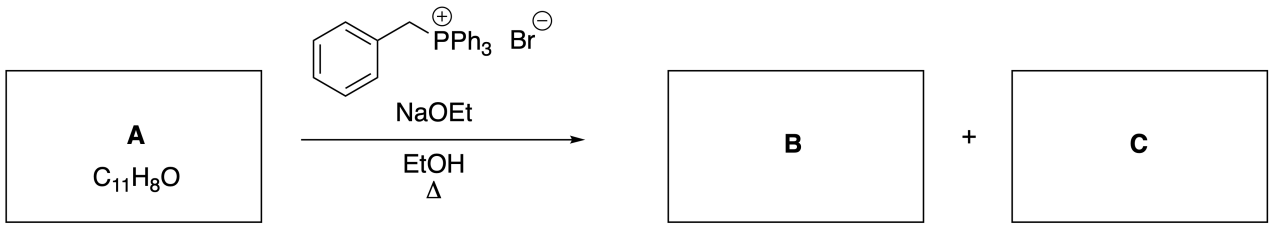
B.2 Partiendo del precursor **J**, ópticamente activo, la misma secuencia de reacción da el derivado de sumaneno **K** ópticamente activo. Los estereocentros en **J** sno sufren inversión durante la reacción de metátesis. **Dibuje** la estructura de **K** con la estereoquímica adecuada. 4pt

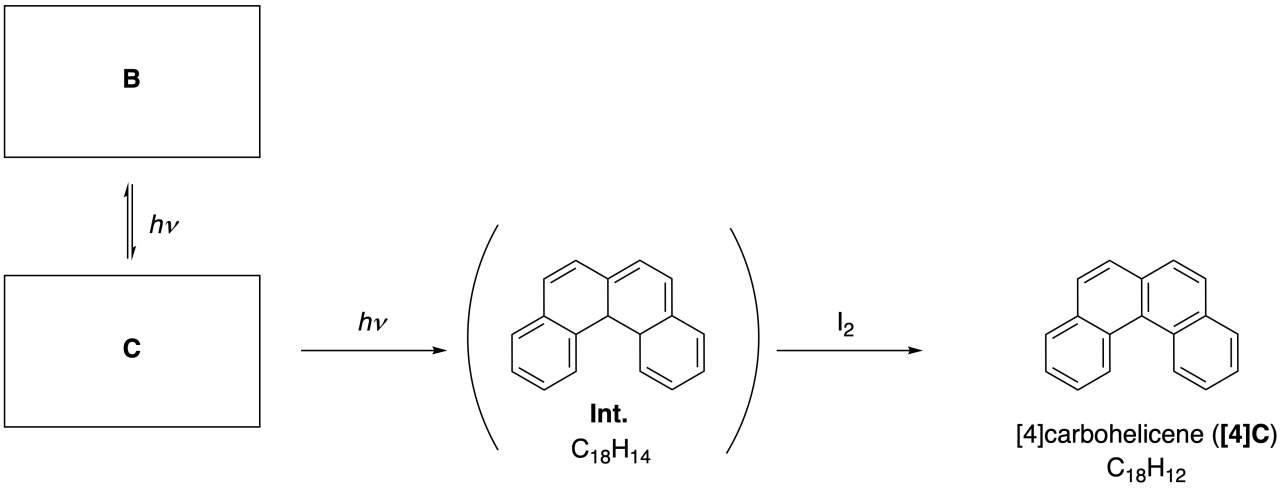
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

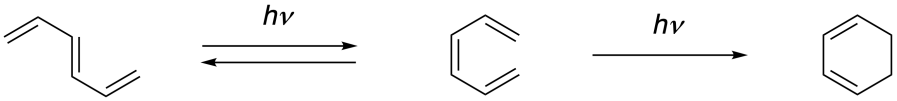
Part A

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.

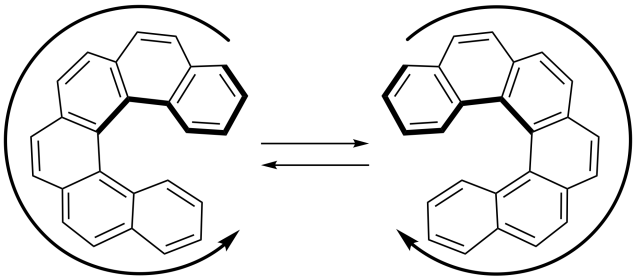


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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 ^{1}H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

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



(*M*) (*P*)

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

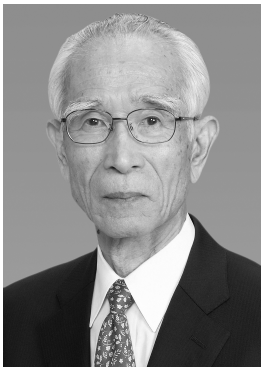
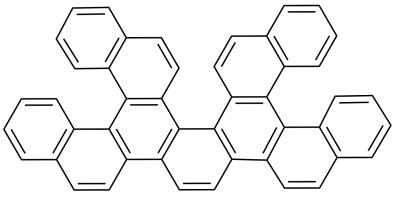
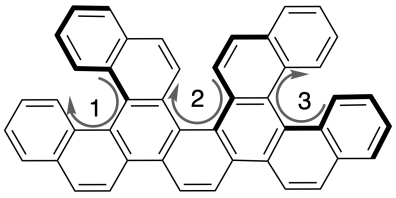


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

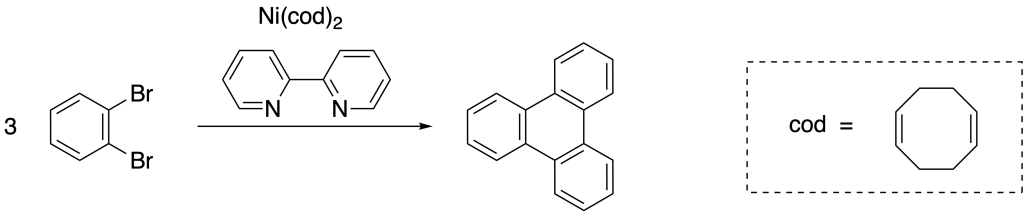


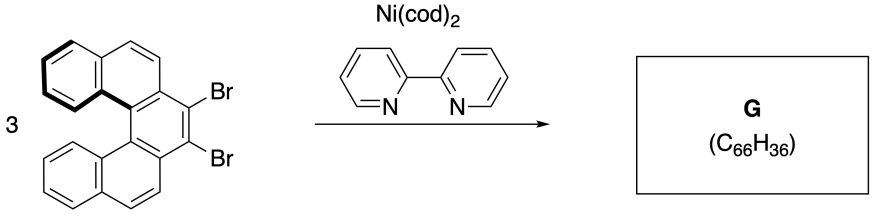
E



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

A.3 The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (*P*)-**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), and (*M*, *P*, *M*). 7pt

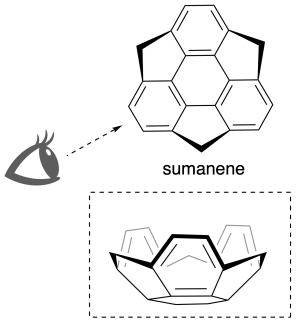




(*P*)-**F**

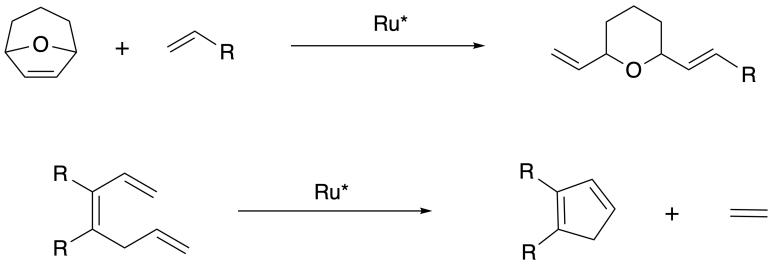
Part B

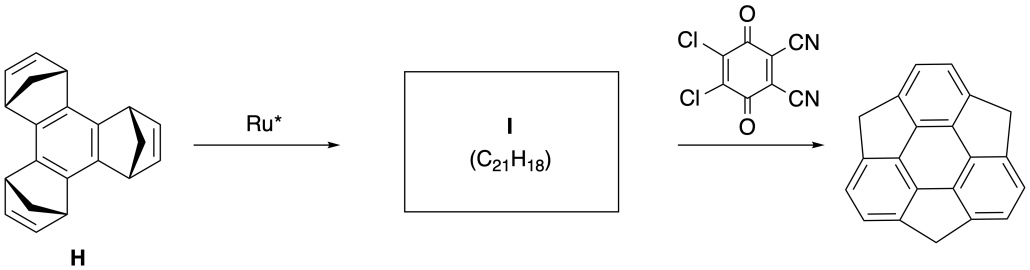
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



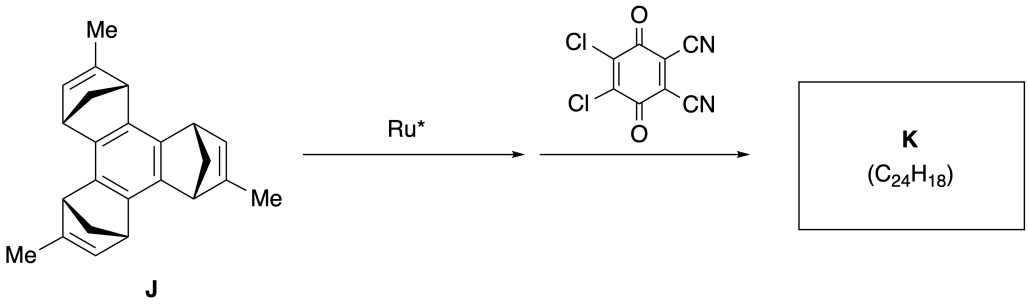


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

Parte A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Parte B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

CRI-1 C-9 C
Ignacio Herrera Gamboa

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

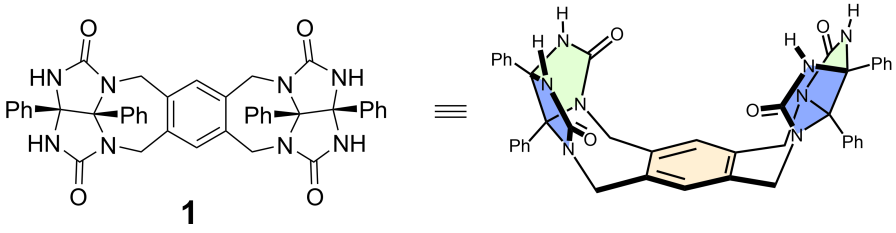
Me gusta y no me gusta la Cápsula

10 % del total						
Preguntas	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Puntos	13	2	2	3	3	**23**
Puntaje						

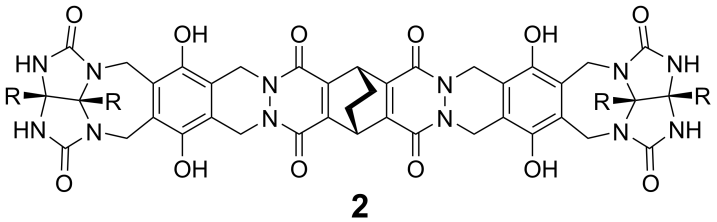
Los niños buenos no hacen esto, pero si desarmas una pelota de tenis, puedes obtener dos piezas con forma de U.



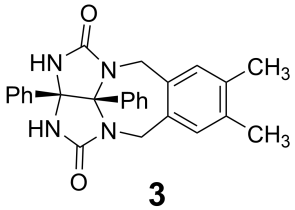
Basados en esta idea, los compuestos **1** y **2** fueron sintetizados como moléculas con forma de U de diferentes tamaños. El compuesto **3** fue preparado en comparación a **1** y el comportamiento de encapsulación de estos compuestos fue investigado.



1

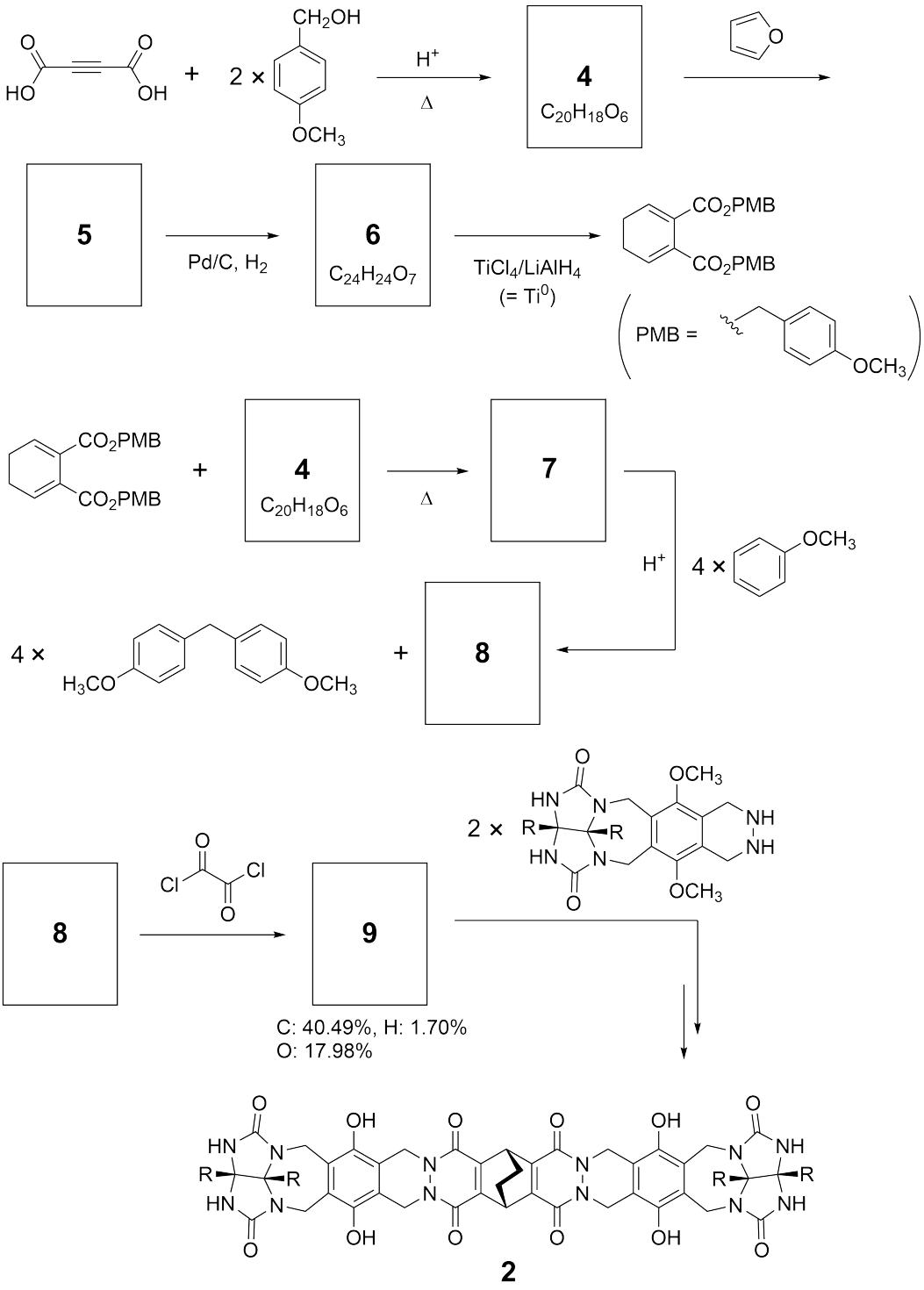


2



3

La ruta sintética para obtener **2** se muestra debajo. La composición elemental del compuesto **9** es: C; 40.49%, H; 1.70%, y O; 17.98% en masa.



A.1	Dibuja las estructuras de 4–9; la estereoquímica puede ser despreciada. Utiliza ”PMB” como sustituyente en lugar de dibujar toda la estructura del grupo p-metoxibencilo mostrado en el esquema de abajo.	13pt

En el espectro de masa de **1**, el pico del ion corresponde a su dímero ($\mathbf{1}_2$) fue claramente observado, mientras que no se observó un pico para el ion $\mathbf{3}_2$ en el espectro de **3**. En el espectro de ^{1}H RMN de una solución de $\mathbf{1}_2$, todos los protones de NH derivados de **1** se observaron como químicamente equivalentes, y su desplazamiento químico fue significativamente diferente al de los protones de NH del compuesto **3**. Estos datos indican que se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de **1** y los átomos **X** de otra molécula de **1** para formar una cápsula dimérica.

A.2	Circula todos los átomos **X** adecuados en **1**.	2pt

A.3	**Indica** el número de enlaces de hidrógeno en la cápsula dimérica ($\mathbf{1}_2$).	2pt

La cápsula dimérica de **1** ($\mathbf{1}_2$) tiene un espacio interno donde donde una pequeña y adecuada molécula Z puede ser encapsulada. Este fenómeno es expresado por la siguiente ecuación:

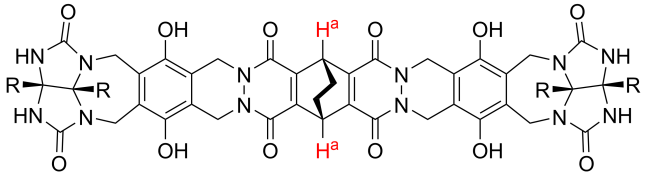
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

La constante de equilibrio de la encapsulación de Z en $\mathbf{1}_2$ está dada de la siguiente manera:

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

La encapsulación de una molécula en una cápsula puede ser monitoreada por espectroscopía de RMN. Por ejemplo, $\mathbf{1}_2$ en C_6D_6 dio diferentes señales en el espectro de ^{1}H RMN antes y después del agregado de CH_4.

El compuesto **2** también forma una cápsula dimérica rígida y más grande ($\mathbf{2}_2$). El espectro de ^{1}H RMN de $\mathbf{2}_2$ fue medido en C_6D_6, C_6D_5F, y en una mezcla de solventes C_6D_6/C_6D_5F manteniendo todas las demás condiciones constantes. Los desplazamientos químicos para el protón H^a de **2** en los mencionados solventes se muestran debajo, y ninguna otra señal además de las listadas se observó para H^a en **2.** Asuma que el interior de la cápsula se encuentra siempre lleno con la máxima cantidad de moléculas de solvente posible y que cada señal corresponde a una de las especies de la cápsula rellena.



2

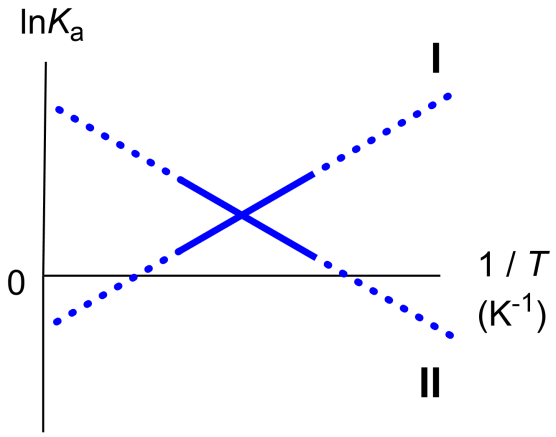
Solvente	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

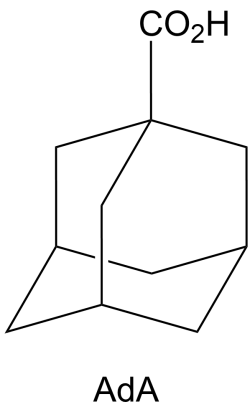
A.4 **<u>Determine</u>** el número de moléculas de C_6D_6 y C_6D_5F encapsuladas en $\mathbf{2}_2$ dan cada una de las señales de H^a. 3pt

Las medidas de ^{1}H RMN en C_6D_6 revelaron que $\mathbf{2}_2$ puede incorporar una molécula de ácido adamantano1-carboxílico (AdA), y la constante de disociación (K_a) que se expresan a continuación se determinaron para varias temperaturas. [solvent@$\mathbf{2}_2$] denota una especie que contiene una o más moléculas de disolvente.

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

De forma similar, el valor de la K_a para el CH_4 y $\mathbf{1}_2$ son dadas por la ecuación (2) a diferentes temperaturas en C_6D_6 también se determinaron mediante mediciones de ^{1}HRMN. Los gráficos de las dos constantes de asociación (como ln $K_a$vs 1/T) se muestran a continuación.





Ninguna molécula de C_6D_6 esta encapsulada en $\mathbf{1}_2$. En la línea **II**, el cambio en la entropía (ΔS) es (1) y el cambio en la entalpía (ΔH) es (2), lo que indica que la fuerza impulsora para la encapsulación en la línea **II** es (3). Por lo tanto, la línea **I** corresponde a (4), y la línea **II** corresponde a (5).

A.5 **Escoja** las opciones correctas en los espacios (1)–(5) en el parrafo A y B. 3pt

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

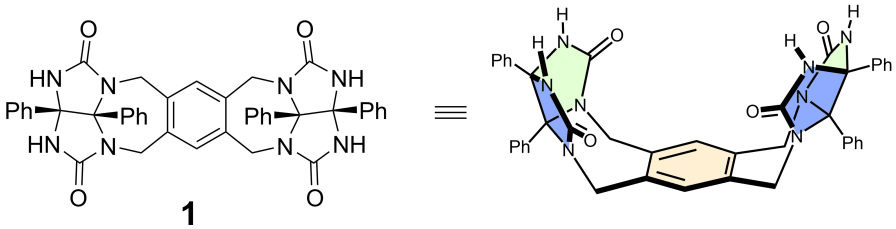
Likes and Dislikes of Capsule

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

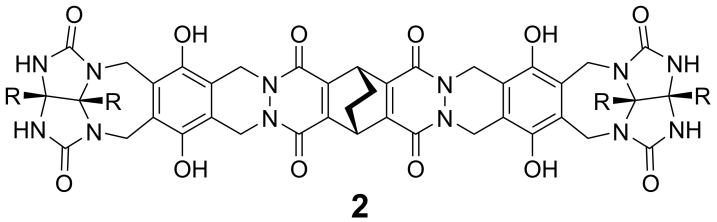
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



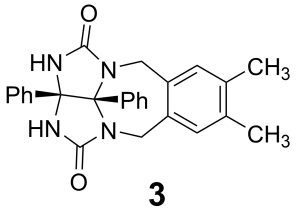
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

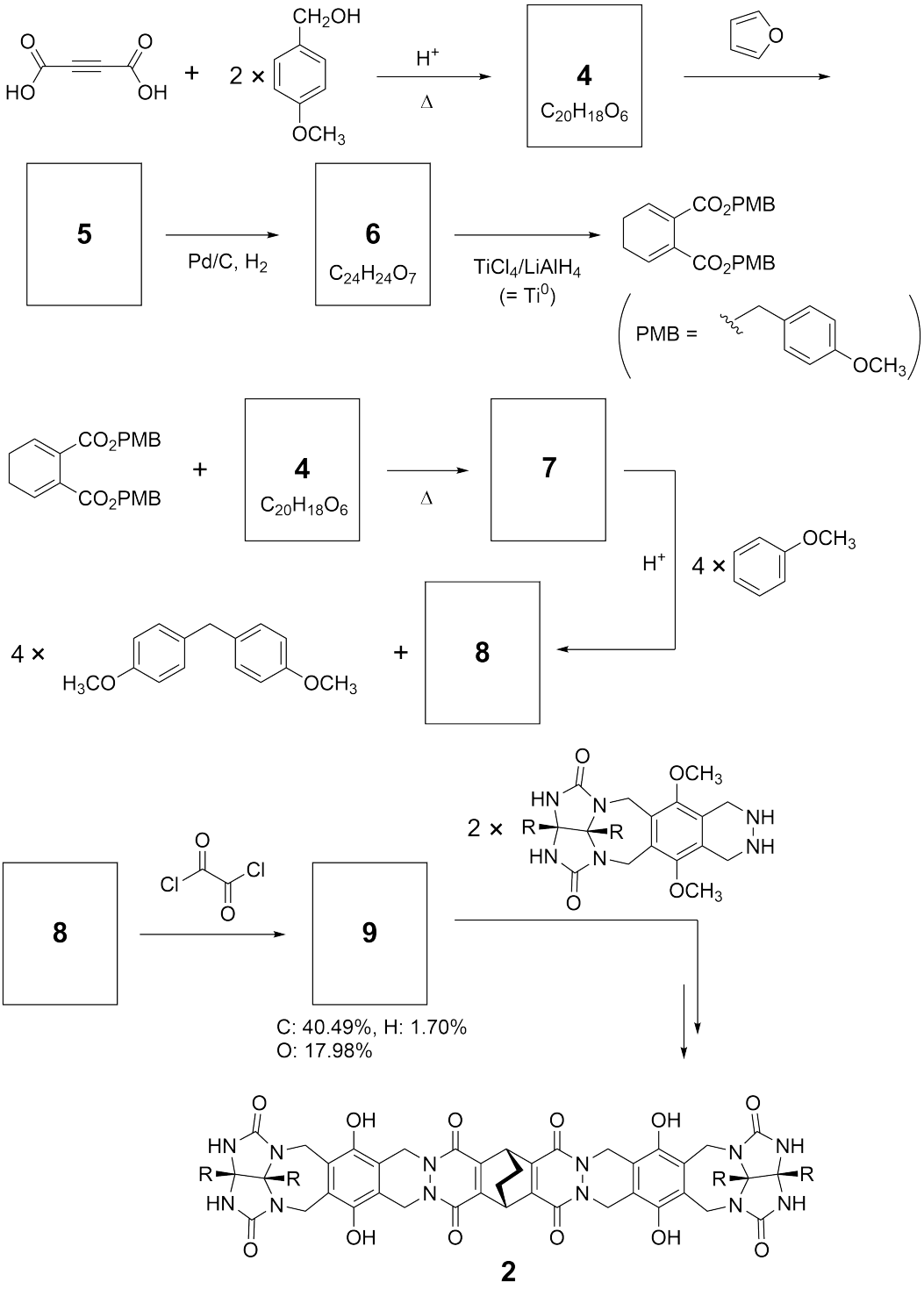


2



3

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



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

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

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

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

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

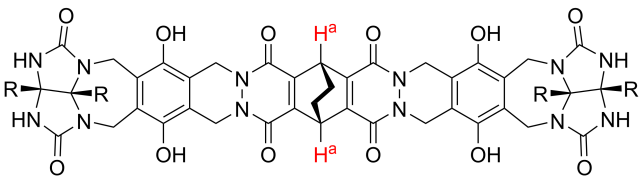
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

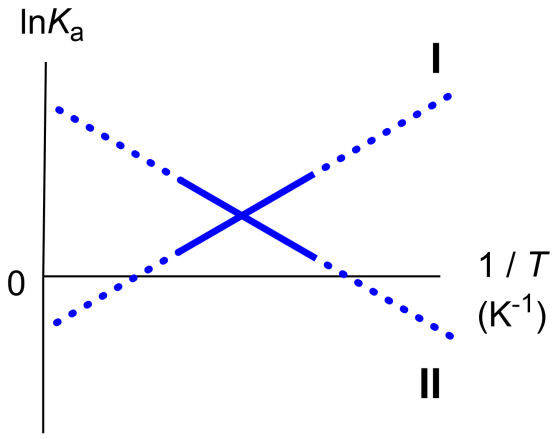
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

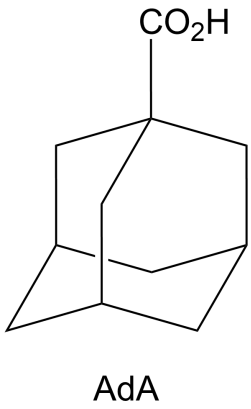
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





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

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

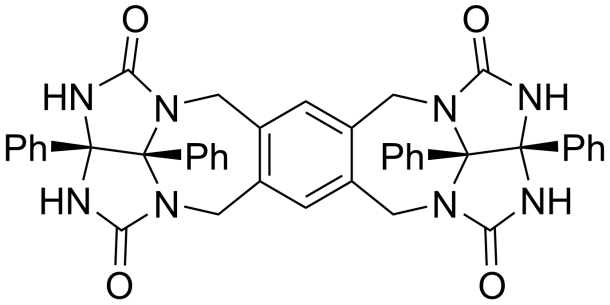
	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

Me gusta y no me gusta la Cápsula

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) of H[a]	numbers of C_6D_6	numbers of C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :