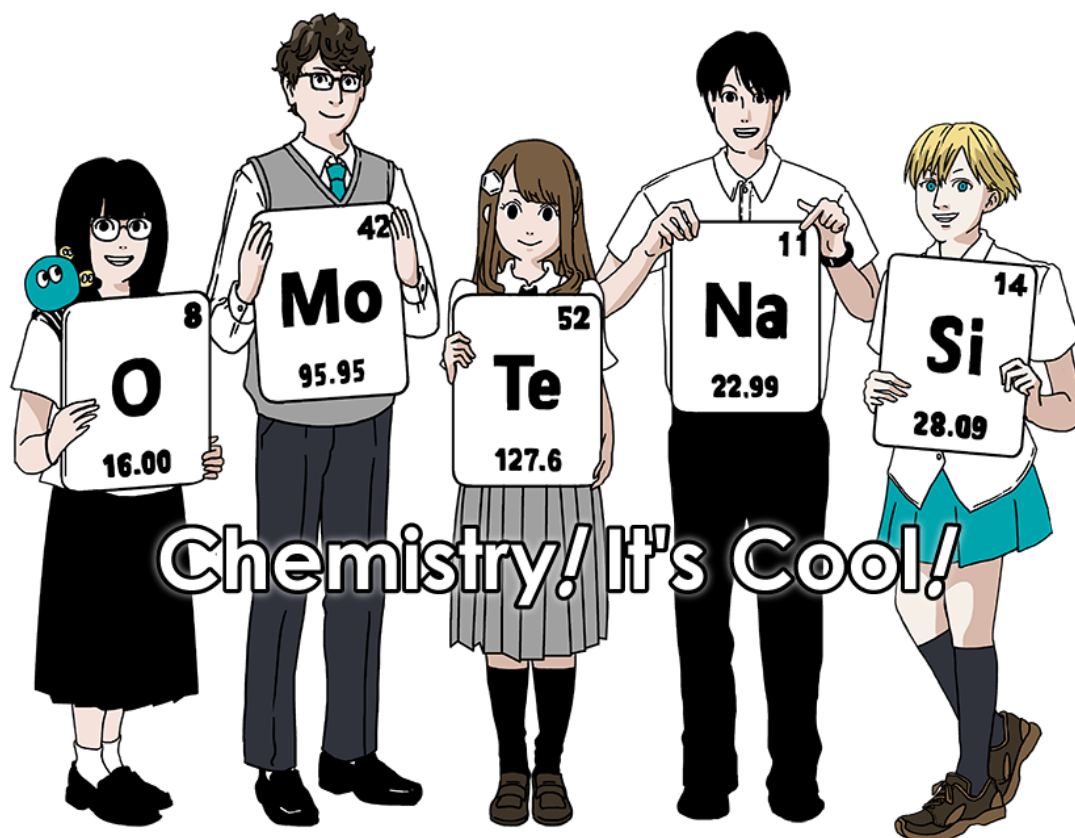


CYP-3 C-0 C-1

**CYP-3 C-0 C**  
CHRISTIANA KOSTA

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

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



Chemistry! It's Cool!

## Γενικές οδηγίες

- Επιτρέπεται να χρησιμοποιείτε μόνο πένα, για να γράφετε τις απαντήσεις σας.
- Η υπολογιστική μηχανή σας θα πρέπει να είναι μη προγραμματιζόμενη.
- Το γραπτό αποτελείται από **9 ερωτήματα**.
- Μπορεί να επιλύσετε τα θέματα με οποιαδήποτε σειρά επιθυμείτε.
- Έχετε **5 ώρες** για την επίλυση όλων των θεμάτων.
- **Να αρχίσετε** να γράφετε όταν σας δοθεί το σήμα έναρξης, **START**.
- Όλοι οι υπολογισμοί σας θα πρέπει να αναγράφονται με πένα στα κατάλληλα τετράγωνα στα **φύλλα απαντήσεων**. Σε περίπτωση που χρειάζεστε πρόχειρο να χρησιμοποιήσετε την πίσω πλευρά του φύλλου ερωτήσεων. Να θυμάστε ότι, οτιδήποτε γράψετε έξω από τα τετράγωνα δεν θα βαθμολογηθεί.
- Εκεί όπου είναι απαραίτητο να αναγράψετε τους σχετικούς υπολογισμούς στα κατάλληλα τετράγωνα. Για τις ορθές απαντήσεις, όλες οι μονάδες θα δίνονται μόνο όταν φαίνονται οι υπολογισμοί.
- Ο επιτηρητής θα δώσει προειδοποίηση **30 λεπτών** πριν από το πέρας της εξέτασης, **STOP**.
- Πρέπει **να σταματήσετε** να γράφετε μόλις δοθεί το σήμα τέλους της εξέτασης **STOP**. Σε αντίθετη περίπτωση θα μηδενιστείτε.
- Η επίσημη αγγλική έκδοση είναι διαθέσιμη, όταν ζητηθεί για σκοπούς διευκρίνησης. • Δεν επιτρέπεται να εγκαταλείψετε το χώρο εργασίας σας χωρίς άδεια. Αν χρειάζεστε οποιαδήποτε βοήθεια (χαλασμένη υπολογιστική, μετάβαση στο αποχωρητήριο, κ.α.) θα ανασηκώσετε το χέρι σας και θα περιμένετε μέχρι να έρθει ο επιτηρητής.

**ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ!**

## Ερωτήματα και βαθμολόγησή τους

	Τίτλος	Ολική βαθμολογία	Εκατοστιαία
1	Το υδρογόνο σε μια μεταλλική επιφάνεια	24	11
2	Ισοτοπική χρονοκάψουλα	35	11
3	Νόμος Lambert-Beer?	22	8
4	Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου	32	11
5	Το μυστηριώδες πυρίτιο	60	12
6	Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης	45	13
7	Παίζοντας με την Non-benzenoid αρωματικότητα	36	13
8	Δυναμικά Οργανικά Μόρια και η χειρικότητά τους	26	11
9	Συμπάθειες και αντιπάθειες της καψούλας	23	10
		<b>Ολικό</b>	<b>100</b>



CYP-3 C-0 G-3

# G0-3

Greek (Cyprus)

## Φυσικές σταθερές και εξισώσεις

### Constants

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

## Equations

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

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

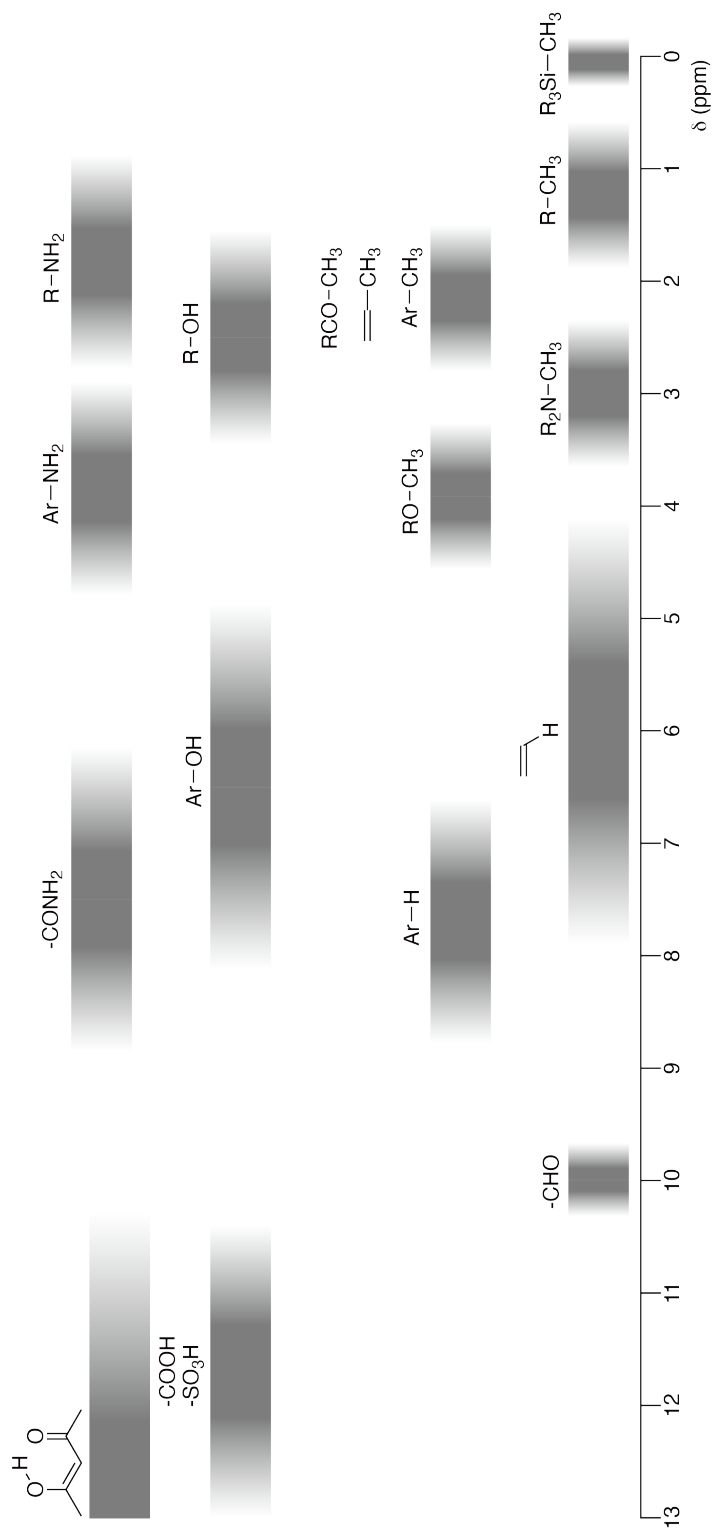
## Περιοδικός Πίνακας

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

Key:

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

**<sup>1</sup>H NMR Χημικές μετατοπίσεις**







CYP-3 C-0 G-8

**G0-8**  
Greek (Cyprus)

---

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

CYP-3 C-1 C-1

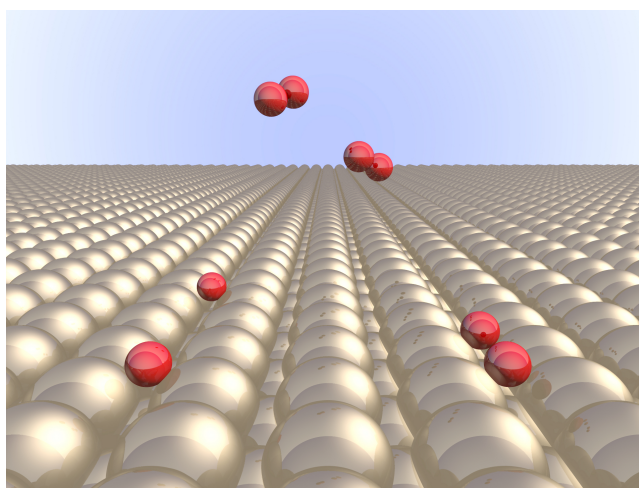
**CYP-3 C-1 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

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

## Το υδρογόνο σε μια μεταλλική επιφάνεια

11 % της συνολικής βαθμολογίας							
Ερώτημα	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Βαθμολογία							



Το Υδρογόνο είναι μια μελλοντική πηγή ενέργειας, η οποία δεν θα εξαρτάται από τα ορυκτά καύσιμα. Στο ερώτημα αυτό θα μελετηθεί η διεργασία αποθήκευσης του Υδρογόνου σε μέταλλα, τα οποία σχετίζονται με την τεχνολογία μεταφοράς τους.

### Μέρος Α

Το υδρογόνο απορροφάται στο σύνολο της μάζας του μετάλλου, μέσω της επιφάνειάς του. Αρχικά γίνεται προσρόφηση του υδρογόνου στη μεταλλική επιφάνεια,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , με (g) και (ad) συμβολίζονται η αέρια και η προσροφημένη μορφή του υδρογόνου αντιστοίχως. Τα μόρια του ( $\text{H}_2$ ) όταν φτάσουν στη μεταλλική επιφάνεια (M), σταδιακά διαχωρίζονται σε άτομα H και προσρρώνονται σε ατομική μορφή H (Fig. 1). Στο Fig. 2 παρουσιάζεται η εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας του  $\text{H}_2$  συναρτήσει δύο μεταβλητών: της ενδομοριακής απόστασης των ατόμων,  $d$ , και το ύψος από τα άτομα της μεταλλικής επιφάνειας,  $z$ . Ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων H είναι παράλληλος με τη μεταλλική επιφάνεια και το κέντρο μάζας του μορίου βρίσκεται πάντα επάνω στην κάθετη διακεκομμένη γραμμή, όπως φαίνεται στο Fig. 1. Στο Fig. 2 φαίνεται το contour plot της δυναμικής ενέργειας από τον διαχωρισμό που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια. Οι αριθμοί στις ισοϋψείς καμπύλες αντιστοιχούν στη δυναμική ενέργεια εκφρασμένη σε kJ ανά mole  $\text{H}_2$ . Η απόσταση μεταξύ των συνεχών γραμμών είναι  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , μεταξύ των διακεκομμένων είναι  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , και μεταξύ μιας συνεχούς με μιας διακεκομμένης είναι  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Η zero-point vibration energy να αγνοηθεί.

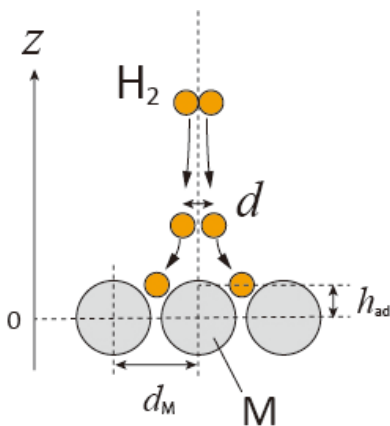


Fig.1 ΔΟρισμός μεταβλητών. Το σχήμα δεν είναι σε κλίμακα.

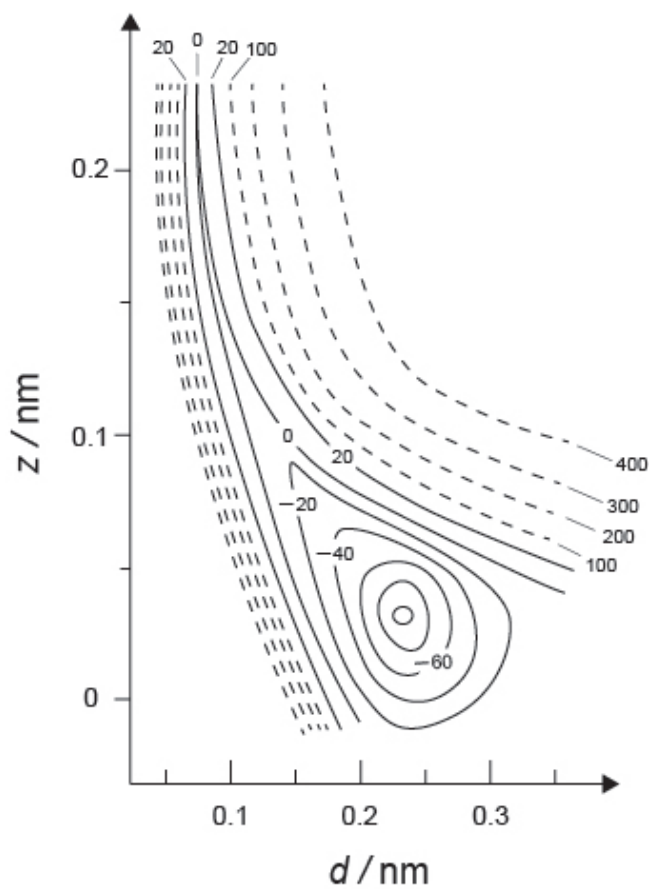


Fig.2

- A.1** Για κάθε μια από τις προτάσεις (i)–(iii), να επιλέξετε από τις απαντήσεις A–G 6pt  
αυτή με την πλησιέστερη τιμή.
- (i) Η ενδομοριακή απόσταση μεταξύ των ατόμων στο μόριο του αερίου  $H_2$  είναι  
(ii) Η ενδομοριακή απόσταση μεταξύ των ατόμων του μετάλλου ( $d_M$  στο Fig. 1) είναι  
(iii) Η απόσταση μεταξύ των προσροφημένων ατόμων H ακαι της μεταλλικής επιφάνειας ( $h_{ad}$  στο Fig. 1) είναι

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** Για κάθε μια από τις προτάσεις (i)–(ii), να επιλέξετε από τις απαντήσεις A–H 4pt  
αυτή με την πλησιέστερη τιμή.
- (i) Η ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό του αερίου  $H_2$  σε αέριο H είναι  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]  
(ii) Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την προσρόφηση του αερίου  $H_2$  είναι  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

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

## Μέρος Β

Τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου μπορούν είτε να απορροφηθούν στο σύνολο της μάζας του μετάλλου είτε να αποπροσροφηθούν και να βρεθούν στην αέρια κατάσταση, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (1a) και (1b). Με  $H(ab)$  παριστάνονται τα άτομα του υδρογόνου που έχουν απορροφηθεί στο σύνολο της μάζας του μετάλλου.



Οι ταχύτητες ανά θέση επιφάνειας για τις αντιδράσεις προσρόφησης, αποπροσρόφησης και απορρόφησης είναι  $r_1 [s^{-1}]$ ,  $r_2 [s^{-1}]$  and  $r_3 [s^{-1}]$ , αντίστοιχα και εκφράζονται από τους τύπους:

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

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

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

όπου  $k_1 [s^{-1} Pa^{-1}]$ ,  $k_2 [s^{-1}]$  και  $k_3 [s^{-1}]$  είναι οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης και  $P_{H_2}$  είναι η πίεση του  $H_2$ . Το  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) είναι το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων της επιφάνεια του μετάλλου από τα άτομα  $H$  προς τον συνολικό αριθμό των θέσεων. Θεωρήστε ότι η προσρόφηση και η αποπροσρόφηση είναι πολύ πιο γρήγορες από την απορρόφηση ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) και ότι η τιμή του  $\theta$  παραμένει σταθερή.

**B.1** Το  $r_3$  σαεκφράζεται από τον τύπο:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \quad (5)$$

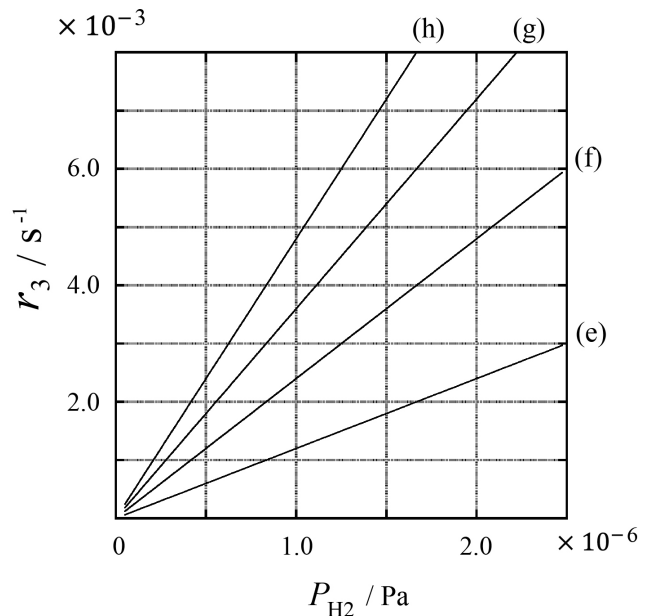
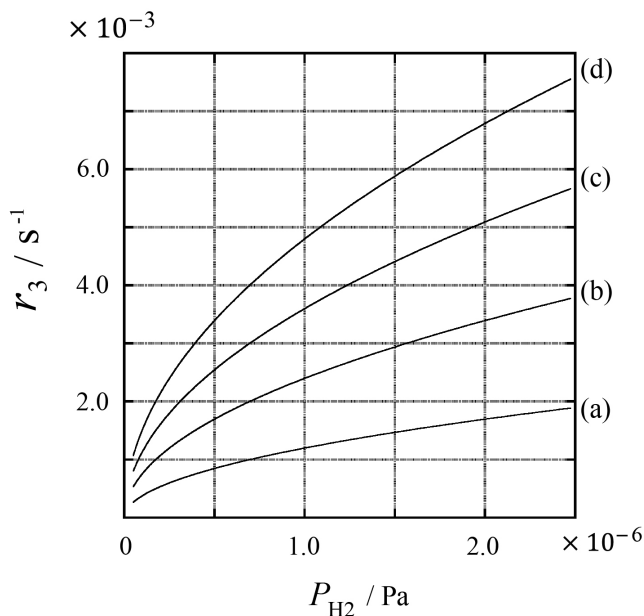
**Να εκφράσετε** το  $C$  συναρτήσει των  $k_1$  και  $k_2$ .

ένα δείγμα μετάλλου με εμβαδόν επιφάνειας  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  τοποθετείται σε δοχείο όγκου ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) με  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). η πυκνότητα των θέσεων της επιφάνειας, που μπορούν να προσροφήσουν άτομα H, είναι  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Η θερμοκρασία της επιφάνειας παραμένει σταθερή στους  $T = 400 \text{ K}$ . Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της αντίδρασης (1) η  $P_{\text{H}_2}$  μειώνεται με σταθερό ρυθμό  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Θεωρήστε ότι το  $\text{H}_2$  είναι ένα ιδανικό αέριο και ότι ο όγκος του μετάλλου είναι αμελητέος.

**B.2** Να υπολογίσετε την ποσότητα  $A$  των απορροφημένων ατόμων H σε moles 3pt  
 ανά μονάδα επιφάνειας ανα μονάδα χρόνου,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ].

**B.3** Να υπολογίσετε την τιμή του  $k_3$  για  $T = 400 \text{ K}$ , και  $C = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Αν 3pt  
 δεν απαντήσατε στο ερώτημα **B.2**, να χρησιμοποιήσετε την τιμή  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

**B.4** Σε άλλη τιμή  $T$ , δίνεται ότι  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  και  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Στα δια- 3pt  
 γράμματα που ακολουθούν εκφράζεται το  $r_3$  συναρτήσει της  $P_{\text{H}_2}$  σε αυτή τη θερμοκρασία  $T$ . Να επιλέξετε τη σωστή καμπύλη από τις (a)-(h).





CYP-3 C-1 A-1

**A1-1**  
Greek (Cyprus)

## Το υδρογόνο σε μια μεταλλική επιφάνεια

### Μέρος Α

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





CYP-3 C-1 A-2

**A1-2**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

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



CYP-3 C-1 A-3

**A1-3**  
Greek (Cyprus)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

CYP-3 C-2 C-1

**CYP-3 C-2 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Ισοτοπική χρονοκάψουλα

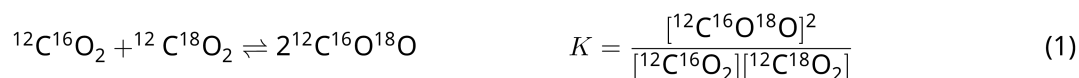
11 % της ολικής βαθμολογίας					
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	A.4	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	8	8	10	9	<b>35</b>
Βαθμολογία					



Τα μόρια που περιέχουν διαφορετικά ισότοπα όπως τα  $\text{CH}_4$  και  $\text{CH}_3\text{D}$ , ονομάζονται isotopologues. Τα isotopologues μόρια, γενικά θεωρούνται ότι έχουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά. Όμως στη φύση παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις.

Θεωρήστε ότι όλες οι ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό το θέμα βρίσκονται σε αέρια κατάσταση.

Δίνονται η απιο κάτω ισορροπία:



Η εντροπία,  $S$ , αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των πιθανών μικροσκοπικών καταστάσεων του συστήματος,  $W$ :

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

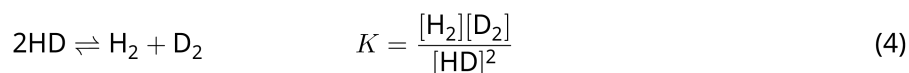
Π.χ. το  $W = 1$  για το  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  και το  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ , ενώ το  $W = 2$  για το  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  επειδή τα άτομα του οξυγόνου είναι διαφορετικά ισότοπα, άρα και διακριτά σε αυτό το μόριο. Επειδή στο δεξιό μέλος της ισορροπίας eq. 1 υπάρχουν δύο μόρια  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  το  $W$  υπολογίζεται  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** Η μεταβολή της ενθαλπίας,  $\Delta H$ , στην eq. 3 είναι πάντα θετική σε όλες τις θερμοκρασίες. 8pt



**Να υπολογίσετε** τις τιμές της σταθεράς της χημικής ισορροπίας,  $K$ , της eq. 3 σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου το  $T \rightarrow 0$  και σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες όπου το  $(T \rightarrow +\infty)$ . Θεωρήστε ότι δεν αλλάζει η αντίδραση σε αυτές τις θερμοκρασίες και ότι η τιμή του  $\Delta H$  συγκλίνει σε μια σταθερή τιμή για τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η  $\Delta H$  της πιο κάτω αντίδρασης υπολογίζεται μέσω των μοριακών δονήσεων.



Σε  $T = 0$  K, η δονητική ενέργεια ενός διατομικού μορίου συχνότητας δόνησης  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] εκφράζεται:

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

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

Όπου  $k$  είναι η σταθερά ισχύος δεσμού και  $\mu$  είναι η ανηγμένη μάζα, η οποία εκφράζεται συναρτήσει των μαζών,  $m_1$  και  $m_2$ , των ατόμων του διατομικού μορίου:

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

**A.2** Η συχνότητα της δόνησης του  $\text{H}_2$  με  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$ . **Να υπολογίσετε** την τιμή της  $\Delta H$  σε  $\text{J mol}^{-1}$  σε  $T = 0$  K για την πιο κάτω αντίδραση: 8pt



Θεωρήστε ότι:

- μόνο η δονητική ενέργεια συνεισφέρει στην τιμή της  $\Delta H$ .
- Για τα μόρια  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , και  $\text{D}_2$  η  $k$  έχει την ίδια τιμή.
- Η μάζα του H είναι 1 Da και η μάζα του D είναι 2 Da.

Ο λόγος των mole για τα  $H_2$ ,  $HD$ , και  $D_2$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Το,  $\Delta_{D_2}$ , ορίζεται ως η μεταβολή στο λόγο των mole του  $D_2$ .

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

Όπου,  $R_{D_2}$  ισούται με το λόγο  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  στο δείγμα και το  $R_{D_2}^*$  ισούται με  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  για  $T \rightarrow +\infty$ . Η κατανομή των ισοτόπων είναι τυχαία για  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Να υπολογίσετε** την τιμή του  $\Delta_{D_2}$  στην κατάσταση ισορροπίας της eq. 4 σε μια θερμοκρασία όπου η τιμή της  $K$  είναι 0.300. Θεωρήστε ότι η αναλογία D και H είναι  $1.5576 \times 10^{-4}$  και  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , αντίστοιχα. 10pt

Γενικά, η αναλογία mole για δις-υποκατεστημένα isotopologue, που περιέχουν δύο "βαριά" ισότοπα σε ένα μόριο, αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας. Θεωρήστε ότι στους λόγους mole τα μόρια του  $\text{CO}_2$  με μοριακή μάζα 44 και 47, συμβολίζονται με  $\text{CO}_2[44]$  και  $\text{CO}_2[47]$ . Η ποσότητα  $\Delta_{47}$  ορίζεται ως :

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

Όπου  $R_{47} = \frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  στο δείγμα και  $R_{47}^* = \frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  για  $T \rightarrow +\infty$ . Η φυσική αφθονία για τα ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου φαίνεται πιο κάτω. Ταγνοήστε κάθε άλλο ισότοπο που δεν αναγράφεται πιο κάτω.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
Φυσική αφθονία	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
Φυσική αφθονία	0.997621	0.0003790	0.0020000

Η εξάρτηση του  $\Delta_{47}$  από την  $T$  (όταν αυτή μετρείται σε Κ) δίνεται από τον τύπο:

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

**A.4** Η τιμή του  $R_{47}$  για δείγμα από απολιθωμένο πλαγκτόν από την Ανταρκτική βρέθηκε ίση με  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **Να υπολογίσετε** τη θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας την τιμή  $R_{47}$ . Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί σε αυτήν του αέρα, όταν το πλαγκτόν ήταν ζωντανό. Για τον υπολογισμό να χρησιμοποιήσετε, μόνο το πιο άφθονο isotopologue του  $\text{CO}_2[47]$ . 9pt



CYP-3 C-2 A-1

**A2-1**  
Greek (Cyprus)

## Ισοτοπική χρονοκάψουλα

**A.1** (8 pt)

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





CYP-3 C-2 A-2

# A2-2

Greek (Cyprus)

A.2 (8 pt)

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



CYP-3 C-2 A-3

# A2-3

Greek (Cyprus)

**A.3** (10 pt)





CYP-3 C-2 A-4

**A2-4**  
Greek (Cyprus)

**A.4** (9 pt)

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

CYP-3 C-3 C-1

**CYP-3 C-3 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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

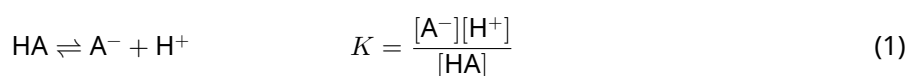
## Νόμος Lambert-Beer?

8 % της ολικής βαθμολογίας				
Ερώτημα	A.1	B.1	B.2	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	10	6	6	<b>22</b>
Βαθμολογία				

Σε αυτό το ερώτημα να αγνοήσετε την απορρόφηση της κυψελίδας και του διαλύτη. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων και των αερίων παραμένει σταθερή στους 25 °C.

### Μέρος A

Ένα υδατικό διάλυμα **X** παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας HA και NaA. Οι τελικές συγκεντρώσεις  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , και  $[H^+]$  στο διάλυμα **X** είναι  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , και  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , αντίστοιχα. Στο διάλυμα υπάρχει η πιο κάτω ισορροπία:



Η οπτική διαδρομή συμβολίζεται με  $l$  στο Μέρος A. Θεωρήστε ότι η πυκνότητα δεν μεταβάλλεται κατά την αραιώση και ότι η μόνη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η eq. 1.

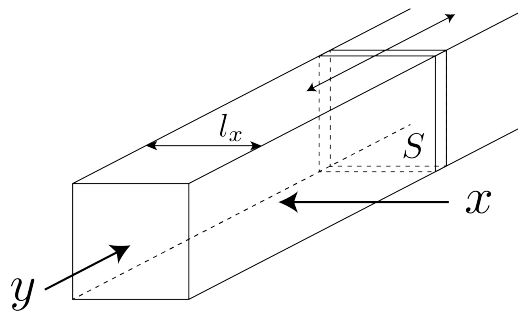
- |            |  |      |
|------------|--|------|
| <b>A.1</b> | <p>Η απορρόφηση του διαλύματος <b>X</b> στο μήκος κύματος <math>\lambda_1</math> είναι <math>A_1</math>. Το διάλυμα <b>X</b> αραιώνεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος που έχει τιμή pH = 2.500 και ο τελικός όγκος είναι ο διπλάσιος του αρχικού. Μετά την αραιώση η τιμή της απορρόφησης δεν μεταβάλλεται και παραμένει <math>A_1</math> σε μήκος κύματος <math>\lambda_1</math>. <b>Να υπολογίσετε</b> τον λόγο <math>\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}</math>, όπου τα <math>\varepsilon_{HA}</math> και <math>\varepsilon_{A^-}</math> είναι οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης των HA και <math>A^-</math>, αντίστοιχα, στο μήκος κύματος <math>\lambda_1</math>.</p> | 10pt |
|------------|--|------|

## Μέρος Β

Θεωρήστε την ακόλουθη ισορροπία στην αέρια φάση



Μια κυψελίδα με ένα κινούμενο τοίχωμα εμβαδού  $S$  (βλέπε στην πιο κάτω εικόνα) γεμίζεται με καθαρό αέριο D μέχρι πίεση  $P$ . Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η ολική πίεση παραμένει  $P$ . Η απορρόφηση του αερίου δίνεται από τον τύπο  $A = \varepsilon(n/V)l$ , όπου  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , και  $l$  είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, η ποσότητα του αερίου σε moles, ο όγκος του αερίου και η οπτική διαδρομή αντίστοιχα. Θεωρήστε ότι όλα τα συστατικά του αερίου μείγματος συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια.



Δίνονται, αν χρειάζονται

	Αρχικά		Στη χημική ισορροπία	
	D	M	D	M
Μερική πίεση	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Ποσότητα σε moles	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Όγκος	$V_0$		$V$	

**B.1** Η απορρόφηση του/των αερίου/αερίων στο μήκος κύματος  $\lambda_{B1}$  μετρημένη κατά τη διεύθυνση  $x$  ( $l = l_x$ ) έχει σταθερή τιμή  $A_{B1}$ , τόσο αρχικά όσο και στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας. **Να υπολογίσετε** τον λόγο  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  στο  $\lambda_{B1}$ , όπου τα  $\varepsilon_D$  και  $\varepsilon_M$  είναι οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης των D και M, αντίστοιχα. 6pt

**B.2** Η απορρόφηση του/των αερίου/αερίων στο μήκος κύματος  $\lambda_{B2}$  μετρημένη κατά τη διεύθυνση  $y$  έχει τιμή  $A_{B2}$ , τόσο αρχικά ( $l = l_{y0}$ ) όσο και στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ( $l = l_y$ ). **Να υπολογίσετε** τον λόγο  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  στο  $\lambda_{B2}$ . 6pt



CYP-3 C-3 A-1

**A3-1**  
Greek (Cyprus)

## Νόμος Lambert-Beer?

### Μέρος Α

**A.1** (10 pt)

(Continued on the next page)



CYP-3 C-3 A-2

**A3-2**  
Greek (Cyprus)

A.1 (cont.)

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





CYP-3 C-3 A-3

**A3-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



CYP-3 C-3 A-4

**A3-4**  
Greek (Cyprus)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

CYP-3 C-4 C-1

**CYP-3 C-4 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

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

## Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου

11 % της ολικής βαθμολογίας							
Ερώτημα	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Βαθμολογία							



Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε κράματα όπως ο ορείχαλκος και το ατσάλι. Ο ψευδάργυρος στα βιομηχανικά απόβλητα διαχωρίζεται με καταβύθιση, και το παραγόμενο ίζημα, ανάγεται ώστε να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί ως μεταλλικός ψευδάργυρος.

### Μέρος Α

Για τη διάλυση του  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$  είναι υπεύθυνες οι ισορροπίες eq. 1-4.



Η διαλυτότητα,  $S$ , του ψευδαργύρου (η συγκέντρωση του ψευδαργύρου σε ένα κορεσμένο διάλυμα) δίνεται από την eq. 5.

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

**A.1** Όταν αποκατασταθούν οι ισορροπίες eq. 1-4, **να υπολογίσετε** το εύρος των τιμών του pH, για το οποίο η  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  είναι η μεγαλύτερη από τις  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  και  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

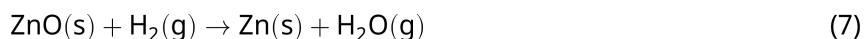
**A.2** Παρασκευάστηκε ένα κορεσμένο διάλυμα  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  με τιμή pH = 7.00 και διηθήθηκε. Στο υγρό διήθημα προστέθηκε NaOH έτσι ώστε το pH να γίνει 12.00. **Να υπολογίσετε** το ποσοστό σε mole του ψευδαργύρου που καταβυθίζεται κατά τη μεταβολή του pH από 7.00 σε 12.00. Αγνοήστε τις όποιες μεταβολές του όγκου που πιθανόν να συμβαίνουν. 5pt

## Μέρος Β

Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου, που ανακτάται, θερμαίνεται και μετατρέπεται σε οξείδιο του ψευδαργύρου σύμφωνα με την αντίδραση:

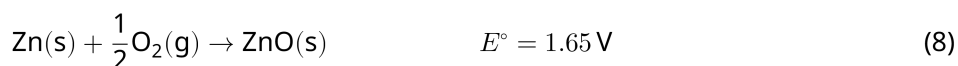


Το οξείδιο του ψευδαργύρου στη συνέχεια ανάγεται σε μεταλλικό ψευδάργυρο με υδρογόνο:



**B.1** Για να γίνεται η αντίδραση (7) σε σταθερή πίεση υδρογόνου 1 bar, είναι απαραίτητο να μειώνεται η μερική πίεση των παραγόμενων υδρατμών. **Να υπολογίσετε** τη μέγιστη τιμή της μερικής πίεσης των υδρατμών έτσι ώστε να γίνεται η αντίδραση (7) στους 300 °C. Στους 300 °C και συνολική πίεση όλων των αερίων ίση με 1 bar, η ενέργεια σχηματισμού κατά Gibbs του οξειδίου του ψευδαργύρου και των υδρατμών είναι  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  και  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , αντίστοιχα. 4pt

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) στις μπαταρίες μετάλλου-αέρα. Στο ηλεκτρόδιο αυτό συνυπάρχουν Zn και ZnO. Η πιο κάτω οξειδοαναγωγική αντίδραση χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού με  $E^\circ$  (HEΔ) στους 25 °C και πίεση 1 bar.



- B.2** Μια μπαταρία ψευδαργύρου-αέρα αποφορτίζεται σε 24 ώρες, όταν διαρρέεται από ρεύμα 20 mA. **Να υπολογίσετε** τη μεταβολή της μάζας της ανόδου (αρνητικού ηλεκτροδίου) της μπαταρίας. 3pt



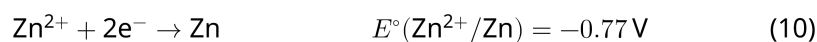
Mt. Fuji

- B.3** Η ΗΕΔ μιας μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος. **Να υπολογίσετε** την ΗΕΔ στην κορυφή του όρους Fuji, όπου η θερμοκρασία του Φεβρουαρίου είναι  $-38^\circ\text{C}$  και το υψόμετρο είναι 3776 m. Η ατμοσφαιρική πίεση δίνεται από τον τύπο: 5pt

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

όπου  $h$  [m] το υψόμετρο και  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] η θερμοκρασία. Η αναλογία σε mole του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα είναι 21%. Η μεταβολή της ενέργειας κατά Gibbs της αντίδρασης (8) είναι  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  στους  $-38^\circ\text{C}$  και 1 bar.

- B.4** **Να υπολογίσετε** τη μεταβολή της ενέργειας κατά Gibbs για την αντίδραση (6) στους  $25^\circ\text{C}$ . Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  και  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  στους  $25^\circ\text{C}$  και 1 bar, (10) και (11), αντίστοιχα. 9pt





CYP-3 C-4 A-1

**A4-1**  
Greek (Cyprus)

## Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου

### Μέρος Α

**A.1** (6 pt)

< pH <



CYP-3 C-4 A-2

**A4-2**  
Greek (Cyprus)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





CYP-3 C-4 A-3

**A4-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



CYP-3 C-4 A-4

**A4-4**  
Greek (Cyprus)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



CYP-3 C-4 A-5

**A4-5**  
Greek (Cyprus)

**B.4** (9 pt)

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

CYP-3 C-5 C-1

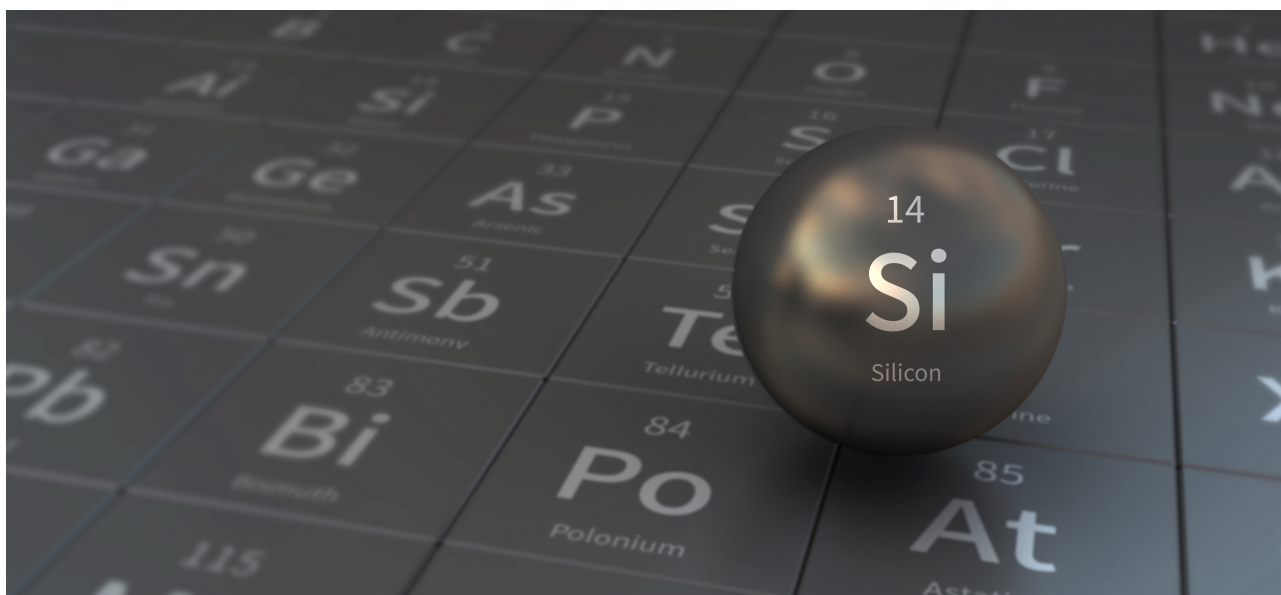
**CYP-3 C-5 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Το μυστηριώδες πυρίτιο

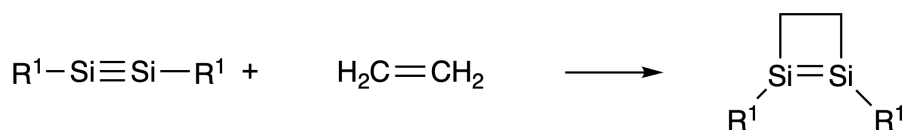
12 % της ολικής βαθμολογίας								
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Ολικό
Μονάδες	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Βαθμολογία								



Παρόλο που το πυρίτιο είναι στοιχείο της 14ης ομάδας, όπως τον άνθρακα, εντούτοις οι ιδιότητες τους διαφέρουν κατά πολύ.

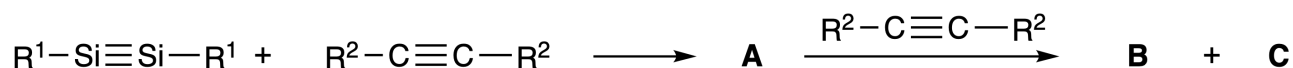
### Μέρος Α

Σε αντίθεση με τον τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, ο τριπλός δεσμός πυριτίου-πυριτίου σε ένωση με χημικό τύπο  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: οργανικός υποκαταστάτης) είναι εξαιρετικά δραστικό. Για παράδειγμα, αντιδρά με το αιθένιο και σχηματίζει ένα κυκλικό προϊόν, το οποίο περιέχει ένα τετραμελή δακτύλιο.



Όταν αντιδρά το  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  με ένα αλκίνιο ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), σχηματίζεται η ένωση **A** με τετραμελή δακτύλιο ως αρχικό ενδιάμεσο. Στη συνέχεια η ένωση **A** αντιδρά με ένα ακόμη μόριο  $R^2-C \equiv C-R^2$  παράγει τα ισομερή **B** και **C**. Και τα δύο ισομερή εμφανίζουν κυκλικές συζυγιακές δομές που μοιάζουν με το βεν-

ζόλιο, τα οποία καλούνται 'disilabenzenes', και στα οποία ο εξαμελής δακτύλιος τους και παριστάνεται με τον μοριακό τύπο  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



Τα φάσματα  $^{13}C$  NMR για τις ισομερείς ενώσεις **B** και **C** παρουσιάζουν δύο κορυφές και μία κορυφή αντίστοιχα, οι οποίες στον εξαμελή δακτύλιο  $Si_2C_4$  που περιέχουν.

**A.1** Να σχεδιάσετε τους συντακτικούς τύπους των **A**, **B**, και **C** χρησιμοποιώντας τα  $R^1$ ,  $R^2$ , Si, και C, γράφοντας μια πιθανή δομή συντονισμού. 9pt

**A.2** Να υπολογίσετε την απόλυτη τιμή της ενέργειας σταθεροποίησης λόγω αρωματικότητας (aromatic stabilization energy, ASE) για το βενζόλιο και για το ισομερές **C** (για την περίπτωση στην οποία  $R^1 = R^2 = H$ ), λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή στην ενθαλπία των πιο κάτω αντιδράσεων υδρογόνωσης ακόρεστων συστημάτων (Fig. 1). 7pt

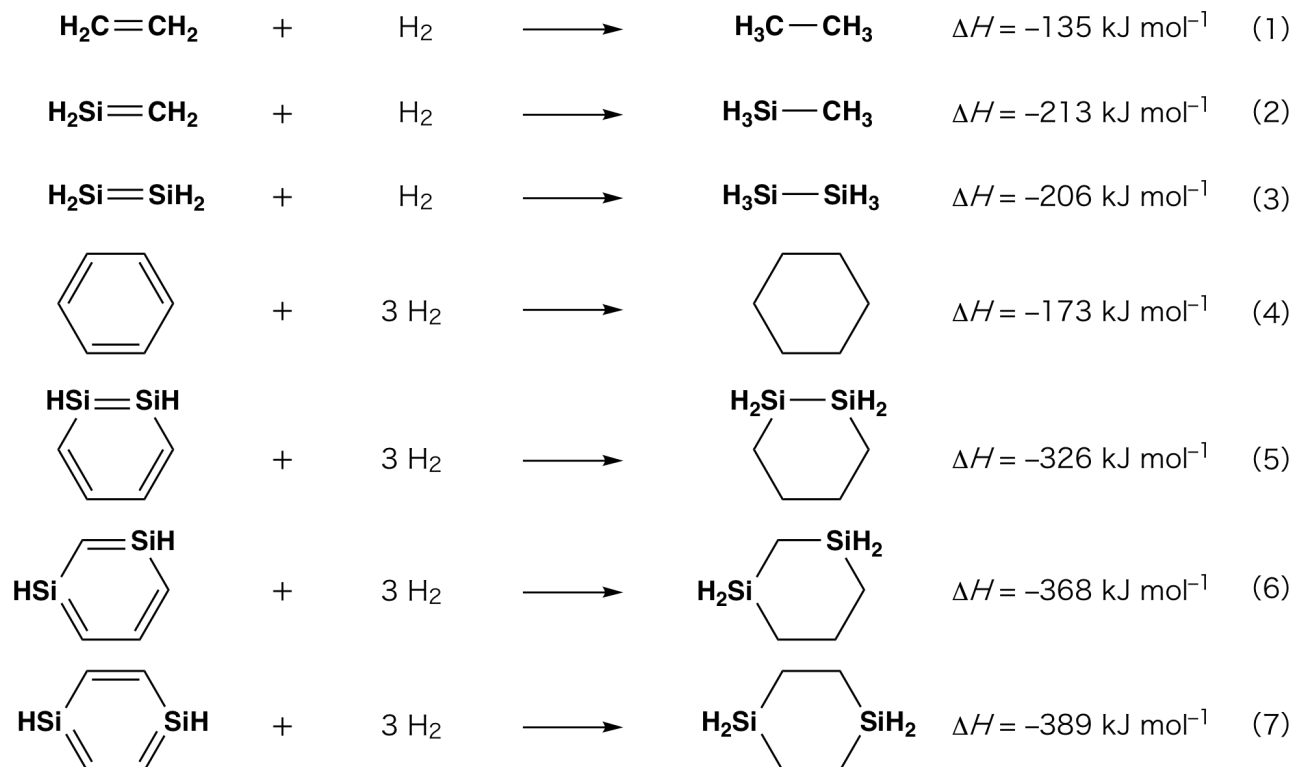


Fig. 1

Όταν θερμαίνεται διάλυμα του **C** σε ξυλόλιο, υφίσταται ισομερισμό και δίνει ένα μείγμα ισορροπίας που περιέχει τις ενώσεις **D** και **E**, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Ο λόγος mole **D** : **E** = 1 : 40.0 στους 50.0 °C ενώ γίνεται **D** : **E** = 1 : 20.0 στους 120.0 °C.

**A.3** **Να υπολογίσετε** την  $\Delta H$  για τη μετατροπή του **D** στο **E**. Θεωρήστε ότι η  $\Delta H$  δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία. 6pt

Η ισομερείωση του **C** προς **D** και **E** γίνεται μέσω μετασχηματισμού των  $\pi$ -δεσμών σε  $\sigma$ -δεσμούς χωρίς να σπάσει κανένας  $\sigma$ -δεσμός. Τα φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR των ισομερών ενώσεων **D** και **E** εμφανίζουν μια κορυφή και δύο κορυφές, αντίστοιχα, οι οποίες οφείλονται στον εξαμελή σκελετό  $\text{Si}_2\text{C}_4$ . Ο σκελετός της ένωσης **D** δεν περιέχει τριμελείς δακτύλιους, ενώ η ένωση **E** έχει δύο τριμελείς δακτυλίους με κοινή πλευρά.

**A.4** **Να σχεδιάσετε** τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων **D** και **E** χρησιμοποιώντας  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, και C. 10pt

## Μέρος Β

Το πυρίτιο όταν ενώνεται με ηλεκτροαρνητικούς υποκαταστάτες όπως το φθόριο, σχηματίζει ενώσεις με μεγάλο αριθμό συντάξεως (> τέσσερις υποκαταστάτες). Όπως τα φθοριούχα άλατα μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια για φθοριώσεις, έτσι και οι ενώσεις του πυριτίου με πολλούς υποκαταστάτες με το φθόριο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια για τη φθορίωση.

Η αντίδραση φθορίωσης  $\text{CCl}_4$  χρησιμοποιώντας το  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ακολουθεί την πιο κάτω πορεία

- **Παρασκευή πρότυπου διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

- Προετοιμασία

Υδατικό διάλυμα **F**: 0.855 g του  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) διαλύονται σε νερό (τελικός όγκος: 200 mL).

Υδατικό διάλυμα **G**: 6.86 g του  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) διαλύονται στο νερό (τελικός όγκος: 200 mL).

- Πορεία

50.0 mL του διαλύματος **F** ογκομετρούνται με προσθήκη του διαλύματος **G** στην παρουσία xylenol orange, ως δείκτη. Ο δείκτης συμπλοκοποιείται με την περίσσεια του  $\text{Ce}^{3+}$ . Μετά από την προσθήκη 18.8 mL διαλύματος **G**, το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από κίτρινο σε κοκκινωπό. Το ίζημα που έχει σχηματιστεί κατά την ογκομέτρηση είναι μια δυαδική ένωση που περιέχει  $\text{Ce}^{3+}$ , και το μόνο παράγωγο του πυριτίου που σχηματίζεται είναι το  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Να γράψετε** την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση της  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  με το  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Αντίδραση του  $\text{CCl}_4$  με το  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

(Για τις παρακάτω διεργασίες η απώλεια ουσίας π.χ. λόγω εξάτμισης είναι αμελητέα).

Ποσότητα ( $x$  [g]) του  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  προστίθεται σε  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) και θερμαίνονται στους 300 °C σε σφραγισμένο δοχείο. Η ποσότητα του  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  που δεν αντέδρασε και το παραγόμενο  $\text{NaCl}$  απομακρύνονται με διήθηση. Το διήθημα αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1.00 L με  $\text{CCl}_4$  (διάλυμα **H**). Τα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  και  $^{19}\text{F}$  NMR του διαλύματος **H** έδειξαν ότι η μόνη ένωση που περιέχει πυρίτιο είναι το  $\text{SiF}_4$ . Στο φάσμα  $^{19}\text{F}$  NMR, επιπλέον του  $\text{SiF}_4$ , εμφανίστηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στα  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , και  $\text{CF}_4$  (βλέπε. Table 1). Ο παράγοντας ολοκλήρωσης στο φάσμα  $^{19}\text{F}$  NMR είναι ανάλογος με τον αριθμό των πυρήνων φθορίου.

Table 1

Δεδομένα φασμάτων $^{19}\text{F}$ NMR	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Παράγοντας ολοκλήρωσης	45.0	65.0	18.0	2.0

Το  $\text{SiF}_4$  υδρολύεται και σχηματίζει το  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  σύμφωνα με την εξίσωση 8:



10 mL διαλύματος **H** προστίθενται σε περίσσεια νερού, η οποία προκαλεί πλήρη υδρόλυση του  $\text{SiF}_4$ . Μετά από τον διαχωρισμό, το υδατικό διάλυμα του  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  που έχει προκύψει από την υδρόλυση, εξουδετερώνεται πλήρως και μετατρέπεται σε  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (υδατικό διάλυμα **J**).

Τα στερεά, τα οποία έχουν απομακρυνθεί με διήθηση (υπογραμμισμένο κείμενο πιο πάνω) δηλαδή το  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  που δεν αντέδρασε και το  $\text{NaCl}$ , διαλύονται πλήρως σε νερό και δίνουν ένα υδατικό διάλυμα όγκου 10.0 L (διάλυμα **K**).

Με την ίδια μέθοδο ογκομετρούνται τα πιο πάνω διαλύματα με πρότυπο διάλυμα το **G**, και οι καταναλώσεις των ογκομετρήσεων αναγράφονται πιο κάτω:

·Για όλη την ποσότητα του διαλύματος **J** : 61.6 mL.

·Για 100 mL διαλύματος **K**: 44.4 mL.

Να σημειωθεί ότι η συνύπαρξη του  $\text{NaCl}$  και του  $\text{SiO}_2$  δεν επηρεάζει την ογκομέτρηση.

**B.2** Να υπολογίσετε τη μάζα του  $\text{NaCl}$  που έχει παραχθεί στο σφραγισμένο δοχείο της αντίδρασης (υπογραμμισμένο κείμενο) και να υπολογίσετε την αρχική μάζα ( $x$  [g]) του  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . 15pt

**B.3** Ποιότητα 77.8% της αρχικής ποσότητας του  $\text{CCl}_4$  δεν αντέδρασε. Να υπολογίσετε τη μάζα του παραγόμενου  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . 8pt





CYP-3 C-5 A-1

**A5-1**  
Greek (Cyprus)

## Μυστηριώδες πυρίτιο

### Μέρος Α

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

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

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



CYP-3 C-5 A-2

# A5-2

Greek (Cyprus)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

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



CYP-3 C-5 A-3

**A5-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Continued on the next page)



CYP-3 C-5 A-4

**A5-4**  
Greek (Cyprus)

**B.2 (cont.)**

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



CYP-3 C-5 A-5

**A5-5**  
Greek (Cyprus)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

CYP-3 C-6 C-1

**CYP-3 C-6 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης

13 % της ολικής βαθμολογίας											
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Βαθμολογία											



Ηφαίστειο στη νήσο Sakurajima

### Μέρος Α

Η Ιαπωνία είναι μια από τις χώρες με το μεγαλύτερο αριθμό ηφαίστειων. Όταν κρυσταλώνονται τα πυριτικά ορυκτά του μάγματος, ένα μέρος από τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης ( $M^{n+}$ ) που υπάρχουν ενσωματώνονται στα πυριτικά ορυκτά. Τα  $M^{n+}$  ιόντα που μελετούνται σε αυτό το ερώτημα έχουν ως υποκαταστάτες ανιόντα οξυγόνου ( $O^{2-}$ ) και αποκτούν τετραϋποκατεστημένη τετραεδρική ( $T_d$ ) γεωμετρία στο μάγμα, ενώ έχουν εξαϋποκατεστημένη οκταεδρική ( $O_h$ ) γεωμετρία στα πυριτικά ορυκτά. Και στις δύο περιπτώσεις βρίσκονται σε high spin ηλεκτρονιακή κατανομή. Ο συντελεστής κατανομής,  $D$ , των ιόντων  $M^{n+}$  ανάμεσα σε αυτά που είναι στα πυριτικά ορυκτά και σε αυτά που είναι στο μάγμα, δίνεται από τη σχέση:

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

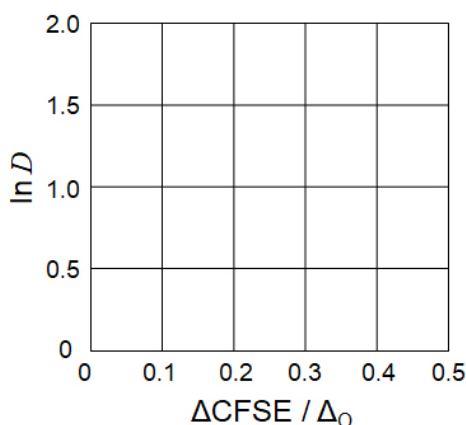
όπου  $[M]_s$  και  $[M]_l$  είναι οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $M^{n+}$  στα πυριτικά ορυκτά και στο μάγμα, αντίστοιχα. Στον πιο κάτω πίνακα αναγράφονται ως παράδειγμα οι τιμές του  $D$  για τα  $Cr^{2+}$  και  $Mn^{2+}$ .

	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
<i>D</i>	7.2	1.1

Για την οκταεδρική γεωμετρία  $O_h$  το  $\Delta_o$  είναι η ενέργεια διάσχισης των d-τροχιακών του  $M^{n+}$  και η  $CFSE^O$  είναι η ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου. Αντίστοιχα ορίζονται για την τετραεδρική γεωμετρία  $T_d$  τα  $\Delta_T$  και  $CFSE^T$ .

**A.1** Να υπολογίσετε την  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  συναρτήσει της  $\Delta_o$  για τα ιόντα  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , και  $Co^{2+}$ . Θεωρήστε ότι  $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ . 6pt

**A.2** Η γραφική παράσταση του  $\ln D$  συναρτήσει του  $\Delta CFSE / \Delta_o$  είναι ευθεία γραμμή, όταν τα μεγέθη αυτά απεικονιστούν στο πιο κάτω γράφημα. Να υπολογίσετε την τιμή του  $D$  για το ιόν του  $Co^{2+}$ . 3pt



Τα οξειδία των μετάλλων MO (όπου M: Ca, Ti, V, Mn, or Co) κρυσταλλώνονται σε δομή rock-salt. Στη δομή αυτή το ιόν  $M^{n+}$  εμφανίζει  $O_h$  γεωμετρία, με high spin ηλεκτρονιακή κατανομή. Η τιμή της ενθαλπίας πλέγματος αυτών των οξειδίων καθορίζεται κυρίως από τις αλληλοεπιδράσεις Coulomb, των οποίων η τιμή σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα και το φορτίο των ιόντων, και δευτερευόντως από μερική την τιμή της  $CFSE$  για τα ιόντα  $M^{n+}$  στη  $O_h$  γεωμετρία.



**A.3** **Να επιλέξετε** την ορθή ομάδα τιμών για τις ενθαλπίες πλέγματος [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] 3pt  
από τις ομάδες τιμών (a) μέχρι (f).

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

**Μέρος Β**

Ένα μικτό οξείδιο **A**, το οποίο περιέχει  $\text{La}^{3+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ , κρυσταλλώνει σε τετραγωνική στοιχειώδη κυψελίδα, όπως φαίνεται στο Fig.1. Στα οκταέδρα  $[\text{CuO}_6]$ , το μήκος δεσμού Cu–O κατά μήκος του άξονα z ( $l_z$ ) είναι μεγαλύτερο από αυτό του άξονα x ( $l_x$ ), με αποτέλεσμα τα  $[\text{CuO}_6]$  πνα παρουσιάζουν παραμορφωμένη  $O_h$  γεωμετρία. Αυτή η παραμόρφωση κάνει τα τροχιακά  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  και  $d_{z^2}$ ) να μην είναι πλέον εκφυλισμένα.

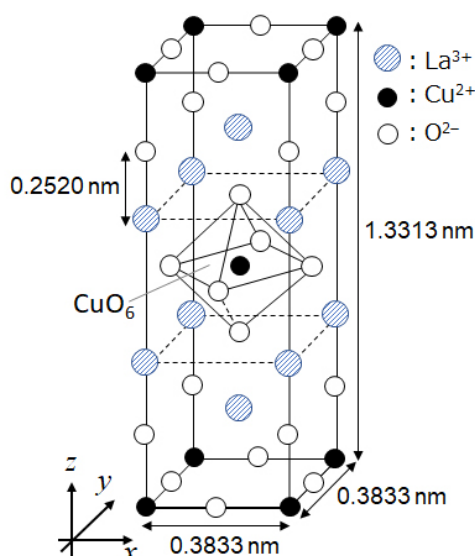


Fig. 1

Η ένωση **A** μπορεί να παρασκευαστεί με θερμική διάσπαση (πυρόλυση) του συμπλόκου **B**, το οποίο παρασκευάζεται από την ανάμειξη χλωριούχων αλάτων των μετάλλων σε αραιό υδατικό διάλυμα αμμωνίας, το οποίο περιέχει squaric acid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , το οποίο είναι διβασικό. Κατά την πυρόλυση του συμπλόκου **B** σε ξηρό αέρα, μέχρι τους  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , έχει απώλεια μάζας 29.1%, η οποία οφείλεται στην απώλεια κρυσταλλικού νερού. Πυρόλυση μέχρι τους  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , προκαλεί περαιτέρω μείωση της μάζας λόγω απελευθέρωσης  $\text{CO}_2$ . Η συνολική απώλεια μάζας κατά την μετατροπή της ένωσης **B** στην ένωση **A** είναι 63.6%. Κατά την πυρόλυση μόνο νερό και  $\text{CO}_2$  απομακρύνονται.

<b>B.1</b>	<b>Να γράψετε</b> τους μοριακούς τύπους των ενώσεων <b>A</b> και <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	Από το Fig. 1 <b>να υπολογίστε</b> τις τιμές των $l_x$ και $l_z$ .	4pt
<b>B.3</b>	Για τα ιόντα $\text{Cu}^{2+}$ στο παραμορφωμένο οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{CuO}_6]$ του <b>A</b> στο Fig. 1, <b>να γράψετε</b> τα ονόματα των διασχισμένων $e_g$ τροχιακών ( $d_{x^2-y^2}$ και $d_{z^2}$ ) στις θέσεις (i) και (ii), και <b>να σχεδιάσετε</b> την ηλεκτρονιακή κατανομή στο κουτί στο φύλλο απαντήσεων σας.	4pt

Το **A** είναι μονωτής. Όταν ένα κατιόν  $\text{La}^{3+}$  αντικατασταθεί από ένα ιόν  $\text{Sr}^{2+}$ , δημιουργείται μια θετική οπή στο κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία το κάνει αγωγίμο. Ως αποτέλεσμα, το ενισχυμένο με  $\text{Sr}^{2+}$  σύμπλοκο **A** εμφανίζει υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 38 K. Κατά την αντίδραση αντικατάστασης του **A**, δημιουργούνται  $2.05 \times 10^{27}$  οπές  $\text{m}^{-3}$ .

**B.4** **Να υπολογίσετε** την εκατοστιαία ποσότητα ιόντων  $\text{Sr}^{2+}$  που αντικαθιστούν τα ιόντα  $\text{La}^{3+}$  χρησιμοποιώντας την αναλογία των mole στην αντίδραση αντικατάστασης. Σημειώστε ότι τα φορτία των ιόντων υποκαταστατών και η κρυσταλλική δομή δεν αλλοιώνονται κατά την αντίδραση αντικατάστασης. 4pt

### Μέρος C

Το  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  αποτελείται από τέσσερις  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  συνδεδεμένες σε δύο ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A). Το μόριο  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  εμφανίζει πολύ ψηλά επίπεδα δομικής συμμετρίας. Δύο άξονες περνούν μέσα από τα άτομα του άνθρακα των τεσσάρων  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  και ένας άξονας περνά διαμέσου των δύο ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$ , οι οποίοι όλοι είναι κάθετοι μεταξύ τους. Όταν χρησιμοποιηθεί ένας δικαρβοξυλικός υποκαταστάτης αντί του  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , σχηματίζεται ένα "cage complex". Το "cage complex"  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  αποτελείται από τους επίπεδους δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες **L1** (Fig. 2B) και του  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). Η γωνία  $\theta$ , μεταξύ των δύο θέσεων σύμπλεξης των δύο καρβοξυλίων (η γωνία που σχηματίζουν τα βέλη στο (Fig. 2B) καθορίζει και τη δομή του "cage complex". Για το **L1** η γωνία  $\theta$  είναι  $0^\circ$ . Σημειώστε ότι τα άτομα του υδρογόνου δεν εμφανίζονται στο Fig. 2.

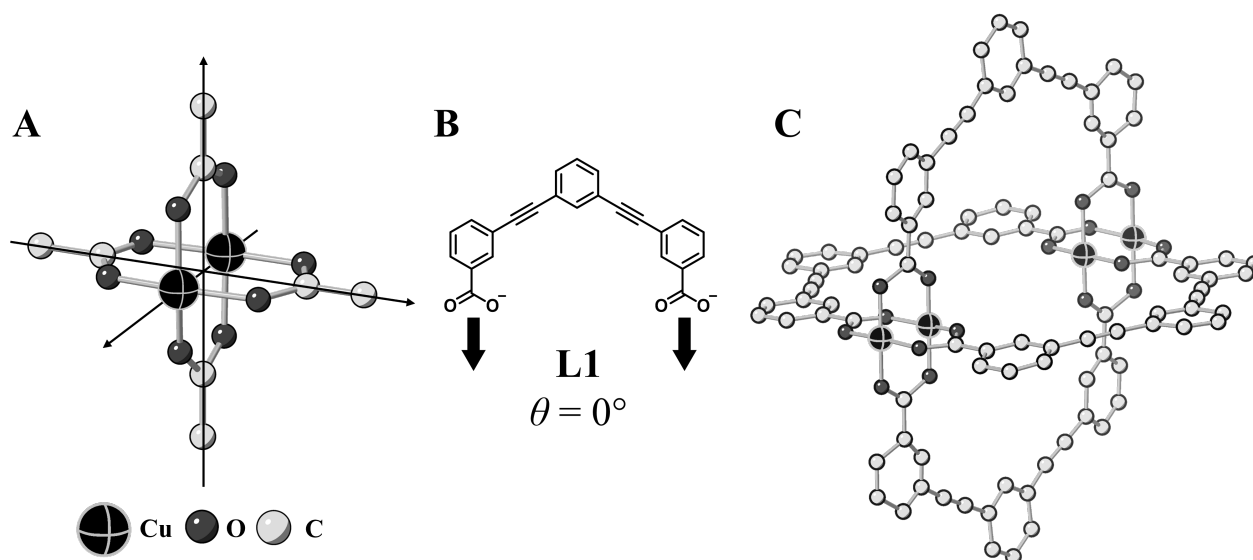
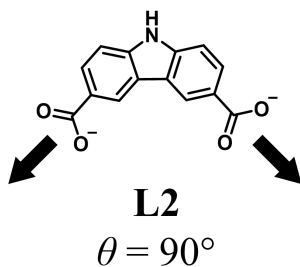


Fig. 2

- C.1** Η γωνία  $\theta$  για τον επίπεδο δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη **L2** είναι  $90^\circ$ . Αν η σύσταση του "cage complex", που σχηματίζεται από τον **L2** και το ιόν  $\text{Cu}^{2+}$  είναι  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , να γράψετε τον μικρότερο ακέραιο συνδυασμό τιμών για τα  $n$  και  $m$ . Θεωρήστε ότι μόνο οι ομάδες  $\text{CO}_2^-$  του **L2** σχηματίζουν δεσμούς με τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$ . 5pt



Το σύμπλοκο του ψευδαργύρου,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , περιέχει τέσσερα ιόντα  $Zn^{2+}$ , σε τετραεδρική γεωμετρία, έξι  $CH_3CO_2^-$ , και ένα  $O^{2-}$  (Fig. 3A). Στο  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , το  $O^{2-}$  βρίσκεται στην αρχή των αξόνων και οι τρεις άξονες που περνούν μέσα από τα άτομα του άνθρακα της  $CH_3CO_2^-$  είναι κάθετοι μεταξύ τους. Όταν το *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) χρησιμοποιηθεί αντί της  $CH_3CO_2^-$ , οι δομικές μονάδες των συμπλόκων του  $Zn^{2+}$  συνδεούνται, μεταξύ τους και σχηματίζουν το κρυσταλλικό στερεό (**X**), το οποίο καλείται ως "porous coordination polymer" (Fig. 3C). Η σύσταση του **X** είναι  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , και έχει κυβική κρυσταλλική δομή με πόρους μεγέθους νανομέτρων. Ο κάθε πόρος παρουσιάζεται ως μια σφαίρα στο Fig. 3D, και κάθε τετραεδρική δομική μονάδα των συμπλόκων του  $Zn^{2+}$  παριστάνεται ως ένα σκούρο γκρίζο πολύεδρο στα Fig. 3C και 3D. Σημειώστε ότι τα υδρογόνα δεν εμφανίζονται στο Fig. 3.

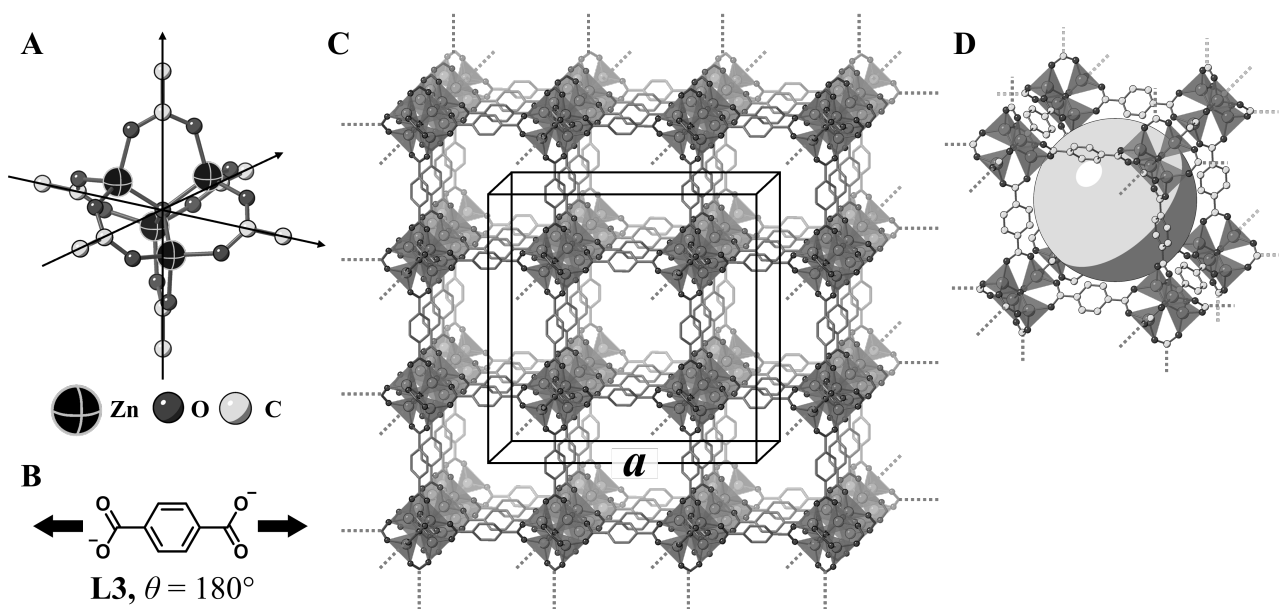


Fig. 3

**C.2** Το **X** έχει κυβική στοιχειώδη κυψελίδα με μήκος πλευράς  $a$  (Fig.3C) και πυκνότητα  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . Να υπολογίσετε το  $a$  σε [cm]. 5pt

**C.3** Η **X** περιέχει πολλούς πόρους και στους πόρους 1 g της **X** μπορεί να διευθετηθούν τα μόρια  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  αερίου  $CO_2$  σε πίεση 1 bar και  $25^\circ C$ . Να υπολογίσετε τον μέσο αριθμό μορίων  $CO_2$  σε κάθε πόρο. 5pt



CYP-3 C-6 A-1

**A6-1**  
Greek (Cyprus)

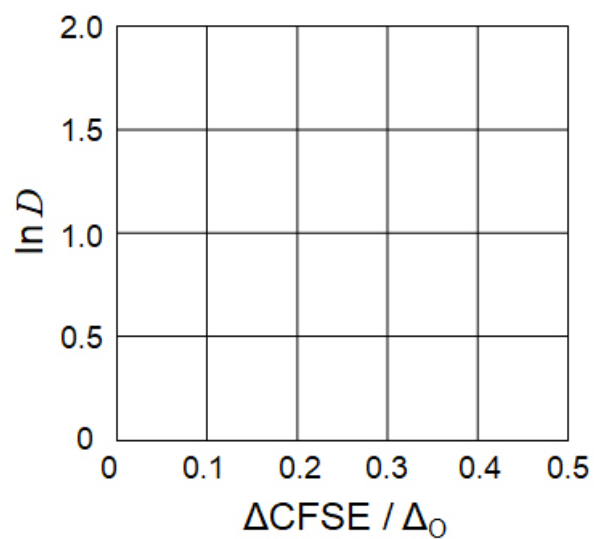
## Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης

### Μέρος Α

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



CYP-3 C-6 A-3

**A6-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (6 pt)

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

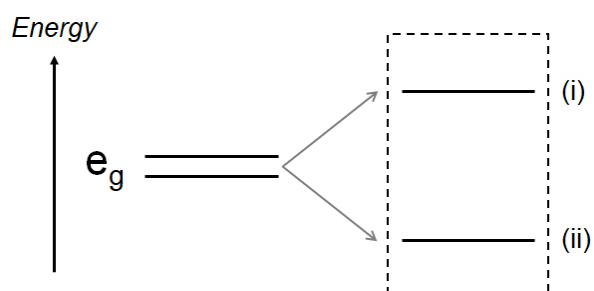
**B.2** (4 pt)

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



**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



CYP-3 C-6 A-5

**A6-5**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



CYP-3 C-6 A-6

**A6-6**  
Greek (Cyprus)

**C.3** (5 pt)

---

CYP-3 C-7 C-1

**CYP-3 C-7 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**ICHO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

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

## Παίζοντας με την non-benzenoid την αρωματικότητα

13 % της ολικής βαθμολογίας					
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	B.1	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	5	2	19	10	<b>36</b>
Βαθμολογία					

Ο Prof. Nozoe (1902–1996) ήταν πρωτοπόρος στην έρευνα για τη μελέτη με non-benzenoid αρωματικότητα, οι οποίες έχουν ευρεία εφαρμογή στην οργανική χημεία.



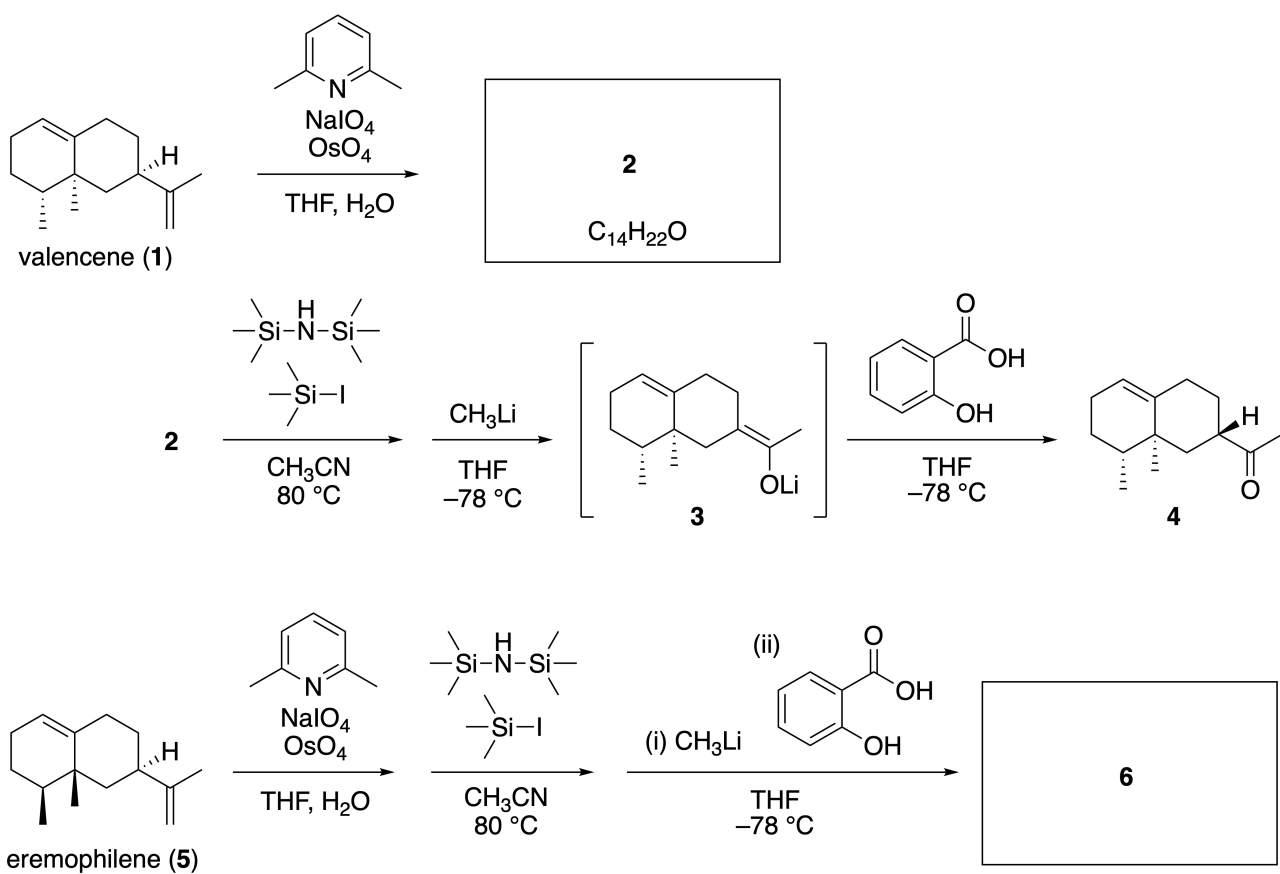
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### Μέρος A

Η Lineariifolianone είναι ένα φυσικό προϊόν με μοναδική δομή, η οποία έχει απομονωθεί από το φυτό *Inula linariifolia*. Ξεκινώντας από τη valencene (**1**), με μετατροπή σε ένα στάδιο, παρασκευάζεται η ένωση **2**, το οποίο μετά από τρία στάδια παράγεται η κετόνη **4** σχηματίζοντας ενδιάμεσα την **3**. Η Eremophilene (**5**) μετατρέπεται στην ένωση **6** με εφαρμογή της ίδιας μετατροπής των 4 σταδίων.



*Inula linariifolia*



**A.1** Να σχεδιάσετε τις δομές των ενώσεων **2** και **6** και να εμφανίζεται τη στεreo-χημεία, όπου χρειάζεται. 5pt

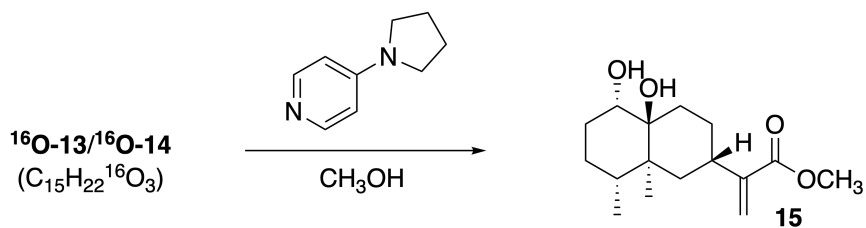
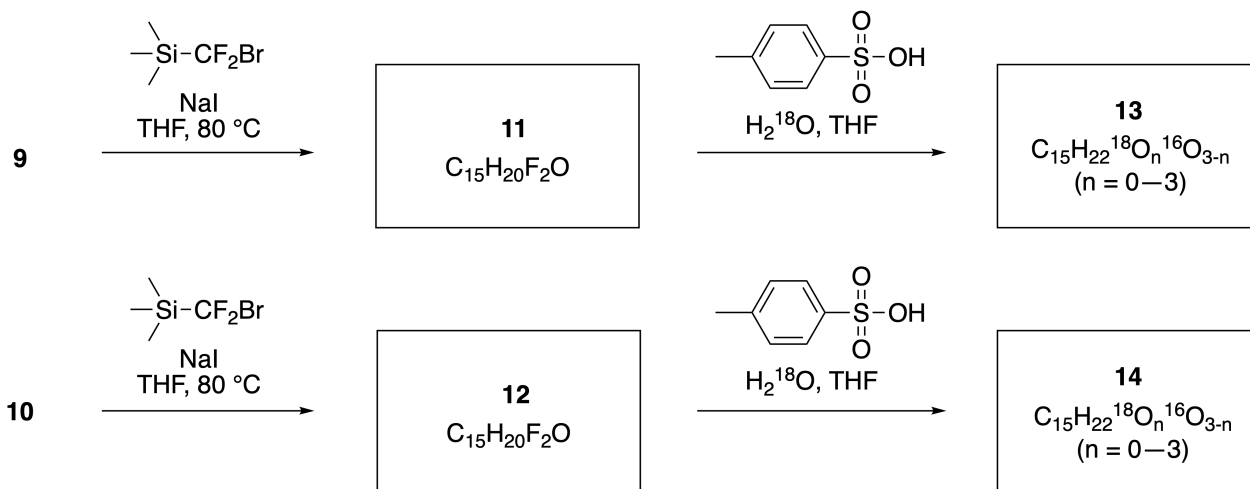
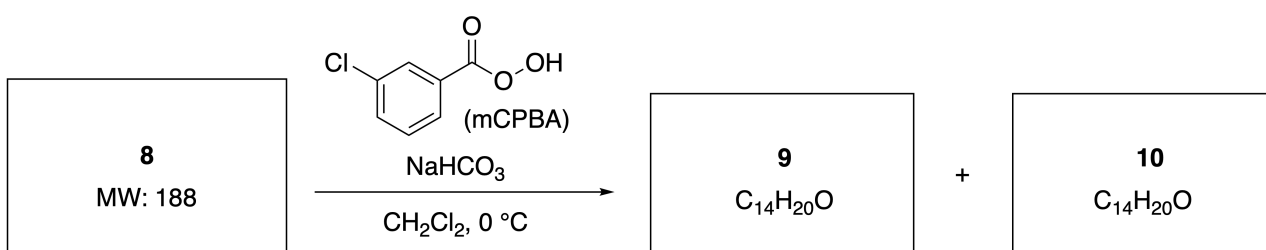
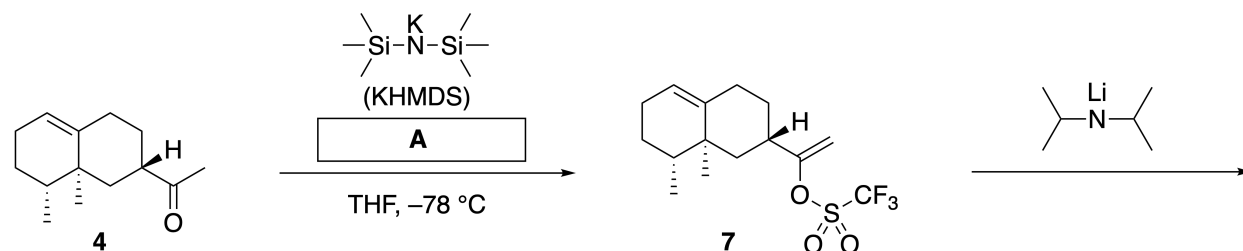


CYP-3 C-7 Q-3

# Q7-3

Greek (Cyprus)

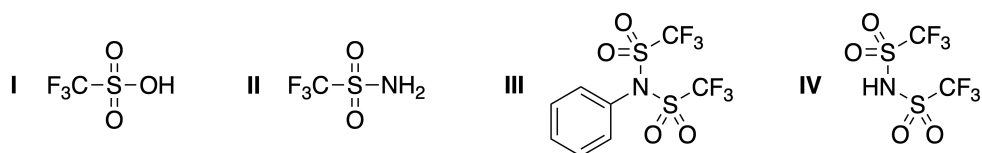
Η κετόνη **4** μετατρέπεται στον εστέρα **15**. Η ένωση **8** (μοριακή μάζα: 188) διατηρεί όλα τα στερεογονικά κέντρα της ένωσης **7**. Οι ενώσεις **9** και **10** έχουν πέντε στερεογονικά κέντρα και κανένα διπλό δεσμό μεταξύ των ανθράκων. Το  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  χρησιμοποιείται στη θέση του  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  λαμβάνονται οι ισοτοπικά επισημασμένες με  $^{18}\text{O}$  linearifolianones **13** και **14** από τις ενώσεις **11** και **12**, αντίστοιχα. Οι ισοτοπικά επισημασμένες με  $^{18}\text{O}$  ενώσεις **13** και **14** είναι ισοτοπομερή. Αγνοώντας την ισοτοπική επισήμανση, η **13** και η **14** δίνουν το ίδιο προϊόν **15**, με την πανομοιότυπη στερεοδιάταξη.





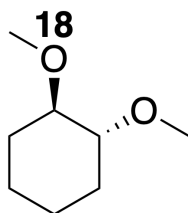
**A.2** Να επιλέξετε τον κατάλληλο χημικό τύπο για το **A**.

2pt



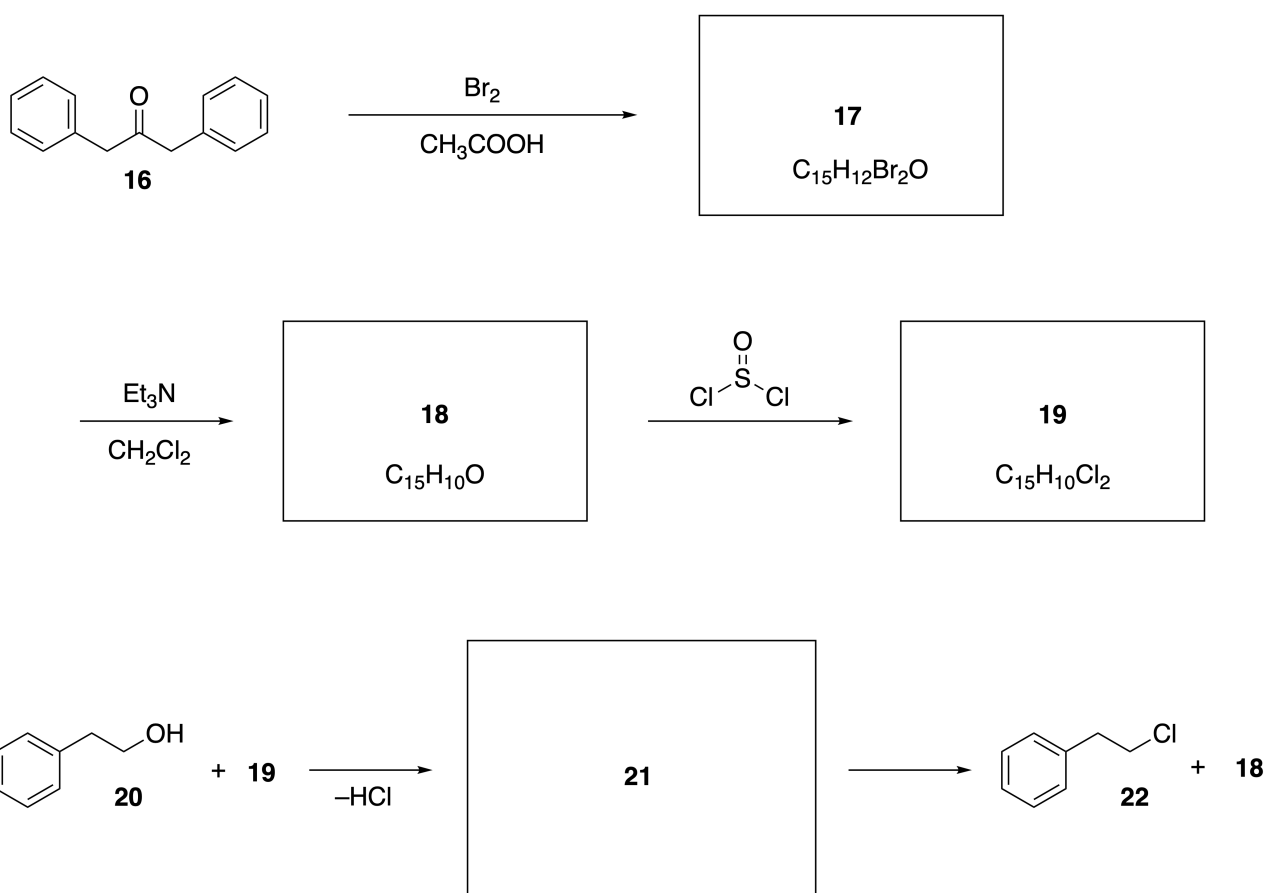
**A.3** Να σχεδιάσετε τις δομές των ενώσεων **8-14** εμφανίζοντας τη στερεοχημεία όπου είναι απαραίτητο. Επίσης, να υποδείξετε τη θέση των ατόμων  $^{18}\text{O}$  στις ενώσεις **13** και **14** όπως φαίνεται στο πιο κάτω παράδειγμα.

19pt



## Μέρος Β

Πιο κάτω αναγράφεται η σύνθεση της ένωσης **19**. Σχετικά με την non-benzenoid αρωματικότητα η ένωση **19** μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργοποιητής για αλκοόλες. Η ένωση **20** μετατρέπεται στην ένωση **22** μέσω ενός ενδιάμεσου, της ένωσης **21**, η οποία είναι ιονικό ζεύγος (ion-pair intermediate). Παρόλο που ο σχηματισμός της ένωσης **21** παρακολουθείται με φάσμα NMR, η ένωση **21** βαθμιαία αποσυντίθεται, σχηματίζοντας τις ενώσεις **18** και **22**.



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

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** Να σχεδιάσετε τις δομές των ενώσεων **17–19** και **21**. Δεν χρειάζεται να δηλώσετε τη στεreoχημεία. 10pt



CYP-3 C-7 A-1

**A7-1**  
Greek (Cyprus)

## Παίζοντας με την non-benzenoid αρωματικότητα

### Μέρος 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)



CYP-3 C-7 A-3

**A7-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

CYP-3 C-8 C-1

**CYP-3 C-8 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

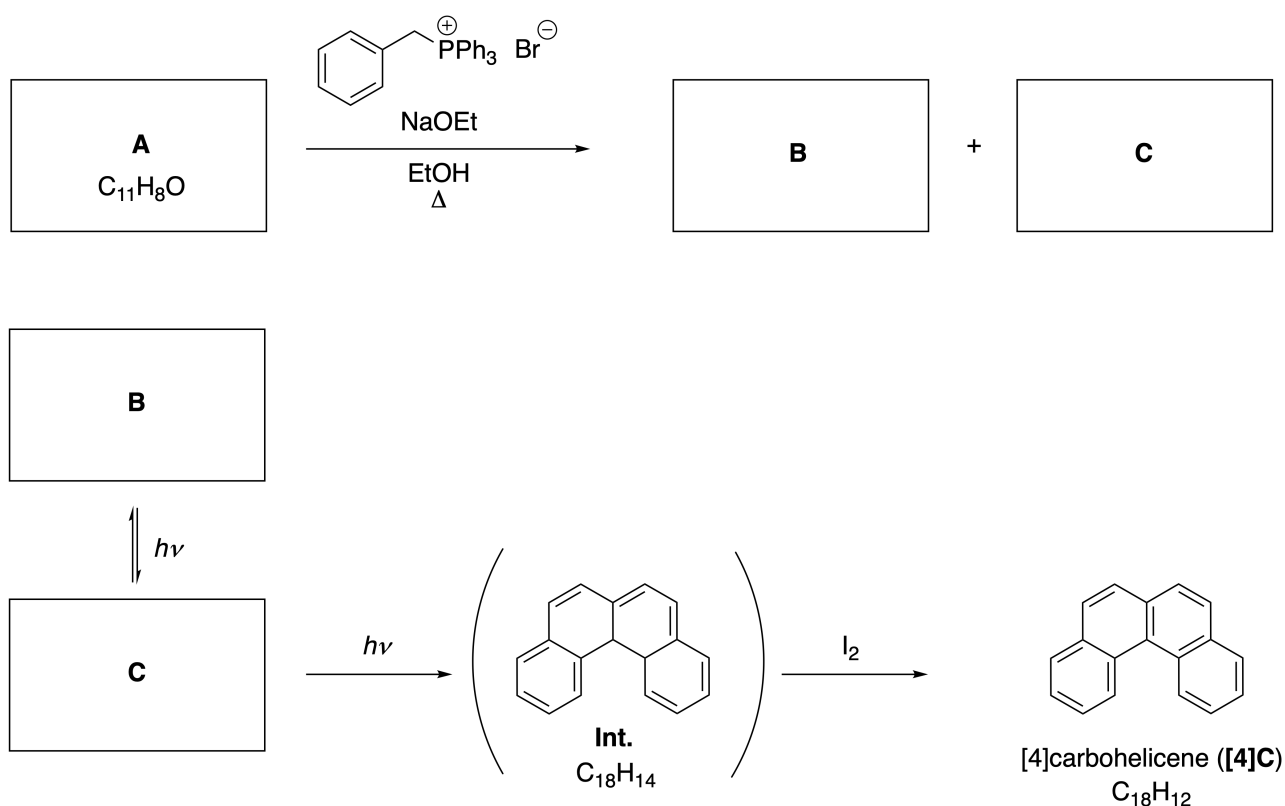
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Δυναμικά Οργανικά Μόρια και η χειρικότητά τους

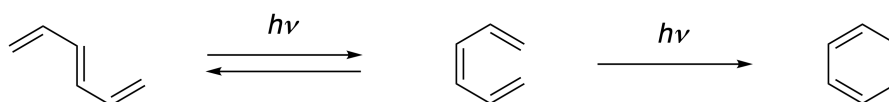
11 % της ολικής βαθμολογίας						
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Βαθμολογία						

### Μέρος A

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες με διαδοχικές διασυνδέσεις σε θέση όρθο, ονομάζονται [n]carbohelicenes (όπου, το n παριστάνει τον αριθμό των εξαμελών δακτυλίων) (Όπως φαίνεται πιο κάτω). Η [4]Carbohelicene (**[4]C**) παρασκευάζεται αποτελεσματικά με μια φωτοχημική αντίδραση που αναγράφεται πιο κάτω, και περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας ενδιάμεσης ένωσης (**Int.**), η οποία οξειδώνεται εύκολα με ιώδιο.



Η φωτοχημική αντίδραση γίνεται με μηχανισμό παρόμοιο, όπως στο πιο κάτω παράδειγμα.

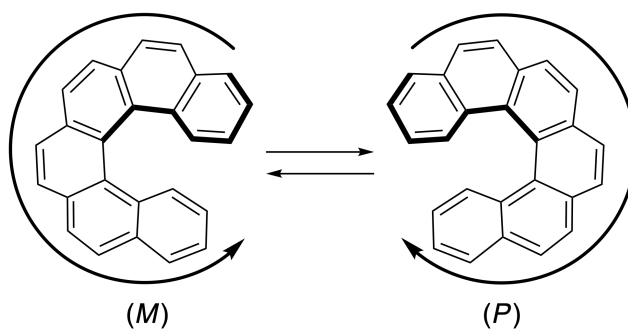


Προσοχή: Για όλο το ερώτημα 8, να σχεδιάζετε απλούς και διπλούς δεσμούς εναλλάξ σε όλες τις απαντήσεις σας όπως παρουσιάζονται στα carbohelicene. Μην χρησιμοποιήσετε κύκλους για τα συζυγιακά π συστήματα.

**A.1** Να σχεδιάσετε τις δομές των **A-C**, και να εμφανίζονται τα στερεοϊσομερή. 9pt

**A.2** Απόπειρες για τη σύνθεση της [5]carbohelicene από το ίδιο φωσφονικό άλας και την κατάλληλη αρχική ένωση κατέληξαν στην παρασκευή μόνο ελάχιστης ποσότητας της [5]carbohelicene. Αντιθέτως σχηματίστηκε ένα προϊόν **D**, του οποίου η μοριακή μάζα είναι 2 Da μικρότερη από την [5]carbohelicene. Οι χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ένωσης **D** αναγράφονται πιο κάτω. Να σχεδιάσετε τη δομή της ένωσης **D**.  
[**D** ( $\delta$ , ppm σε  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

Τα [n]carbohelicenes με [n] ίσο ή μεγαλύτερο του [5] παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια λόγω έλικας (helical chirality) και οι ενδομετατροπές μεταξύ των εναντιομερών αυτών των helicenes είναι πάρα πολύ αργές σε θερμοκρασία δωματίου. Η helical chirality των [n]carbohelicenes καθορίζεται ως (*M*) ή (*P*) όπως φαίνεται πιο κάτω.



Τα εναντιομερή των [n]Carbohelicenes με n μεγαλύτερο από 4 μπορούν να διαχωριστούν με chiral column chromatography, η οποία αναπτύχθηκε από τον Prof. Yoshio Okamoto.





CYP-3 C-8 Q-3

# Q8-3

Greek (Cyprus)

---

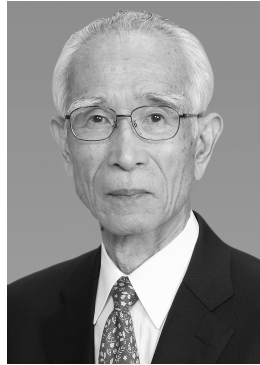
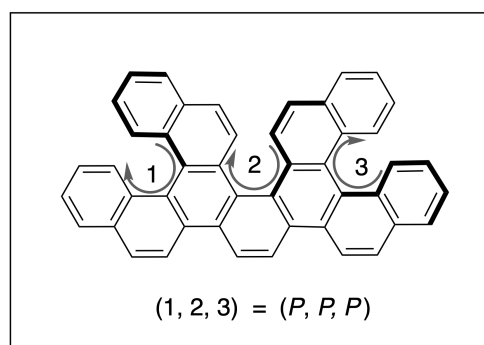
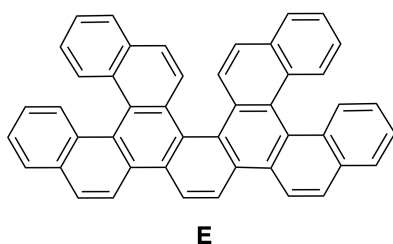
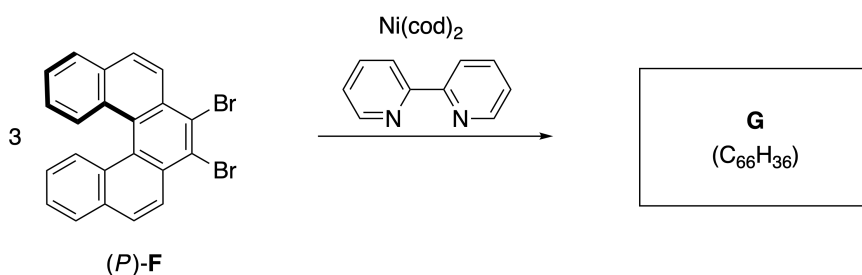
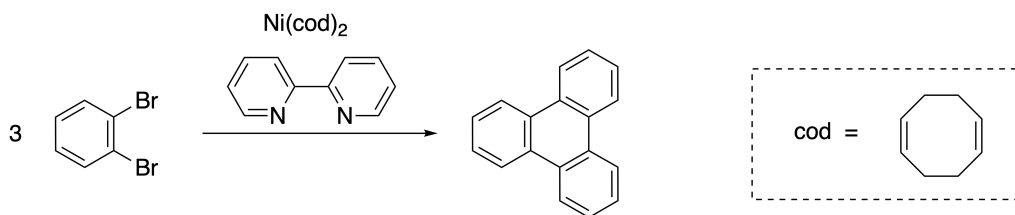


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Τα multiple helicenes είναι μόρια που περιέχουν δύο ή περισσότερες δομές πτύπου helicene. Στα multiple helicenes εμφανίζονται πολλά στερεοϊσομερή λόγω της helical chirality. Για παράδειγμα η ένωση **E**, περιέχει 3 τμήματα παρόμοια με [5]carbohelicene, στο μόριό της Ένα από τα στερεοϊσομερή περιγράφεται πιο κάτω ως  $(P, P, P)$ .

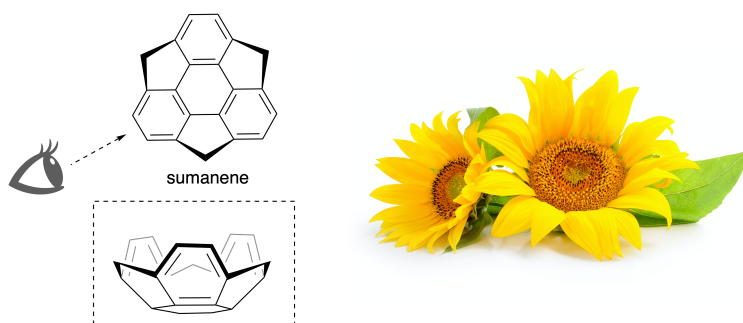


- A.3** Ο τριμερισμός του 1,2-διβρωμοβενζολίου στην παρουσία καταλύτη νικελίου, σχηματίζει το τριφαινυλένιο (triphenylene). Όταν η ίδια αντίδραση γίνει με το  $(P)$ -**F**, το οποίο είναι εναντιομερές του **F**, λαμβάνεται το multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Δεδομένου ότι δεν επιτρέπεται η αλληλομετατροπή μεταξύ των στερεοϊσομερών κατά την αντίδραση, να ταυτοποιήσετε όλα τα πιθανά στερεοϊσομερή της **G** που παράγονται, αποφεύγοντας τις επαναλήψεις. Τα στερεοϊσομερή μπορεί να γραφούν χρησιμοποιώντας τα σύμβολα  $M$  και  $P$  όπως στο ακόλουθο παράδειγμα που αφορά στην ένωση **E**. Για το πρώτο στερεοϊσομερές σχεδιάζετε η δομή και αριθμείται. Παρουσιάζεται δε ως  $(1, 2, 3) = (P, M, P)$  και για τ αυπόλοιπα αρκεί μόνο η γραφή  $(P, M, M)$ ,  $(P, P, M)$ ,  $(M, M, M)$ ,  $(M, M, P)$ ,  $(M, P, P)$ , και  $(M, P, M)$  και ο σχεδιασμός της δομής. 7pt

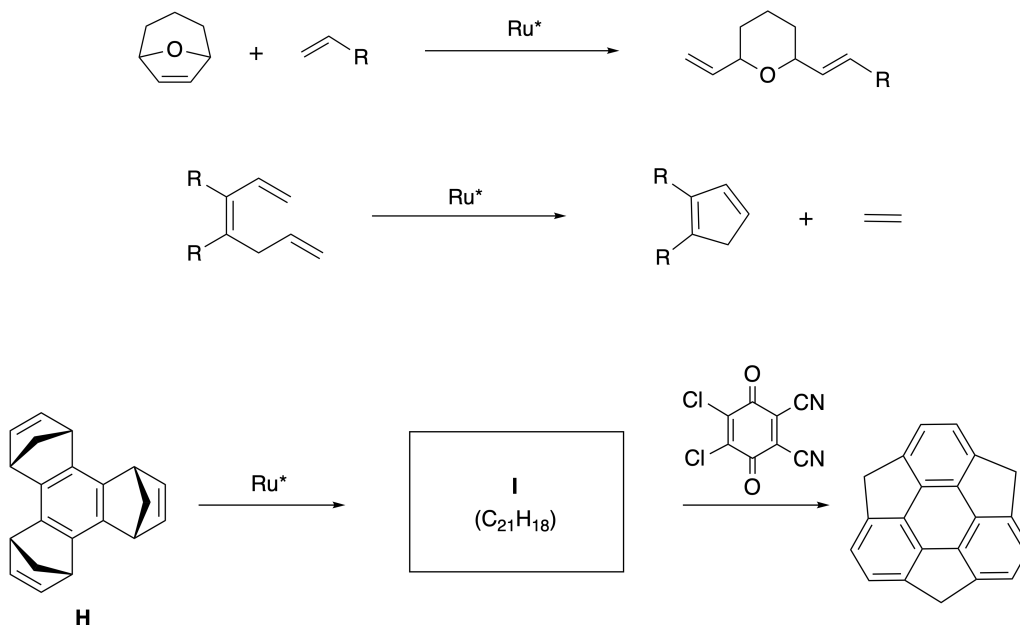


**Μέρος Β**

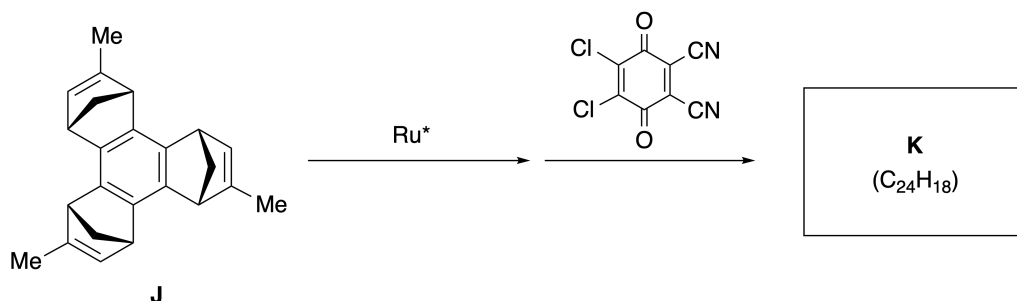
Το Sumanene ένας υδρογονάνθρακας σχήματος "κούπας" το οποίο πρωτοαναφέρθηκε στην Ιαπωνία το 2003. Το όνομα "sumanene" προέρχεται από την Sanskrit-Hindi λέξη "suman" η οποία σημαίνει ηλιοτρόπιο. Η σύνθεση του sumanene επιτεύχθηκε με μια συνθετική πορεία, η οποία περιλαμβάνει μια μετάθεση διάνοιξης και μια μετάθεση κλεισίματος δακτυλίου (a ring opening and a ring closing metathesis).



Πιο κάτω φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μεταθετικής αντίδρασης στην παρουσία καταλύτη Ρουθηνίου ( $Ru^*$ ).



**B.1** Να σχεδιάσετε τη δομή του ενδιάμεσου **I** (δεν απαιτείται η στερεοδιάταξη του). 3pt



- B.2** Ξεκινώντας από την οπτικά ενεργή πρόδρομη ένωση **J**, ακολουθώντας την ίδια συνθετική πορεία λαμβάνεται το οπτικά ενεργό παράγωγο **K** της sumanene. Τα στερεογονικά κέντρα της **J** δεν αντιστρέφονται κατά την αντίδραση μετάθεσης. **Να σχεδιάσετε** τη δομή της **K** με την κατάλληλη στερεοδιάταξη. 4pt



CYP-3 C-8 A-1

**A8-1**  
Greek (Cyprus)

## Δυναμικά Οργανικά Μόρια και η χειρικότητά τους

### Μέρος Α

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



CYP-3 C-8 A-2

**A8-2**  
Greek (Cyprus)

**A.3** (7 pt)



CYP-3 C-8 A-3

**A8-3**  
Greek (Cyprus)

**Μέρος Β**

**B.1** (3 pt)



CYP-3 C-8 A-4

**A8-4**  
Greek (Cyprus)

**B.2** (4 pt)



CYP-3 C-9 C-1

**CYP-3 C-9 C**  
CHRISTIANA KOSTA

**IChO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

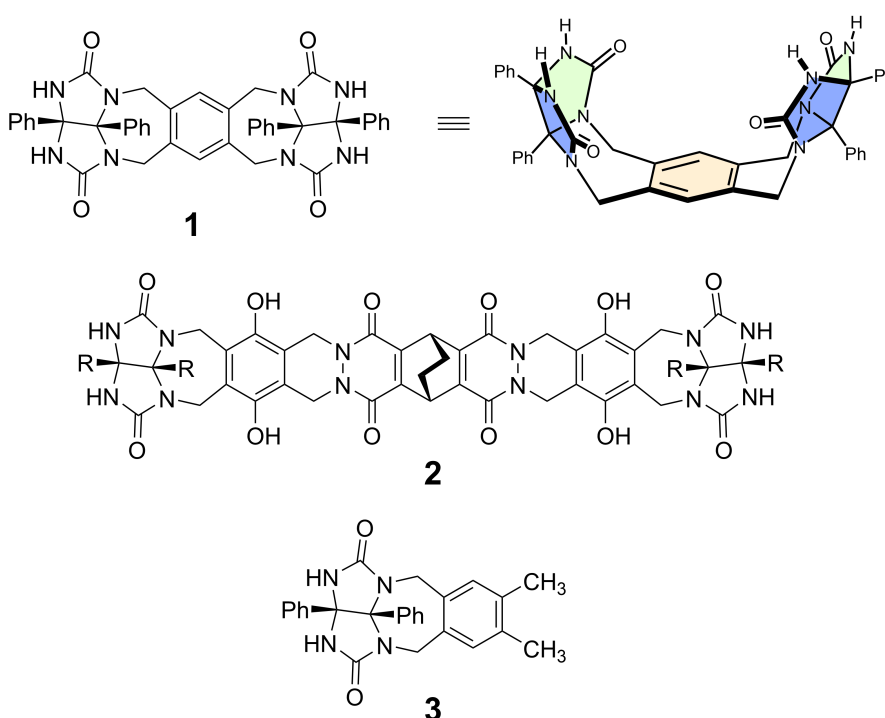
## Συμπάθειες και αντιπάθειες της καψούλας

10 % της ολικής βαθμολογίας						
Ερώτημα	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Σύνολο
Μέγιστος βαθμός	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Βαθμολογία						

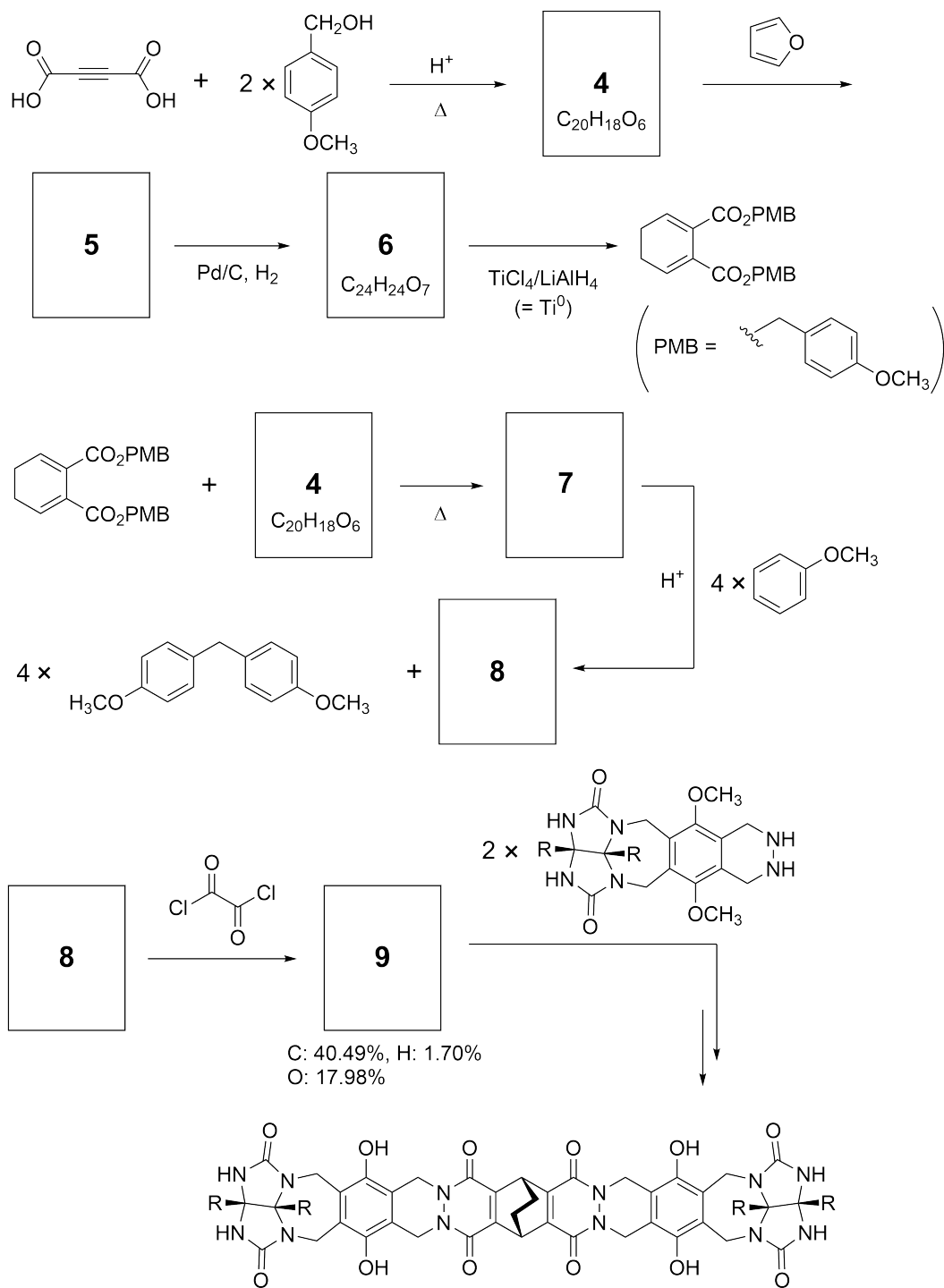
Τα καλά παιδιά δεν το κάνουν αυτό, αλλά αν ξηλώσεις ένα μπαλάκι του τένις, θα σχηματιστούν δύο μέρη σχήματος U.



Με βάση αυτή την ιδέα έχουν παρασκευαστεί μόρια σχήματος U διαφορετικού μεγέθους όπως οι ενώσεις **1** και **2**. Η ένωση **3** παρασκευάστηκε για να συγκριθεί με την ένωση **1** και η συμπεριφορά ενθυλάκωση τους(encapsulation) έχει μελετηθεί.



Η συνθετική πορεία της ένωσης **2** φαίνεται πιο κάτω. Η εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά μάζα της ένωσης **9** είναι: C; 40.49%, H; 1.70%, και O; 17.98%.



- A.1** Να σχεδιάσετε τις δομές των ενώσεων **4-9**. Η στεreoχημεία μπορεί να αγνοηθεί. Όπου χρειάζεται να χρησιμοποιήσετε τη συντομογραφία "PMB" αντί να σχεδιάσετε ολόκληρη τη δομή της π-μεθοξυβενζυλομάδας (*p*-methoxybenzyl) στην πιο πάνω συνθετική πορεία. 13pt

Στο φάσμα μάζας της ένωσης **1**, η κορυφή που αντιστοιχεί στο ιόν του διμερούς ( $1_2$ ) φαίνεται ξεκάθαρα, αντιθέτως η κορυφή που αντιστοιχεί στο ιόν του διμερούς **3**, δεν παρατηρείται στο φάσμα της ένωσης **3**. Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ένωσης  $1_2$ , σε διάλυμα, όλα τα υδρογόνα των NH ομάδων, που προέρχονται από την ένωση **1** εμφανίζονται χημικά ισοδύναμα και οι χημικές μετατοπίσεις τους είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των NH της ένωσης **3**. Τα δεδομένα αυτά καταδεικνύουν πως σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ομάδων NH της ένωσης **1** και των ατόμων στοιχείου **X** ενός άλλου μορίου της **1** για να σχηματίσει η διμερής δομή.

- A.2** Να βάλετε σε κύκλο όλα τα άτομα του στοιχείου **X** στην ένωση **1**. 2pt

- A.3** Να γράψετε τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται στο διμερές ( $1_2$ ). 2pt

Το διμερές της ένωσης **1** ( $1_2$ ) διαθέτει μια κοιλότητα, στην οποία μπορεί να ενθυλακωθεί ένα κατάλληλο μικρό μόριο Z. Αυτό το φαινόμενο εκφράζεται με την πιο κάτω εξίσωση:

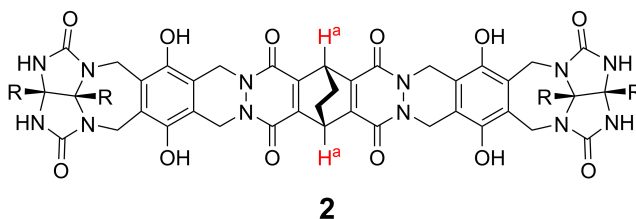


Η σταθερά σχηματισμού της ενθυλάκωσης του μορίου Z στο διμερές  $1_2$  αναγράφεται πιο κάτω:

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

Η ενθυλάκωση ενός μορίου σε μια μοριακή καψούλα, μπορεί να παρακολουθηθεί με φασματοσκοπία NMR. Για παράδειγμα το διμερές  $1_2$  σε  $C_6D_6$  δίνει διαφορετικές κορυφές στο φάσμα  $^1H$  NMR πριν και μετά την ενθυλάκωση μεθανίου  $CH_4$ .

Η ένωση **2** επίσης σχηματίζει σταθερή και μεγαλύτερη καψούλα το διμερές ( $2_2$ ). Έχουν ληφθεί φάσματα  $^1H$  NMR του διμερούς  $2_2$  σε τρία διαφορετικά μίγματα διαλυτών:  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$ , και  $C_6D_6/C_6D_5F$ , διατηρώντας όλους τους υπόλοιπους παράγοντες σταθερούς. Οι μοναδικές χημικές μετατοπίσεις του πρωτονίου  $H^a$  της ένωσης **2** στους πιο πάνω διαλύτες φαίνονται πιο κάτω. Να θεωρήσετε ότι τη κοιλότητα της καψούλας περιέχει πάντοτε τον μέγιστο αριθμό μορίων διαλύτη και ότι κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα είδος της γεμάτης καψούλας.



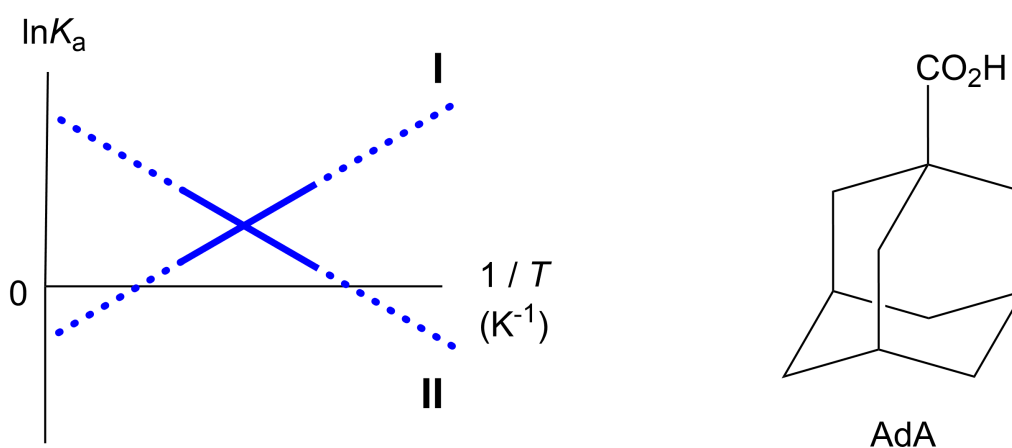
Διαλύτης	$\delta$ (ppm) του $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** Να προσδιορίσετε τον αριθμό των μορίων του  $C_6D_6$  και  $C_6D_5F$  που έενθυλακώνονται στο  $2_2$  και είναι υπεύθυνα για τη θέση της κορυφής των  $H^a$ . 3pt

Μετρήσεις  $^1\text{H}$  NMR σε διαλύτη  $\text{C}_6\text{D}_6$  δείχνουν ότι το  $2_2$  μπορεί να ενθυλακώσει ένα μόριο του 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), και οι τιμές της σταθεράς ( $K_a$ ) για διάφορες θερμοκρασίες αναγράφονται πιο κάτω. Το  $[\text{solvent}@2_2]$  δηλώνει ένα είδος του διμερούς, που περιέχει ένα ή περισσότερα μόρια διαλύτη (solvent).

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

Ομοίως οι τιμές  $K_a$  για το  $\text{CH}_4$  και το  $1_2$ , όπως αυτή ορίστηκε από την eq. 2, μετρήθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR σε διάφορες θερμοκρασίες και διαλύτη  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Η γραφική παράσταση των δύο  $K_a$  σε ένα διάγραμμα  $\ln K_a$  συναρτήσει του  $1/T$  φαίνεται πιο κάτω:



Μέσα στο  $1_2$  δεν έχει ενθυλακώνονται μόρια  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Στην ευθεία **II**, η μεταβολή της εντροπίας ( $\Delta S$ ) είναι ( 1 ) και η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) είναι ( 2 ), δείχνοντας ότι ο καθοριστικός παράγοντας για την ενθυλάκωση στην ευθεία **II** είναι η ( 3 ). Οπότε, η ευθεία **I** αντιστοιχεί στο ( 4 ), και η ευθεία **II** αντιστοιχεί στο ( 5 ).

**A.5** Να επιλέξετε και να γράψετε είτε A είτε B για τα (1)–(5).

3pt

	A	B
(1)	θετική	αρνητική
(2)	θετική	αρνητική
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$1_2$ και $\text{CH}_4$	$2_2$ και AdA
(5)	$1_2$ και $\text{CH}_4$	$2_2$ και AdA



CYP-3 C-9 A-1

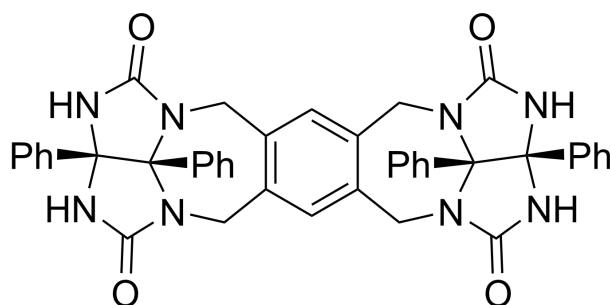
**A9-1**  
Greek (Cyprus)

## Συμπάθειες και αντιπάθειες της καψούλας

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

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

**A.5** (3 pt)

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

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