

DEU-1 C-0 C-1

**DEU-1 C-0 C**  
Johann Blakytty

**ICHO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

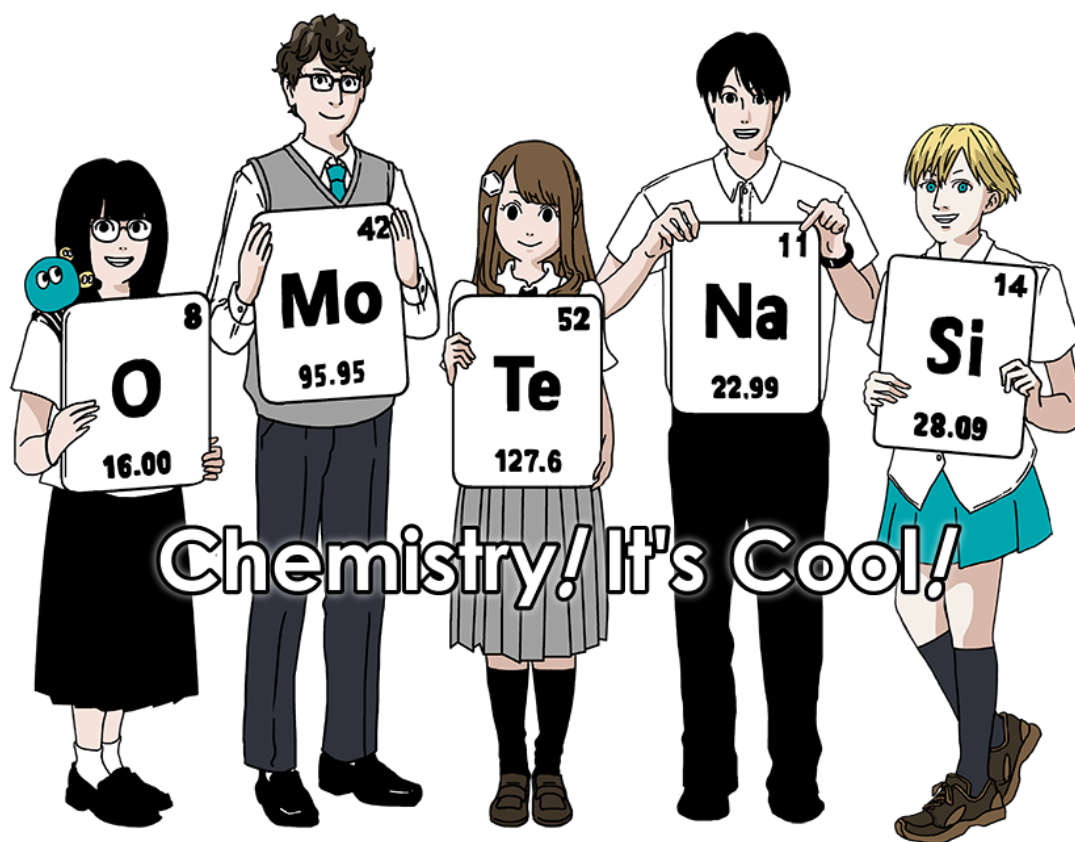
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





DEU-1 C-0 G-2

# GO-2

English (Official)

## General Instruction

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

**GOOD LUCK!**

## Problems and Grading Information

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



## Physical Constants and Equations

### Constants

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



## Equations

The ideal gas law	$PV = nRT$ , where $P$ is the pressure, $V$ is the volume, $n$ is the amount of substance, $T$ is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , where $F$ is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's constant, $q_1$ and $q_2$ are the magnitudes of the charges, and $r$ is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$ , where $\Delta U$ 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.

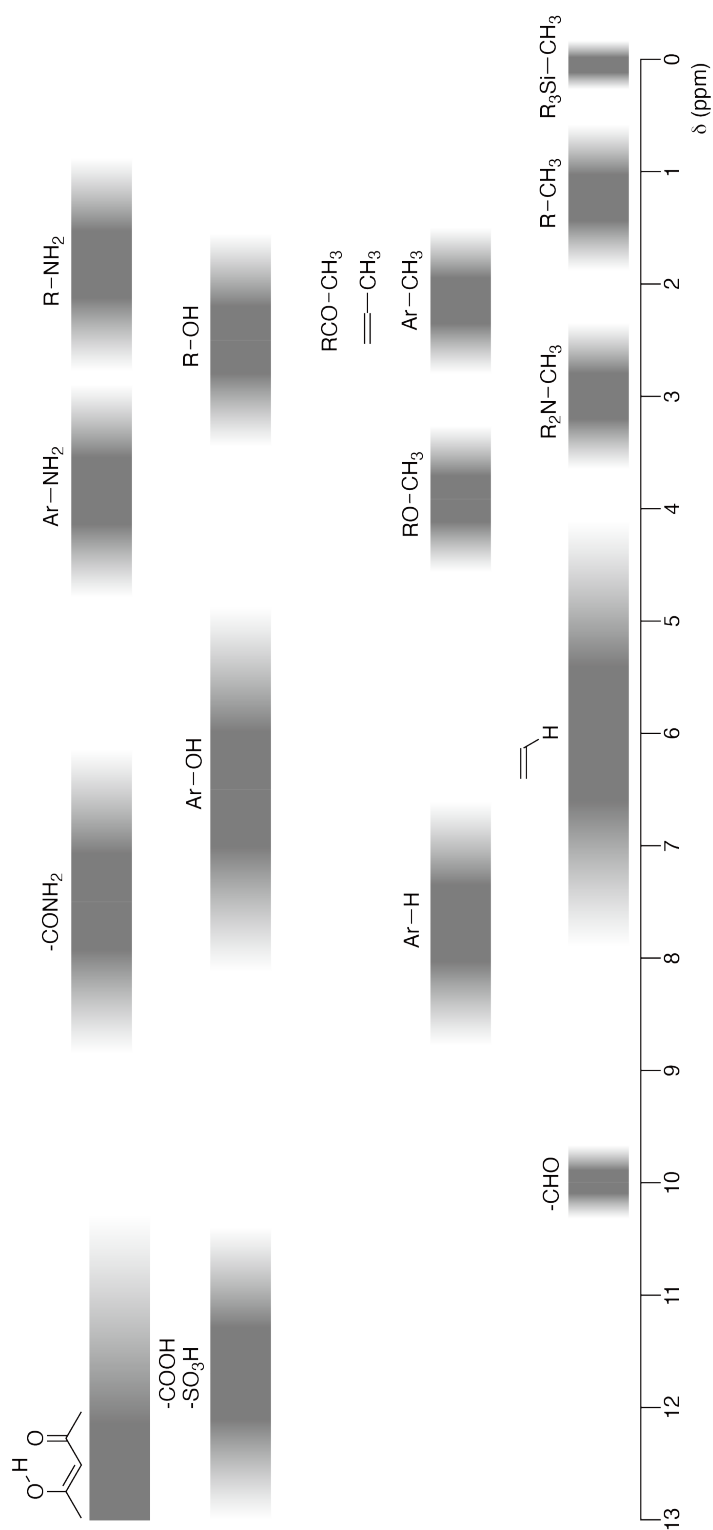
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for re-dox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ 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 $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

## Periodic Table

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

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

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



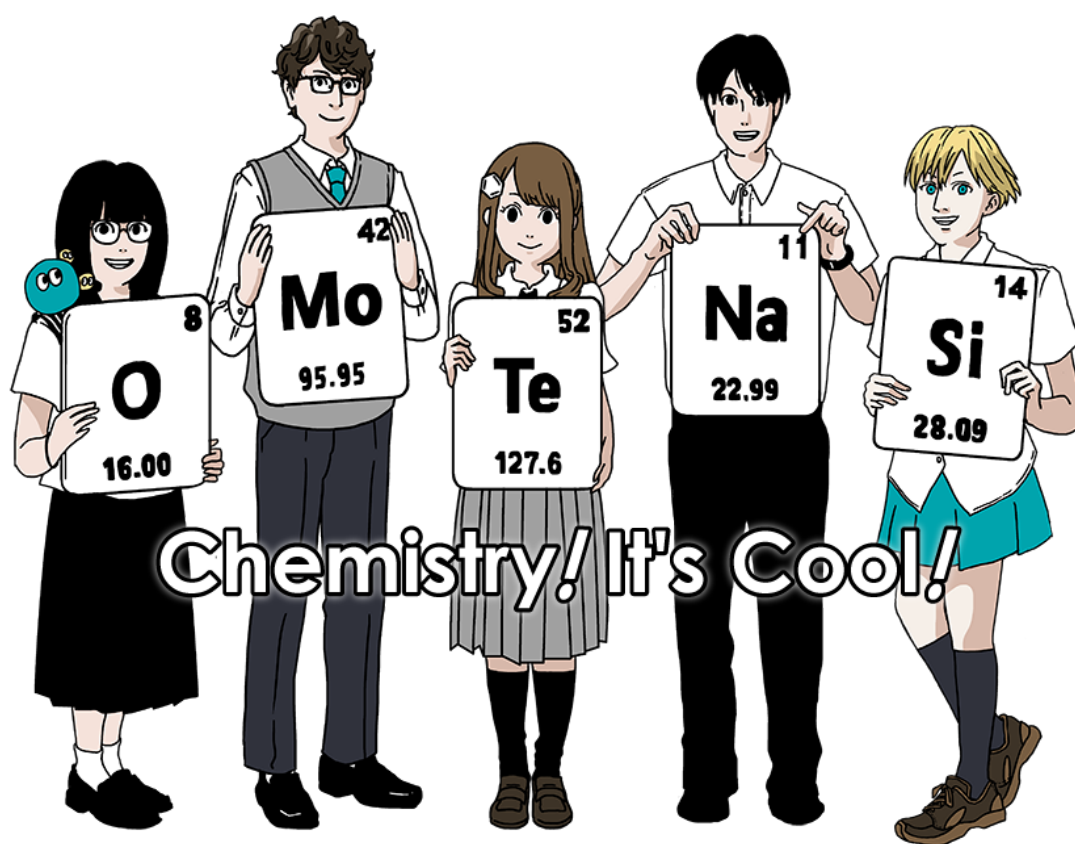
$\Delta\delta$  for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Internationale ChemieOlympiade 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. Juli – 2. August 2021

<https://www.icho2021.org>



## Allgemeine Hinweise

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

Viel Erfolg!

## Aufgaben und Bewertung

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



## Konstanten und Formelsammlung

### Konstanten

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Elementarladung	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse eines Elektrons	$m_e = 9,10938370 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)	$\epsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday-Konstante	$F = N_A \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = N_A \cdot k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit u	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Standarddruck	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosphärendruck	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Celsius-Temperatur	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångström (Å)	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer (pm)	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronenvolt (eV)	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Parts per Million (ppm)	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parts per Billion (ppb)	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parts per Trillion (ppt)	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3,141592653589793$
Euler'sche Zahl (Basis des natürlichen Logarithmus)	$e = 2,718281828459045$

## Formelsammlung

Ideales Gasgesetz	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , wobei $P$ den Druck, $V$ das Volumen, $n$ die Stoffmenge und $T$ die absolute Temperatur des idealen Gases beschreiben.
Coulomb'sches Gesetz	$F = k_e \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$ , wobei $F$ die elektrostatische Kraft, $k_e (\approx 9,0 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ die Coulomb-Konstante, $q_1$ und $q_2$ die Beträge der jeweiligen Ladung und $r$ den Abstand zwischen den Ladungen beschreiben.
Erster Hauptsatz der Thermodynamik	$\Delta U = q + w$ , wobei $\Delta U$ die Änderung der Inneren Energie, $q$ die übertragene Wärme und $w$ die geleistete Arbeit beschreiben.
Enthalpie $H$	$H = U + PV$
Entropie nach Boltzmann	$S = k_B \cdot \ln W$ , wobei $W$ die Zahl der Mikrozustände beschreibt.
Entropieänderung $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , wobei $q_{\text{rev}}$ die unter reversiblen Prozessbedingungen übertragene Wärmemenge bezeichnet.
Freie Enthalpie / Gibbs-Energie $G$	$G = H - T \cdot S$ $\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -z \cdot F \cdot E^\circ$ , wobei $K$ die Gleichgewichtskonstante, $z$ die Zahl übertragener Elektronen und $E^\circ$ das Standardelektrodenpotential beschreiben.
Reaktionsquotient $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$ Für eine Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ , wobei $[A]$ die Konzentration von Spezies A beschreibt.



Wärmeübertragung $\Delta q$	$\Delta q = n \cdot c_m \cdot \Delta T$ <p>, wobei <math>c_m</math> die temperaturunabhängige molare Wärmekapazität beschreibt.</p>
Nernst-Gleichung für Redoxreaktionen	$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ <p>, wobei <math>C_{\text{ox}}</math> die Konzentration(en) der oxidierten und <math>C_{\text{red}}</math> die Konzentration(en) der reduzierten Spezies beschreiben.</p>
Arrhenius-Gleichung	$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$ <p>, wobei <math>k</math> die Geschwindigkeitskonstante, <math>A</math> einen prä-exponentiellen Faktor sowie <math>E_a</math> die Aktivierungsenergie bezeichnen.  <math>\exp(x) = e^x</math></p>
Lambert-Beer'sches Gesetz	$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ <p>, wobei <math>A</math> die Absorbanz, <math>\varepsilon</math> den molaren Absorptionskoeffizienten, <math>l</math> die optische Pfadlänge und <math>c</math> die Konzentration des Analyten in Lösung beschreiben.</p>
Henderson-Hasselbalch-Gleichung	<p>Für ein Protolysegleichgewicht  <math>\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-</math>  , bei dem die Gleichgewichtskonstante als <math>K_a</math> gegeben ist, berechnet sich der pH-Wert als:</p> $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ <p>, wobei <math>\nu</math> die Frequenz und <math>\lambda</math> die Wellenlänge des Lichts beschreibt.</p>
Geometrische Reihe	<p>Wenn <math>x \neq 1</math>, dann gilt für die Summe der Potenzen einer Zahl <math>x</math></p> $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Näherungsgleichung	<p>Für kleine Werte von <math>x</math> (also für <math>x \ll 1</math>) gilt näherungsweise:</p> $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

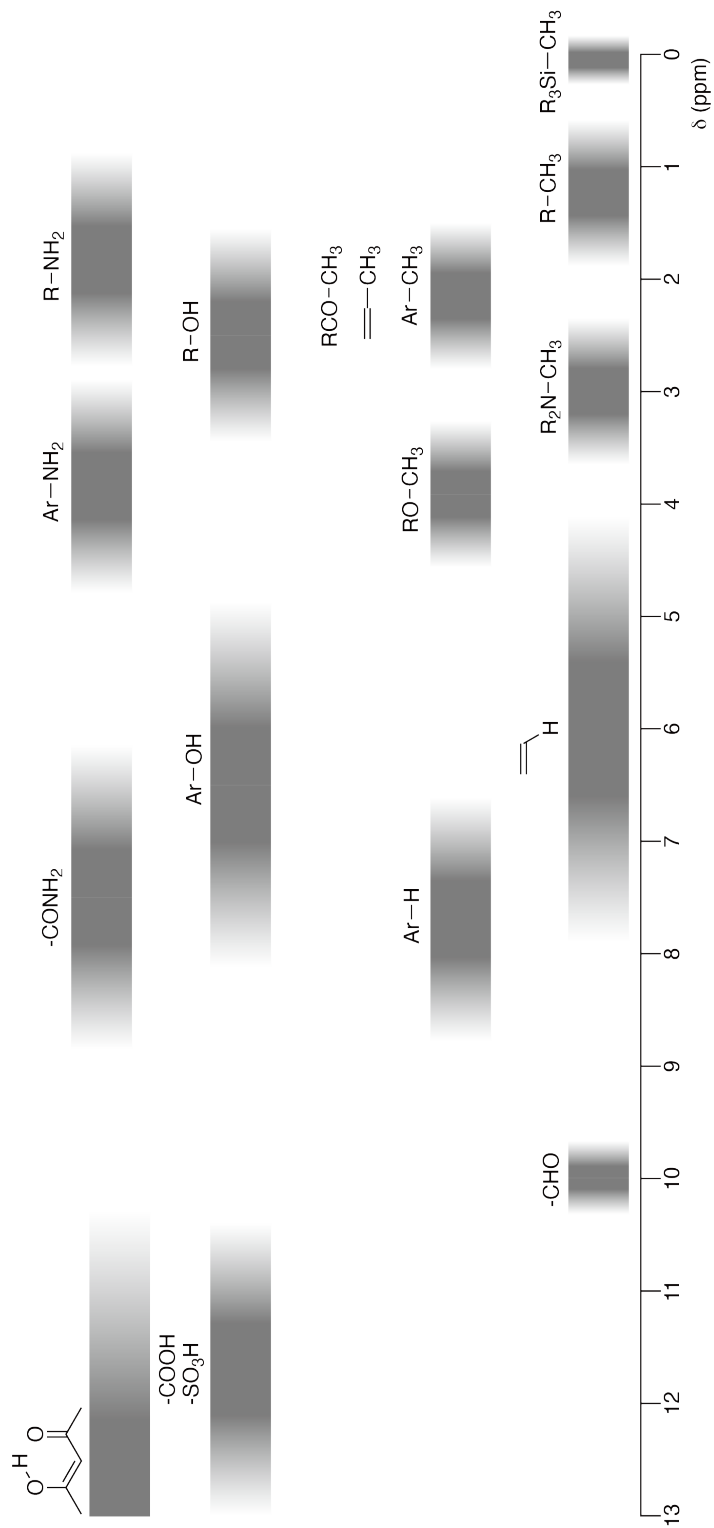
## Periodensystem der Elemente

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															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 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967			
89-103 Ac-Lr Actinoids	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]		

Key:

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

Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$





DEU-1 C-0 G-8

**G0-8**  
German 1 (Germany)

---

Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  bei Substitution mit einer Alkylgruppe: *ca.* +0,4 ppm

DEU-1 C-1 C-1

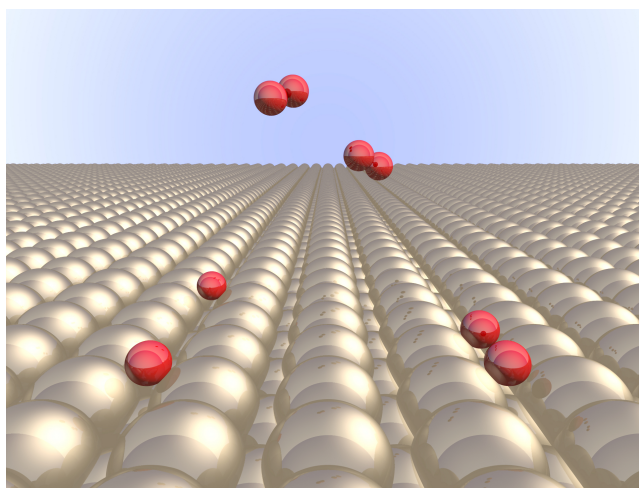
**DEU-1 C-1 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

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

## Hydrogen at a Metal Surface

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



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

### Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules ( $\text{H}_2$ ) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ . The solid line spacing is  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

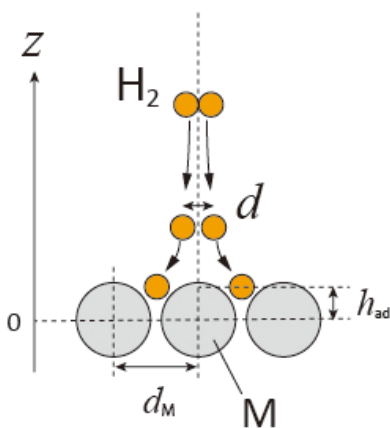


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

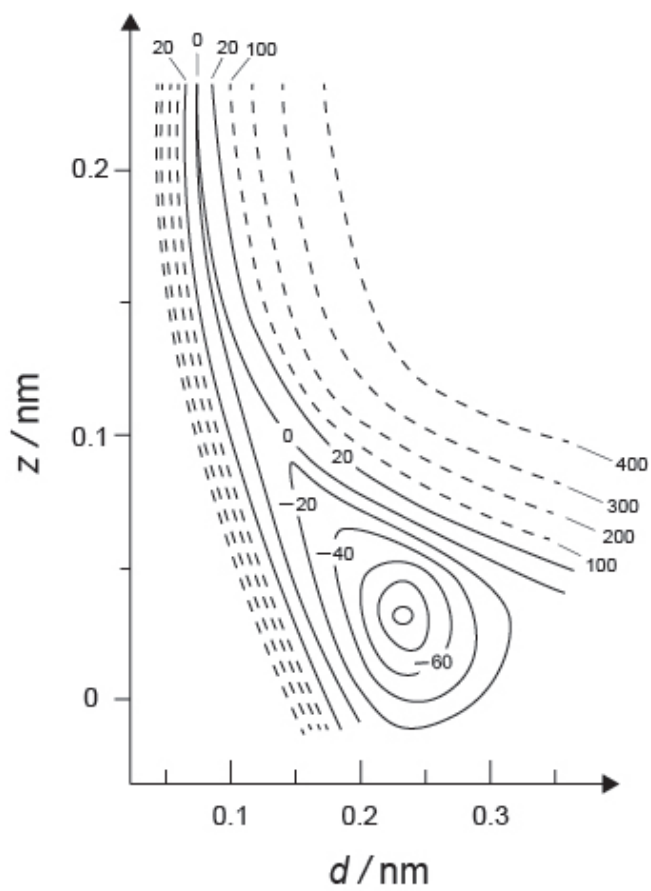


Fig.2

- A.1** For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
- (i) The interatomic distance for a gaseous  $\text{H}_2$  molecule
  - (ii) The interatomic distance between metal atoms ( $d_M$  in Fig. 1)
  - (iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface ( $h_{\text{ad}}$  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  $\text{H}_2$  to gaseous H  
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]
  - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous  $\text{H}_2$  [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

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



## Part B

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



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

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

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

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

where  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  and  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  are the reaction rate constants and  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) and that  $\theta$  remains constant.

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

5pt

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

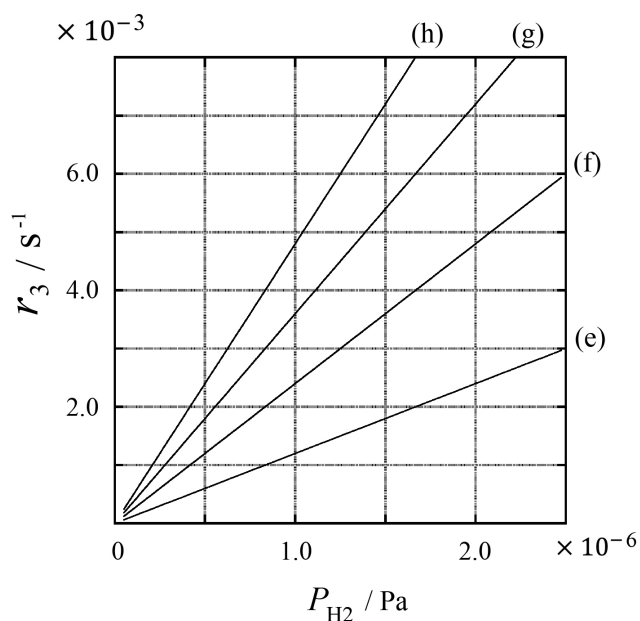
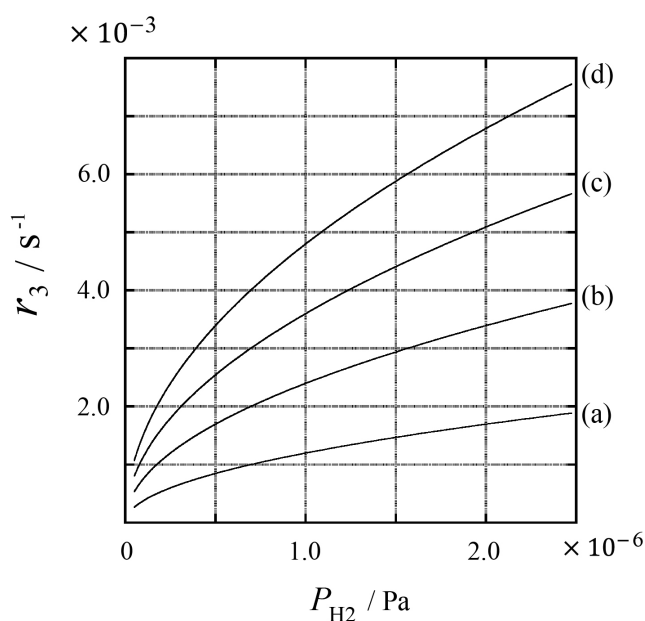
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

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

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

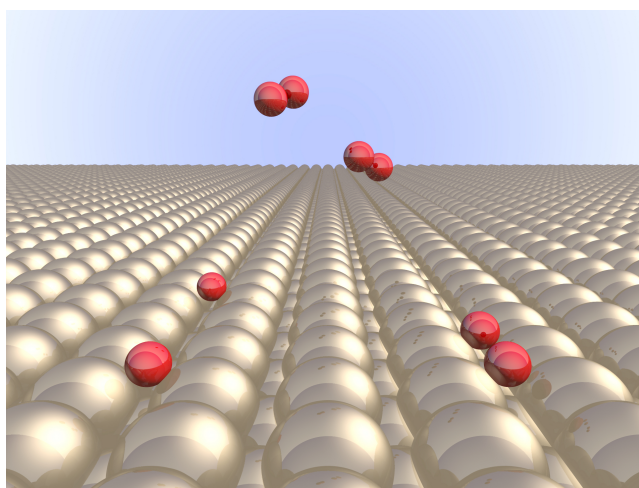
**B.3** At  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equals  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculate the value of  $k_3$  at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

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



## Wasserstoff an einer Metalloberfläche

11 % der Gesamtpunktzahl							
Aufgabenteil	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Gesamt
Punktzahl	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Erreichte Punktzahl							



Wasserstoff könnte ein von fossilen Brennstoffen unabhängiger Energieträger der Zukunft sein. Hier wird der Vorgang der Wasserstoffspeicherung in einem Metall betrachtet, was im Zusammenhang mit Wasserstofftransport und -speicherung steht.

### Aufgabenteil A

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

Die potentielle Energie von  $\text{H}_2$  wird hier durch zwei Variablen ausgedrückt: Den Bindungsabstand  $d$  und die Höhe  $z$ , gemessen von der Metalloberfläche. Es wird angenommen, dass die Achse entlang der Bindung der beiden H-Atome parallel zur Oberfläche verläuft und dass der Massenschwerpunkt stets auf der vertikalen gestrichelten Linie in Abb. 1 liegt.

Abb. 2 zeigt die potentielle Energie des Dissoziationsvorgangs an der Oberfläche in Form einer Konturliniendarstellung. Die Zahlen geben die potentielle Energie in  $\text{kJ/mol H}_2$  an. Der Abstand zwischen den durchgezogenen Linien entspricht  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , der zwischen den gestrichelten  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der Abstand zwischen durchgezogenen und gestrichelten Linien entspricht  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Nullpunktschwingungsenergie wird vernachlässigt.

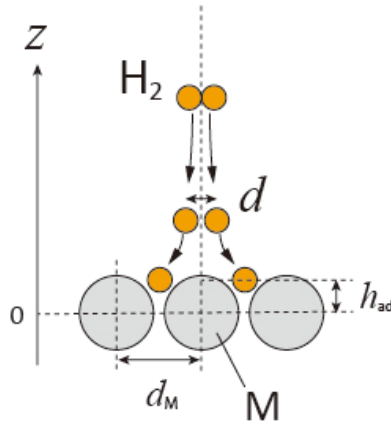


Abb. 1: Definition der Variablen - nicht maßstabsgetreu.

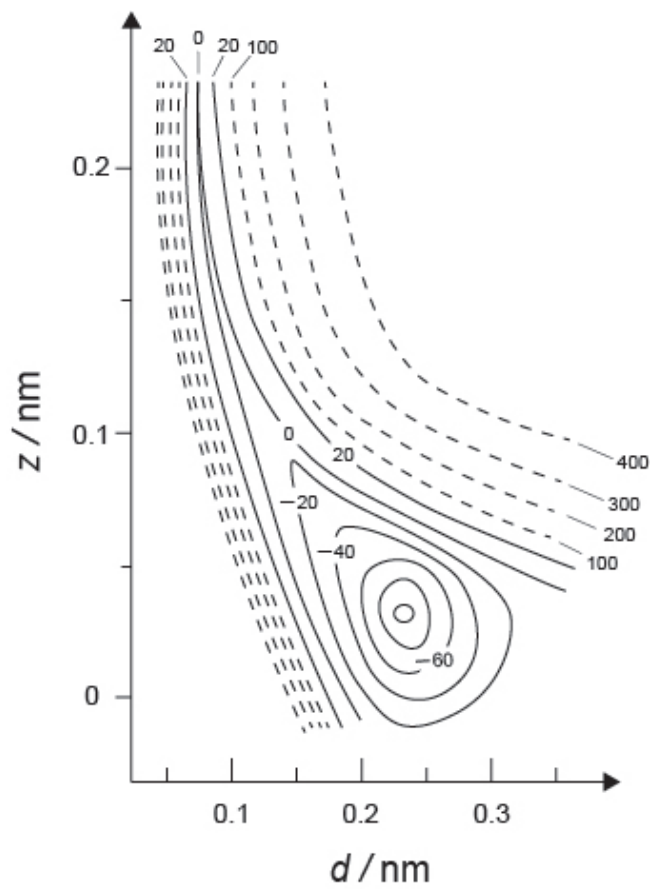


Abb. 2

- A.1** **Wählen** Sie für jeden der folgenden Abstände (i) - (iii) den naheliegendsten Wert 6pt  
aus der Liste A-G.  
(i) Den Bindungsabstand im gasförmigen  $H_2$  Molekül.  
(ii) Den Abstand zwischen benachbarten Metallatomen ( $d_M$  in Abb. 1)  
(iii) Den Abstand adsorbierter H-Atome von der Oberfläche ( $h_{ad}$  in Abb. 1)

A. 0,03 nm   B. 0,07 nm   C. 0,11 nm   D. 0,15 nm  
E. 0,19 nm   F. 0,23 nm   G. 0,27 nm

- A.2** **Wählen** Sie für jede der folgenden Energien (i) und (ii) den naheliegendsten 4pt  
Wert aus der Liste A-H.  
(i) Die Dissoziationsenergie für die Spaltung von gasförmigem  $H_2$  in gasförmiges H  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]  
(ii) Die Energie, die bei der Adsorption von gasförmigem  $H_2$  frei wird [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

A. 20  $\text{kJ mol}^{-1}$    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  $\text{kJ mol}^{-1}$

## Teilaufgabe B

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



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

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

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

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

Hierbei sind  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  und  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  die Geschwindigkeitskonstanten und  $P_{\text{H}_2}$  der Druck von  $\text{H}_2$ . Für die Adsorptionsstellen an der Metalloberfläche gibt  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) den Anteil der von H-Atomen besetzten Plätze an. Es wird angenommen, dass Adsorption und Desorption schnell sind gegenüber der Absorption ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ), und dass  $\theta$  konstant bleibt.

**B.1**  $r_3$  kann ausgedrückt werden als:

5pt

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

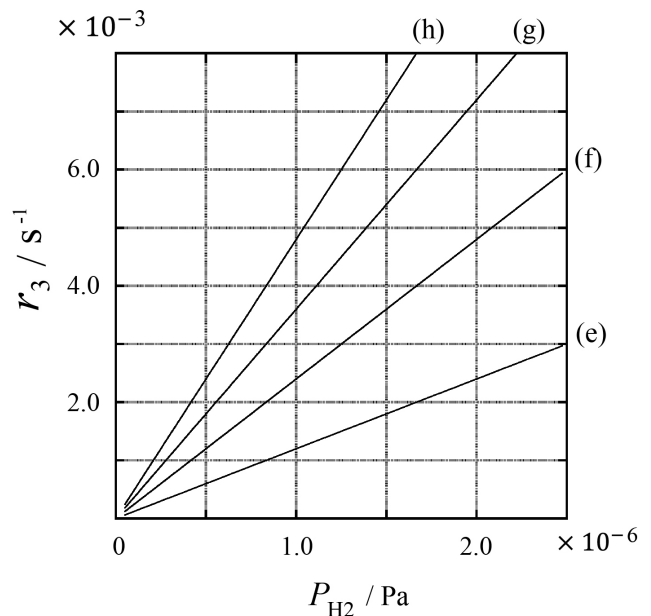
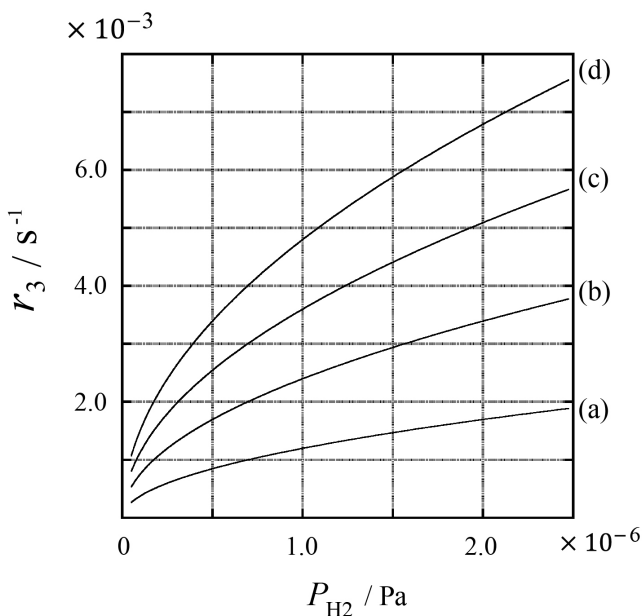
**Drücken** Sie  $C$  durch  $k_1$  und  $k_2$  **aus**.

Eine Metallprobe mit einer Oberfläche  $S = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  wurde in einen Behälter ( $1 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ) mit  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ ) gegeben. Die Dichte der Adsorptionsstellen für die H-Adsorption betrug  $N = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Die Oberflächentemperatur wurde bei  $T = 400 \text{ K}$  gehalten. Mit fortschreitender Reaktion (1) nahm  $P_{\text{H}_2}$  mit der konstanten Rate  $v = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$  ab. Betrachten Sie  $\text{H}_2$  als ideales Gas und das Volumen der Metallprobe als vernachlässigbar.

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

**B.3** Bei  $T = 400 \text{ K}$  ist  $C = 1,0 \cdot 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . **Berechnen** Sie  $k_3$  bei  $400 \text{ K}$ . Wenn Sie bei **B.2** keine Antwort erhalten haben, rechnen Sie mit  $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** Bei anderer Temperatur  $T$  seien  $C = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  und  $k_3 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  gegeben. **Wählen** Sie aus (a) bis (h) die Kurve **aus**, die  $r_3$  als Funktion von  $P_{\text{H}_2}$  bei dieser Temperatur korrekt darstellt. 3pt





DEU-1 C-1 A-1

**A1-1**  
German 1 (Germany)

## Wasserstoff an einer Metalloberfläche

### Aufgabenteil A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





DEU-1 C-1 A-2

**A1-2**  
German 1 (Germany)

**Aufgabenteil B**

**B.1** (5 pt)

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

**B.2** (3 pt)

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



DEU-1 C-1 A-3

**A1-3**  
German 1 (Germany)

**B.3** (3 pt)

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

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

DEU-1 C-2 C-1

**DEU-1 C-2 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Isotope Time Capsule

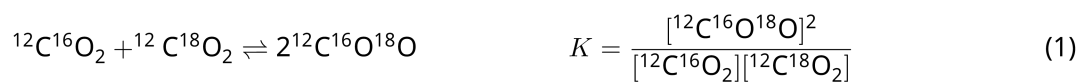
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

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

Let us consider the following equilibrium:



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

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

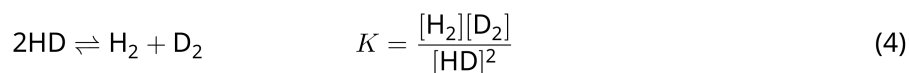
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

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



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

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



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

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

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

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

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

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



Assume that:

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

The molar ratio of  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  depends on the temperature in a system in equilibrium. Here,  $\Delta_{\text{D}_2}$  is defined as the change of the molar ratio of  $\text{D}_2$ .

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

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

**A.3 Calculate**  $\Delta_{\text{D}_2}$  with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where  $K$  in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are  $1.5576 \times 10^{-4}$  and  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of  $\text{CO}_2$  molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as  $\text{CO}_2[44]$  and  $\text{CO}_2[47]$  below. The quantity  $\Delta_{47}$  is defined as:

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

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

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

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

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

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

**A.4** The  $R_{47}$  of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **9pt**  
**Estimate** the temperature using this  $R_{47}$ . This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of  $\text{CO}_2[47]$  for the calculation.

## Isotopen-Zeitkapsel

11 % der Gesamtpunkte					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	Summe
Punktzahl	8	8	10	9	<b>35</b>
Erreichte Punkte					



Moleküle, die sich nur in der Isotopenzusammensetzung unterscheiden, werden als Isotopologe bezeichnet. Ein gutes Beispiel dafür sind  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{D}$ . Es wird davon ausgegangen, dass Isotopologe die gleichen chemischen Eigenschaften haben. In der Natur gibt es jedoch einen kleinen Unterschied.

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

Betrachten Sie folgendes Gleichgewicht:



Die Entropie  $S$  nimmt mit der Anzahl der möglichen Mikrozustände  $W$  eines Systems zu:

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

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

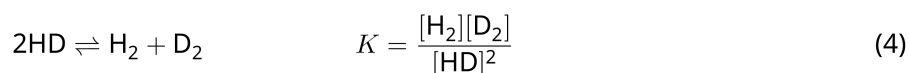


- A.1** Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  in Gl. (3) ist immer positiv, unabhängig von der Temperatur. 8pt



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

Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  des folgenden Prozesses kann mithilfe von Molekülschwingungen erklärt werden.



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

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

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

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

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

- A.2** Als Wellenzahl ausgedrückt, liegt die Schwingung von  $\text{H}_2$  bei einer Energie von  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Berechnen** Sie  $\Delta H$  der folgenden Reaktion bei  $T = 0 \text{ K}$  in der Einheit [ $\text{J mol}^{-1}$ ]. 8pt



Gehen Sie von folgenden Annahmen aus:

- Nur die Schwingungsenergie trägt zu  $\Delta H$  bei.
- Die  $k$ -Werte für  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  und  $\text{D}_2$  sind identisch.
- Die Masse von H beträgt  $1 \text{ Da}$  und die Masse von D beträgt  $2 \text{ Da}$ .

Das molare Verhältnis von  $\text{H}_2$ , HD und  $\text{D}_2$  ist im Gleichgewicht von der Temperatur abhängig. Dabei ist  $\Delta_{\text{D}_2}$  definiert als die Änderung des molaren Verhältnisses von  $\text{D}_2$ .

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

Dabei bezieht sich  $R_{\text{D}_2}$  auf  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  in der Probe und  $R_{\text{D}_2}^*$  auf  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  bei  $T \rightarrow +\infty$ . Beachten Sie, dass die Verteilung der Isotope bei  $T \rightarrow +\infty$  als statistisch betrachtet werden kann.

- A.3** **Berechnen** Sie  $\Delta_{\text{D}_2}$  unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von D. 10pt  
Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei der Temperatur abläuft, bei der  $K$  in Gleichung (4) den Wert 0,300 hat. Nehmen Sie weiterhin an, dass die natürlichen Häufigkeiten von D  $1,5576 \cdot 10^{-4}$  und von H  $1 - 1,5576 \cdot 10^{-4}$  sind.

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

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

$R_{47}$  bezieht sich auf  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  in unserer Probe und  $R_{47}^*$  auf  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  bei  $T \rightarrow +\infty$ .

Die natürlichen Häufigkeiten von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sind unten dargestellt; Lassen Sie Isotope außer Acht, die hier nicht dargestellt sind.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
Natürliche Häufigkeit	0,988888	0,011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
Natürliche Häufigkeit	0,997621	0,0003790	0,0020000

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

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

- A.4** Das  $R_{47}$  von fossilem Plankton, das vom antarktischen Meeresboden gewonnen wurde, betrug  $4,50865 \cdot 10^{-5}$ . **Schätzen** Sie die Temperatur mit diesem  $R_{47}$  **ab**. Diese Temperatur wird als die Lufttemperatur während der Ära, in der das Plankton lebte, interpretiert. Berücksichtigen Sie bei der Berechnung nur das häufigste Isotopolog  $\text{CO}_2[47]$ . 9pt



DEU-1 C-2 A-1

**A2-1**  
German 1 (Germany)

## Isotopen-Zeitkapsel

### Aufgabenteil A

**A.1** (8 pt)

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



DEU-1 C-2 A-2

**A2-2**  
German 1 (Germany)

**A.2** (8 pt)

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



DEU-1 C-2 A-3

**A2-3**  
German 1 (Germany)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



DEU-1 C-2 A-4

**A2-4**  
German 1 (Germany)

**A.4** (9 pt)

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

DEU-1 C-3 C-1

**DEU-1 C-3 C**  
Johann Blakytty

**ICHO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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



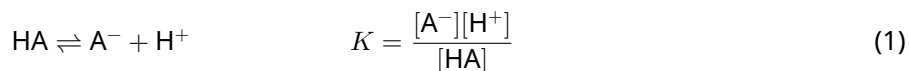
## Lambert-Beer Law?

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

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

### Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , and  $[H^+]$  in solution **X** are  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , and  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



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

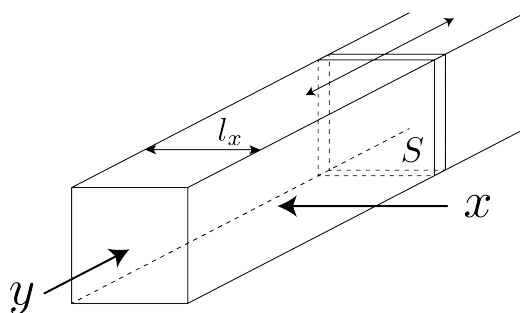
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

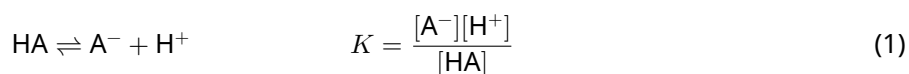
## Lambert-Beer'sches Gesetz?

8% der Gesamtpunkte				
Aufgabenteil	A.1	B.1	B.2	Gesamt
Punktzahl	10	6	6	22
erreichte Punkte				

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

### Teilaufgabe A

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



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

**A.1** Die Absorbanz von **X** bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  betrug  $A_1$ . Die Lösung **X** wurde dann auf das Zweifache ihres ursprünglichen Volumens mit Salzsäure (pH = 2,500) verdünnt. Nach Verdünnung betrug die Absorbanz bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  immer noch  $A_1$ . 10pt

**Bestimmen** Sie das Verhältnis  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , wobei  $\varepsilon_{HA}$  und  $\varepsilon_{A^-}$  die Absorptionskoeffizienten von HA bzw.  $A^-$  bei  $\lambda_1$  sind.

## Teilaufgabe B

Wir nehmen folgendes Gasphasen-Gleichgewicht an:

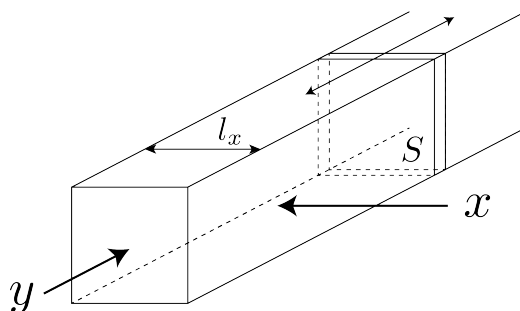


Reines Gas D mit dem Druck  $P$  wird in einen transparenten, quaderförmigen Behälter mit beweglicher Wand mit der Querschnittsfläche  $S$  (vgl. die Abbildung unten) gefüllt. Der Druck wird bei  $P$  gehalten und das Gleichgewicht stellt sich ein.

Die Absorbanz des Gases ist

$$A = \varepsilon \cdot \frac{n}{V} \cdot l,$$

wobei  $\varepsilon$  der Absorptionskoeffizient,  $n$  die Stoffmenge des Gases in mol,  $V$  das Gasvolumen und  $l$  die Schichtdicke ist. Die Gasmischung kann als ideales Gas behandelt werden.



Benutzen Sie die folgenden Definitionen:

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

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

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

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

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



DEU-1 C-3 A-1

**A3-1**  
German 1 (Germany)

## Lambert-Beer'sches Gesetz?

### Aufgabenteil A

**A.1** (10 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



DEU-1 C-3 A-2

**A3-2**  
German 1 (Germany)

A.1 (cont.)

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



DEU-1 C-3 A-3

**A3-3**  
German 1 (Germany)

**Aufgabenteil B**

**B.1** (6 pt)

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



DEU-1 C-3 A-4

**A3-4**  
German 1 (Germany)

**B.2** (6 pt)

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



DEU-1 C-4 C-1

**DEU-1 C-4 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

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

## The Redox Chemistry of Zinc

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



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

### Part A

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



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

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

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

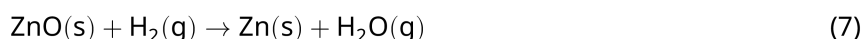
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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

## Part B

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



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



**B.1** In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. 4pt

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



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



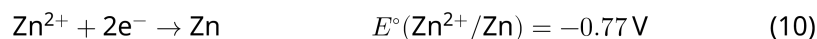
Mt. Fuji

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

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

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

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



## Redoxchemie von Zink

11 % der Gesamtpunktzahl							
Aufgabenteil	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Gesamt
Punktzahl	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Erreichte Punktzahl							



Zink wird schon lange in verschiedenen Legierungen als Bestandteil von Messing und Stählen eingesetzt. Aus Industrieabwässern wird Zink durch Fällung abgetrennt, um diese zu entgiften. Der dabei erhaltene Niederschlag wird reduziert, um das metallische Zink wiederzuverwerten.

### Teil A

Die für das Lösen von Zinkhydroxid  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  bei 25 °C relevanten Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (1) bis (4) gegeben.



Die Löslichkeit  $S$  von Zink (die Konzentration von Zink in gesättigter wässriger Lösung) wird durch Gleichung (5) beschrieben.

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

**A.1** **Berechnen** Sie den pH-Bereich, in dem - nach Einstellung der Gleichgewichte (1) bis (4) - die Konzentration  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  den größten Wert der Konzentrationen  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  und  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$  aller Zink-Spezies hat. 6pt

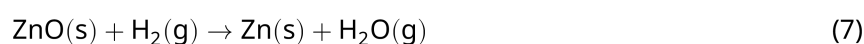
**A.2** Eine gesättigte Lösung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  mit  $\text{pH} = 7,00$  wurde hergestellt und filtriert. Durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  zum Filtrat wurde der  $\text{pH}$  auf  $12,00$  erhöht. **Berechnen** Sie den molaren Prozentsatz des Zinks, das bei der Erhöhung des  $\text{pH}$ -Werts von  $7,00$  auf  $12,00$  ausfällt. Vernachlässigen Sie dabei Volumen- und Temperaturänderungen. 5pt

## Teil B

Anschließend wird das wiedergewonnene Zinkhydroxid nach Gl. (6) erhitzt, um Zinkoxid zu erhalten.

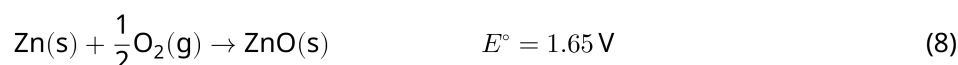


Das Zinkoxid wird dann mit Wasserstoff zu metallischem Zink reduziert (7):



**B.1** Damit Reaktion (7) bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfes verringert werden. **Berechnen** Sie den maximalen Wasserdampfpartialdruck, bei dem Reaktion (7) bei  $300\text{ °C}$  noch stattfinden kann. Die Gibbs-Bildungs-Energien von Zinkoxid bzw. Wasserdampf bei  $300\text{ °C}$  und 1 bar (für alle gasförmigen Spezies) sind  
 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ °C}) = -2,90 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ °C}) = -2,20 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 4pt

Metallisches Zink wird als Anodenmaterial für Metall-Luft-Batterien verwendet. Die Elektrode besteht aus  $\text{Zn}$  und  $\text{ZnO}$ . Zur Erzeugung von Elektrizität wird folgende Redoxreaktion mit der elektromotorischen Kraft (EMK)  $E^\circ$  bei  $25\text{ °C}$  und einem Druck von 1 bar verwendet.



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



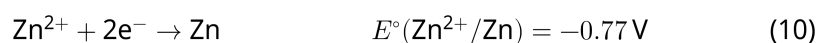
Fuji

- B.3** Betrachten wir nun die Änderung der EMK einer Zink-Luft-Batterie abhängig von äußeren Einflüssen. **Berechnen** Sie die EMK am Gipfel des Fuji bei einer Temperatur von  $-38^\circ\text{C}$  (Februar) und einer Höhe von 3776 m über dem Meeresspiegel. Der Luftdruck bei der Höhe  $h$  [m] und der Temperatur  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] wird mittels Formel (9) berechnet. 5pt

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

Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Atmosphäre beträgt 21%.  
 Die Gibbs-Energie von Reaktion (8) bei  $-38^\circ\text{C}$  und 1 bar beträgt  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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





DEU-1 C-4 A-1

**A4-1**  
German 1 (Germany)

## Redoxchemie von Zink

### Aufgabenteil A

**A.1** (6 pt)

\_\_\_\_\_ < pH < \_\_\_\_\_





DEU-1 C-4 A-2

**A4-2**  
German 1 (Germany)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



DEU-1 C-4 A-3

**A4-3**  
German 1 (Germany)

**Aufgabenteil B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



DEU-1 C-4 A-4

**A4-4**  
German 1 (Germany)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



DEU-1 C-4 A-5

**A4-5**  
German 1 (Germany)

**B.4** (9 pt)

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

DEU-1 C-5 C-1

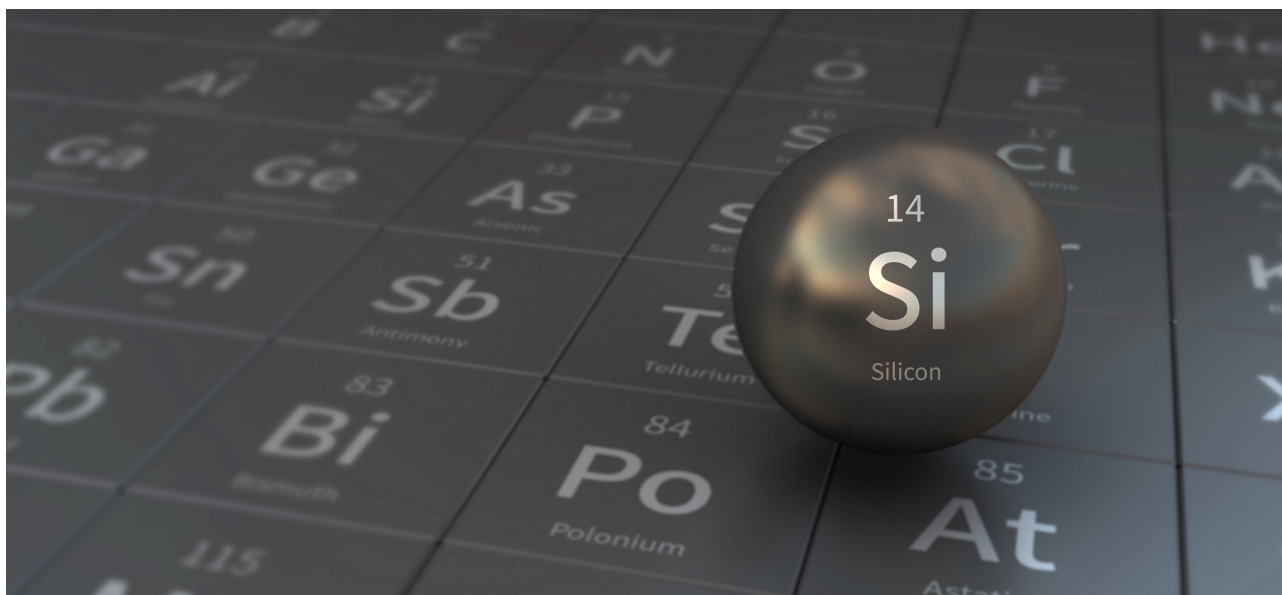
**DEU-1 C-5 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Mysterious Silicon

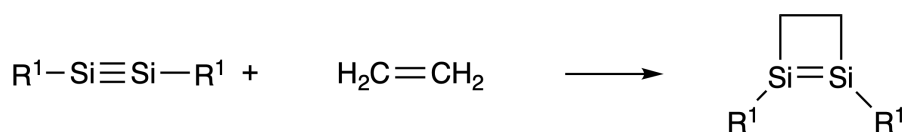
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



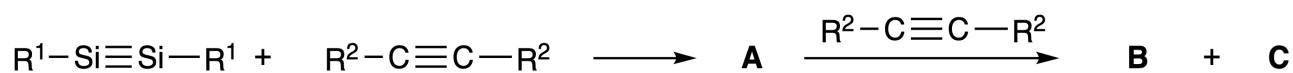
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



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



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

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

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

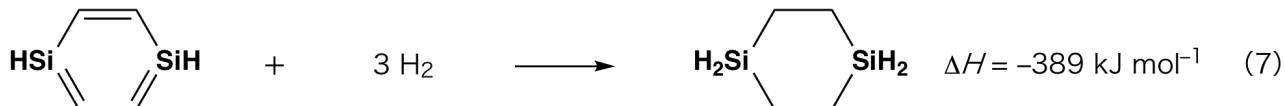
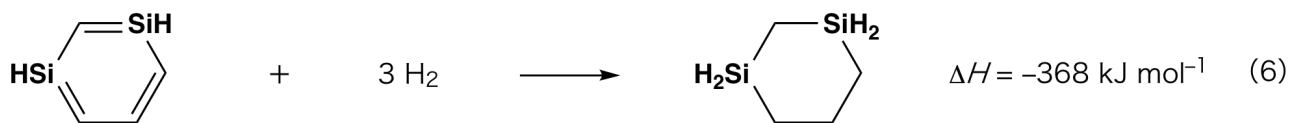
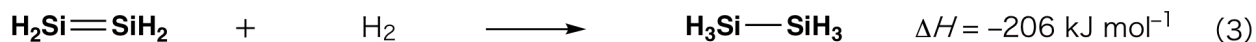


Fig. 1

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

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

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

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

## Part B

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

The fluorination reaction of  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

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

- Preparation

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

Aqueous solution **G**: 6.86 g of  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissolved in water (total volume: 200 mL).

- Procedure

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

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

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

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

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

Table 1

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



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



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

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

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

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

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

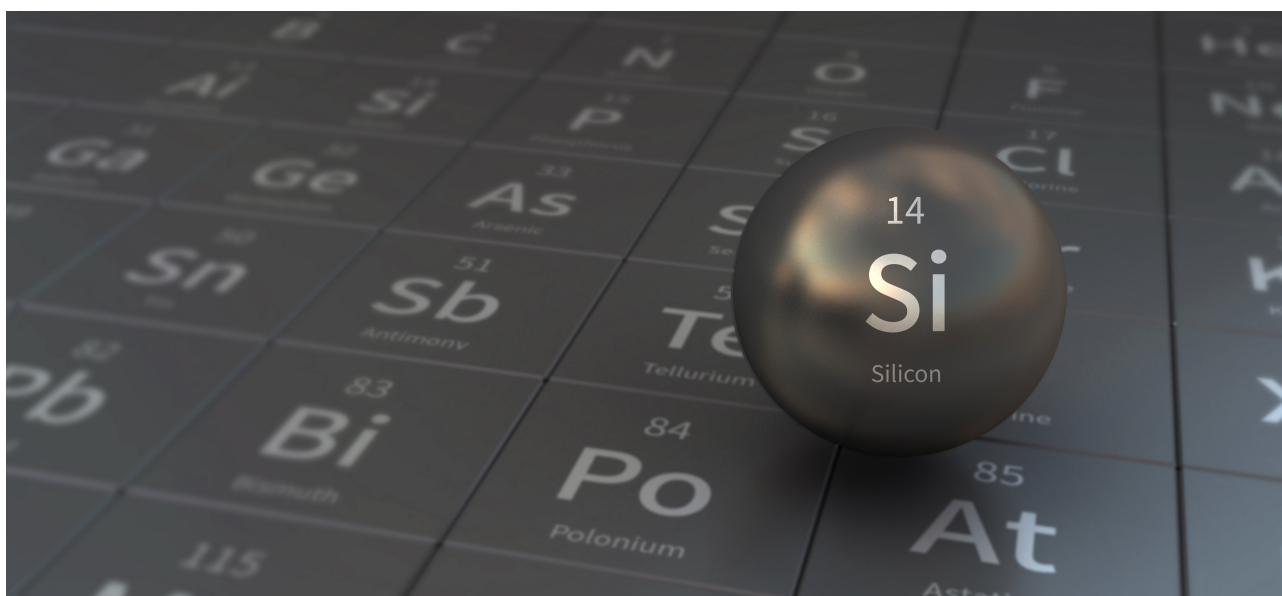
It should be noted here that the coexistence of  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

<p><b>B.2</b>    <b>Calculate</b> the mass of the <math>\text{NaCl}</math> produced in the reaction vessel (information <u>underlined</u>), and <b>calculate</b> the mass (<math>x</math> [g]) of the <math>\text{Na}_2\text{SiF}_6</math> used as a starting material.    15pt</p>
---

<p><b>B.3</b>    77.8% of the <math>\text{CCl}_4</math> used as a starting material was unreacted. <b>Calculate</b> the mass of <math>\text{CF}_3\text{Cl}</math> generated.    8pt</p>
---

## Geheimnisvolles Silizium

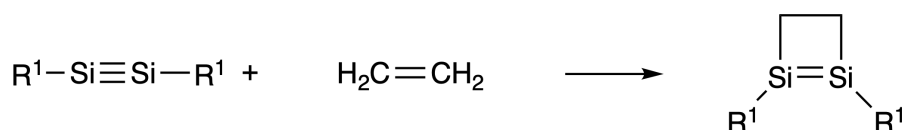
12 % der Gesamtpunktzahl								
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Gesamt
Punktzahl	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Erreichte Punktzahl								



Obwohl Silizium ebenso wie Kohlenstoff ein Element der Gruppe 14 ist, unterscheiden sich ihre Eigenschaften deutlich voneinander.

### Teil A

Im Gegensatz zu C-C-Dreifachbindungen sind Si-Si-Dreifachbindungen, hier als  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: organischer Substituent) dargestellt, äußerst reaktiv. Beispielsweise kann eine Si-Si-Dreifachbindung mit Ethylen zu einem zyklischen Produkt reagieren, das einen viergliedrigen Ring enthält.



Bei der Reaktion von  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  mit einem Alkin ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ) entsteht die viergliedrige cyclische Verbindung **A** als erstes Zwischenprodukt. Die Reaktion eines weiteren Moleküls von  $R^2-C \equiv C-R^2$  mit **A** liefert die Isomere **B** und **C**. Sowohl **B** als auch **C** zeigen eine konjugierte cyclische Struktur, die der Struktur

von Benzol ähnlich ist. Diese Isomere sind als "Disilabenzole" bekannt, enthalten einen sechsgliedrigen Ring und können als  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$  geschrieben werden.



Die  $^{13}C$ -NMR Spektren der sechsgliedrigen  $Si_2C_4$ -Ringgerüste zeigen zwei Signale für **B** und ein Signal für **C**.

**A.1** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** unter Verwendung der Symbole  $R^1$ ,  $R^2$ , Si und C. Es ist ausreichend, lediglich eine Resonanzstruktur zeichnen. 9pt

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

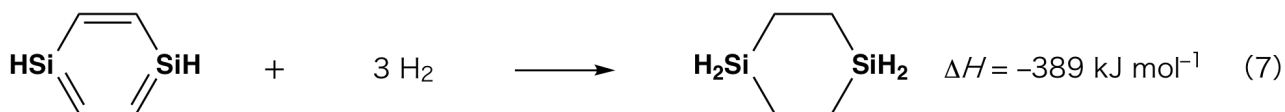
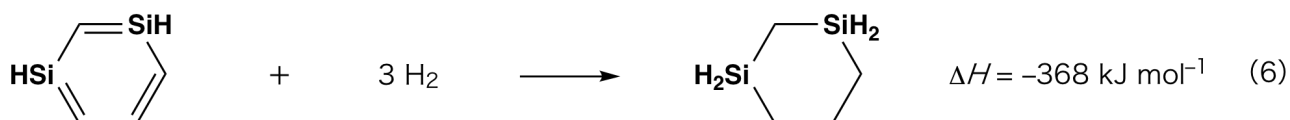
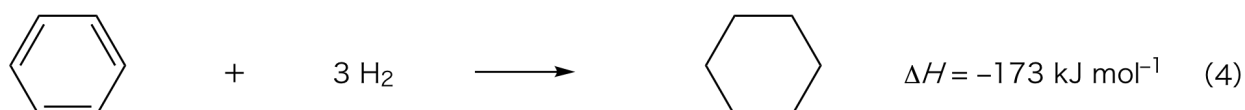


Abbildung 1

Wird Verbindung **C** in Xylol gelöst und erhitzt, isomerisiert **C** zu einem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch der Verbindungen **D** und **E**. Das molare Verhältnis beträgt **D** : **E** = 1 : 40,0 bei 50,0 °C und **D** : **E** = 1 : 20,0 bei 120,0 °C.

**A.3 Berechnen** Sie  $\Delta H$  für die Reaktion von **D** zu **E**. Nehmen Sie an, dass  $\Delta H$  nicht von der Temperatur abhängt. 6pt

Bei der Isomerisierung von **C** zu **D** und **E** werden  $\pi$ -Bindungen in  $\sigma$ -Bindungen umgewandelt, wobei keine vorhandenen  $\sigma$ -Bindungen gebrochen werden. Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR Analyse zeigte ein Signal für das  $\text{Si}_2\text{C}_4$ -Gerüst von **D** und zwei Signale für jenes von **E**. Das Gerüst von **D** enthält keine dreigliedrigen Ringe. Verbindung **E** enthält zwei dreigliedrige Ringe, welche sich eine gemeinsame Kante teilen.

**A.4 Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **D** und **E** unter Verwendung der Symbole  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si und C. 10pt

## Teil B

Silizium kann mit elektronegativen Elementen wie Fluor hoch koordinierte Verbindungen (> vier Substituenten) eingehen. Genau wie Metallfluoride können auch hoch koordinierte Siliziumfluoride als Fluorierungsreagenzien genutzt werden.

Die Fluorierung von  $\text{CCl}_4$  mittels  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  wurde wie folgt durchgeführt.

- **Herstellung der  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -Standardlösung:**

- Herstellung

Wässrige Lösung **F**: 0,855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188,053 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

Wässrige Lösung **G**: 6,86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568,424 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

- Verfahren

Fällungstitration der Lösung **F** (50.0 mL) durch tropfenweise Zugabe von Lösung **G**. Xylenolorange, das an  $\text{Ce}^{3+}$  koordiniert, wird als Indikator verwendet. Nach Zugabe von 18,8 mL der Lösung **G** wird ein Farbumschlag von gelb nach magenta beobachtet. Der erzeugte Niederschlag ist eine binäre Verbindung, die  $\text{Ce}^{3+}$  enthält.  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ist das einzige Produkt, welches Silizium enthält.

**B.1 Formulieren** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  mit  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reaktion von  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Materialverluste, z. B. durch Verdunstung sind im Folgenden vernachlässigbar.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  wurde zusammen mit  $\text{CCl}_4$  (500,0 g) in einem verschlossenen Druckreaktor auf 300 °C erhitzt. Nicht-umgesetztes  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und gebildetes  $\text{NaCl}$  wurden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit  $\text{CCl}_4$  auf ein Gesamtvolumen von 1,00 L verdünnt (Lösung **H**). Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Lösung **H** zeigten  $\text{SiF}_4$  als einzige Siliziumverbindung. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurden neben dem Signal von  $\text{SiF}_4$  weitere Signale beobachtet, welche den Verbindungen  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_4$  zugeordnet werden konnten (vgl. Tabelle 1). Die Werte der Integrale der einzelnen Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der Fluorkerne.

Tabelle 1

<sup>19</sup> F NMR Daten	CFCl <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> Cl	CF <sub>4</sub>
Wert des Integrals	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF<sub>4</sub> wird gemäß Gleichung 8 zu H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> hydrolysiert:



Lösung **H** (10 mL) wurde zu einem Überschuss an Wasser gegeben, sodass SiF<sub>4</sub> vollständig hydrolysiert wurde. Das bei dieser Hydrolyse entstandene H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> wurde abgetrennt, neutralisiert und vollständig in Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> umgewandelt (wässrige Lösung **J**).

Der Niederschlag von nicht umgesetztem Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und NaCl, der im ersten Schritt durch Filtration entfernt wurde (unterstrichene Textpassage), wurde vollständig in Wasser gelöst (wässrige Lösung **K**; 10,0 L).

Anschließend wurden weitere Fällungstitrations mit Lösung **G** durchgeführt. Die Endpunkte der Titrations mit **G** wurden wie folgt protokolliert:

•Für Lösung **J** (Gesamtmenge): 61,6 mL.

•Für 100 mL von Lösung **K**: 44,4 mL.

Es ist zu beachten, dass die Anwesenheit von NaCl oder SiO<sub>2</sub> die Fällungstiteration nicht beeinflusst.

**B.2** **Berechnen** Sie die Masse des im Reaktionsgefäß entstandenen NaCl (unterstrichene Textpassage) und **berechnen** Sie die Masse ( $x$  [g]) des als Ausgangsmaterial verwendeten Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. 15pt

**B.3** 77,8% des als Ausgangsmaterial eingesetzten CCl<sub>4</sub> wurden nicht umgesetzt. **Berechnen** Sie die Menge an gebildetem CF<sub>3</sub>Cl. 8pt



DEU-1 C-5 A-1

**A5-1**  
German 1 (Germany)

## Geheimnisvolles Silizium

### Aufgabenteil A

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



DEU-1 C-5 A-2

**A5-2**  
German 1 (Germany)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



DEU-1 C-5 A-3

**A5-3**  
German 1 (Germany)

### Aufgabenteil B

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)





DEU-1 C-5 A-4

**A5-4**  
German 1 (Germany)

**B.2 (cont.)**

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



DEU-1 C-5 A-5

**A5-5**  
German 1 (Germany)

**B.3** (8 pt)

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

DEU-1 C-6 C-1

**DEU-1 C-6 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

### Part A

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

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

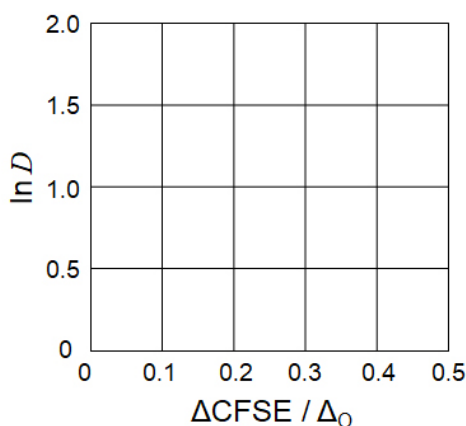
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

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

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

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

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



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

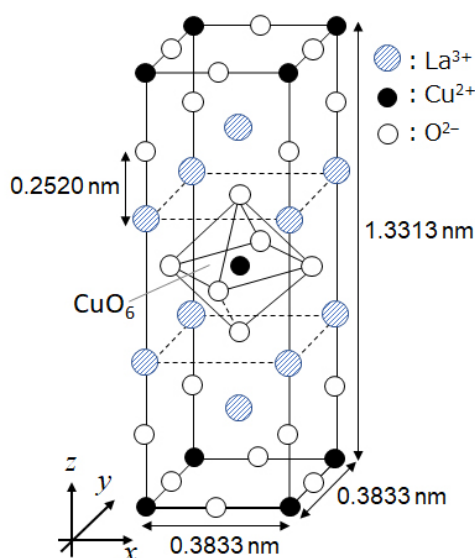


Fig. 1

**A** can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200 °C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700 °C due to the release of  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  are released in the pyrolysis reaction.

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

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

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

### Part C

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

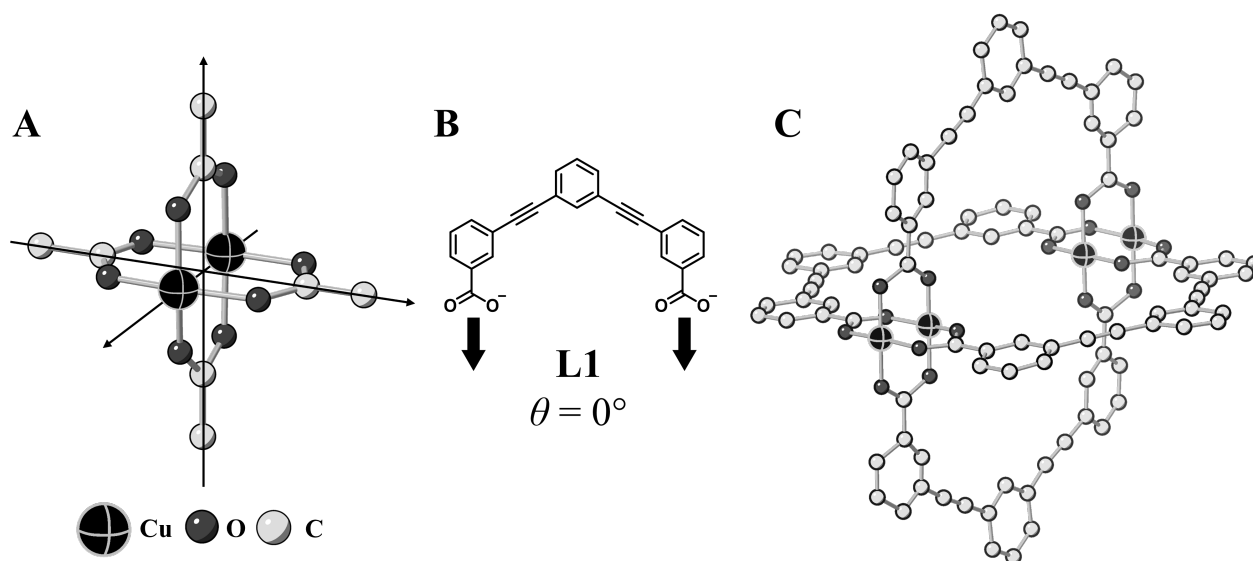
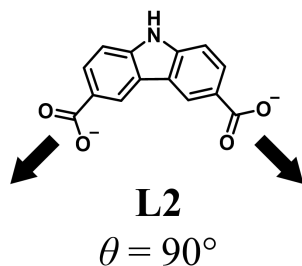


Fig. 2

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





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

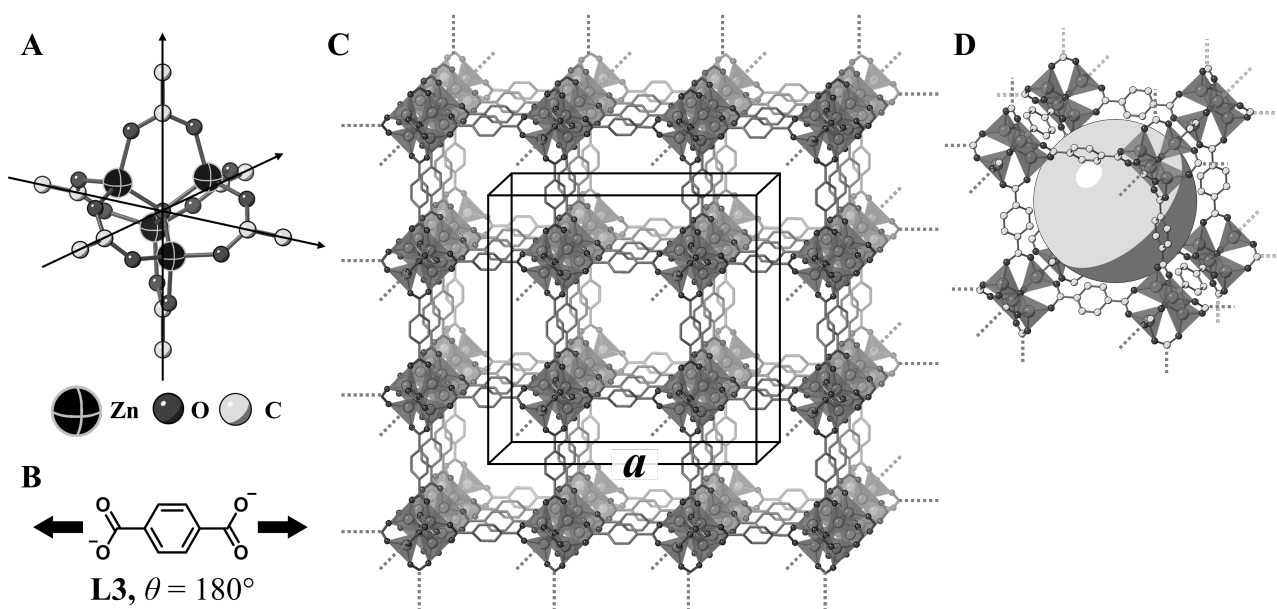


Fig. 3

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

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

## Festkörperchemie von Übergangsmetallen

13 % der Gesamtpunktzahl											
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Gesamt
Punktzahl	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Erreichte Punktzahl											



Vulkan auf der Insel Sakurajima

### Teil A

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

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

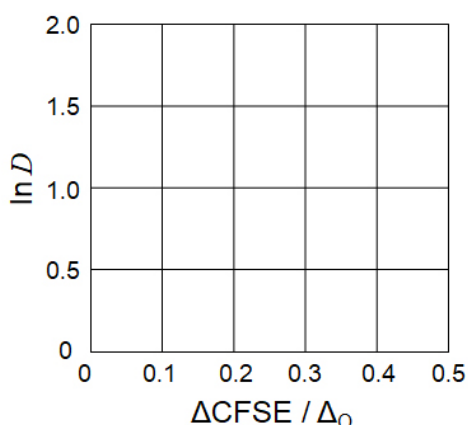
wobei  $[M]_s$  and  $[M]_l$  die Konzentrationen von  $M^{n+}$  in den Silikat-Mineralien bzw. dem Magma bezeichnen. Die unten abgebildete Tabelle stellt beispielhaft die Werte von  $D$  für  $Cr^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  dar.

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

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

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

- A.2** Wird  $\ln D$  gegen  $\Delta CFSE / \Delta_o$  in dem unten abgebildeten kartesischen Koordinatensystem aufgetragen, wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. **Schätzen Sie**  $D$  für  $Co^{2+}$  ab. 3pt



Metalloxide  $MO$  ( $M$ : Ca, Ti, V, Mn, Co) kristallisieren in einer NaCl-Kristallstruktur, wobei das  $M^{n+}$ -Ion eine oktaedrische  $O_h$ -Geometrie mit high-spin-Elektronenkonfiguration besitzt. Die Gitterenergie dieser Oxide wird hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkungen, abhängig von Ionenradius und Ionenladung, bestimmt. Dazu kommen Beiträge aus der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie von  $M^{n+}$  im Oktaederfeld  $O_h$ .

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

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

### Aufgabenteil B

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

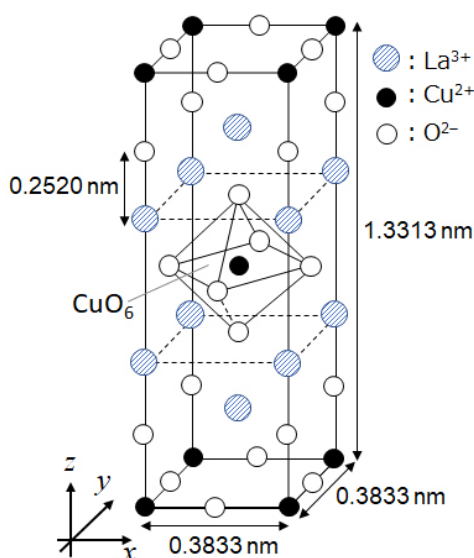


Abbildung 1

**A** kann durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Komplex **B** synthetisiert werden. Komplex **B** wird durch Mischen von Metallchloriden mit einer verdünnten, wässrigen Ammoniak-Lösung, die Quadratsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  enthält, gewonnen. Bei Quadratsäure handelt es sich um eine zweiprotonige Säure. Bei der Pyrolyse von **B** in trockener Luft wird beim Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  ein Massenverlust von 29,1% durch Abgabe von Kristallwasser beobachtet. Beim weiteren Erhitzen auf  $700^\circ\text{C}$  tritt durch Freisetzung von  $\text{CO}_2$  ein weiterer Massenverlust ein. Der gesamte Massenverlust bei der Bildung von **B** aus **A** beträgt 63,6%. Bei der Pyrolyse werden nur Wasser und  $\text{CO}_2$  freigesetzt.

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

6pt

**B.2** **Berechnen** Sie  $l_x$  und  $l_z$  mithilfe von Abbildung 1.

4pt

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

4pt

**A** ist ein Isolator. Wenn ein  $\text{La}^{3+}$  durch ein  $\text{Sr}^{2+}$  substituiert wird, entsteht eine Leerstelle im Kristallgitter, die Strom leiten kann. Daher besitzt  $\text{Sr}^{2+}$ -dotiertes **A** supraleitende Eigenschaften unterhalb einer Temperatur von 38 K. Im Rahmen einer Substitutionsreaktion von **A** entstanden  $2,05 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  Leerstellen.

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

### Aufgabenteil C

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

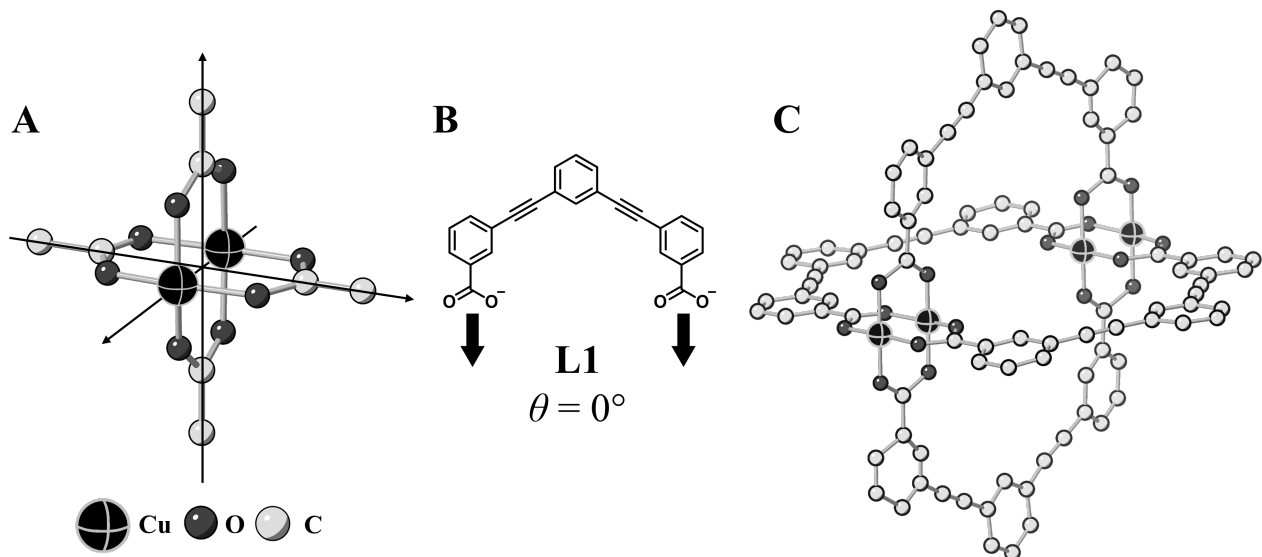
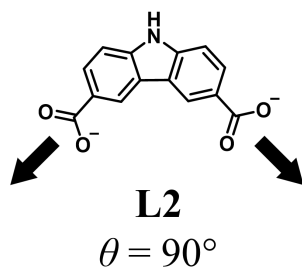
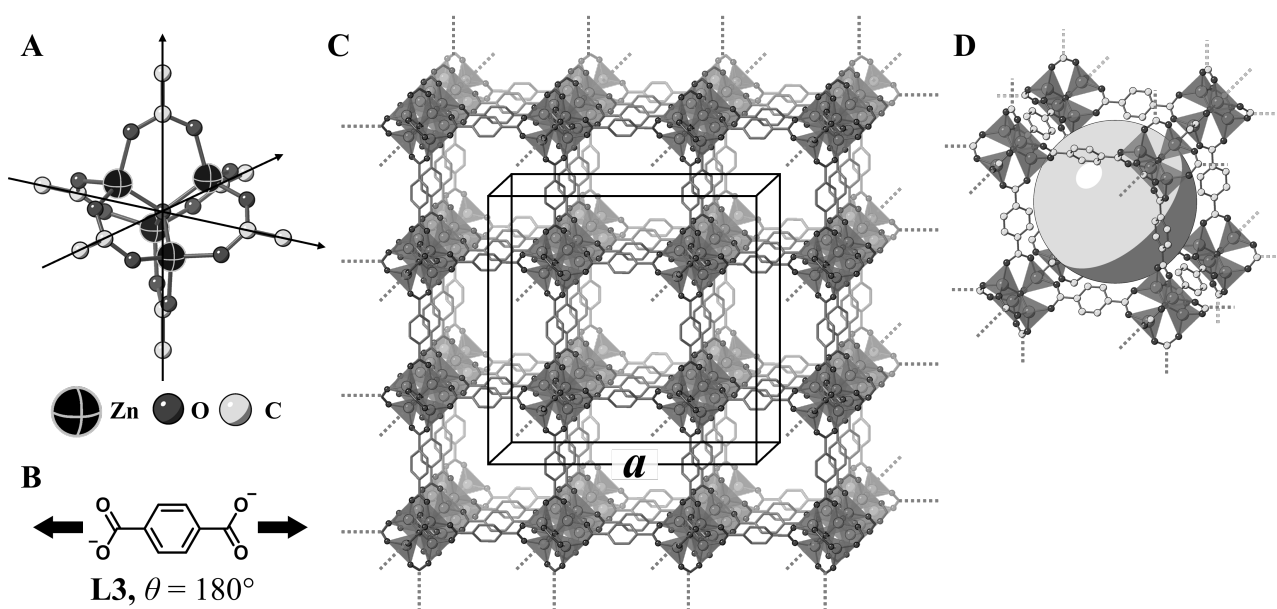


Abbildung 2

- C.1 Der Winkel  $\theta$  des ebenen Dicarboxylats **L2** (siehe unten) beträgt  $90^\circ$ . Nehmen Sie an, dass die Zusammensetzung des Käfig-Komplexes, der aus **L2** und  $\text{Cu}^{2+}$  gebildet wird,  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$  ist. **Geben** Sie die kleinste ganzzahlige Kombination von  $n$  und  $m$  **an**. Nehmen Sie an, dass nur die  $\text{CO}_2^-$ -Gruppen von **L2** mit den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen koordinieren. 5pt



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



**C.2** **X** besitzt eine kubische Elementarzelle mit der Kantenlänge  $a$  (Abbildung 3C) und einer Dichte von  $0,592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Berechnen** Sie  $a$  in [cm]. 5pt

**C.3** **X** besitzt eine bestimmte Anzahl an Poren. 1 g von **X** kann  $3,0 \cdot 10^2 \text{ mL CO}_2$ -Gas bei 1 bar und  $25^\circ\text{C}$  in die Poren aufnehmen. **Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl an  $\text{CO}_2$ -Molekülen pro Pore. 5pt





DEU-1 C-6 A-1

**A6-1**  
German 1 (Germany)

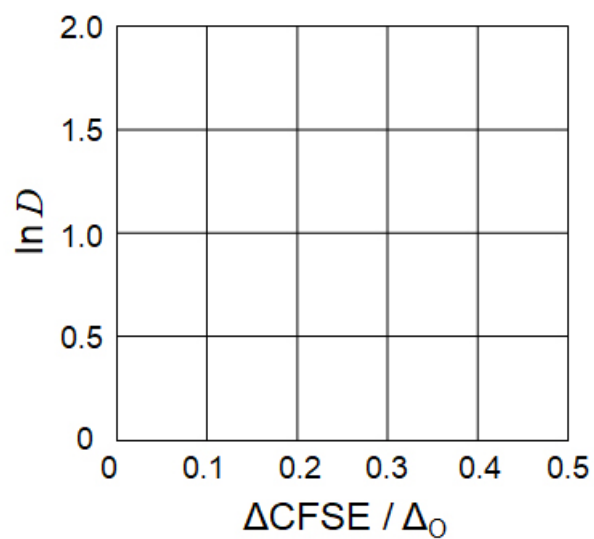
## Festkörperchemie von Übergangsmetallen

### Aufgabenteil A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



DEU-1 C-6 A-3

**A6-3**  
German 1 (Germany)

**Aufgabenteil B**

**B.1** (6 pt)

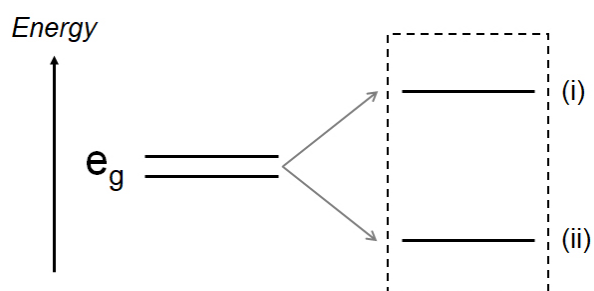
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



DEU-1 C-6 A-5

**A6-5**  
German 1 (Germany)

### Aufgabenteil C

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



DEU-1 C-6 A-6

**A6-6**  
German 1 (Germany)

**C.3** (5 pt)

---

DEU-1 C-7 C-1

**DEU-1 C-7 C**  
Johann Blakytny

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

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

## Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



Photo courtesy: Tohoku Univ.

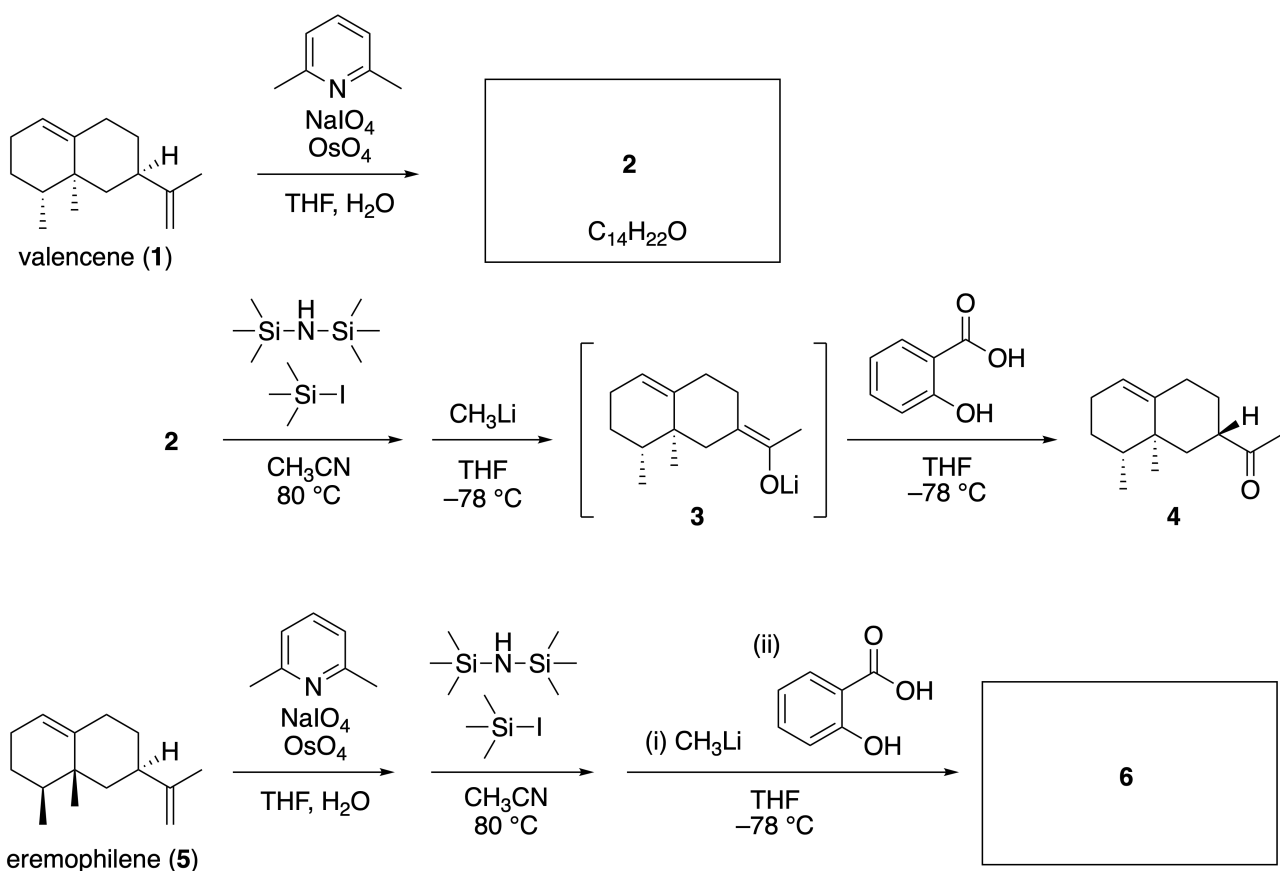
### Part A

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.





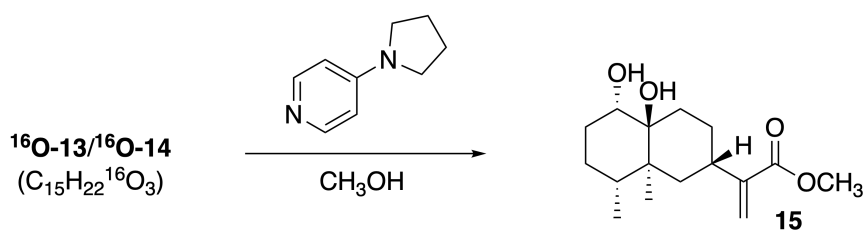
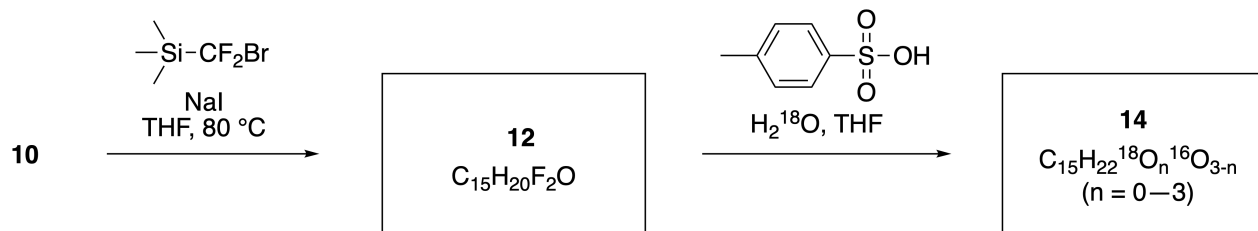
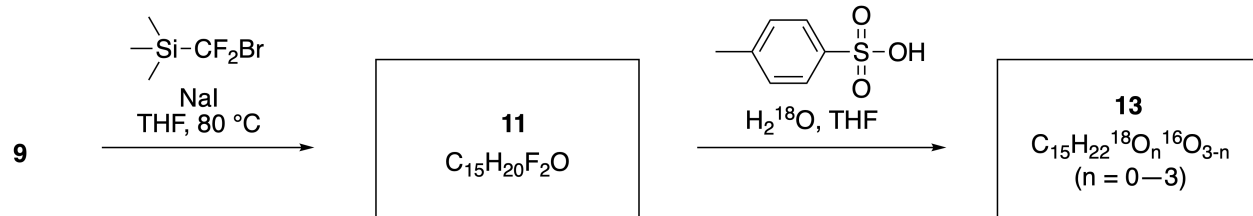
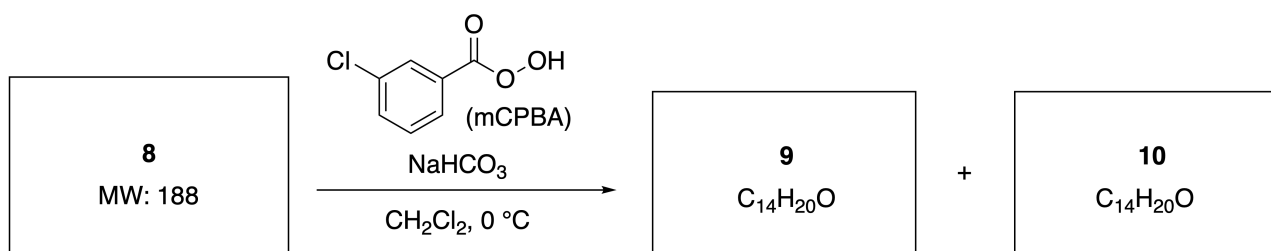
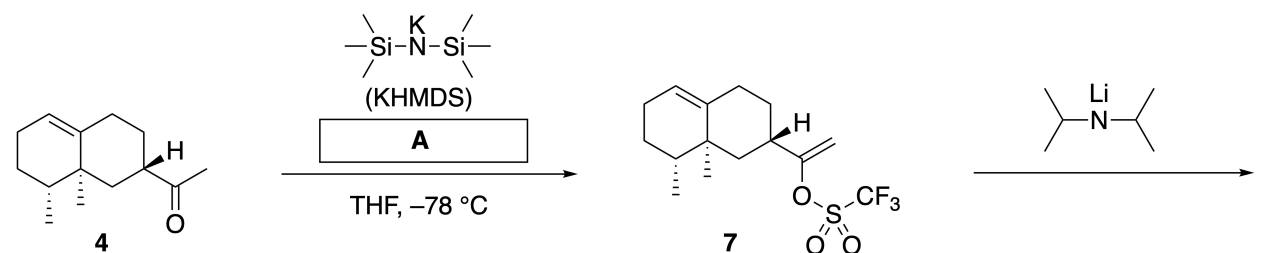
*Inula linariifolia*



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

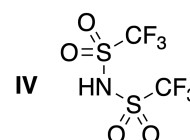
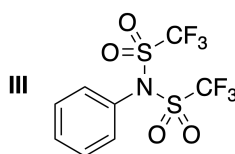
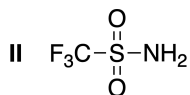
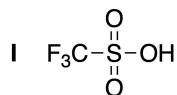
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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



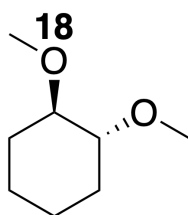
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



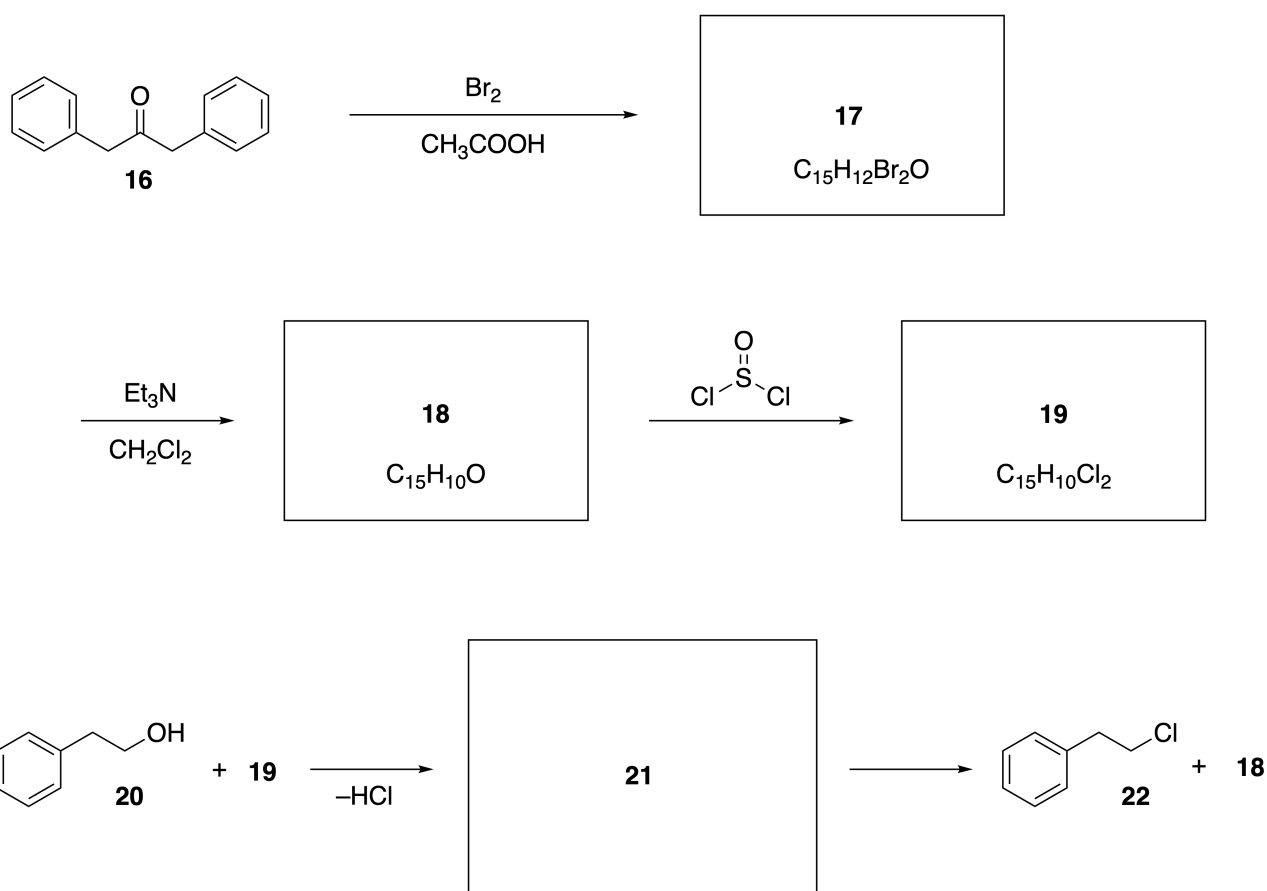
**A.3** Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced  $^{18}\text{O}$  atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



**Part B**

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



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

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

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

## Aromatizität jenseits von Benzol

13 % der Gesamtpunktzahl					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	<b>Gesamt</b>
Punktzahl	5	2	19	10	<b>36</b>
Erreichte Punktzahl					

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



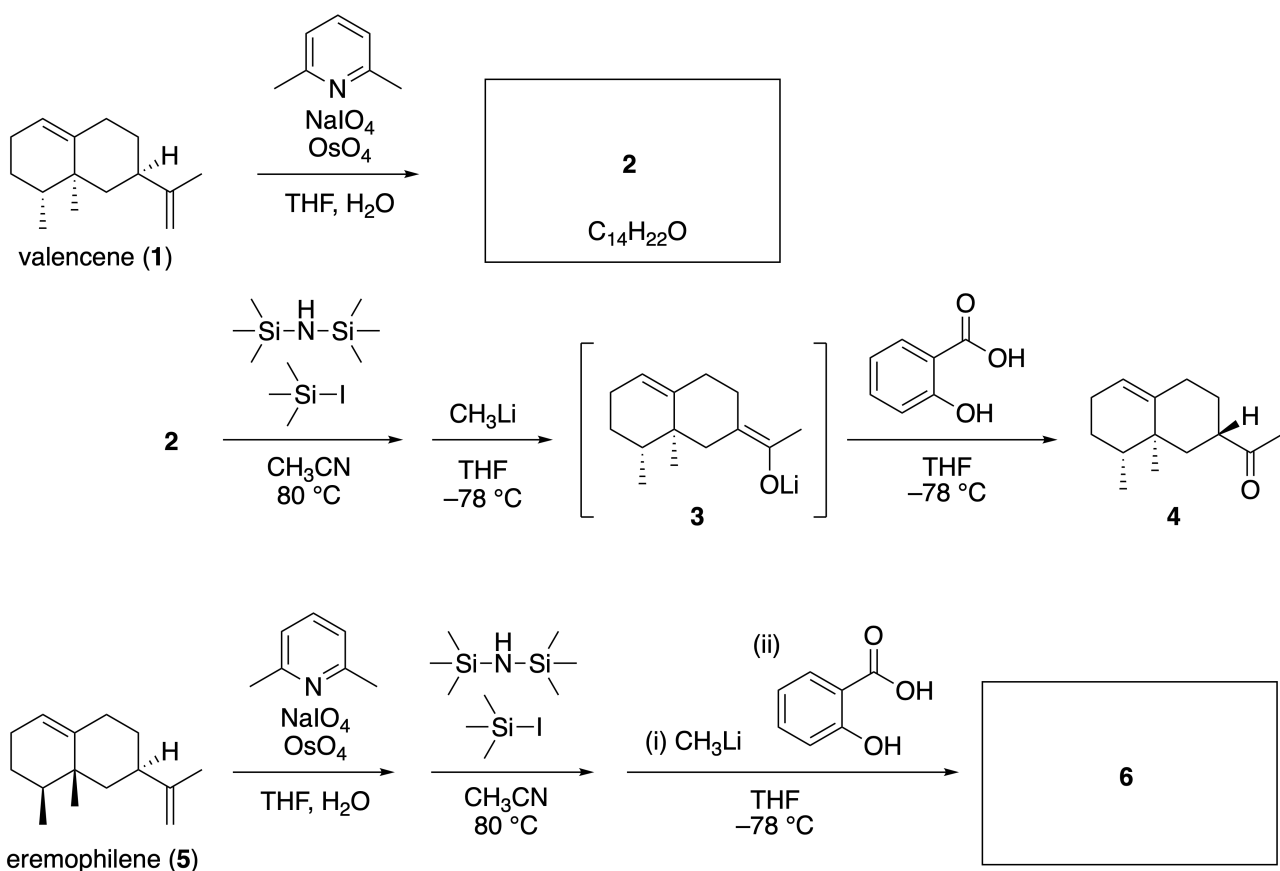
Bild mit freundlicher Genehmigung der Tohoku Univ.

### Aufgabenteil A

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



*Inula linariifolia*



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

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



DEU-1 C-7 Q-3

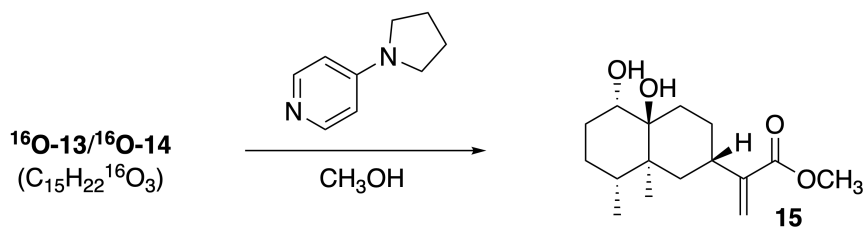
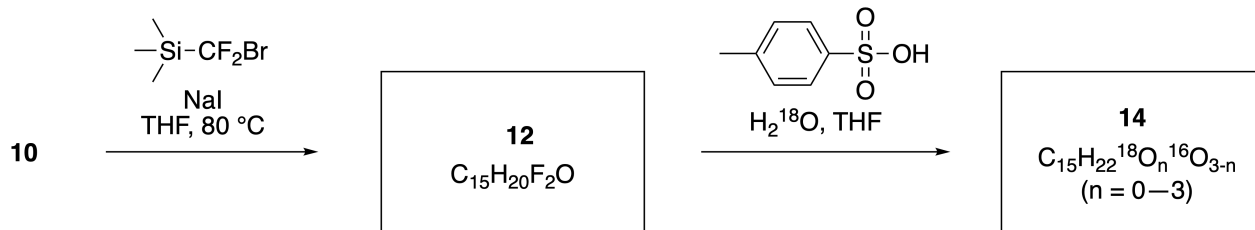
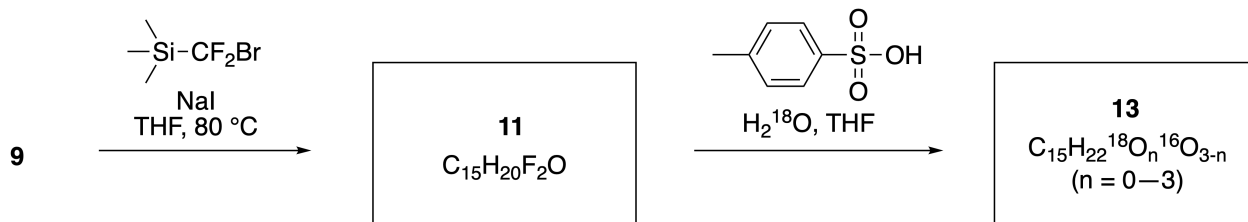
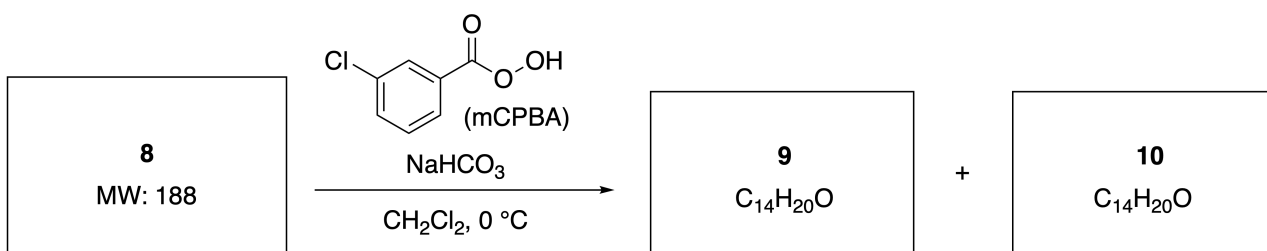
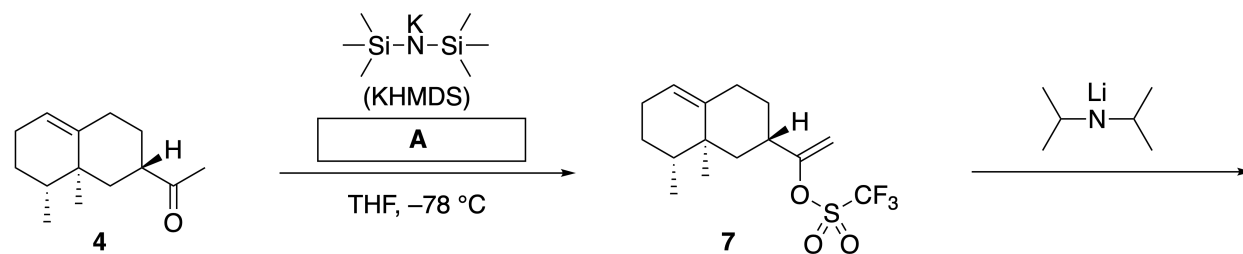
# Q7-3

German 1 (Germany)

---

Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen.

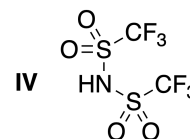
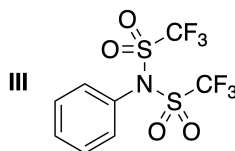
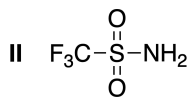
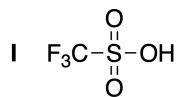
Nehmen Sie für die folgenden Schritte an, dass für die Synthese der  $^{18}\text{O}$ -markierten Lineariifolianeone **13** und **14** ausgehend von **11** bzw. **12**  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  verwendet wird. Die Verbindungen **13** und **14** sind  $^{18}\text{O}$ -markierte Isotopomere. Unter Vernachlässigung der Isotopenmarkierung liefern sowohl **13** als auch **14** dasselbe Produkt **15** mit identischer Stereochemie.





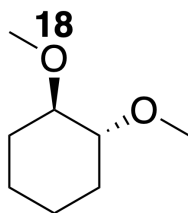
**A.2** **Wählen** Sie die passende Struktur für **A**.

2pt



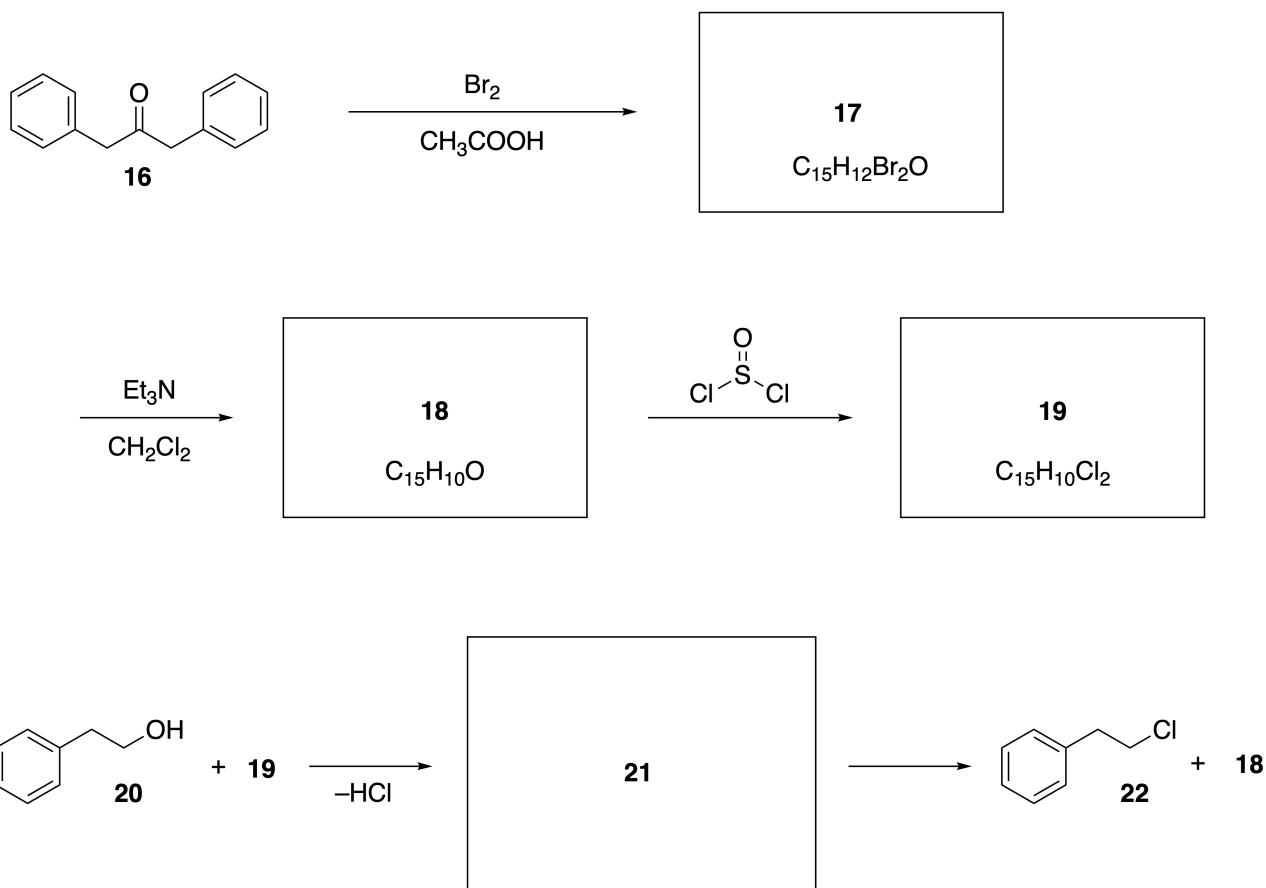
**A.3** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **8-14** unter Kennzeichnung der Stereochemie. **Kennzeichnen** Sie auch die eingeführten  $^{18}\text{O}$ -Atome für **13** und **14**, wie im Beispiel gezeigt.

19pt



**Aufgabenteil B**

Verbindung **19** wird wie unten gezeigt synthetisiert. Im Hinblick auf nicht-benzenoide Aromatizität kann Verbindung **19** als Aktivator für Alkohole verwendet werden. Hierbei wird **20** über das Ionenpaar-Zwischenprodukt **21** in **22** umgewandelt. Obwohl die Bildung von **21** mittels NMR-Spektroskopie beobachtet wurde, zersetzt sich **21** allmählich zu **18** und **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** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **17–19** sowie von **21**. Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden. 10pt



DEU-1 C-7 A-1

**A7-1**  
German 1 (Germany)

## Aromatizität jenseits von Benzol

### Aufgabenteil 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)



DEU-1 C-7 A-3

**A7-3**  
German 1 (Germany)

**Aufgabenteil B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

DEU-1 C-8 C-1

**DEU-1 C-8 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

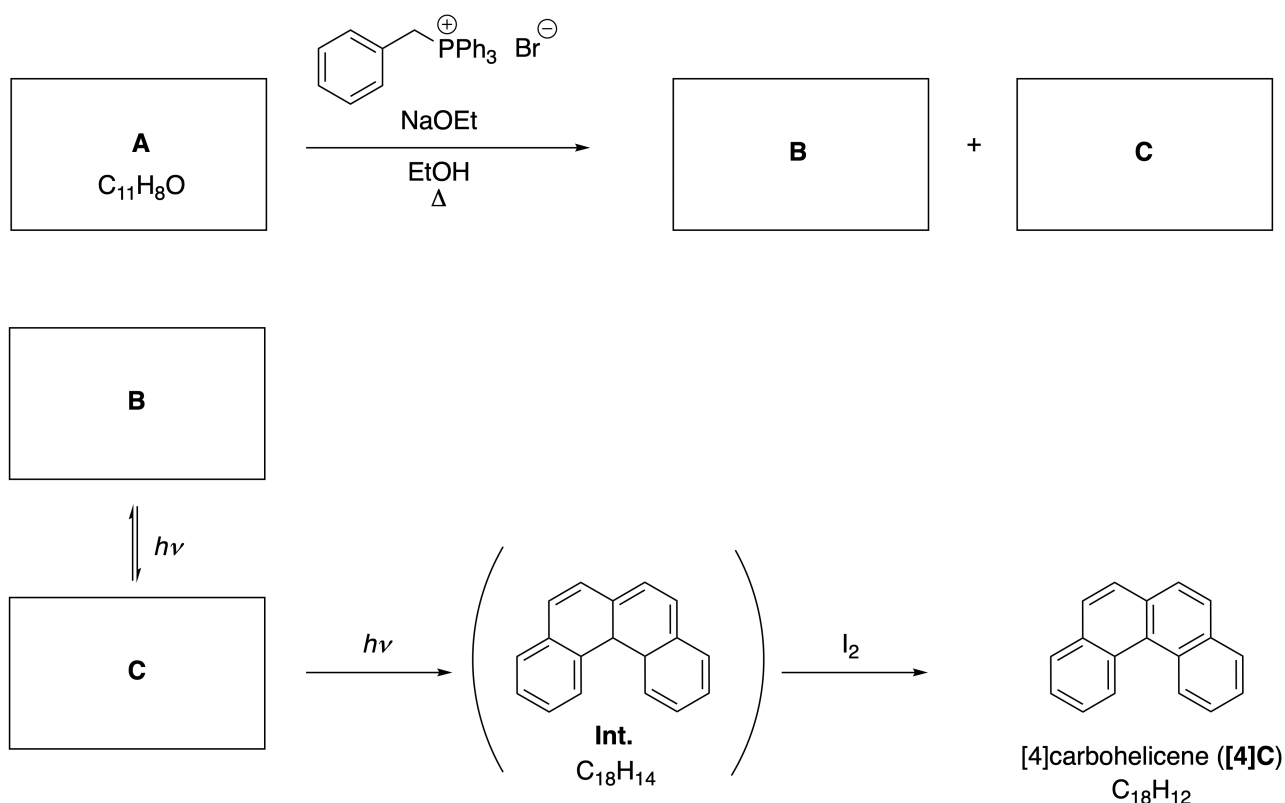
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

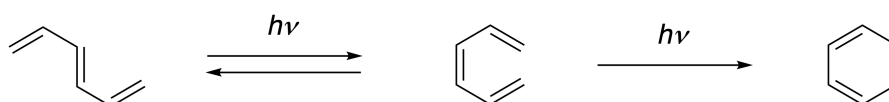
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### Part A

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



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

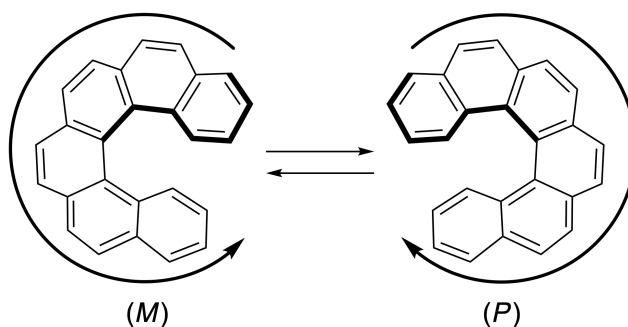


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

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

**A.2** Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

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



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

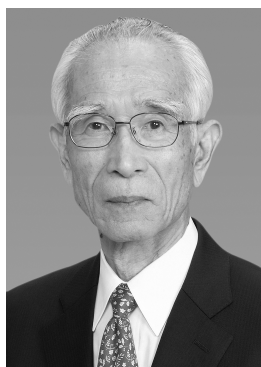
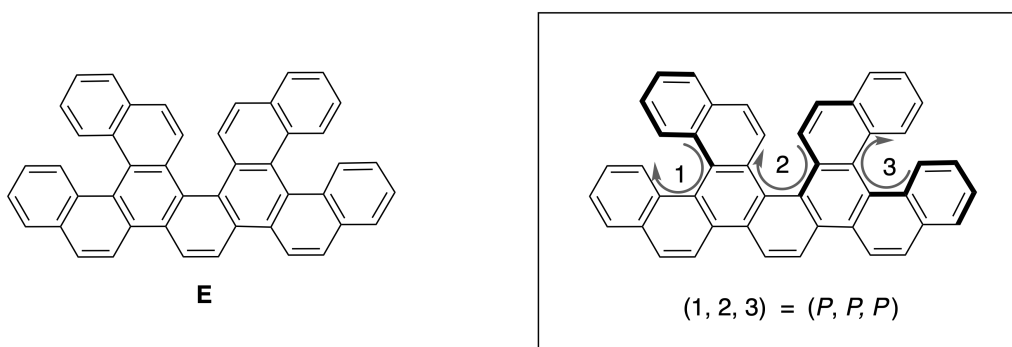


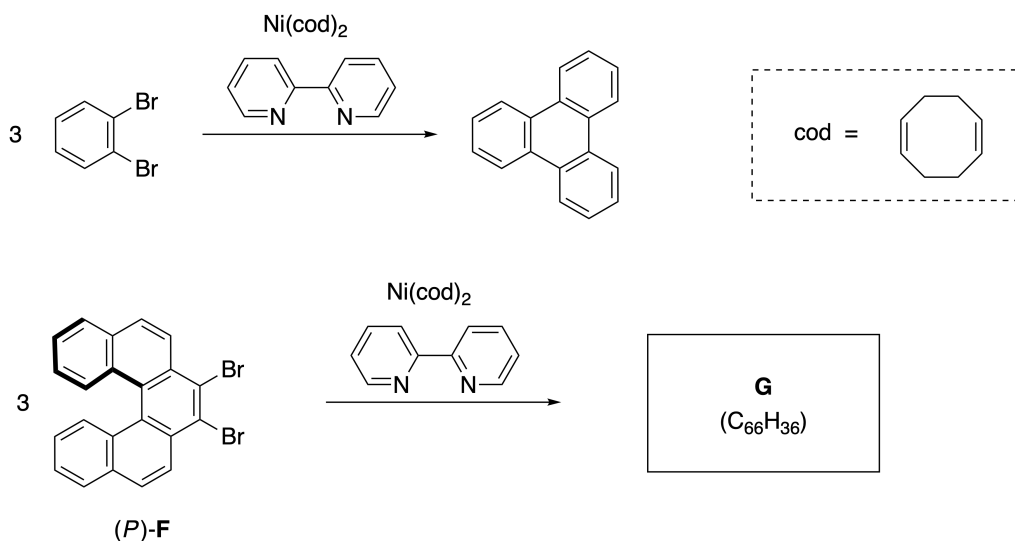
Photo courtesy: The Japan Prize Foundation



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

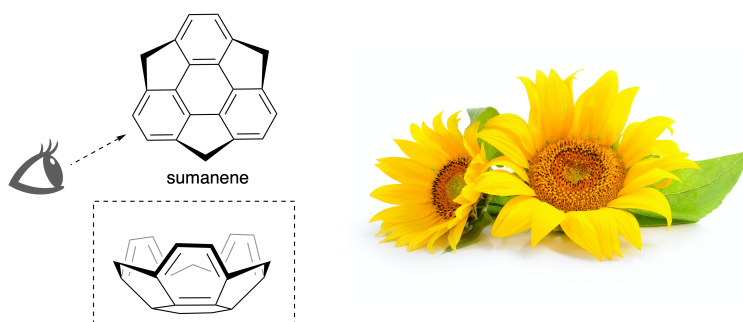


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction,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

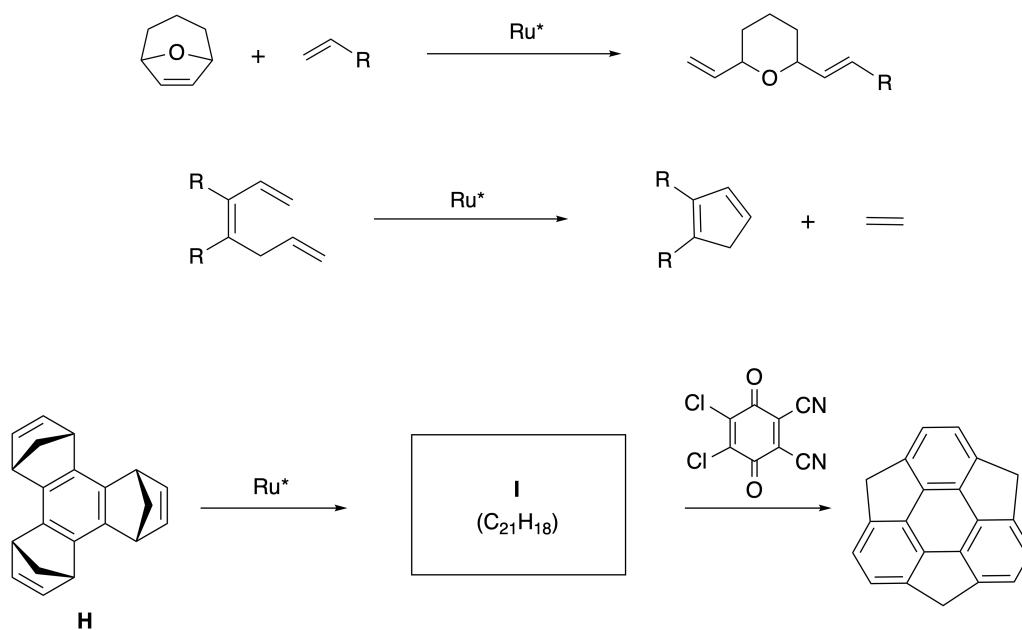


**Part B**

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

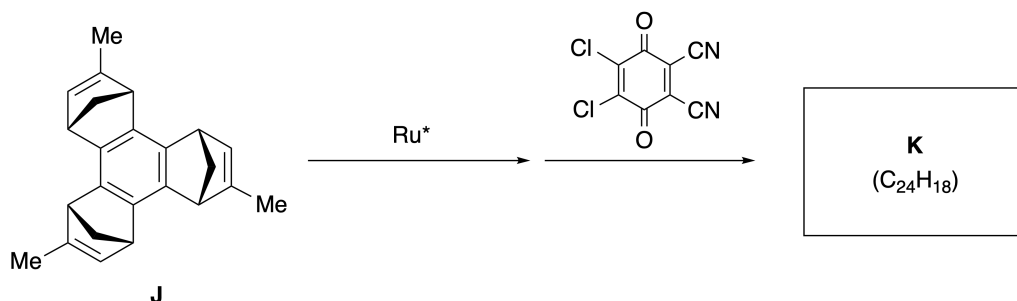


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt



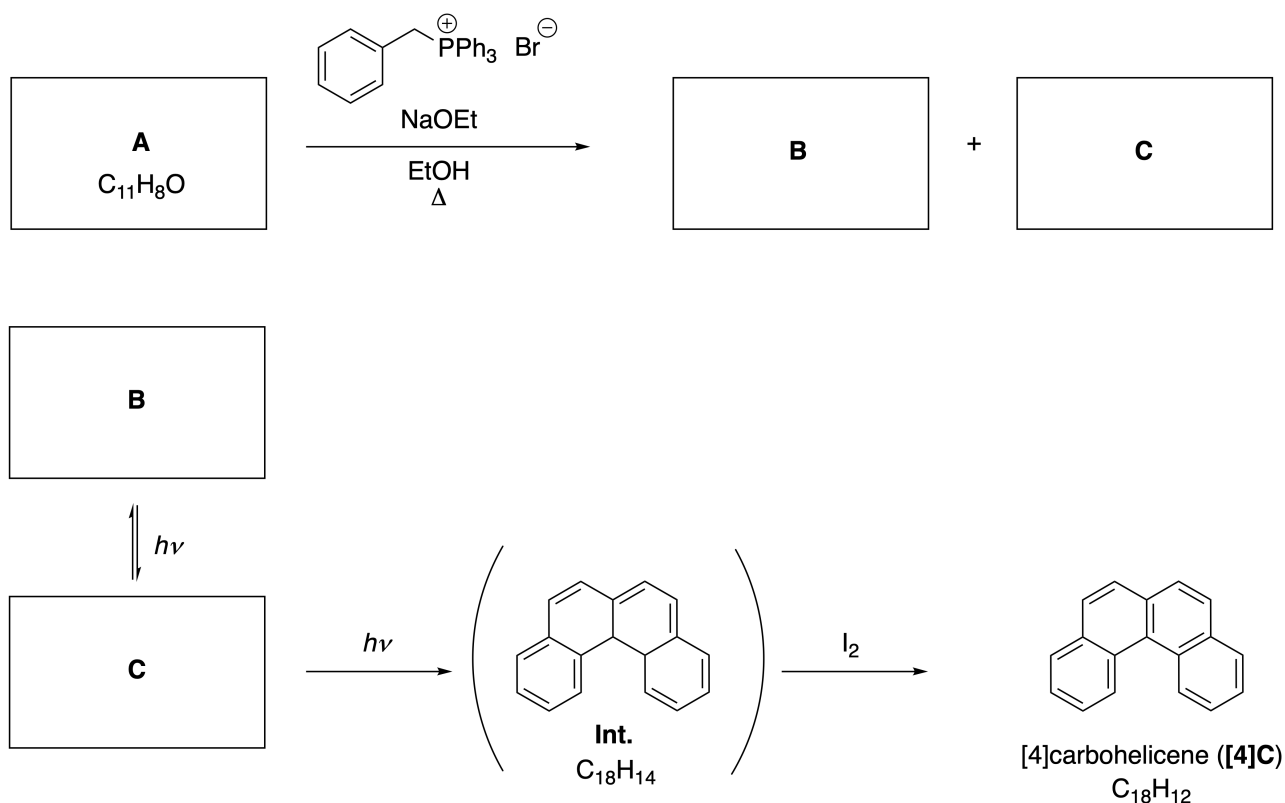
**B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

## Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

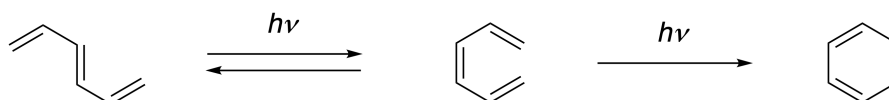
11% der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Punktzahl	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Erreichte Punktzahl						

### Aufgabenteil A

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit aufeinanderfolgender *ortho*-Konnektivität werden als [n]Carbohelicene bezeichnet, wobei n für die Anzahl an Sechsringen steht (siehe Beispiel unten). [4]Carbohelicene (**[4]C**) wird effizient in einer Photoreaktion (s.u.) hergestellt. Das dabei gebildete Zwischenprodukt **Int.** wird anschließend leicht durch Iod zum Helicene oxidiert.



Der photochemische Reaktionsschritt verläuft analog zum folgenden Beispiel.



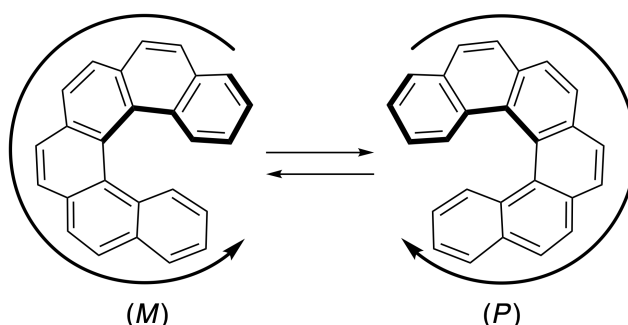
**Hinweis: Bitte zeichnen Sie aromatische  $\pi$ -Systeme in der gesamten Aufgabe 8 als alternierende Doppel- und Einfachbindungen (wie in den Beispielen von Carbohelicen gezeigt). Verwenden Sie keine Kreise für konjugierte  $\pi$ -Systeme.**

**A.1** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **A-C**. Stereoisomere sollen unterschieden werden. 9pt

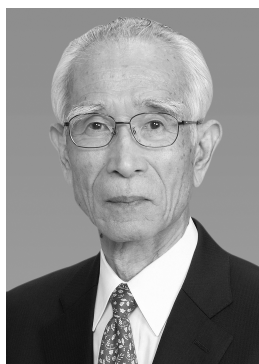
**A.2** Der Versuch, [5]Carbohelicene aus demselben Phosphoniumsalz und einem entsprechenden Edukt zu synthetisieren, ergaben nur kleine Mengen an [5]Carbohelicene. Stattdessen wurde eine Verbindung **D** erhalten, mit einer um 2 Da geringeren Molekülmasse im Vergleich zu [5]Carbohelicene. Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **D** sind unten angegeben. **Zeichnen** Sie die Struktur von **D**. 3pt

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

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



Chirale [n]Carbohelicene mit  $n > 4$  können mithilfe einer chiralen Säulenchromatographie in die Enantiomere aufgetrennt werden, was von Prof. Yoshio Okamoto entwickelt wurde.



Bildnachweis: Japan-Preis-Stiftung

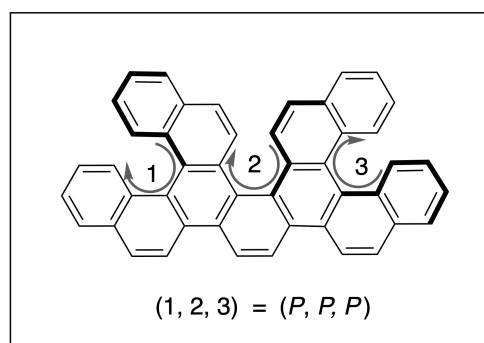
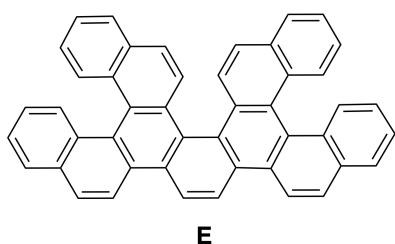


DEU-1 C-8 Q-3

**Q8-3**  
German 1 (Germany)

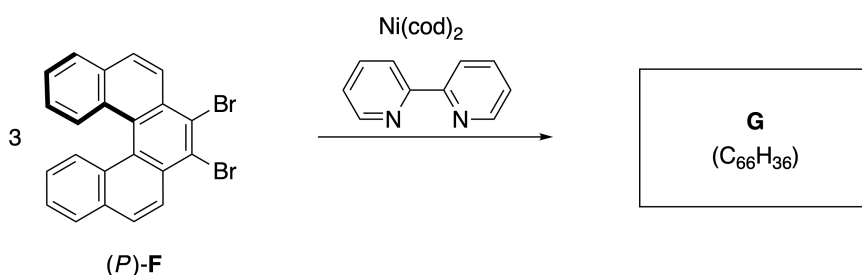
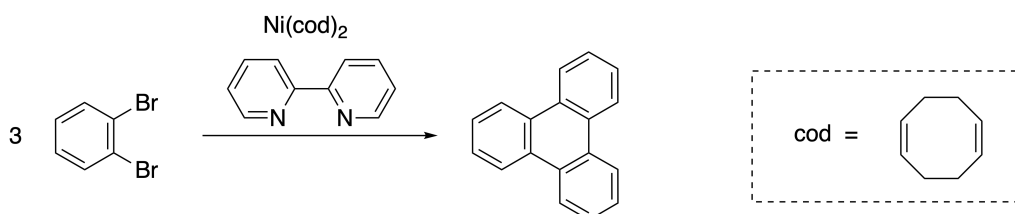
---

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



- A.3** Die nickelkatalysierte Trimerisierung von 1,2-Dibrombenzol ergibt Triphenylen (siehe Abbildung). Angewandt auf enantiomerenreines (P)-**F**, ein Enantiomer von **F**, ergeben dieselben Reaktionsbedingungen ein Produkt **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). **Identifizieren** Sie alle Stereoisomere von **G**, welche in der Reaktion erhalten werden, ohne Duplikate und unter der Annahme, dass während der Reaktion kein Übergang zwischen den Stereoisomeren stattfindet. 7pt

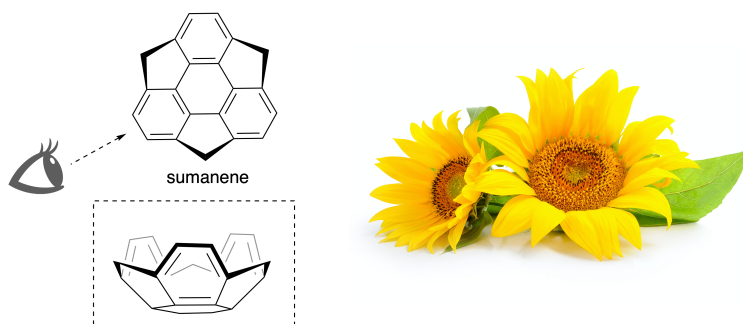
**Hinweis:** Ein Isomer von **G** mit allen stereochemischen Informationen soll als Referenz gezeichnet werden, in dem die einzelnen chiralen Elemente mit Nummern beschriftet werden. Die weiteren Stereoisomere von **G** sollen als Liste der entsprechenden Stereodeskriptoren P und M angegeben werden. Die Stereoisomere von **E** als Beispiel würden wie folgt aufgelistet: (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P) und (M, P, M).



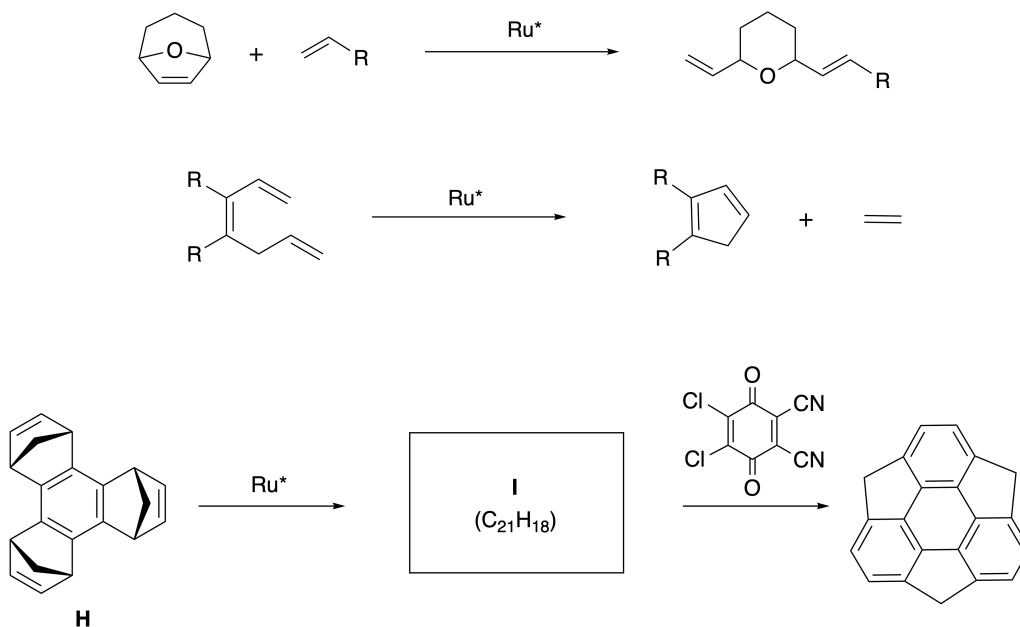
### Aufgabenteil B

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

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

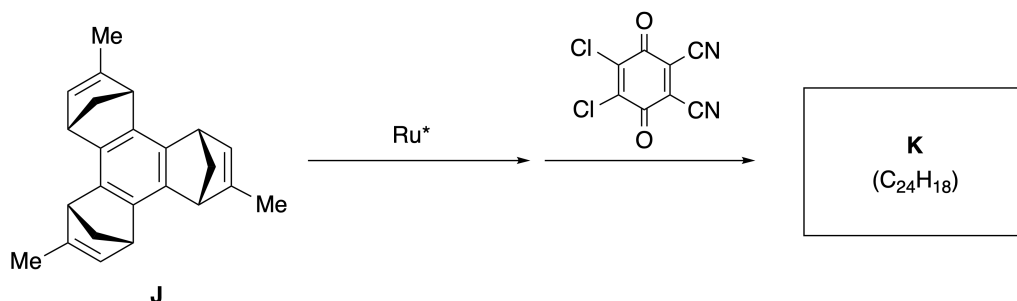


Untenstehend sind repräsentative Beispiele für Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathese mit einem Rutheniumkatalysator ( $\text{Ru}^*$ ) gezeigt.



**B.1** Zeichnen Sie die Struktur von **I**. Stereochemische Informationen sind nicht erforderlich. 3pt





**B.2** Ausgehend von der optisch aktiven Verbindung **J** ergibt dieselbe Reaktionsfolge das optisch aktive Sumanen-Derivat **K**. Die Stereozentren in **J** zeigen dabei keinerlei Inversion in den Metathesereaktionen. 4pt

**Zeichnen** Sie die Struktur von **K** mit allen stereochemischen Informationen.



DEU-1 C-8 A-1

**A8-1**  
German 1 (Germany)

## Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

### Aufgabenteil A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



DEU-1 C-8 A-2

**A8-2**  
German 1 (Germany)

**A.3** (7 pt)



DEU-1 C-8 A-3

**A8-3**  
German 1 (Germany)

### Aufgabenteil B

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

DEU-1 C-9 C-1

**DEU-1 C-9 C**  
Johann Blakytny

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

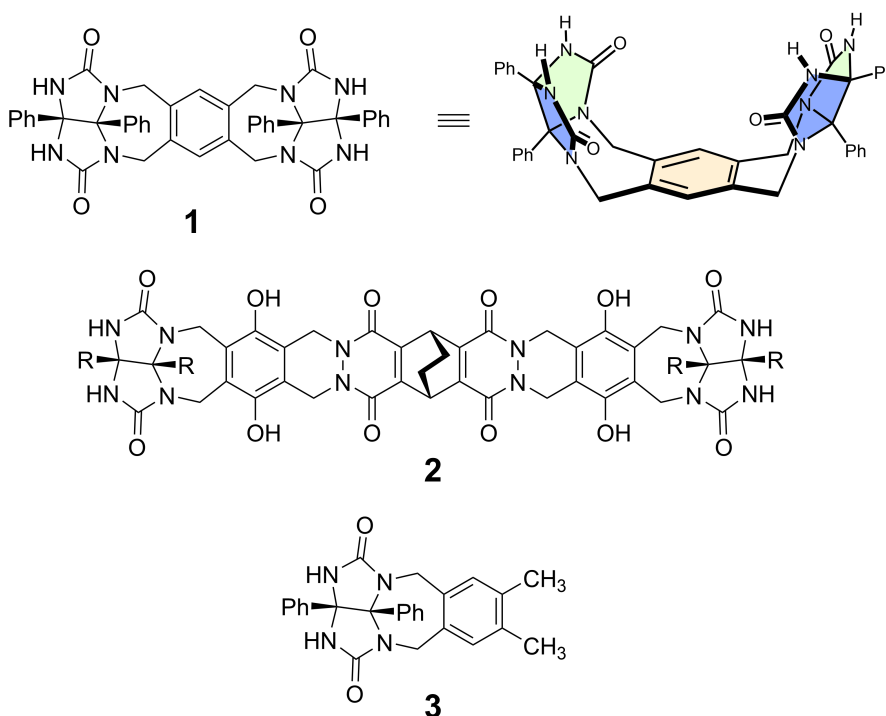
## Likes and Dislikes of Capsule

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

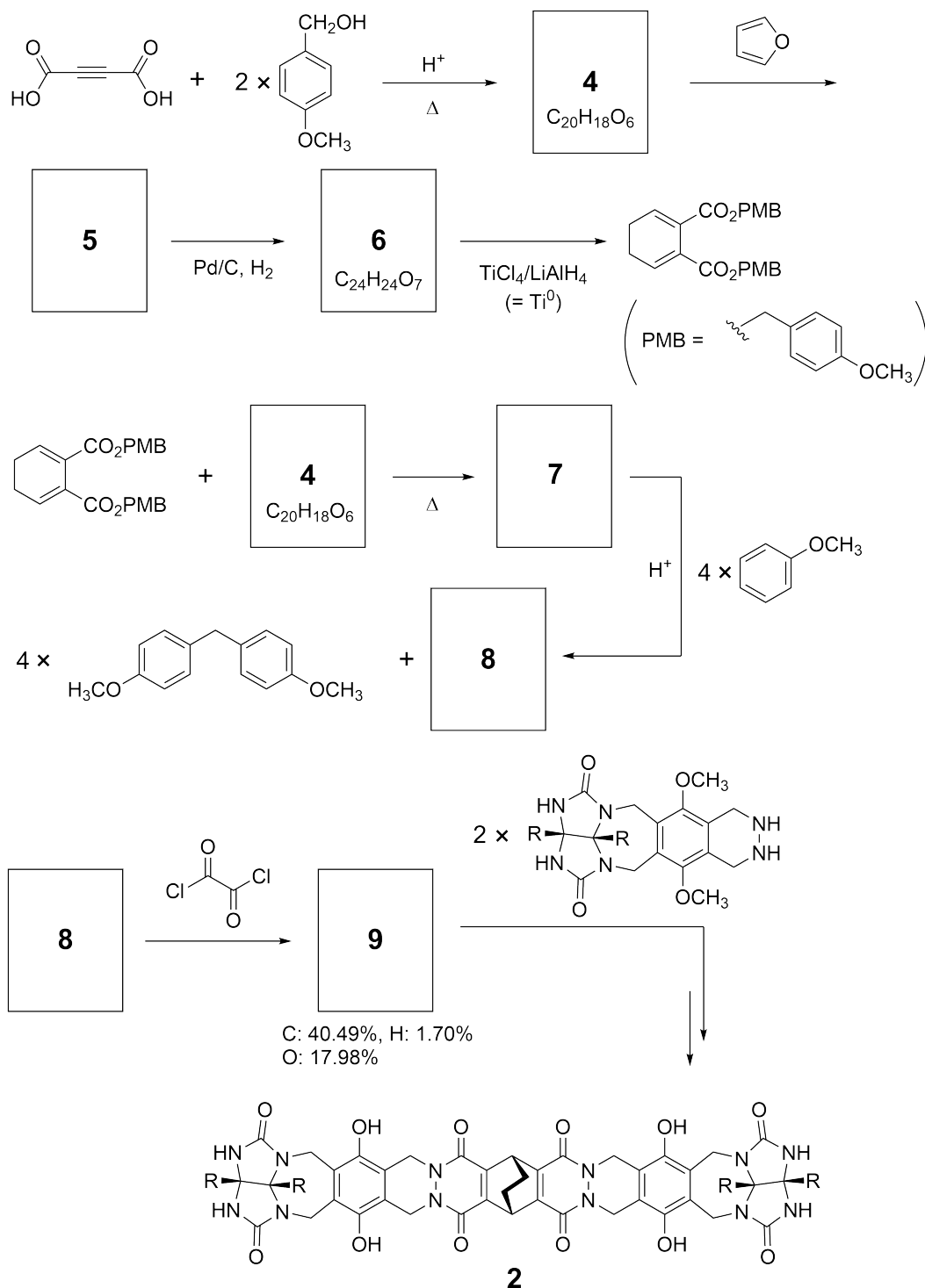
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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



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



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

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

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



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

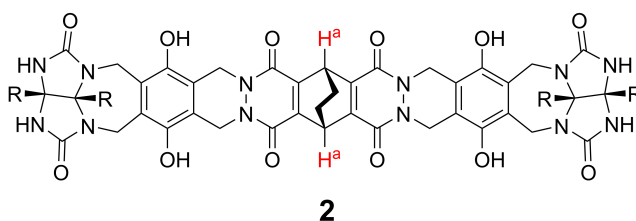


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

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

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



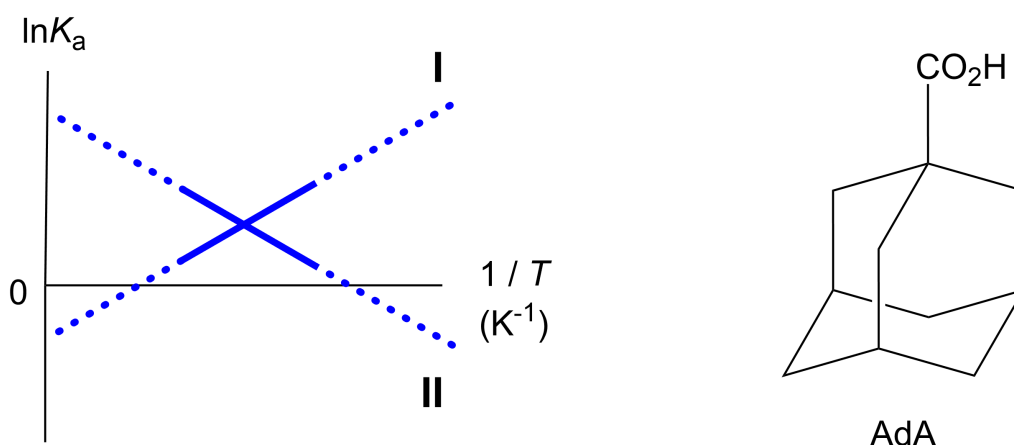
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  revealed that  $\mathbf{2}_2$  can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants ( $K_a$ ) which are expressed below were determined for various temperatures.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

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



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is ( 1 ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) is ( 2 ), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is ( 3 ). Therefore, line **I** corresponds to ( 4 ), and line **II** corresponds to ( 5 ).

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

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

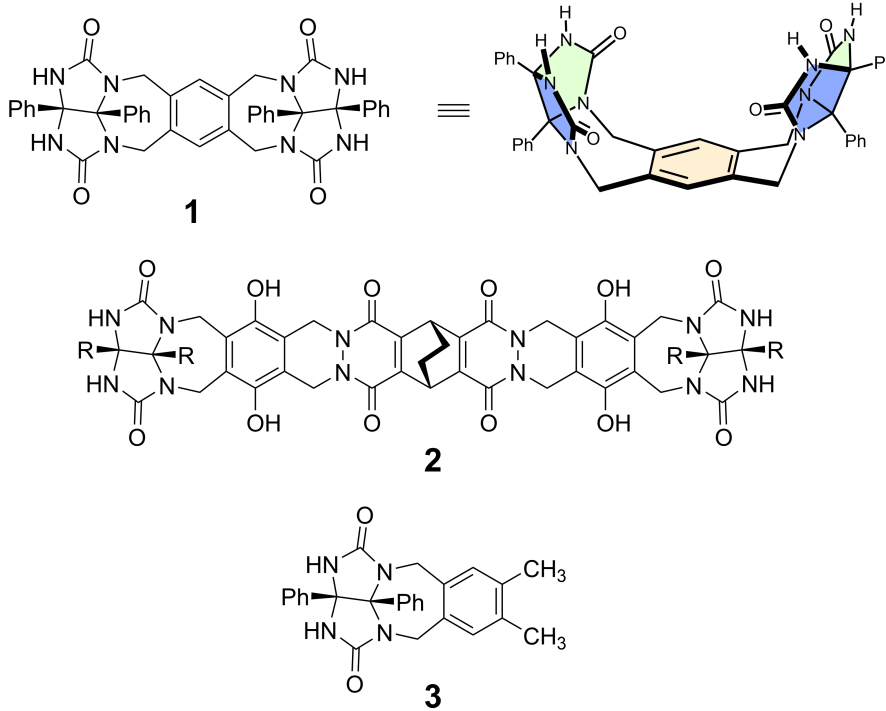
## Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

10 % der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	<b>Gesamt</b>
Punktzahl	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Erreichte Punktzahl						

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

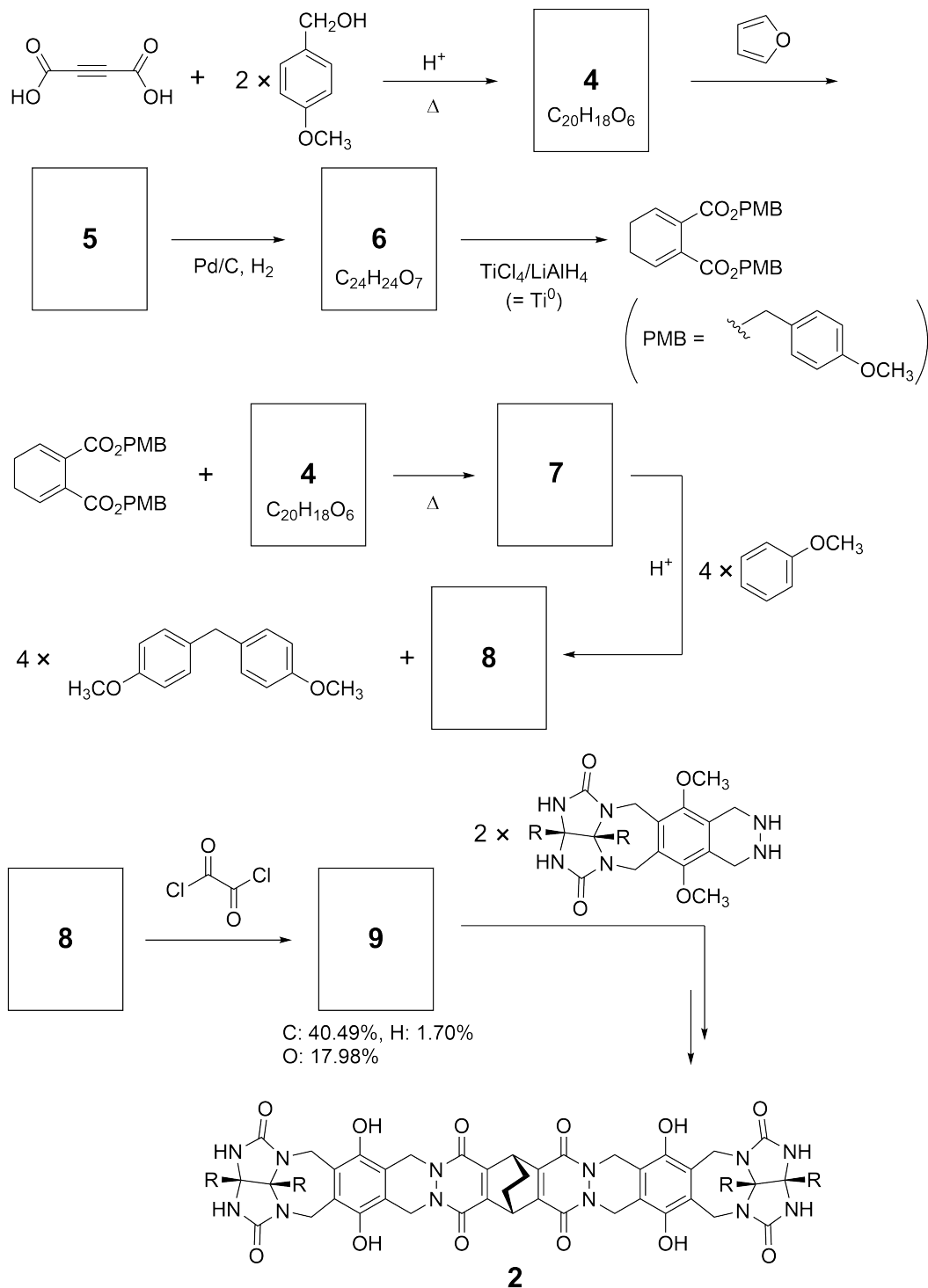


Entsprechend können U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert werden, wie beispielsweise Verbindungen **1** und **2**. Als Referenz zu **1** wurde Verbindung **3** hergestellt und das Verhalten dieser Verbindungen bei Kapselbildung untersucht.



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

Hinweis: Die Elementaranalyse von **9** ergibt: C: 40,49%, H: 1,70%, and O: 17,98% (alle Angaben in Massenprozent).



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



DEU-1 C-9 Q-4

# Q9-4

German 1 (Germany)

Im Massenspektrum von Verbindung **1** konnte der Molekül-Ionen-Peak zum zugehörigen Dimer ( $1_2$ ) gut beobachtet werden. Im Massenspektrum von **3** konnte hingegen kein Molekül-Ionen-Peak eines Dimers  $3_2$  beobachtet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung des Dimers  $1_2$  waren alle von **1** abgeleiteten NH-Protonen chemisch äquivalent. Die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen von **1** und  $1_2$  waren deutlich unterschiedlich.

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

<b>A.2</b>	<b>Kreisen</b> Sie die in Frage kommenden Atome <b>X</b> in der Struktur von <b>1</b> ein.	2pt
------------	--	-----

<b>A.3</b>	<b>Geben</b> Sie die Anzahl der vorhandenen H-Brückenbindungen im Dimer $1_2$ an.	2pt
------------	---	-----

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



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

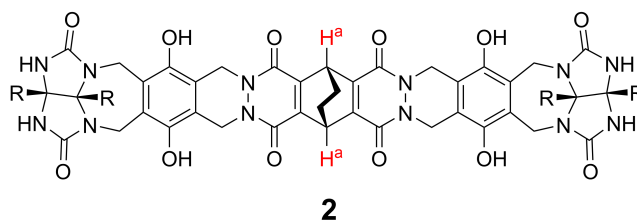
$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Der Vorgang der Verkapselung kann mithilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $1_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  vor und nach der Zugabe von  $\text{CH}_4$  unterschiedliche Signale.

Verbindung  $2$  bildet ebenfalls ein rigides und größeres dimeres Kapsel-Molekül ( $2_2$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimers  $2_2$  wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$  und einer  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ -Mischung gemessen. Alle anderen Bedingungen wurden nicht verändert.

Die chemischen Verschiebungen für das  $\text{H}^a$ -Proton von  $2$  in den erwähnten Lösungsmitteln sind unten tabellarisch zusammengefasst. Für  $\text{H}^a$  wurden keine anderen als die gezeigten Signale beobachtet.

Nehmen Sie an, dass der Hohlraum im Inneren der Kapsel immer mit der maximalen möglichen Zahl an Lösungsmittel-Molekülen gefüllt wird und, dass die Signale jeweils zu einer besetzten Kapsel-Spezies gehören.



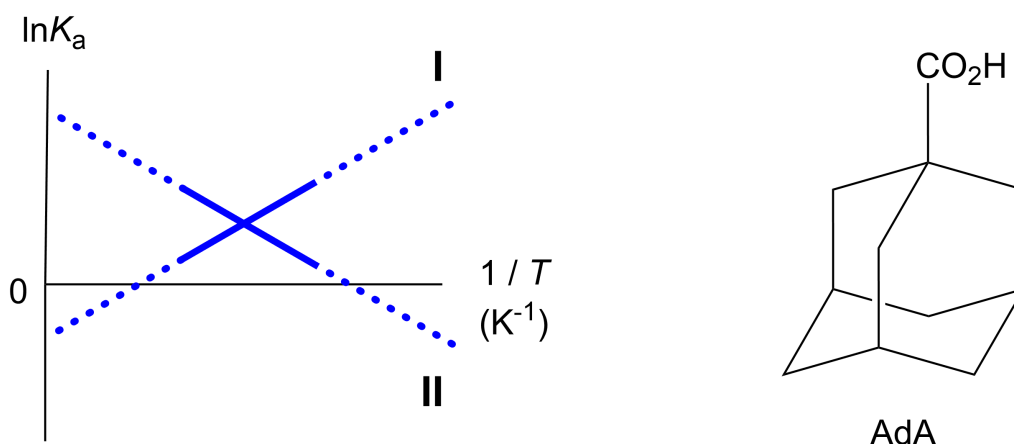
Lösungsmittel	$\delta$ (ppm) von $\text{H}^a$
$\text{C}_6\text{D}_6$	4,60
$\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$	4,71
$\text{C}_6\text{D}_6 / \text{C}_6\text{D}_5\text{F}$	4,60; 4,71; 4,82

**A.4 Bestimmen** Sie die Anzahl an eingeschlossenen  $\text{C}_6\text{D}_6$ - und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ -Molekülen in den verschiedenen  $2_2$ -Spezies, die jeweils ein  $\text{H}^a$ -Signal liefern. 3pt

$^1\text{H-NMR}$ -Messungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigten, dass  $\mathbf{2}_2$  ein Molekül von 1-Adamantancarbonsäure (AdA) einschließen kann. Die Gleichgewichtskonstanten ( $K_a$ ) - siehe unten - sind bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  beschreibt dabei eine Spezies, die ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle beinhaltet.

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

Die  $K_a$ -Werte für  $\text{CH}_4$  und  $\mathbf{1}_2$  bei verschiedenen Temperaturen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegeben durch Gleichung (2), wurden ebenfalls mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt. Die grafische Darstellung der beiden Gleichgewichtskonstanten (aufgetragen als  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) ist unten gezeigt.



Hinweis: In  $\mathbf{1}_2$  wurde kein  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Molekül eingeschlossen.

In Graph **II** ist die Entropieänderung ( $\Delta S$ ) [-1-] und die Enthalpieänderung ( $\Delta H$ ) [-2-]. Das bedeutet, dass die Triebkraft für die Einschlussreaktion in Graph **II** [-3-] ist. Deshalb gehört Graph **I** zu [-4-] und Graph **II** zu [-5-].

**A.5 Wählen** Sie die korrekten Optionen (A oder B) für die Lücken [-1-] - [-5-] im obigen Absatz aus. 3pt

	A	B
[-1-]	positiv	negativ
[-2-]	positiv	negativ
[-3-]	$\Delta S$	$\Delta H$
[-4-]	$\mathbf{1}_2$ und $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ und AdA
[-5-]	$\mathbf{1}_2$ und $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ und AdA





DEU-1 C-9 A-1

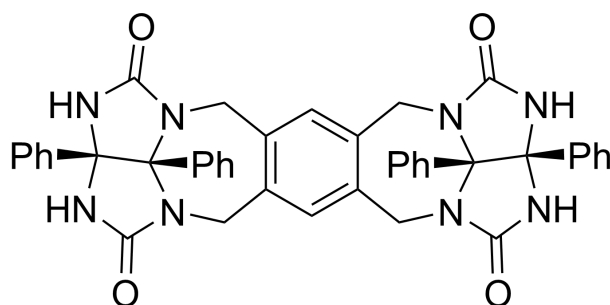
**A9-1**  
German 1 (Germany)

## Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

**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) von H <sup>a</sup>	Anzahl von C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Anzahl von 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) : \_\_\_\_\_