DEU-2 C-0 C-1

DEU-2 C-0 C
Linus Schwarz

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

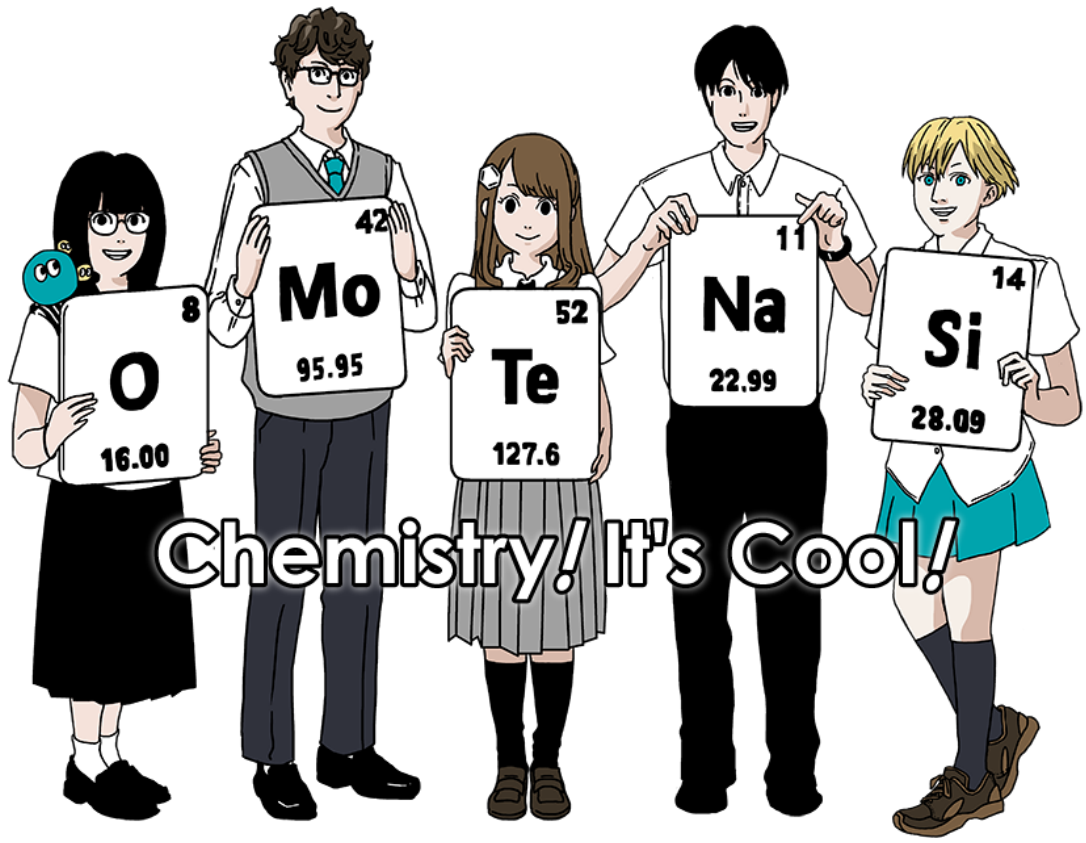
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

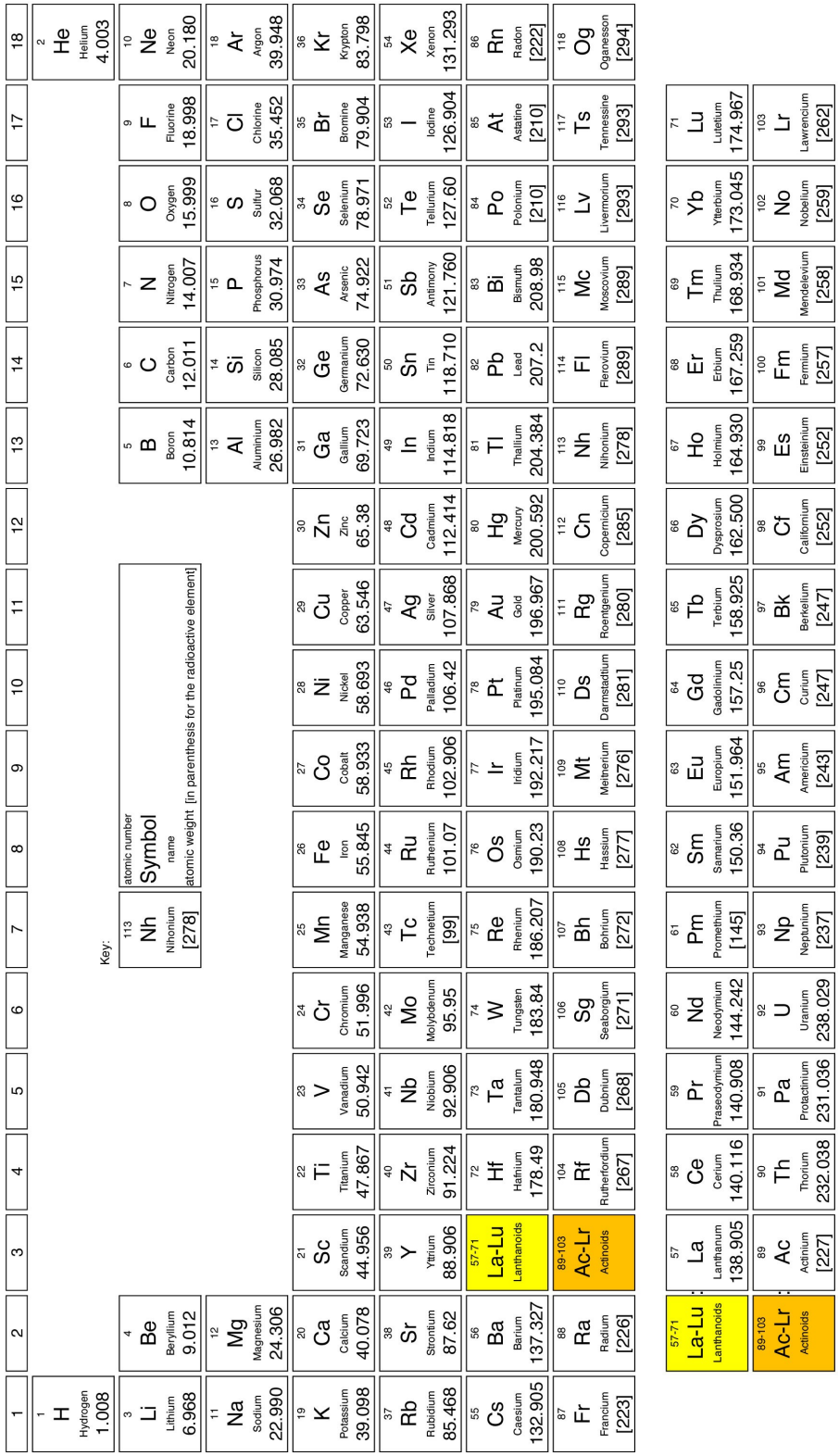
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity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

Equations

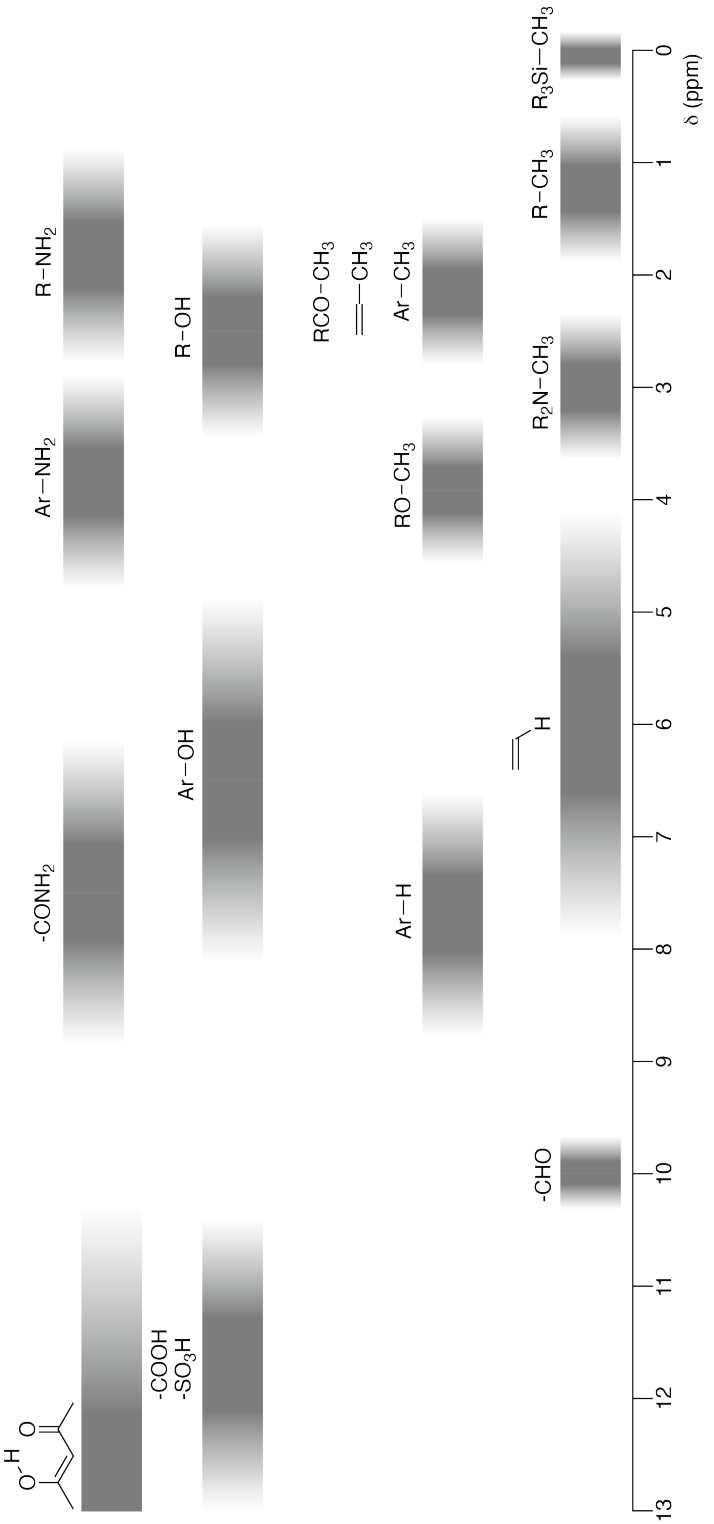
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$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

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

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

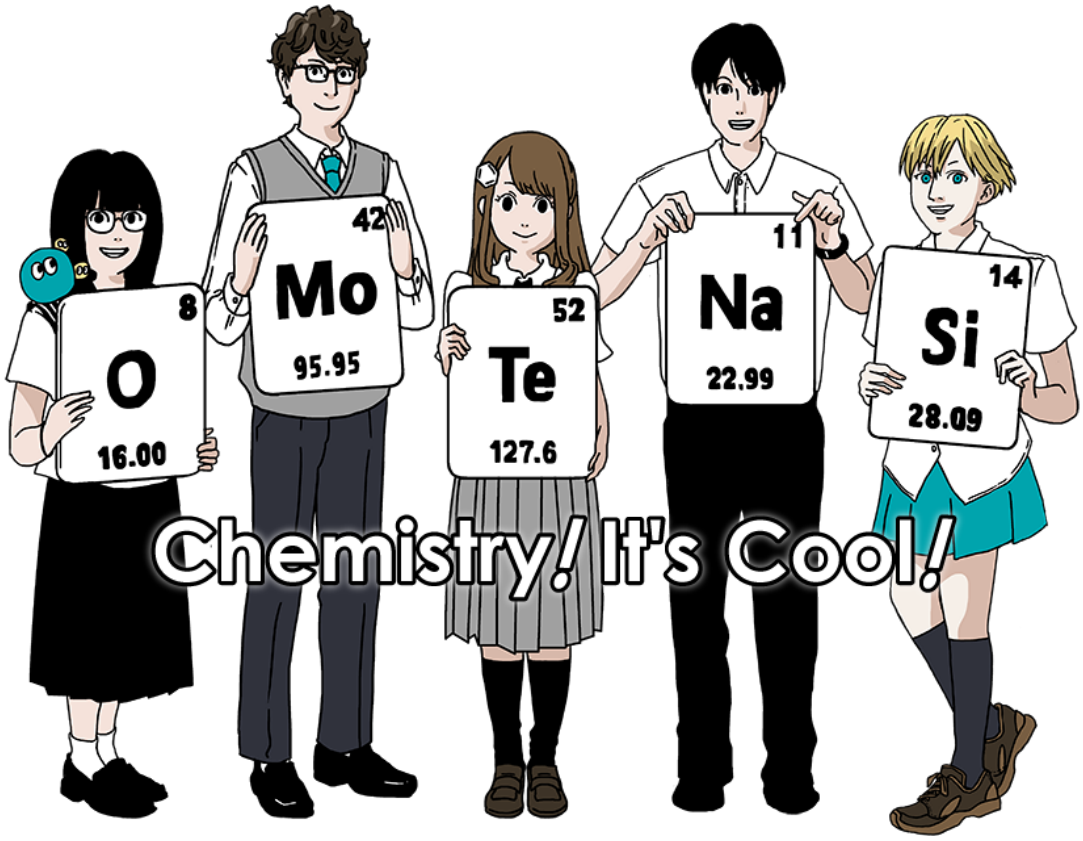
German 1 (Germany)

Internationale ChemieOlympiade 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. Juli – 2. August 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

German 1 (Germany)

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**
		Gesamt	**100**

Konstanten und Formelsammlung

Konstanten

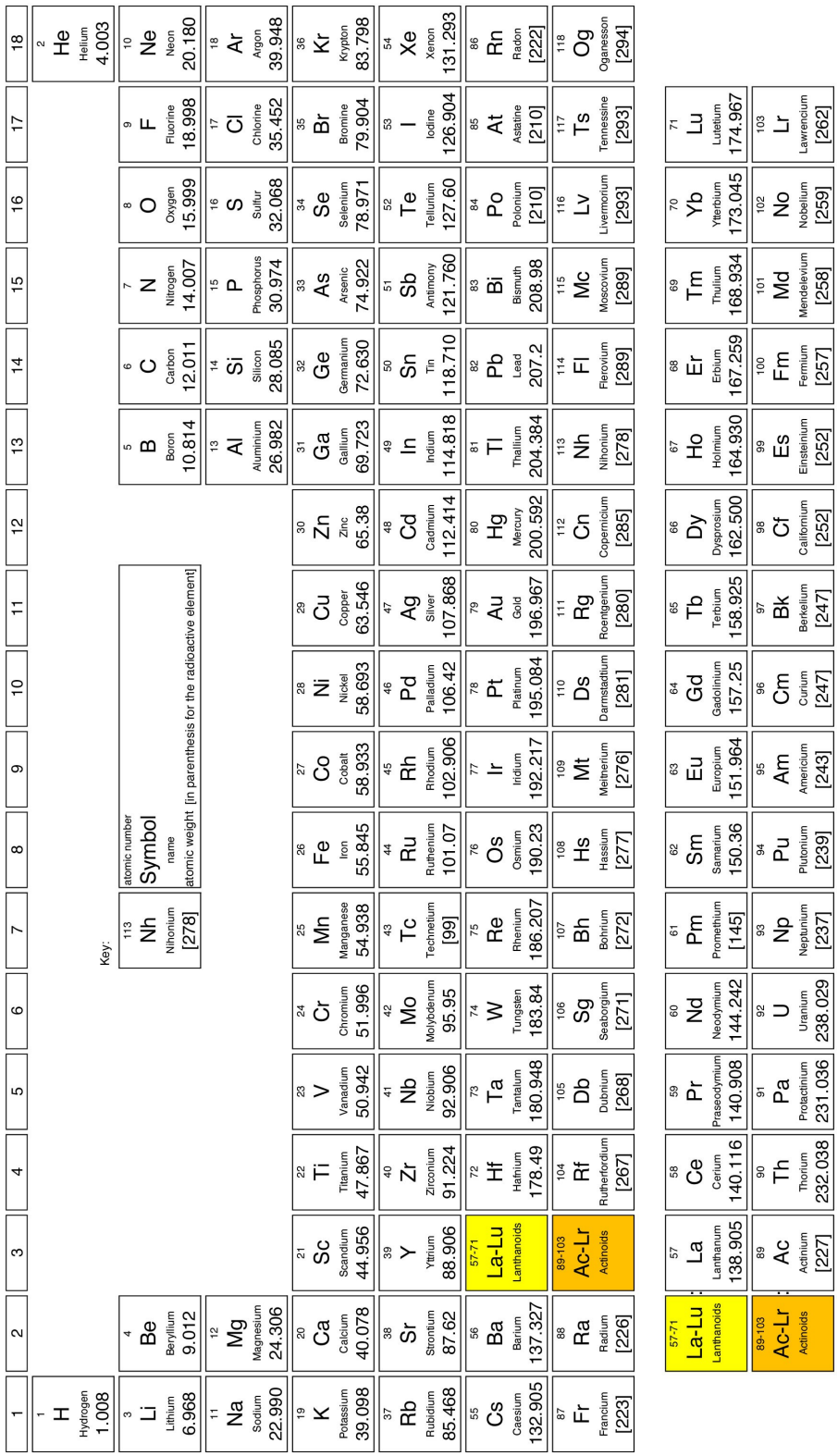
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,99792458 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementarladung	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Masse eines Elektrons	$m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro-Konstante	$N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann-Konstante	$k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday-Konstante	$F = N_{\mathrm{A}} \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Universelle Gaskonstante	$R = N_{\mathrm{A}} \cdot k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Atomare Masseneinheit u	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standarddruck	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosphärendruck	$p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \cdot 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Celsius-Temperatur	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273,15\ \mathrm{K}$
Ångström (Å)	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picometer (pm)	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronenvolt (eV)	$1\ \mathrm{eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Parts per Million (ppm)	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Parts per Billion (ppb)	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Parts per Trillion (ppt)	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3,141592653589793$
Euler'sche Zahl (Basis des natürlichen Logarithmus)	$e = 2,718281828459045$

Formelsammlung

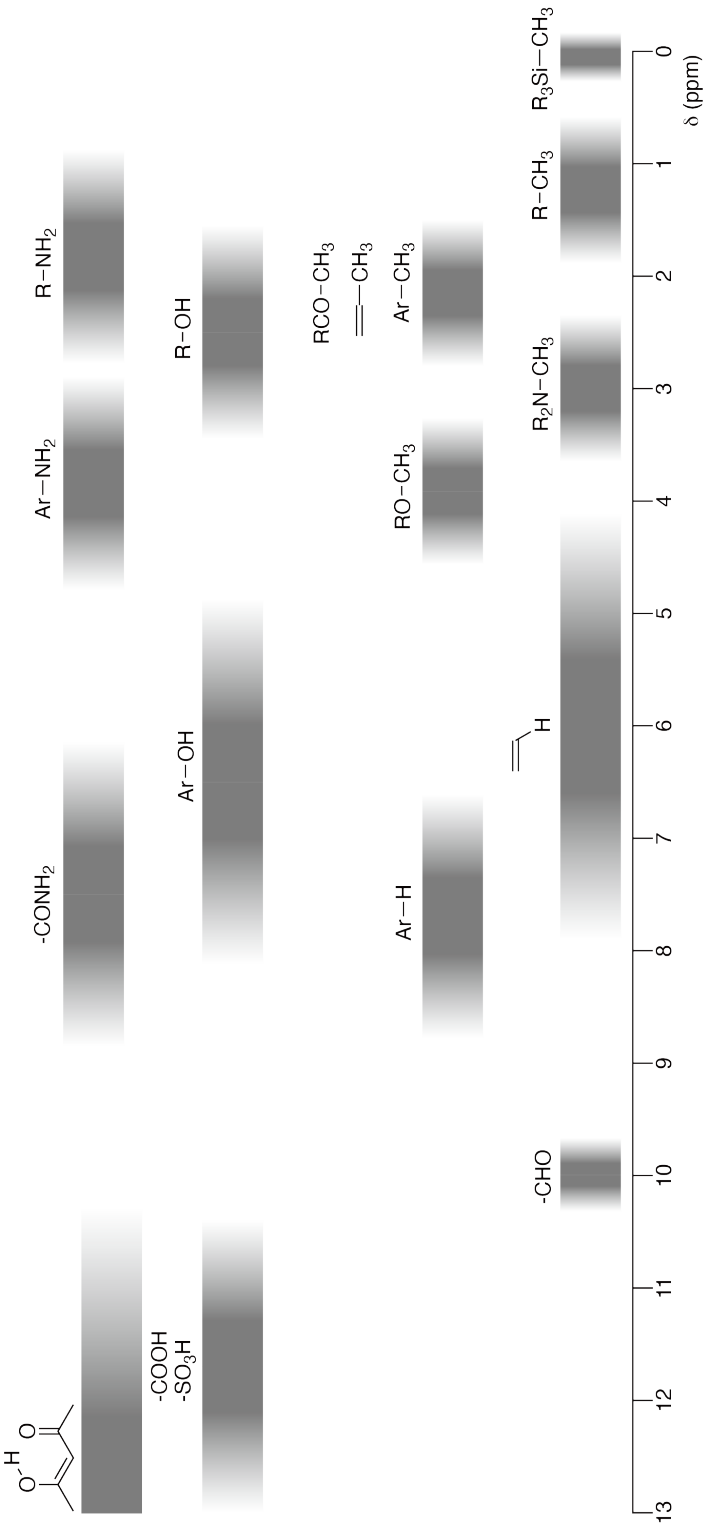
Ideales Gasgesetz	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, wobei P den Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge und T die absolute Temperatur des idealen Gases beschreiben.
Coulomb'sches Gesetz	$F = k_\mathrm{e} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$, wobei F die elektrostatische Kraft, $k_\mathrm{e} (\simeq 9,0 \cdot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

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

Periodensystem der Elemente



Chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR



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

DEU-2 C-1 C-1

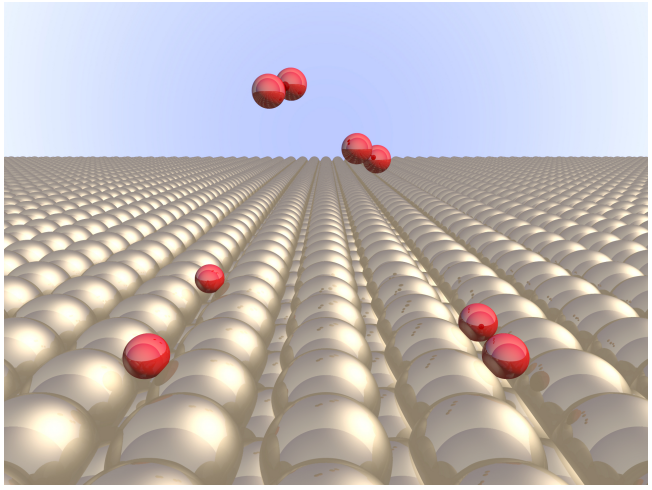
DEU-2 C-1 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

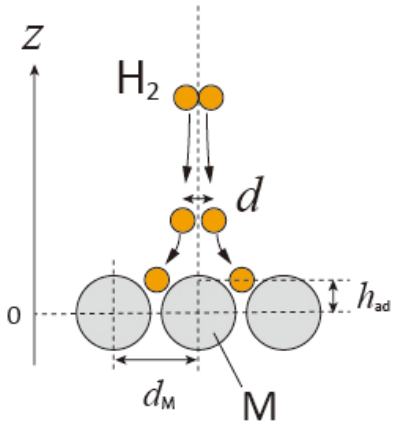


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

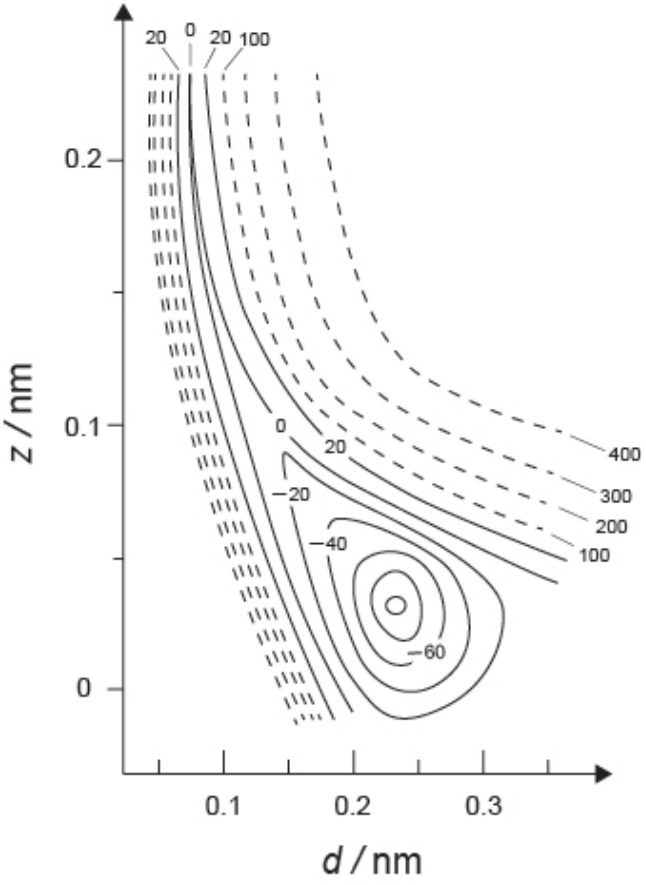


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

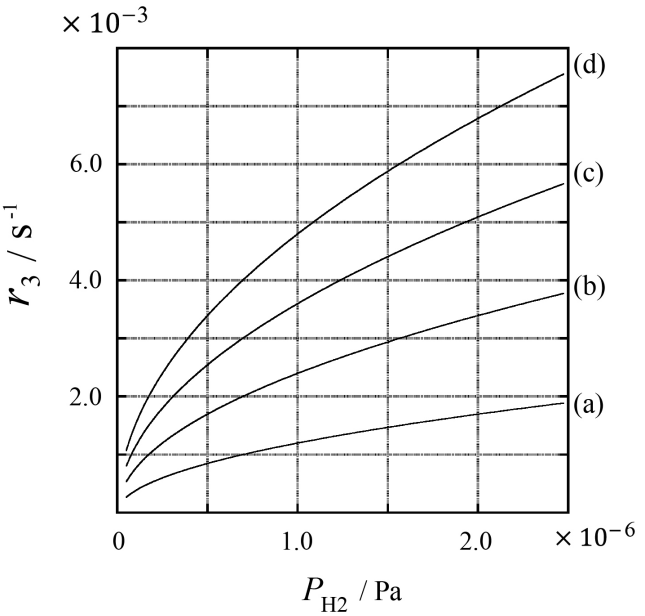
Express C using k_1 and k_2.

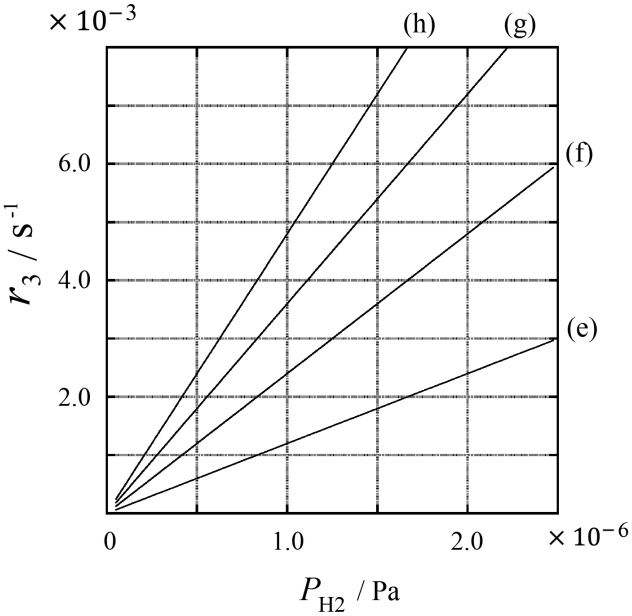
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

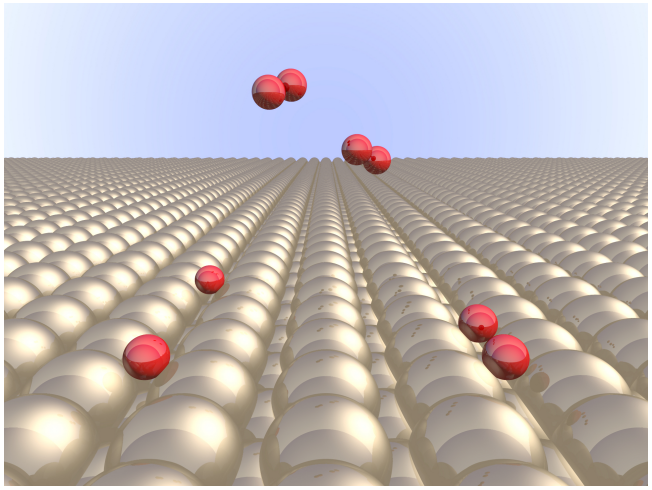
B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt





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	**24**
Erreichte Punkt-zahl							



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, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ betrachtet, wobei der Zustand des Wasserstoffs als gasförmig (g) oder adorbiert (ad) bezeichnet wird. Wasserstoffmoleküle (H_2) dissoziieren beim Erreichen der Metalloberfläche (M) und werden als H-Atome adsorbiert (Abb. 1).

Die potentielle Energie von H_2 wird hier durch zwei Variablen ausgedrückt: Den Bindungsabstand *d* und die Höhe *z*, gemessen von 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 kJ/mol H_2 an. Der Abstand zwischen den durchgezogenen Linien entspricht 20 $kJ\,mol^{-1}$, der zwischen den gestrichelten 100 $kJ\,mol^{-1}$ und der Abstand zwischen durchgezogenen und gestrichelten Linien entspricht 80 $kJ\,mol^{-1}$. Die Nullpunkts-Schwingungsenergie wird vernachlässigt.

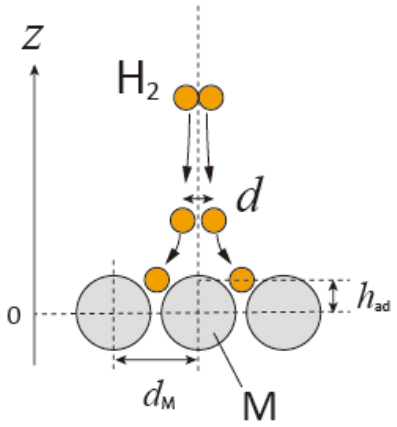


Abb. 1: Definition der Variablen - nicht maßstabsgetreu.

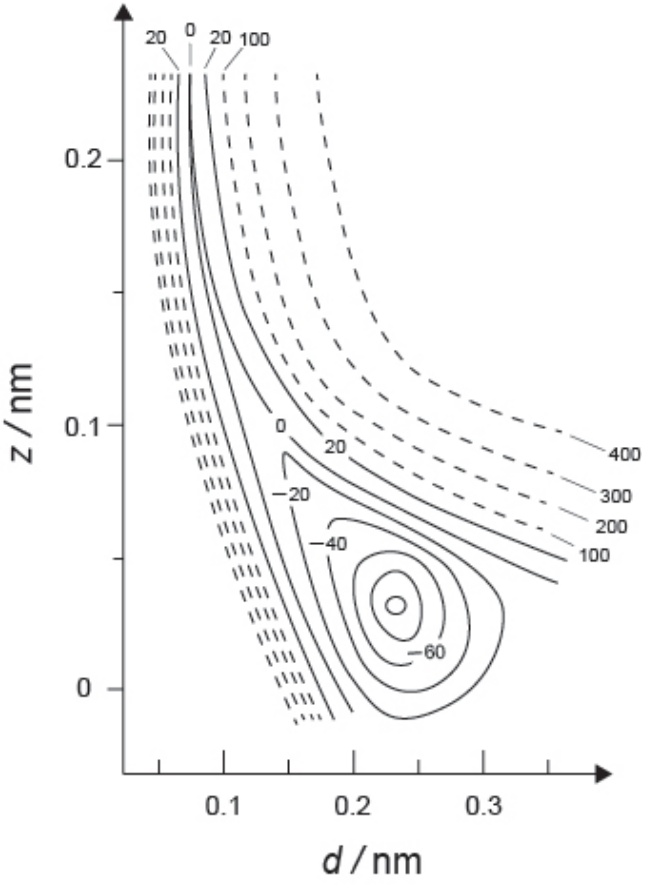


Abb. 2

A.1 **<u>Wählen</u>** Sie für jeden der folgenden Abstände (i) - (iii) den naheliegendsten Wert aus der Liste A-G. 6pt

(i) Den Bindungsabstand im gasförmigen H_2 Molekül.
(ii) Den Abstand zwischen benachbarten Metallatomem (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 **<u>Wählen</u>** Sie für jede der folgenden Energien (i) und (ii) den naheliegendsten Wert aus der Liste A-H. 4pt

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

Teilaufgabe B

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

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

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

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

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

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

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

Hierbei sind k_1 $[\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}]$, k_2 $[\mathrm{s}^{-1}]$ und k_3 $[\mathrm{s}^{-1}]$ die Geschwindigkeitskonstanten und $P_{\mathrm{H_2}}$ der Druck von $\mathrm{H_2}$. Für die Adsorptionsstellen an der Metalloberfläche gibt θ ($0 \leq \theta \leq 1$) 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 θ konstant bleibt.

B.1 r_3 kann ausgedrückt werden als: 5pt

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

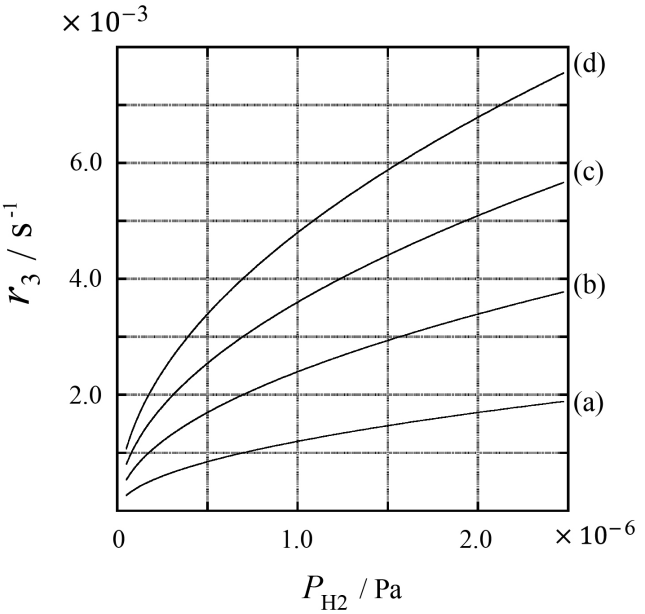
Drücken Sie C durch k_1 und k_2 **aus**.

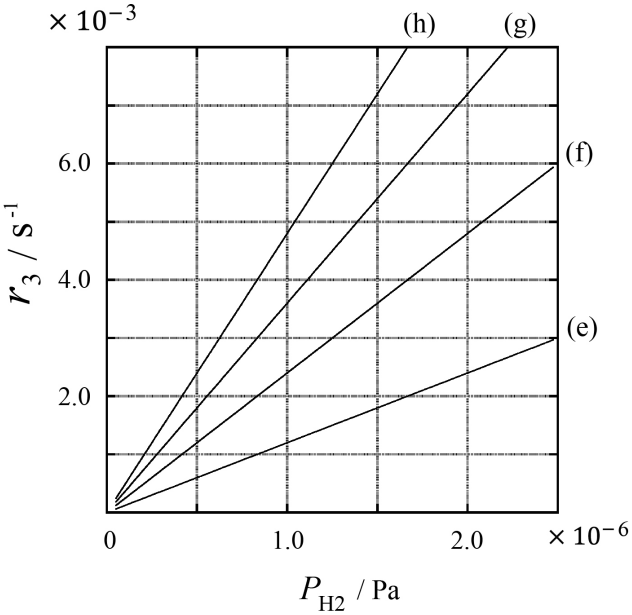
Eine Metallprobe mit einer Oberfläche $S = 1,0 \cdot 10^{-3}$ m^2 wurde in einen Behälter (1 L $= 1,0 \cdot 10^{-3}$ m^3) mit H_2 ($P_{H_2} = 1,0 \cdot 10^2$ Pa) gegegben. Die Dichte der Adsorptionsstellen für die H-Adsorption betrug $N = 1,3 \cdot 10^{18}$ m^{-2}. Die Oberflächentemperatur wurde bei $T = 400$ K gehalten. Mit fortschreitender Reaktion (1) nahm P_{H_2} mit der konstanten Rate $v = 4,0 \cdot 10^{-4}$ Pa s^{-1} ab. Betrachten Sie H_2 als ideales Gas und das Volumen der Metallprobe als vernachlässigbar.

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

B.3 Bei $T = 400$ K ist $C = 1,0 \cdot 10^2$ Pa^{-1}. **Berechnen** Sie k_3 bei 400 K. Wenn Sie bei **B.2** keine Antwort erhalten haben, rechnen Sie mit $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 Bei anderer Temperatur T seien $C = 2,5 \cdot 10^3$ Pa^{-1} und $k_3 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} gegeben. **Wählen** Sie aus (a) bis (h) die Kurve **aus**, die r_3 als Funktion von P_{H_2} bei dieser Temperatur korrekt darstellt. 3pt





Wasserstoff an einer Metalloberfläche

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Aufgabenteil B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

DEU-2 C-2 C-1

DEU-2 C-2 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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



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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Isotopen-Zeitkapsel

11 % der Gesamtpunkte					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	**Summe**
Punktzahl	8	8	10	9	**35**
Erreichte Punkte					



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

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

Betrachten Sie folgendes Gleichgewicht:

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

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

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

Für $^{12}C^{16}O_2$ und $^{12}C^{18}O_2$ gilt $W = 1$ = 1. Im Gegensatz dazu ist für ein einzelnes $^{12}C^{16}O^{18}O$-Molekül □ = 2, weil die Sauerstoffatome in diesem Molekül unterscheidbar sind. Da sich auf der rechten Seite des in Gl. (1) dargestellten Gleichgewichts zwei $^{12}C^{16}O^{18}O$-Moleküle befinden, ist $W = 2^2 = 4$.

A.1 Die Enthalpieänderung ΔH in Gl. (3) ist immer positiv, unabhängig von der Temperatur. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \tag{3}$$

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

Die Enthalpieänderung ΔH des folgenden Prozesses kann mithilfe von Molekülschwingungen erklärt werden.

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

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

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 Als Wellenzahl ausgedrückt, liegt die Schwingung von H_2 bei einer Energie von 4161,0 cm^{-1}. **Berechnen** Sie ΔH der folgenden Reaktion bei $T = 0\,\mathrm{K}$ in der Einheit $[\mathrm{J\ mol}^{-1}]$. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \tag{8}$$

Gehen Sie von folgenden Annahmen aus:

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

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

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

Dabei bezieht sich R_{D_2} auf $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in der Probe und $R^*_{D_2}$ auf $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ bei $T \to +\infty$. Beachten Sie, dass die Verteilung der Isotope bei $T \to +\infty$ als statistisch betrachtet werden kann.

A.3 **Berechnen** Sie Δ_{D_2} unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von D. 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. 10pt

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 CO_2-Molekülen mit den Molekulargewichten 44 und 47, die im Folgenden als $CO_2[44]$ und $CO_2[47]$ bezeichnet werden. Der Wert Δ_{47} ist definiert als:

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

R_{47} bezieht sich auf $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in unserer Probe und R_{47}^* auf $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ bei $T \to +\infty$.

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

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

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

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

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

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 $CO_2[47]$. 9pt

Isotopen-Zeitkapsel

Aufgabenteil A

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

DEU-2 C-3 C-1

DEU-2 C-3 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

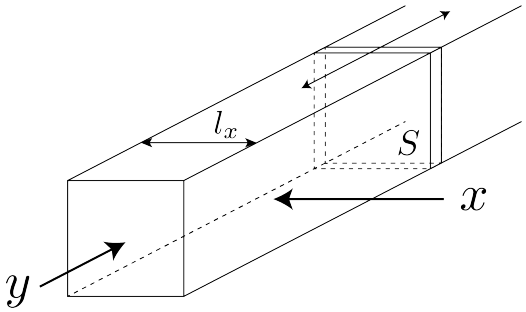
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

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 $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} und $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}, die durch das folgende Säure-Base-Gleichgewicht bestimmt sind:

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

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 λ_1 betrug A_1 . Die Lösung **X** wurde dann auf das Zweifache ihres ursprünglichen Volumens mit Salzsäure (pH = 2,500) verdünnt. Nach Verdünnung betrug die Absorbanz bei der Wellenlänge $\lambda_1$immer noch A_1. 10pt

<u>Bestimmen</u> Sie das Verhältnis $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, wobei ε_{HA} und ε_{A^-} die Absoptionskoeffizienten von HA bzw. A^- bei $\lambda_1$sind.

Teilaufgabe B

Wir nehmen folgendes Gasphasen-Gleichgewicht an:

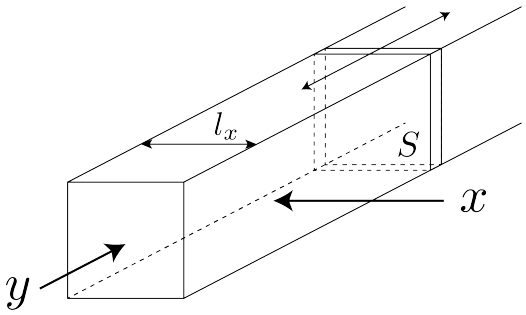
$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

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



Benutzen Sie die folgenden Definitionen:

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

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

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

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

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ bei λ_{B2} .

Lambert-Beer’sches Gesetz?

Aufgabenteil A

A.1 (10 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

A.1 (cont.)

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

Aufgabenteil B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

DEU-2 C-4 C-1

DEU-2 C-4 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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



Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

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	**32**
Erreichte Punkt-zahl							



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 $Zn(OH)_2(s)$ bei 25 °C relevanten Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (1) bis (4) gegeben.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1	Damit Reaktion (7) bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfs verringert werden. **Berechnen** Sie den maximalen Wasserdampfpartialdruck, bei dem Reaktion (7) bei 300 °C noch stattfinden kann. Die Gibbs-Bildungs-Energien von Zinkoxid bzw. Wasserdampf bei 300 °C und 1 bar (für alle gasförmigen Spezies) sind $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.	4pt

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

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

B.2 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. 5pt
Berechnen Sie die EMK am Gipfel des Fuji bei einer Temperatur von $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (Februar) und einer Höhe von 3776 m über dem Meeresspiegel. Der Luftdruck bei der Höhe $h\,[\mathrm{m}]$ und der Temperatur $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ wird mittels Formel (9) berechnet.

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

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

B.4 **Berechnen** Sie die Gibbs-Reaktions-Energie von Reaktion (6) bei $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Die Standardreduktionspotentiale $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ und $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ bei $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ and 1 bar sind in Gl. (10) und (11) gegeben. 9pt

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

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

Redoxchemie von Zink

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Aufgabenteil B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

DEU-2 C-5 C-1

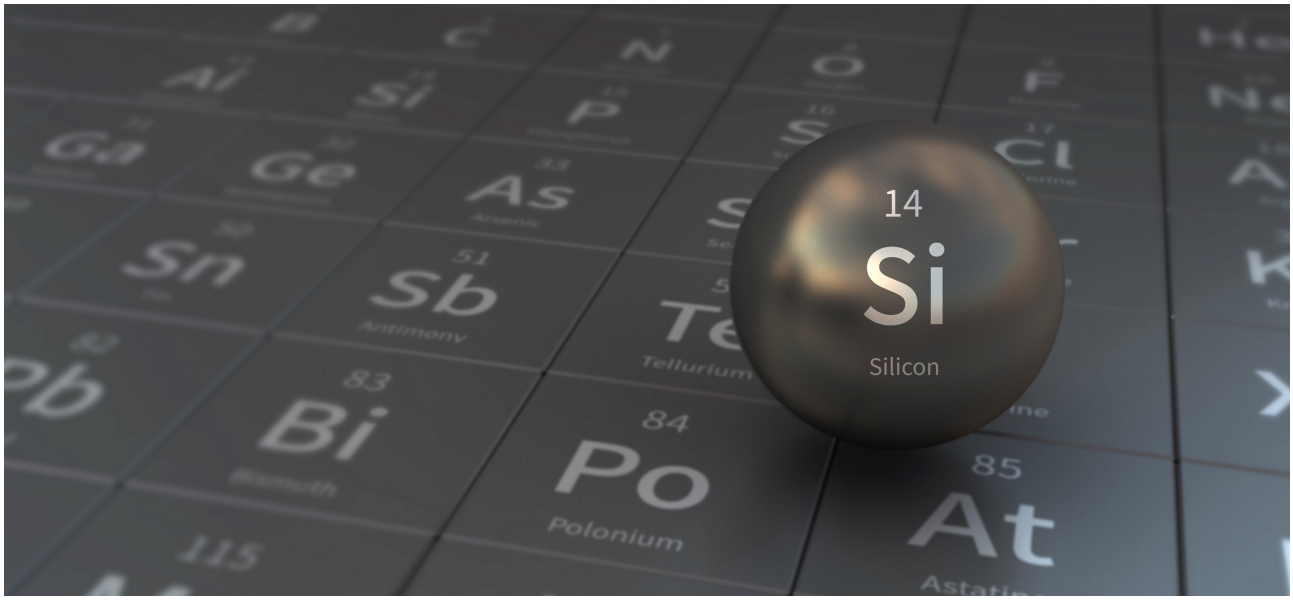
DEU-2 C-5 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

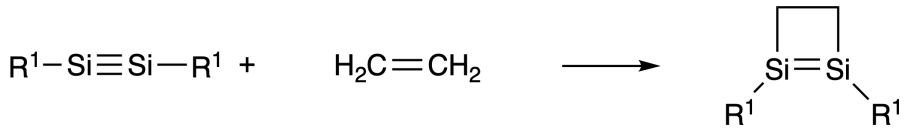
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



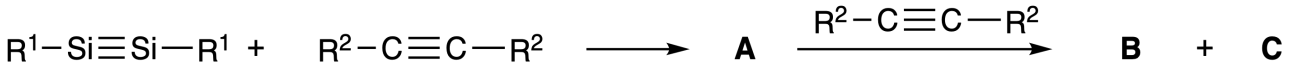
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

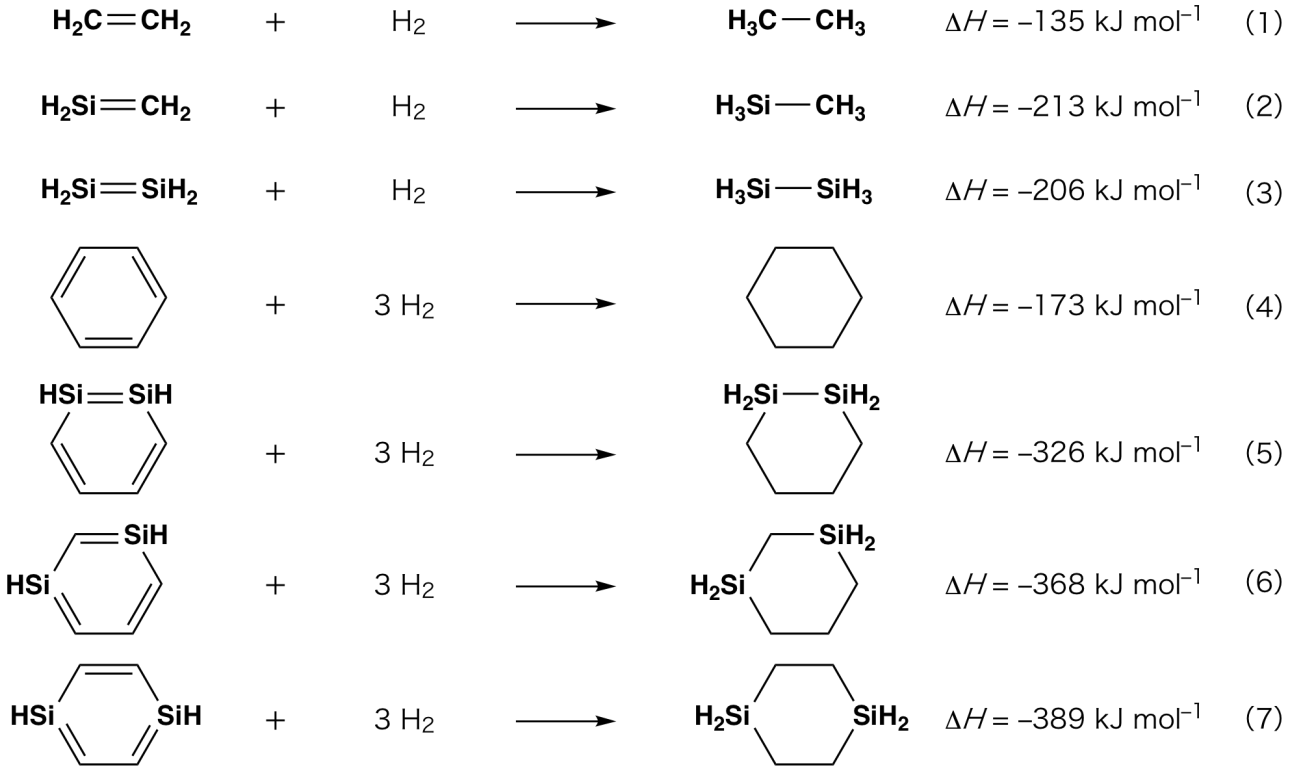


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

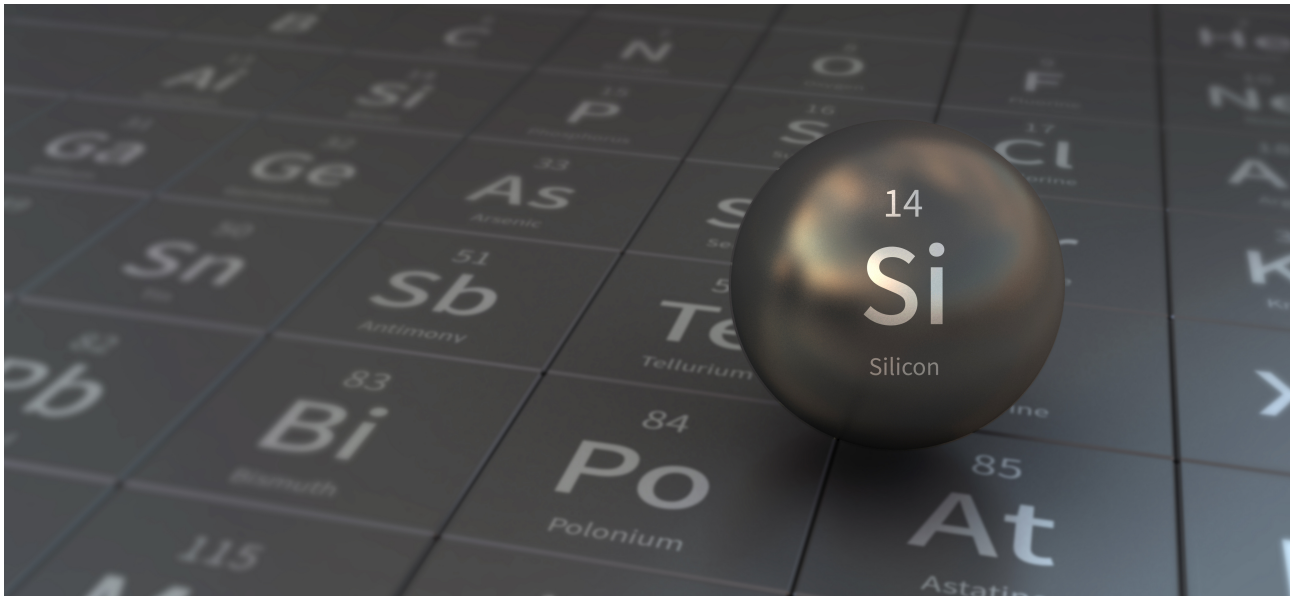
B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Q5-1

German 1 (Germany)

Geheimnisvolles Silizium

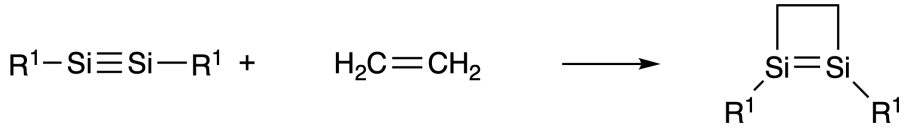
12 % der Gesamtpunktzahl								
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Gesamt**
Punktzahl	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Erreichte Punkt-zahl								



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

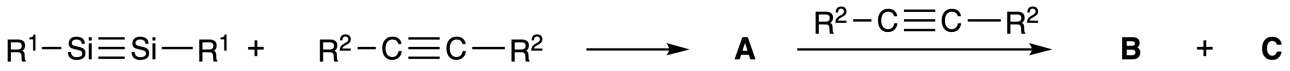
Teil A

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

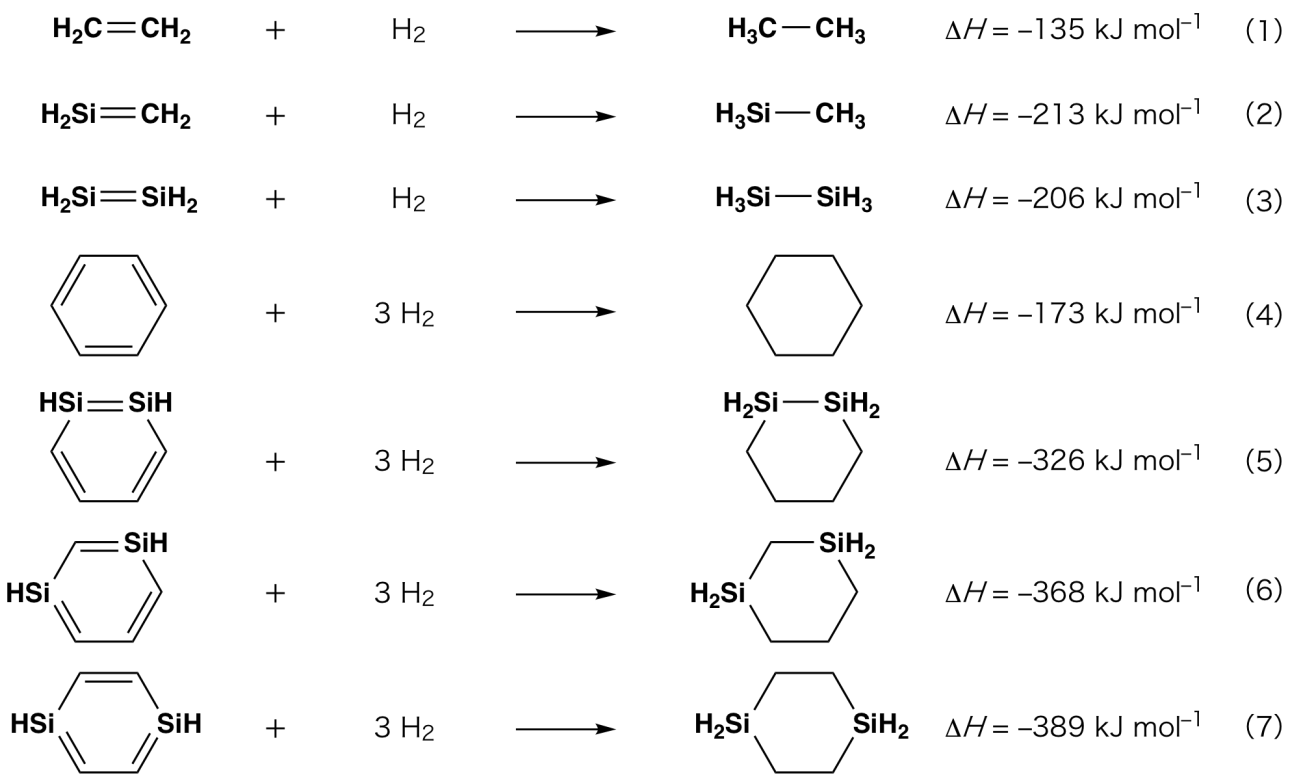


Abbildung 1

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 ΔH für die Reaktion von **D** zu **E**. Nehmen Sie an, dass ΔH nicht von der Temperatur abhängt.	6pt

Bei der Isomerisierung von **C** zu **D** und **E** werden π-Bindungen in σ-Bindungen umgewandelt, wobei keine vorhandenen σ-Bindungen gebrochen werden. Eine ^{13}C-NMR Analyse zeigte ein Signal für das Si_2C_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 R^1, 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 CCl_4 mittels Na_2SiF_6 wurde wie folgt durchgeführt.

- **Herstellung der Na_2SiF_6-Standardlösung:**

· Herstellung

Wässrige Lösung **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

Wässrige Lösung **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 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 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 Ce^{3+} enthält. $Si(OH)_4$ ist das einzige Produkt, welches Silizium enthält.

B.1	**Formulieren** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Na_2SiF_6 mit $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reaktion von CCl_4 mit Na_2SiF_6:**

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

Na_2SiF_6(x [g]) wurde zusammen mit CCl_4 (500,0 g) in einem verschlossenen Druckreaktor auf 300 ˚C erhitzt. Nicht-umgesetztes Na_2SiF_6 und gebildetes NaCl wurden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit CCl_4 auf ein Gesamtvolumen von 1,00 L verdünnt (Lösung **H)**. Die ^{29}Si- und ^{19}F-NMR-Spektren von Lösung **H** zeigten SiF_4 als einzige Siliziumverbindung. Im ^{19}F-NMR-Spektrum wurden neben dem Signal von SiF_4 weitere Signale beobachtet, welche den Verbindungen $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 zugeordnet werden konnten (*vgl.* Tabelle 1). Die Werte der Integrale der einzelnen Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der Fluorkerne.

Tabelle 1

^{19}F NMR Daten	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Wert des Integrals	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 wird gemäß Gleichung 8 zu H_2SiF_6 hydrolisiert:

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

Lösung **H** (10 mL) wurde zu einem Überschuss an Wasser gegeben, sodass SiF_4 vollständig hydrolysiert wurde. Das bei dieser Hydrolyse entstandene H_2SiF_6 wurde abgetrennt, neutralisiert und vollständig in Na_2SiF_6 umgewandelt (wässrige Lösung **J**).

Der Niederschlag von nicht umgesetztem Na_2SiF_6 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 Fällungstitrationen mit Lösung **G** durchgeführt. Die Endpunkte der Titrationen 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_2 die Fällungstitration 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_2SiF_6.	15pt

B.3	77,8% des als Ausgangsmaterial eingesetzten CCl_4 wurden nicht umgesetzt. **Berechnen** Sie die Menge an gebildetem CF_3Cl.	8pt

Geheimnisvolles Silizium

Aufgabenteil A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

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

Aufgabenteil B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

DEU-2 C-6 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

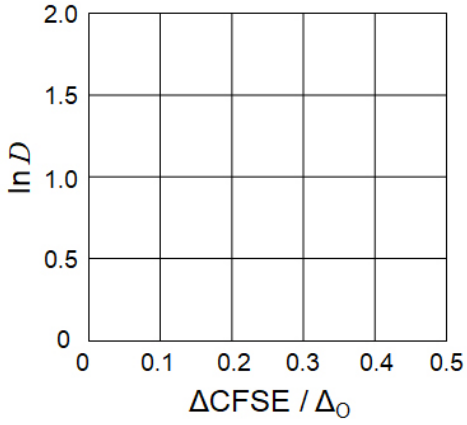
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of $Cr^{2+}$and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

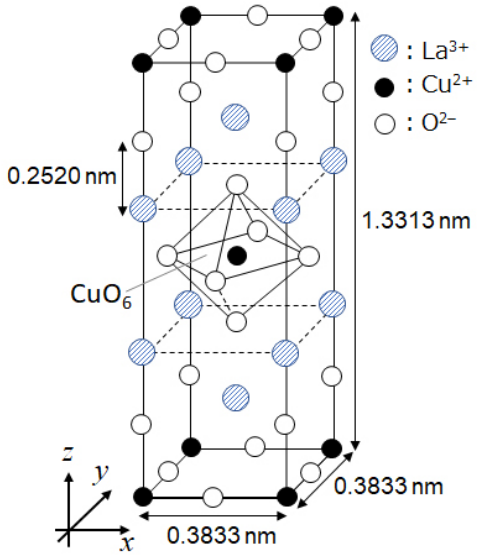


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

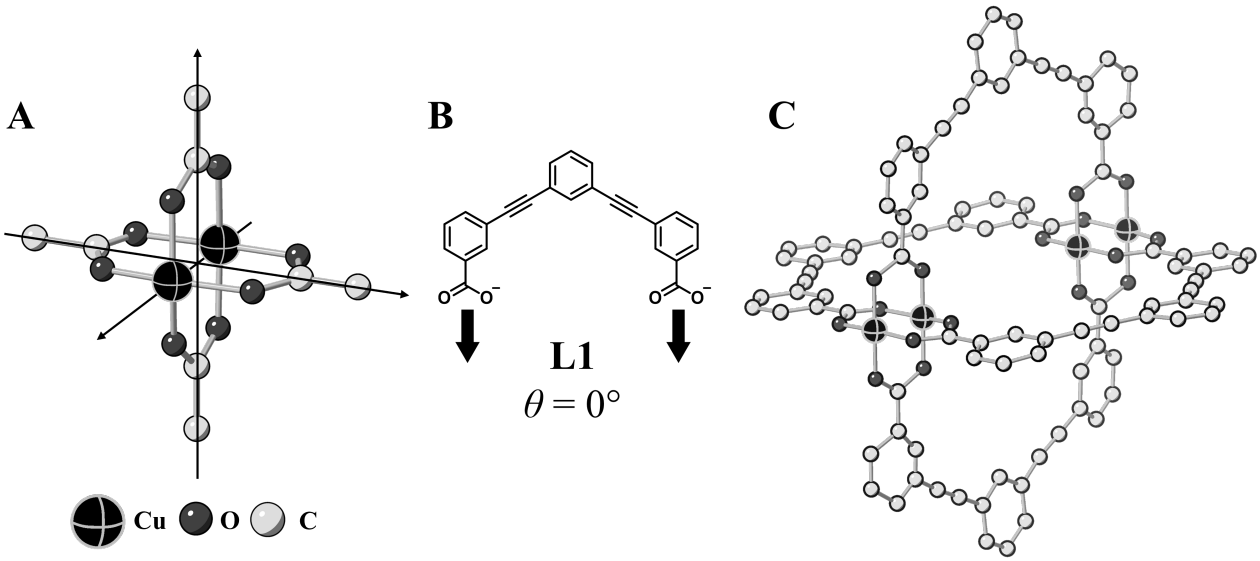
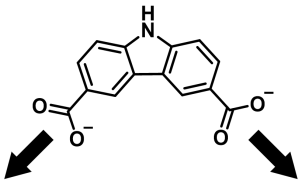


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

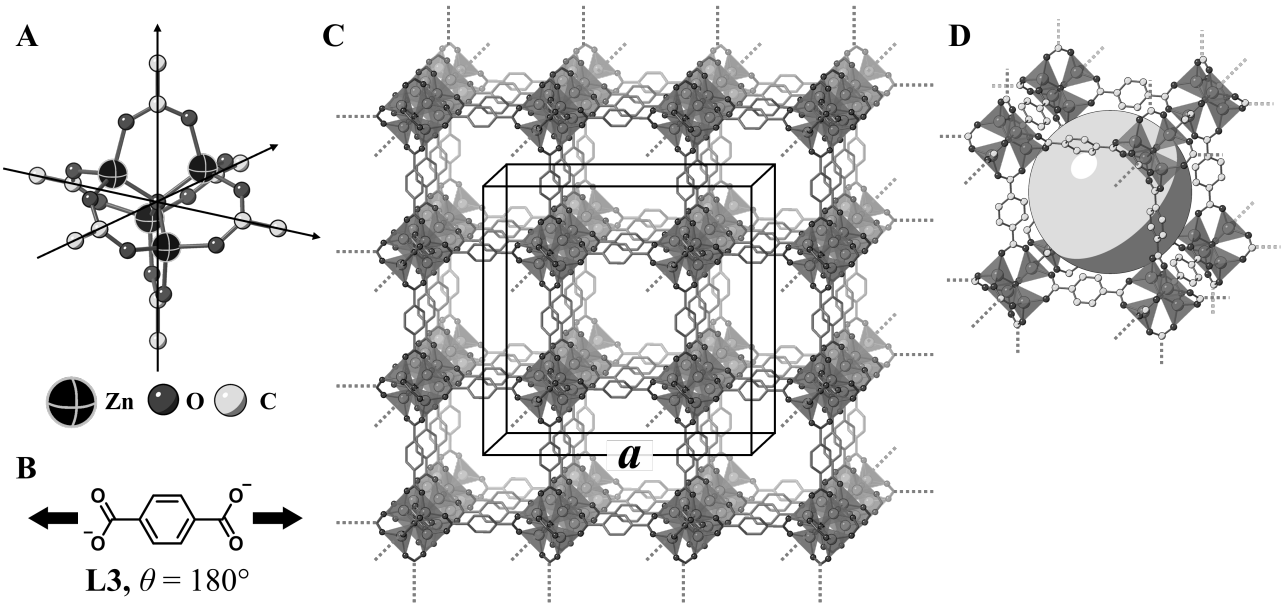


Fig. 3

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

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

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	**45**
Erreichte Punkt-zahl											



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:

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

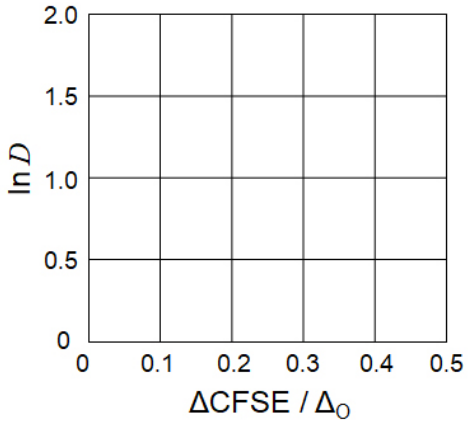
wobei $[\mathrm{M}]_\mathrm{s}$ and $[\mathrm{M}]_\mathrm{l}$ die Konzentrationen von M^{n+} in den Silikat-Mineralien bzw. dem Magma bezeichnen. Die unten abgebildete Tabelle stellt beispielhaft die Werte von D für Cr^{2+}und Mn^{2+} dar.

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

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

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

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



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 **<u>Wählen</u>** Sie eine der Antwortmöglichkeiten (a) bis (f) als passende Kombination der Gitterenthalpien [kJ mol^{-1}] aus. 3pt

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

Aufgabenteil B

Ein gemischtes Oxid **A**, das La^{3+} und Cu^{2+} enthält, kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle, die in Abbildung 1 dargestellt ist. Im $[CuO_6]$-Oktaeder ist die Cu–O-Bindungslänge entlang der *z*-Achse (l_z) größer als die entlang der *x*-Achse (l_x), sodass $[CuO_6]$ 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.

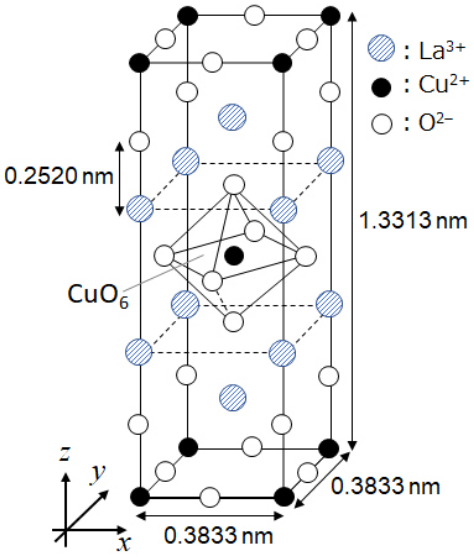


Abbildung 1

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 $C_4H_2O_4$ enthält, gewonnen. Bei Quadratsäure handelt es sich um eine zweiprotonige Säure. Bei der Pyrolyse von **B** in trockener Luft wird beim Erhitzen auf 200°C ein Massenverlust von 29,1% durch Abgabe von Kristallwasser beobachtet. Beim weiteren Erhitzen auf 700°C tritt durch Freisetzung von 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 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 Cu^{2+}-Ionen im verzerrten $[CuO_6]$-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 La^{3+} durch ein Sr^{2+} substituiert wird, entsteht eine Leerstelle im Kristallgitter, die Strom leiten kann. Daher besitzt Sr^{2+}-dotiertes **A** supraleitende Eigenschaften unterhalb einer Temperatur von 38 K. Im Rahmen einer Substitutionsreaktion von **A** entstanden $2,05 \cdot 10^{27} m^{-3}$ Leerstellen.

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

Aufgabenteil C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ besteht aus vier $CH_3CO_2^-$-Gruppen, die zwei Cu^{2+}-Ionen koordinieren (Abbildung 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ ist hochsymmetrisch. Die zwei Achsen durch die Kohlenstoffatome der vier $CH_3CO_2^-$-Gruppen und die Achse durch die beiden Cu^{2+}-Ionen sind orthogonal zueinander. Wenn ein Dicarboxylat anstelle von $CH_3CO_2^-$ als Ligand verwendet wird, wird ein sogenannter "Käfig-Komplex" gebildet. Der Käfig-Komplex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ besteht aus dem planaren Dicarboxylat **L1** (Abbildung 2B) und Cu^{2+}-Ionen (Abbildung 2C). Der Winkel θ zwischen den Koordinationsrichtungen der beiden Carboxylate, in Abbildung 2B durch Pfeile dargestellt, bestimmt die Struktur des Käfig-Komplexes. θ beträgt 0° für **L1**. (Beachten Sie, dass in Abbildung 2 keine Wasserstoffatome dargestellt werden).

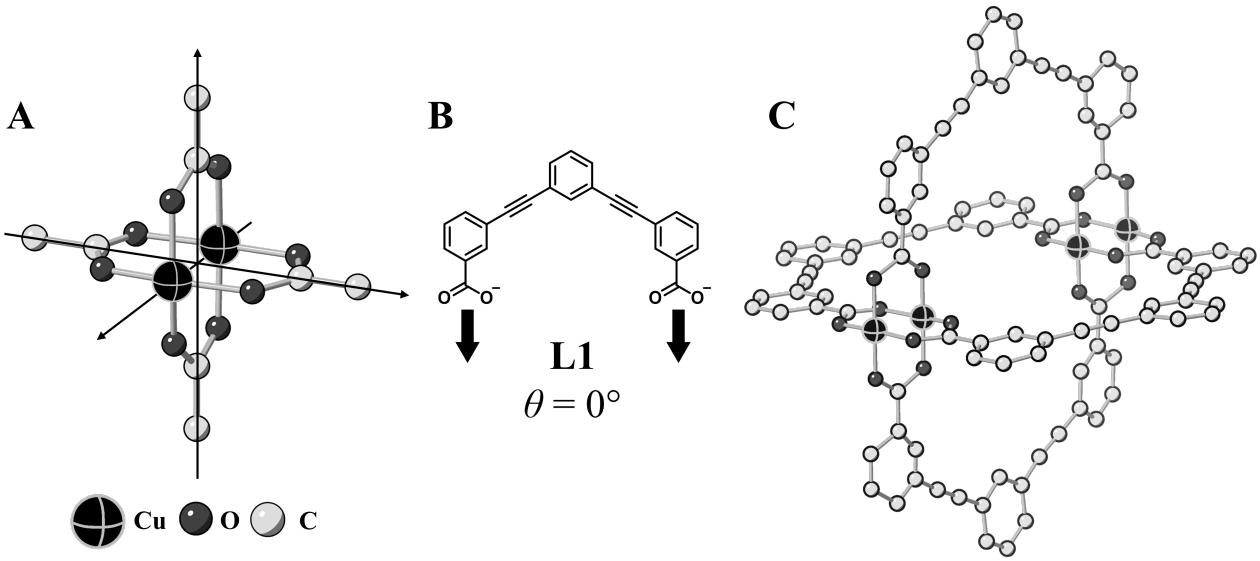
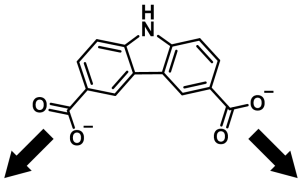


Abbildung 2

Q6-6

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



L2

$\theta = 90°$

Q6-7

Der Zinkkomplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ enthält vier tetraedrische Zn^{2+}-Ionen, sechs $CH_3CO_2^-$-Ionen , und ein O^{2-}-Ion (Abbildung 3A). Im Komplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ liegt das O^{2-}-Ion im Koordinatenursprung und die drei Achsen, die durch die Kohlenstoffatome der $CH_3CO_2^-$-Gruppen verlaufen, sind orthogonal zueinander. Wenn *p*-Benzoldicarboxylat (Abbildung 3B, **L3**, θ = 180°) anstelle von $CH_3CO_2^-$ verwendet wird, sind die Zn^{2+}-Cluster miteinander verbunden und bilden so einen kristallinen Feststoff (**X**), der als "poröses Koordinationspolymer" bezeichnet wird (Abbildung 3C). **X** besitzt die Zusammensetzung $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ und eine kubische Kristallstruktur mit Nanoporen. Eine solche Pore ist als Kugel in Abbildung 3D dargestellt. Jedes tetraedrische Zn^{2+}-Cluster wird in Abbildung 3C und 3D als dunkelgraues Polyeder dargestellt. In Abbildung 3 werden keine Wasserstoffatome dargestellt.

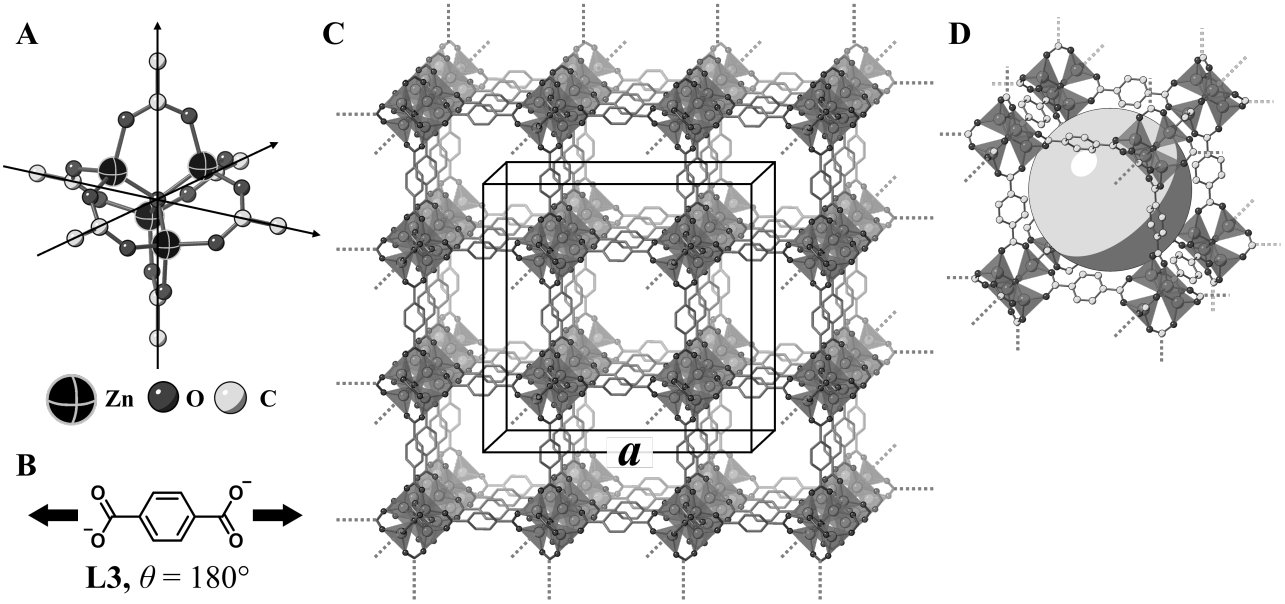


Abbildung 3

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

C.3	**X** besitzt eine bestimmte Anzahl an Poren. 1 g von **X** kann $3,0 \cdot 10^2$ mL CO_2-Gas bei 1 bar und 25 °C in die Poren aufnehmen. **Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl an CO_2-Molekülen pro Pore.	5pt

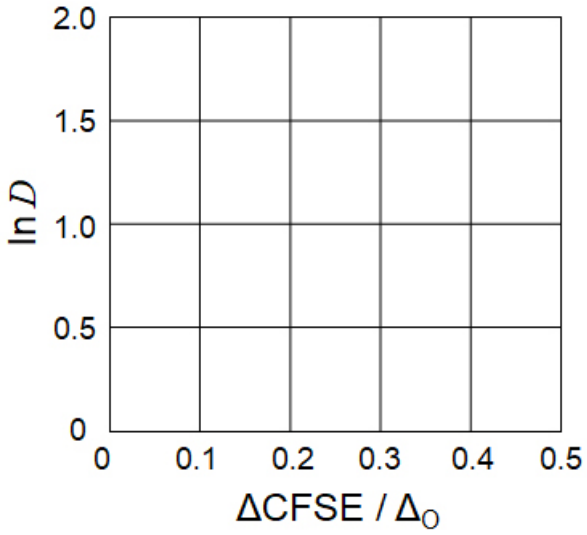
Festkörperchemie von Übergangsmetallen

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Aufgabenteil B

B.1 (6 pt)

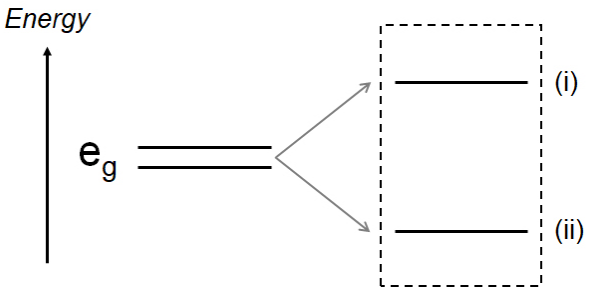
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Aufgabenteil C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

DEU-2 C-7 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



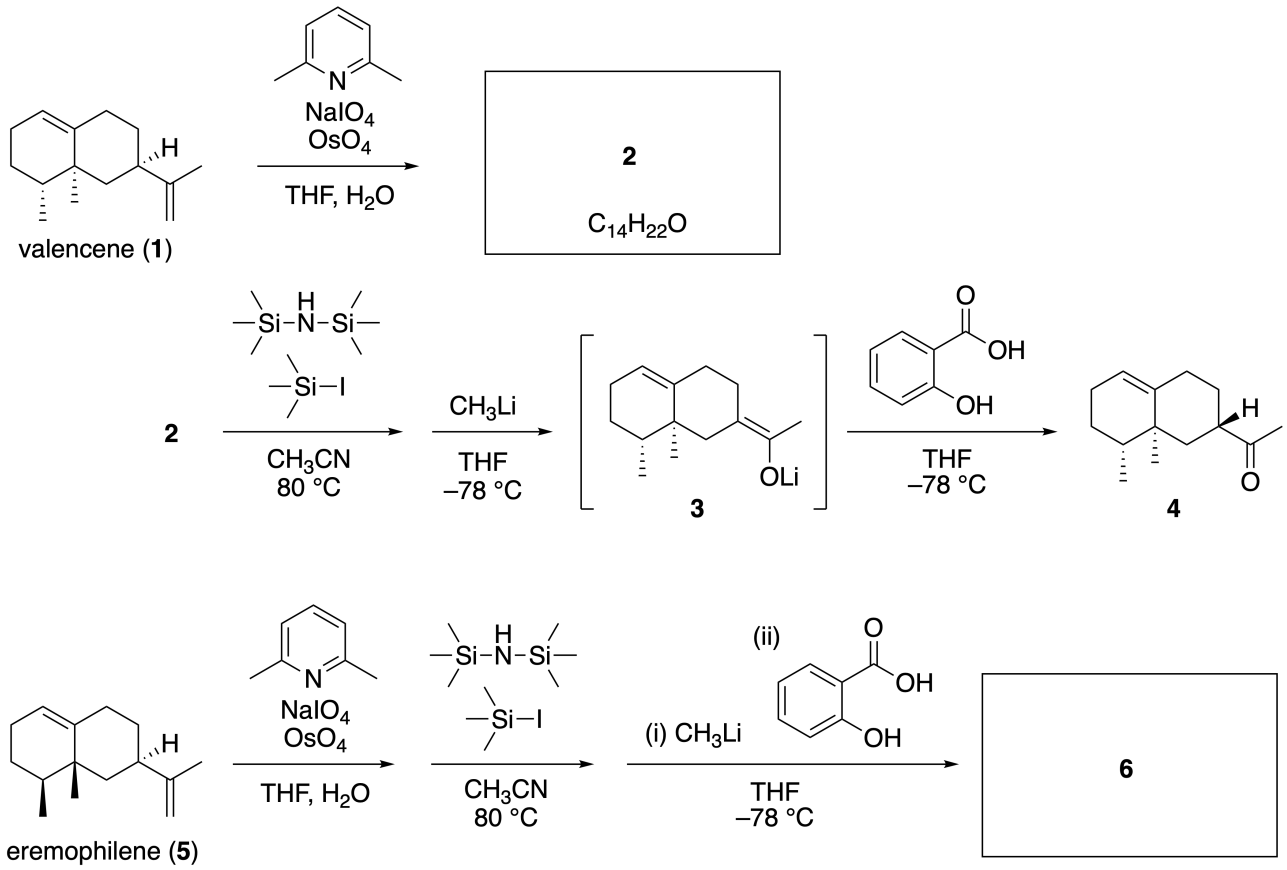
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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



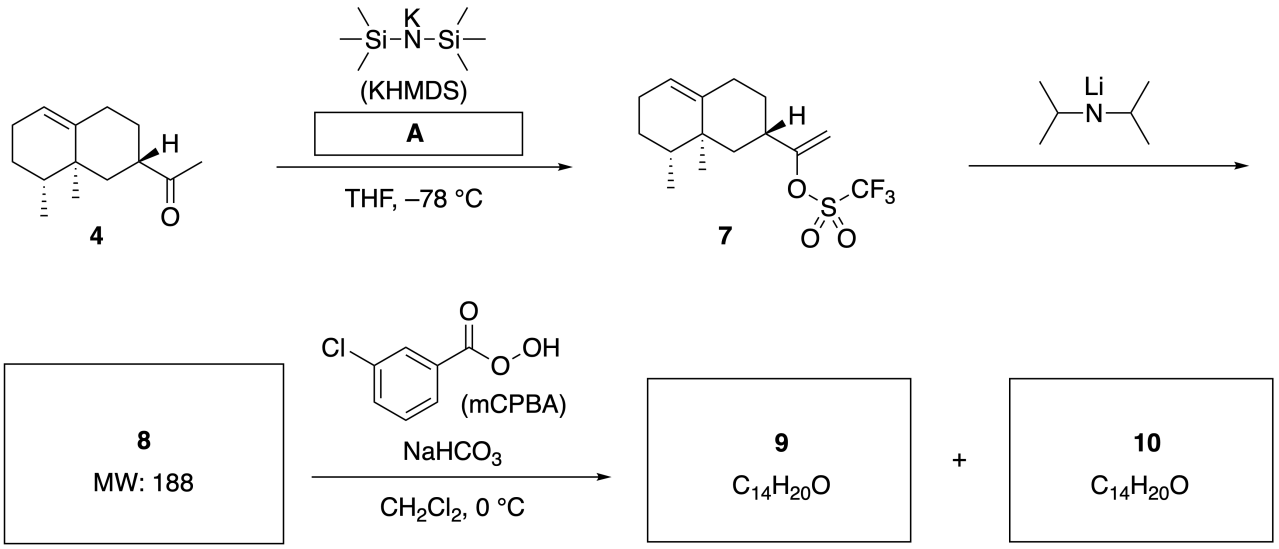
Inula linariifolia

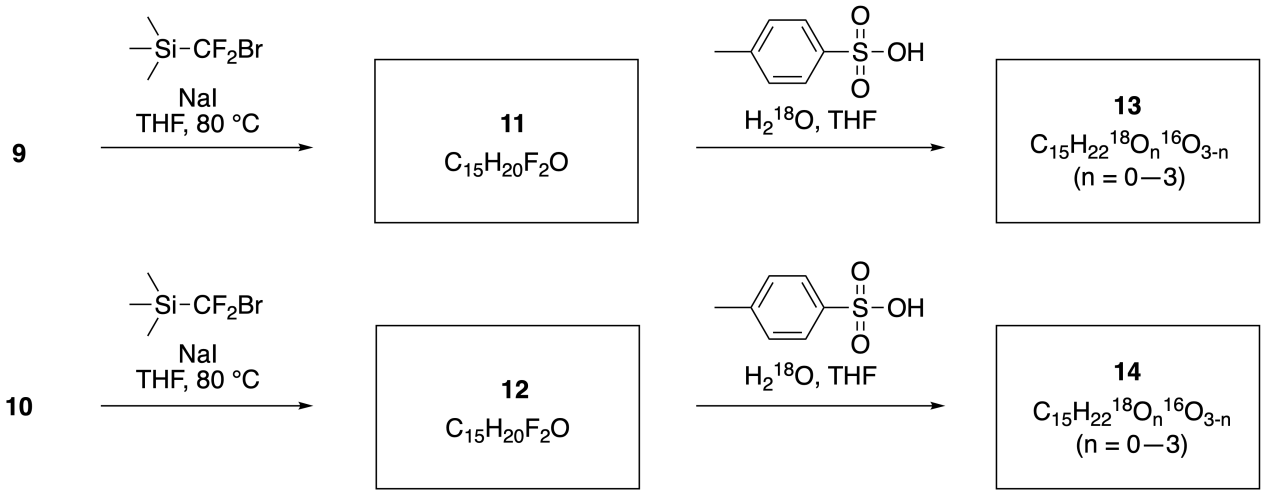


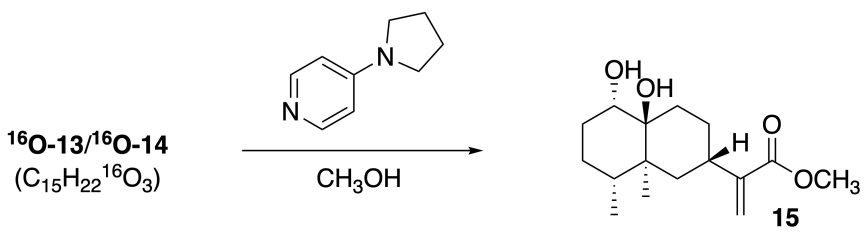
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

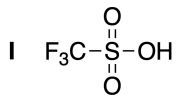
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

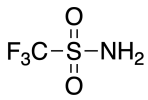


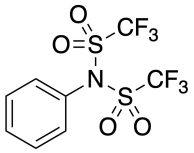


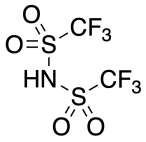


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

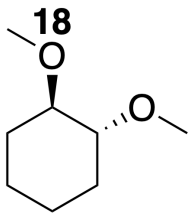
I 

II 

III 

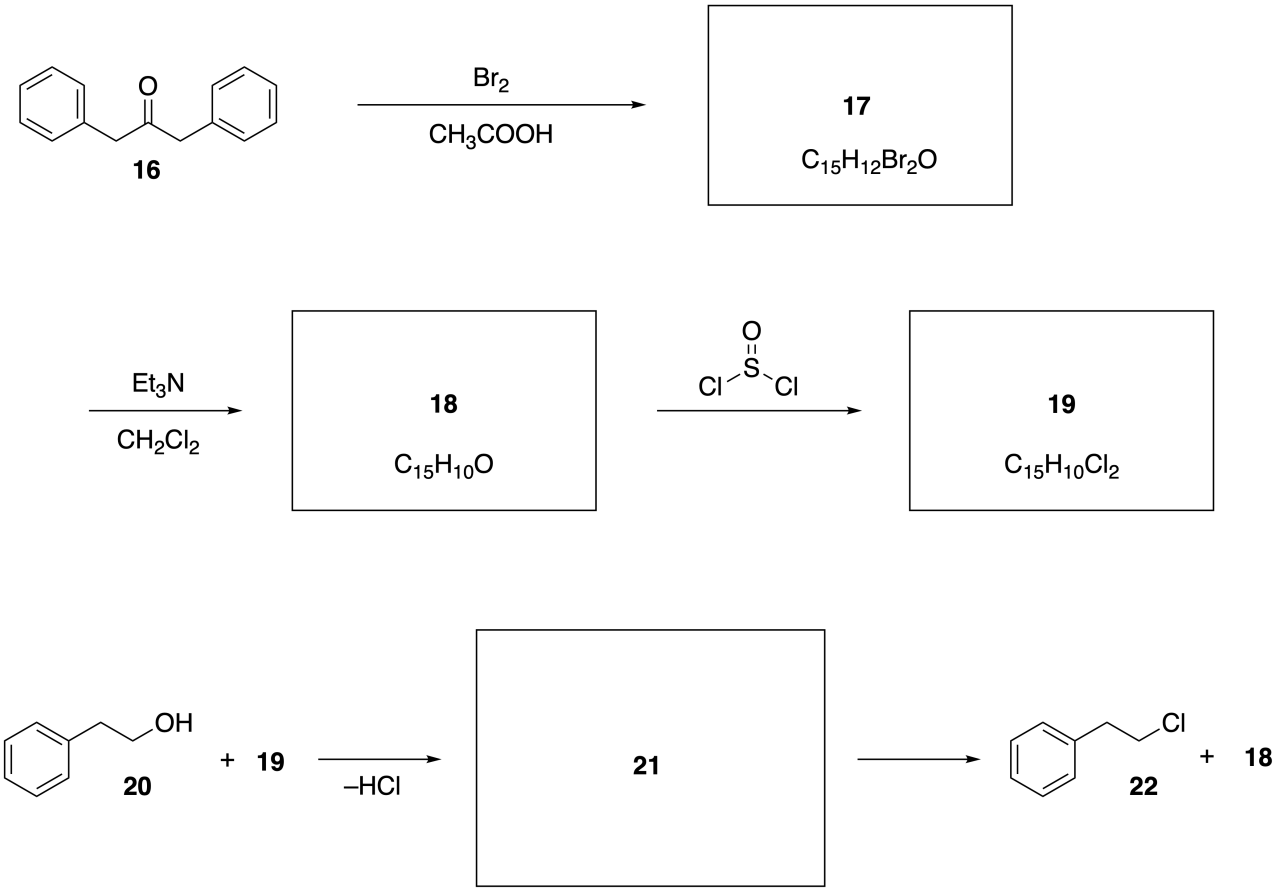
IV 

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



Part B

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



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

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

Aromatizität jenseits von Benzol

13 % der Gesamtpunktzahl					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	**Gesamt**
Punktzahl	5	2	19	10	**36**
Erreichte Punkt-zahl					

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

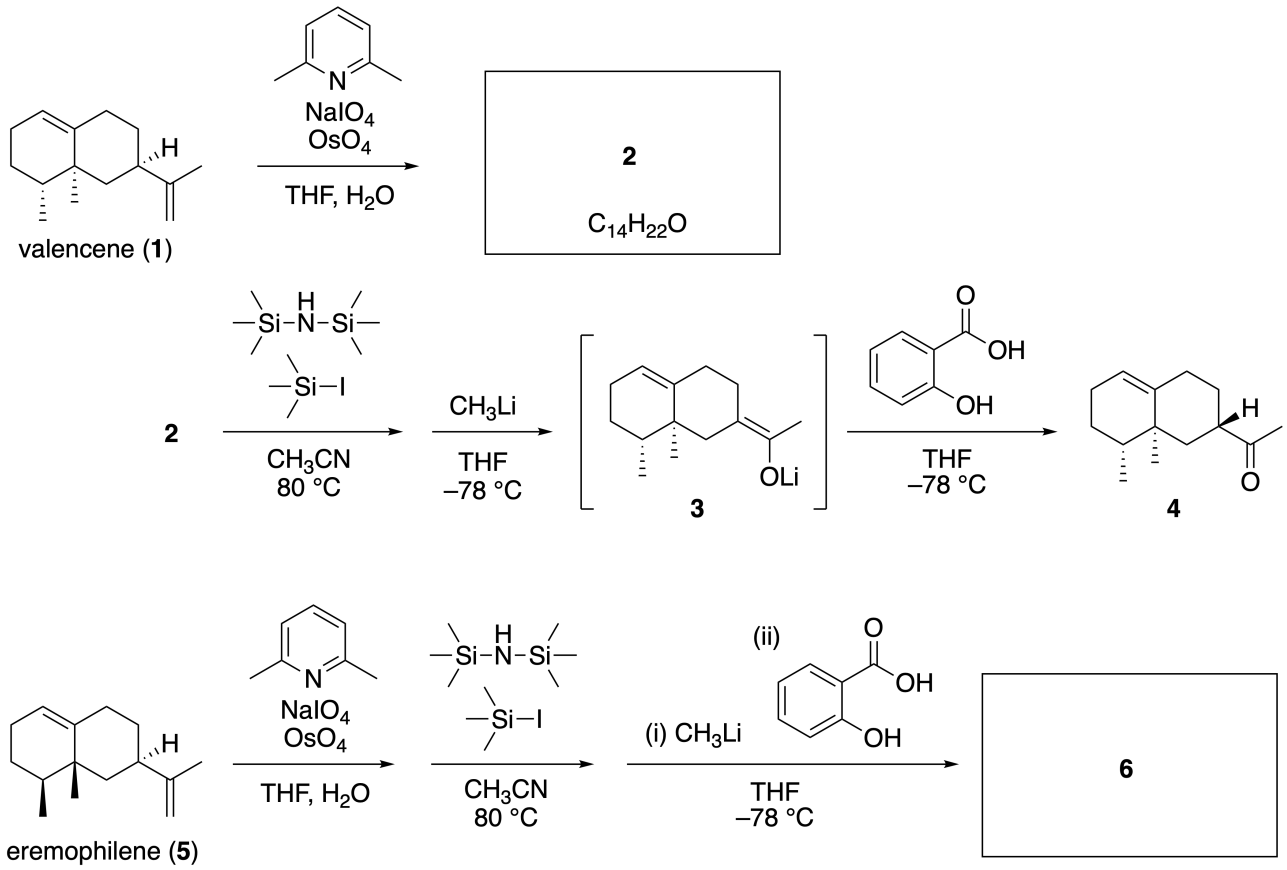
Lineariifolianon ist ein Naturstoff mit einer einzigartigen Struktur und wurde aus *Inula linariifoliaa* isoliert. Eine Syntheseroute wird Folgenden betrachtet: Ausgehend von Valencen (**1**) ergibt eine einstufige Umsetzung Verbindung **2**. Anschließend liefert eine dreistufige Umsetzung über **3**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

Q7-2

German 1 (Germany)



Inula linariifolia

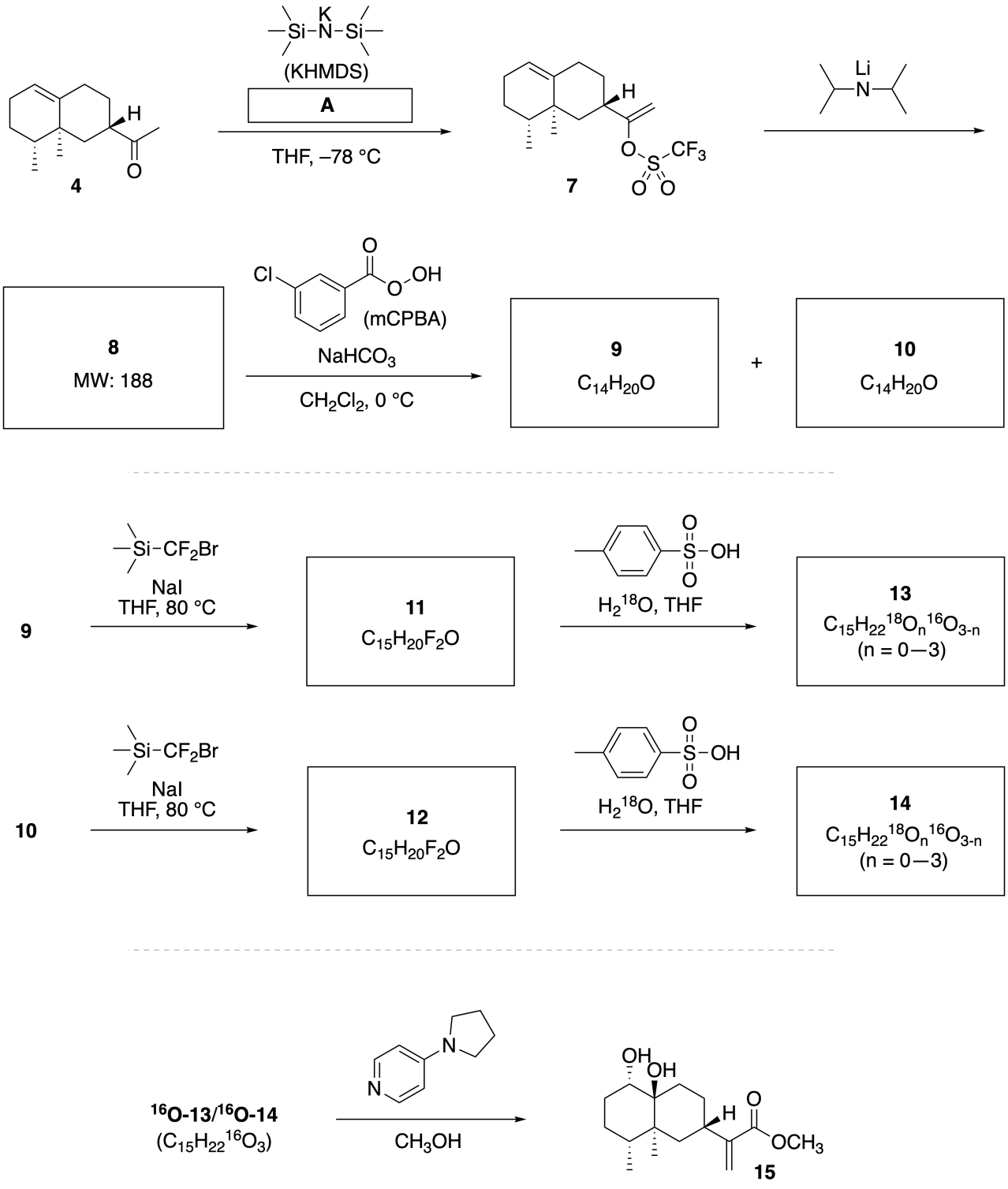


A.1 **<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen der Verbindungen **2** und **6** und kennzeichnen Sie die Stereochemie. 5pt

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

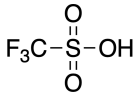
Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen.

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

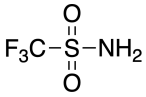

4
(KHMDS)
A
THF, –78 °C
7
8
MW: 188
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O
9
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
15

A.2 **<u>Wählen</u>** Sie die passende Struktur für **A**. 2pt

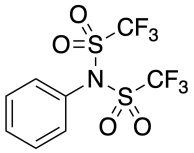
I



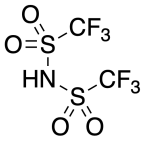
II



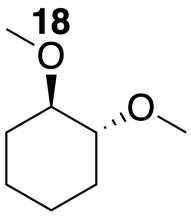
III



IV

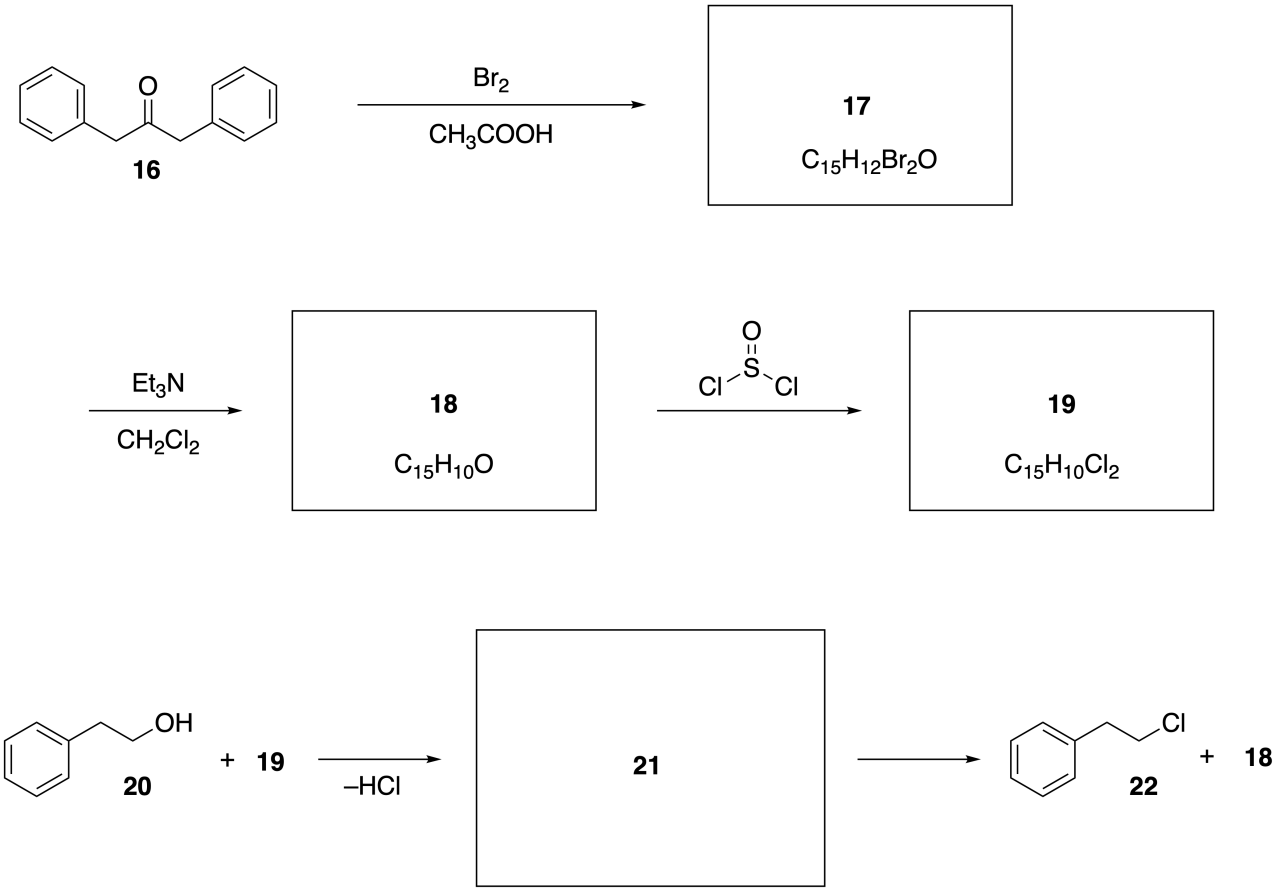


A.3 **<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen von **8**-**14** unter Kennzeichnung der Stereochemie. 19pt
<u>Kennzeichnen</u> Sie auch die eingeführten ^{18}O -Atome für **13** und **14**, wie im Beispiel gezeigt.



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

B.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **17**–**19** sowie von **21.** Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden.	10pt

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)

Aufgabenteil B

B.1 (10 pt)

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

DEU-2 C-8 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

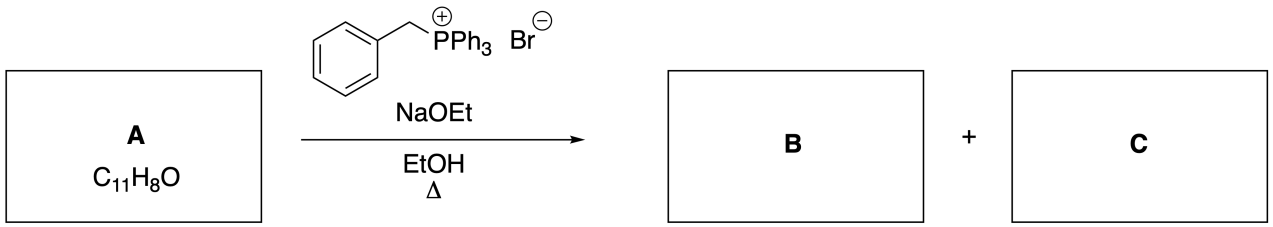
English (Official)

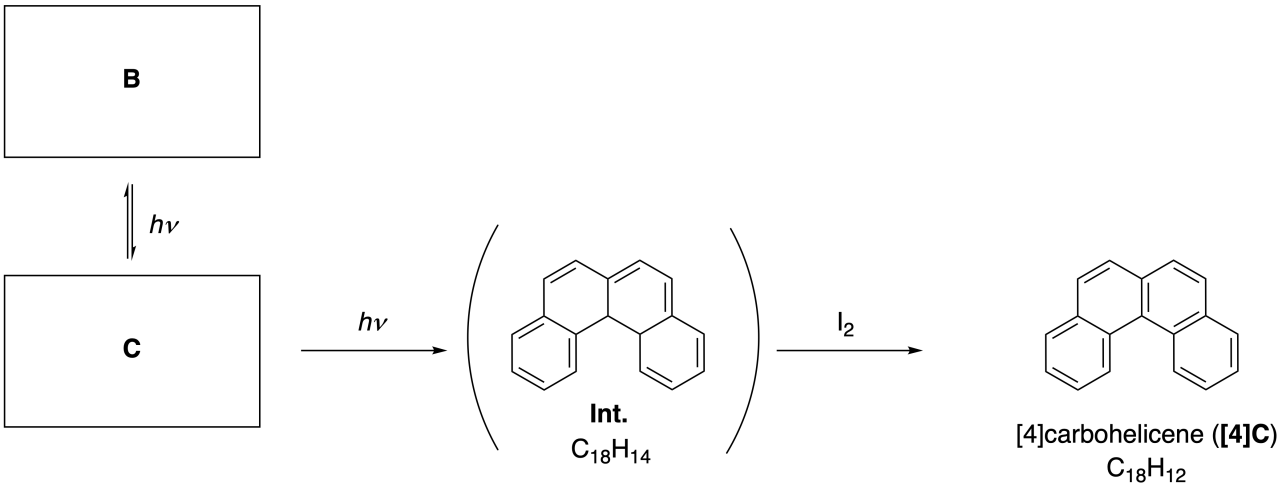
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

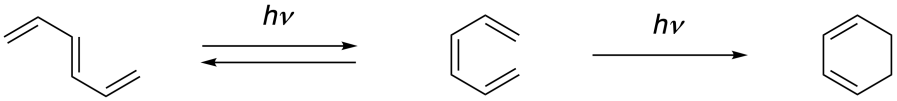
Part A

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





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

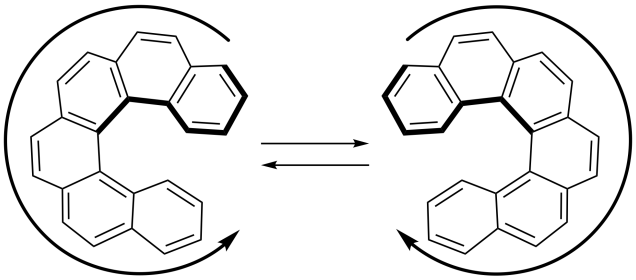


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

A.2	Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^{1}H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

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



(*M*) (*P*)

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

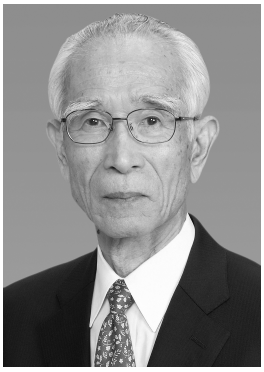
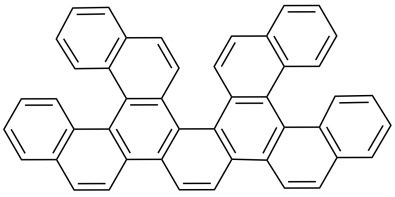
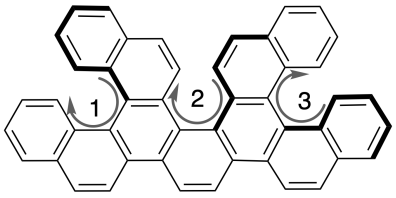


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

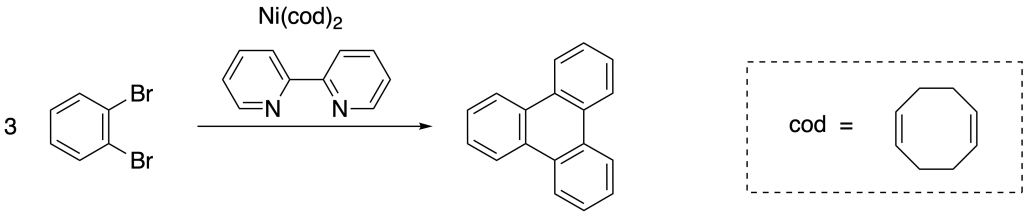


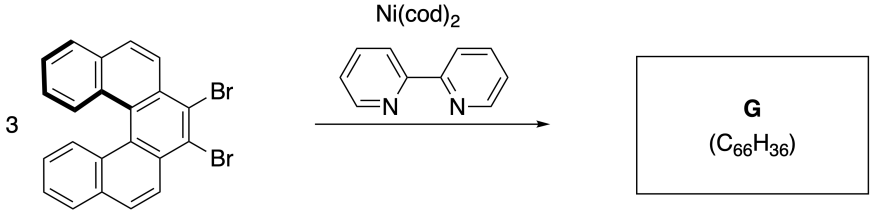
E



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

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

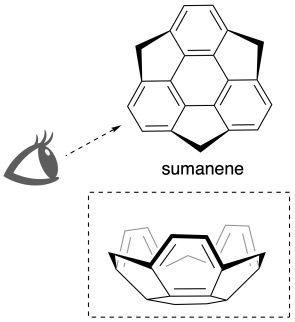




(*P*)-**F**

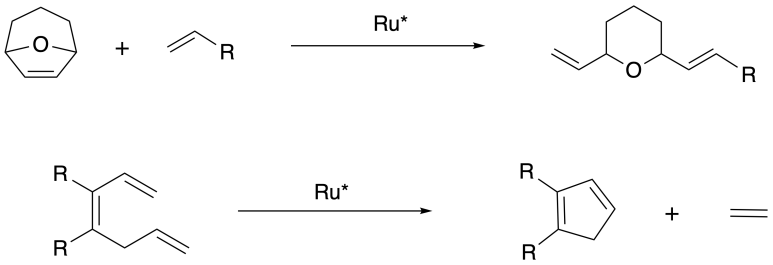
Part B

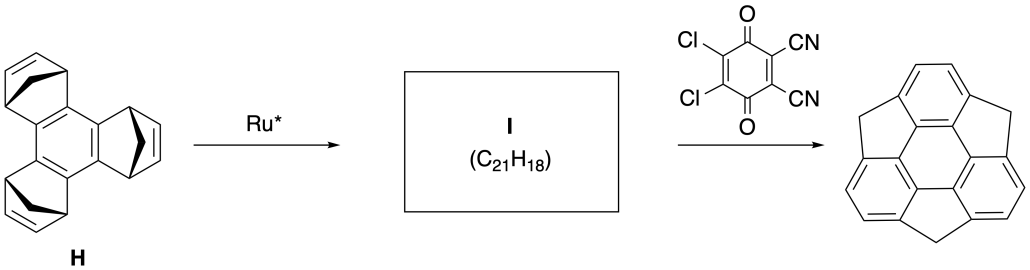
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



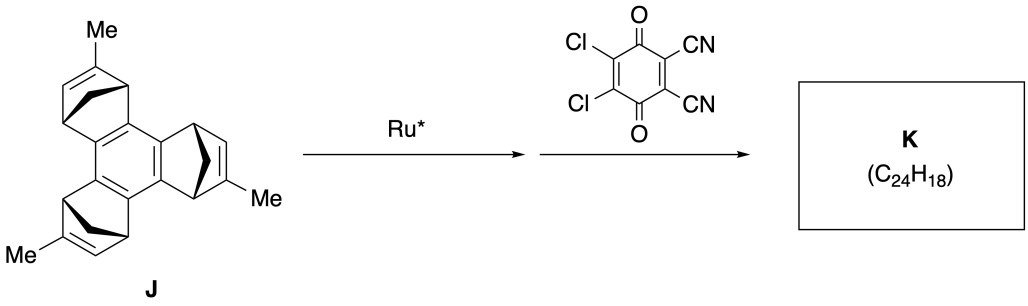


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

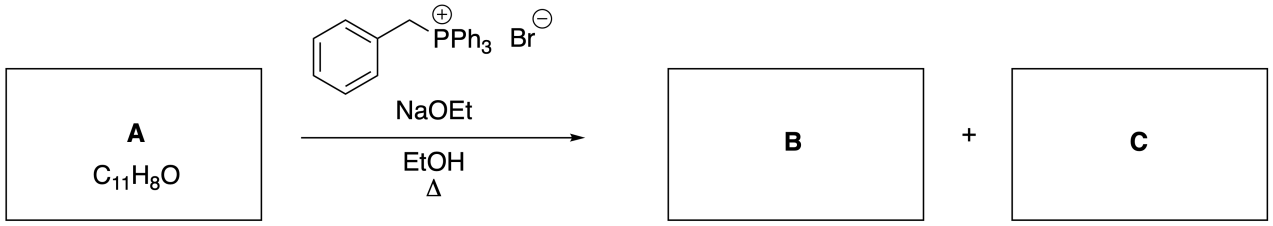
B.2	Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry.	4pt

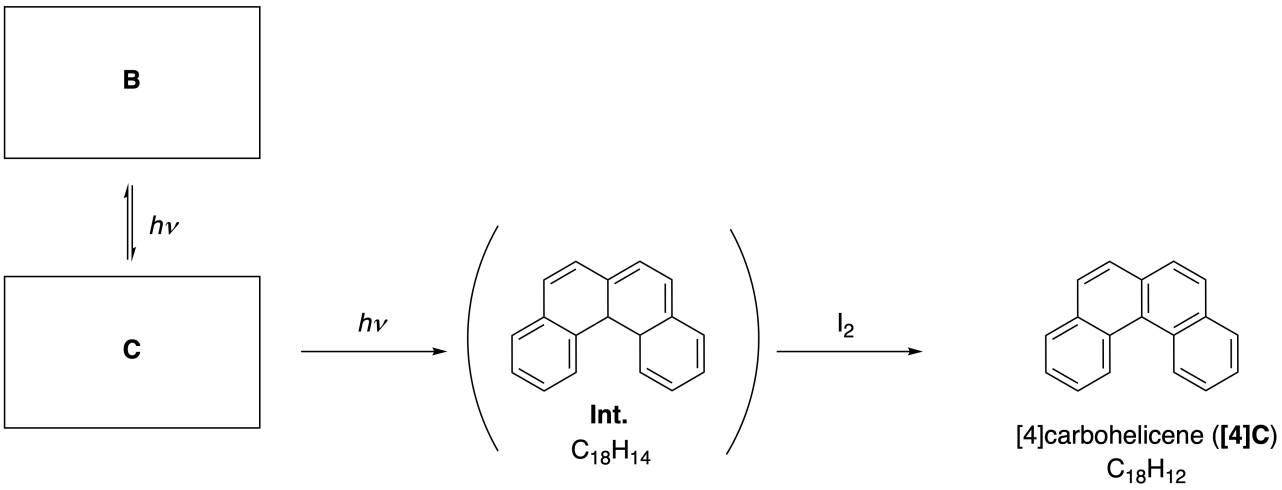
Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

11% der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Punktzahl	9	3	7	3	4	**26**
Erreichte Punkt-zahl						

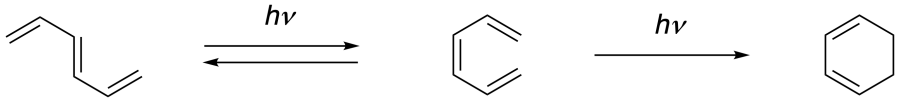
Aufgabenteil A

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





Der photochemische Reaktionsschritt verläuft analog zum folgenden Beispiel.

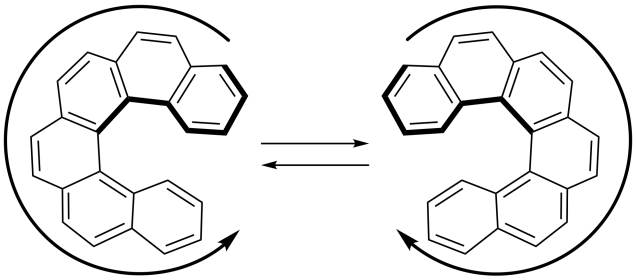


Hinweis: Bitte zeichnen Sie aromatische π-Systeme in der gesamten Aufgabe 8 als alternierende Doppel- und Einfachbindungen (wie in den Beispielen von Carbohelicen gezeigt). Verwenden Sie keine Kreise für konjugierte π-Systeme.

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

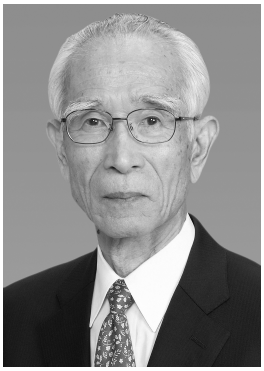
A.2	Der Versuch, [5]Carbohelicen aus demselben Phosphoniumsalz und einem entsprechenden Edukt zu synthetisieren, ergaben nur kleine Mengen an [5]Carbohelicen. Stattdessen wurde eine Verbindung **D** erhalten, mit einer um 2 Da geringeren Molekülmasse im Vergleich zu [5]Carbohelicen. Die chemischen Verschiebungen der ^{1}H-NMR-Signale von **D** sind unten angegeben. **Zeichnen** Sie die Struktur von **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, Raumtemperatur), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

[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.



(*M*) (*P*)

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



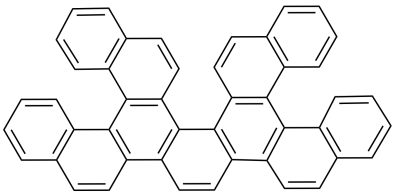
Bildnachweis: Japan-Preis-Stiftung

Q8-3

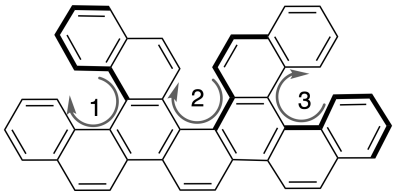
Q8-4

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]Carbohelicen-artige Elemente enthält. Das unten gezeigte Stereoisomer wird als (P,P,P) beschrieben.



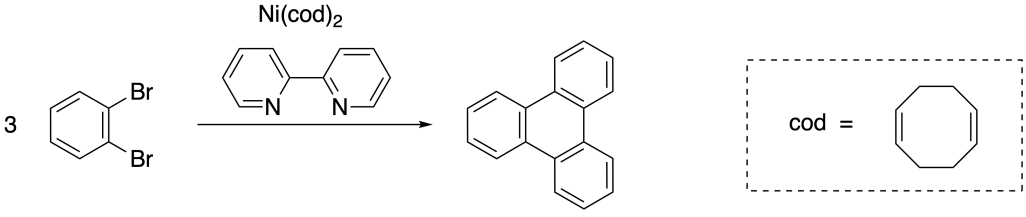
E

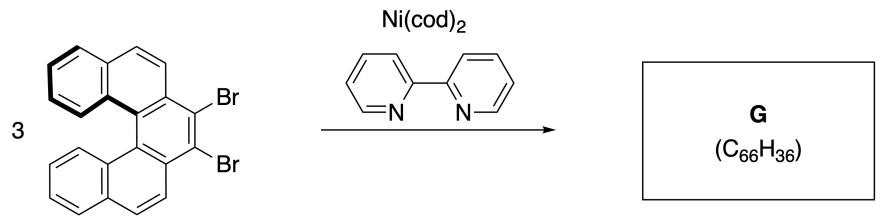


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

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).



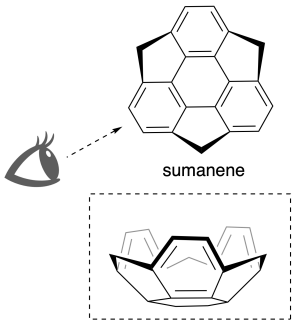


(*P*)-**F**

Aufgabenteil B

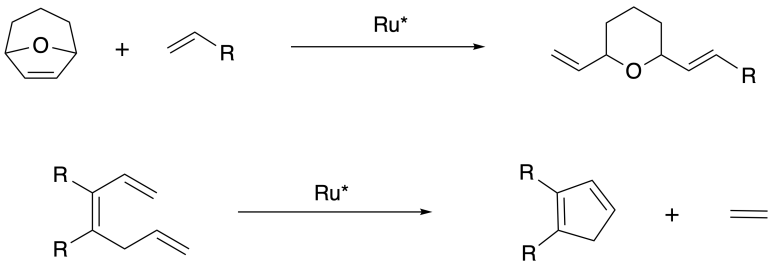
Sumanen ist eine schalenförmige Kohlenwasserstoffverbindung, die 2003 in Japan erstmals beschrieben wurde. Der Name Sumanen leitet sich vom Sanskrit-Hindi "*suman*" für Sonnenblume ab.

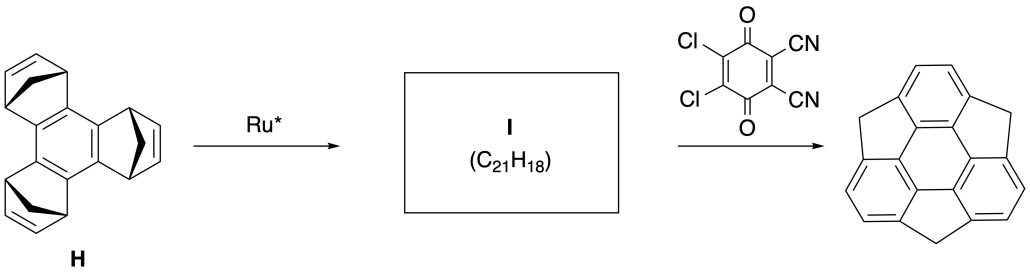
Die Synthese von Sumanen gelang durch eine Abfolge von Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathesereaktionen.





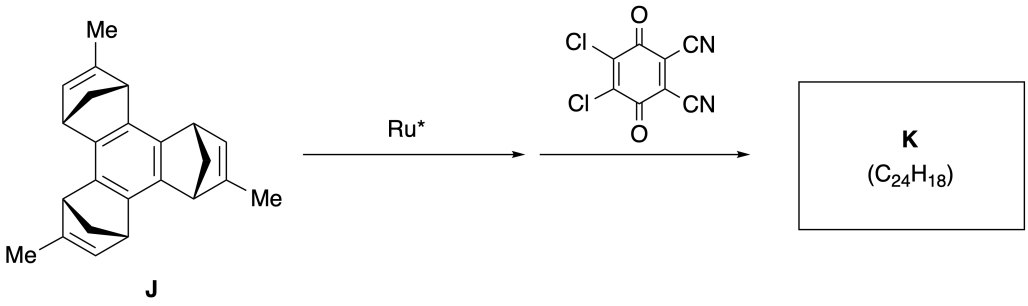
Untenstehend sind repräsentative Beispiele für Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathese mit einem Rutheniumkatalysator (Ru*) gezeigt.





H

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



J

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.

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)

A.3 (7 pt)

Aufgabenteil B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

DEU-2 C-9 C-1

DEU-2 C-9 C
Linus Schwarz

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

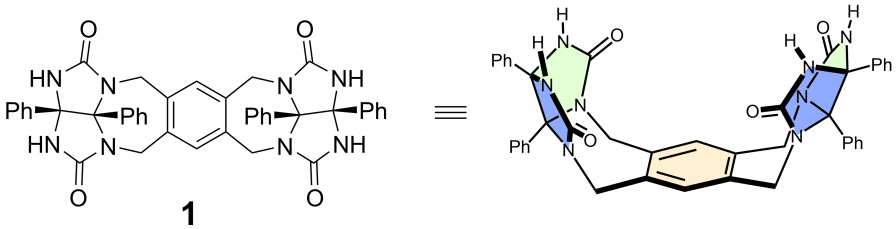
Likes and Dislikes of Capsule

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

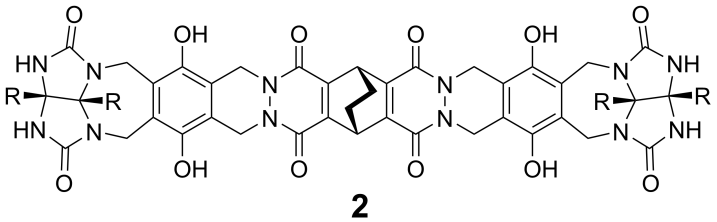
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



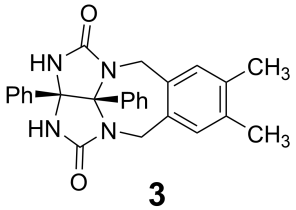
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

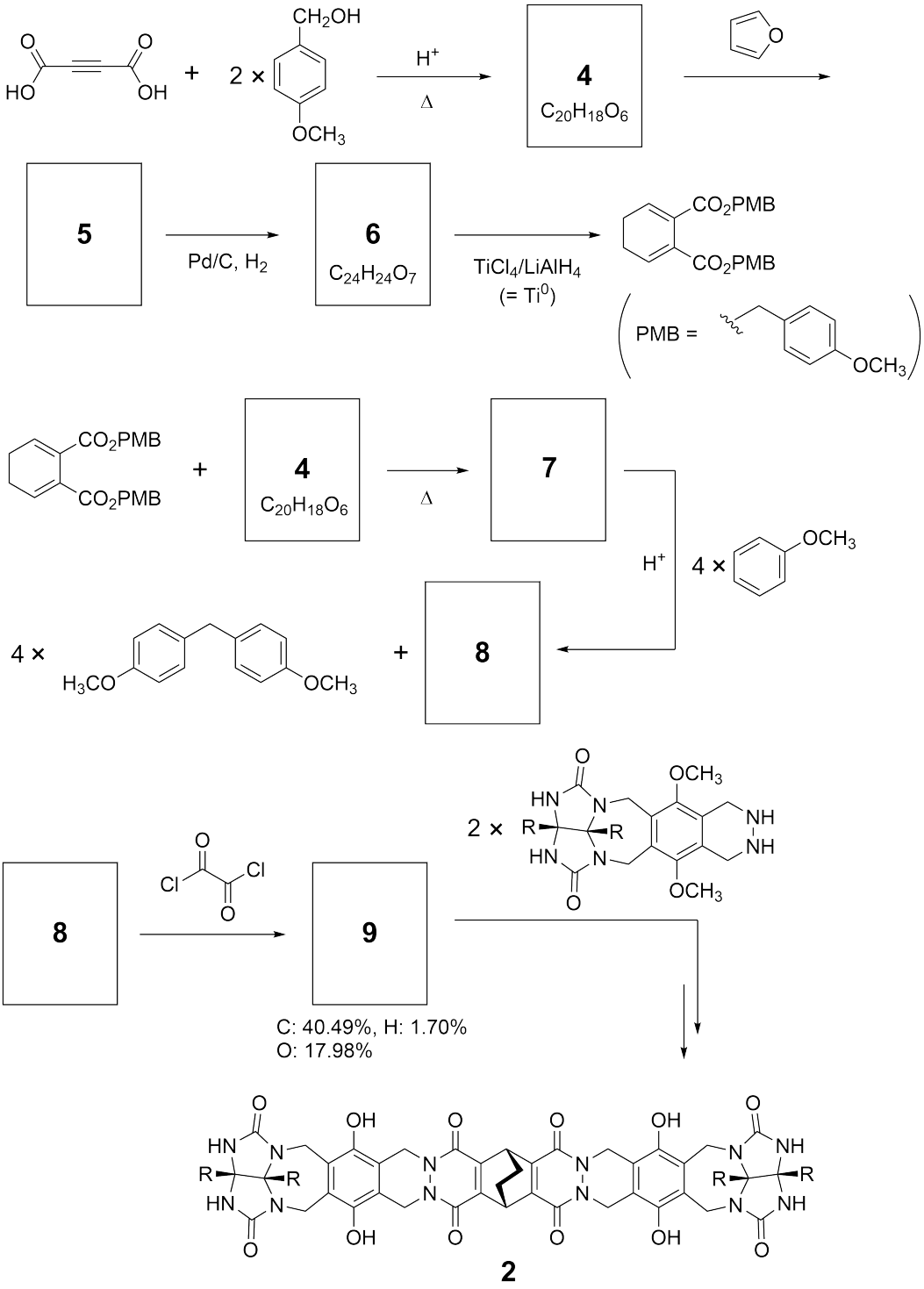


2



3

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



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

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

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

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

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

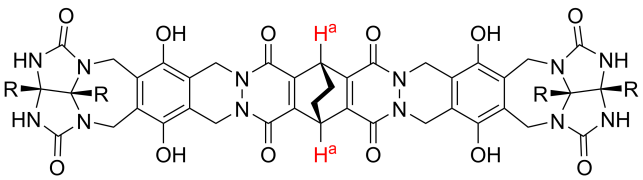
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

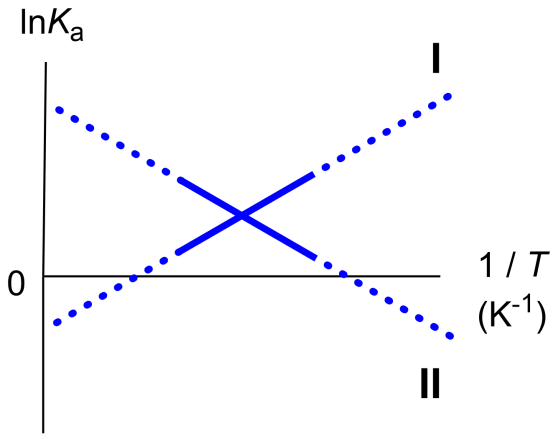
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

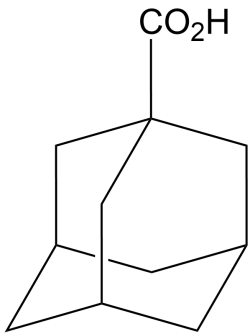
A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

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

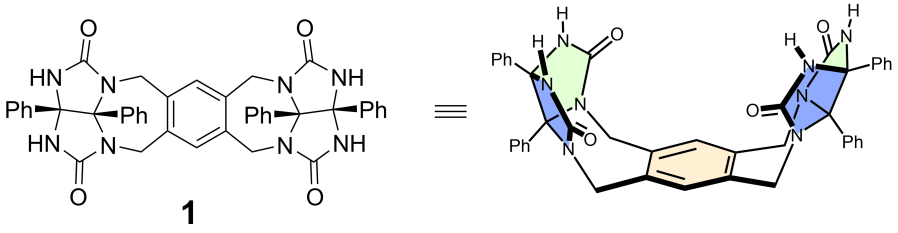
Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

10 % der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Gesamt**
Punktzahl	13	2	2	3	3	**23**
Erreichte Punkt-zahl						

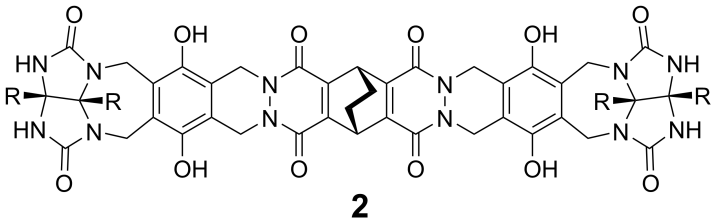
Brave Kinder würden so etwas niemals tun! Aber wenn man die Naht eines Tennisballs auftrennt, erhält man zwei U-förmige Teile.



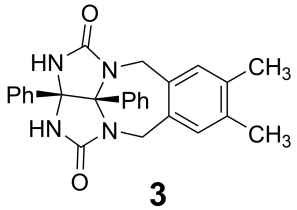
Entsprechend können U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert werden, wie beispielsweise Verbindungen **1** und **2**. Als Referenz zu **1** wurde Verbindung **3** hergestellt und das Verhalten dieser Verbindungen bei Kapselbildung untersucht.



1



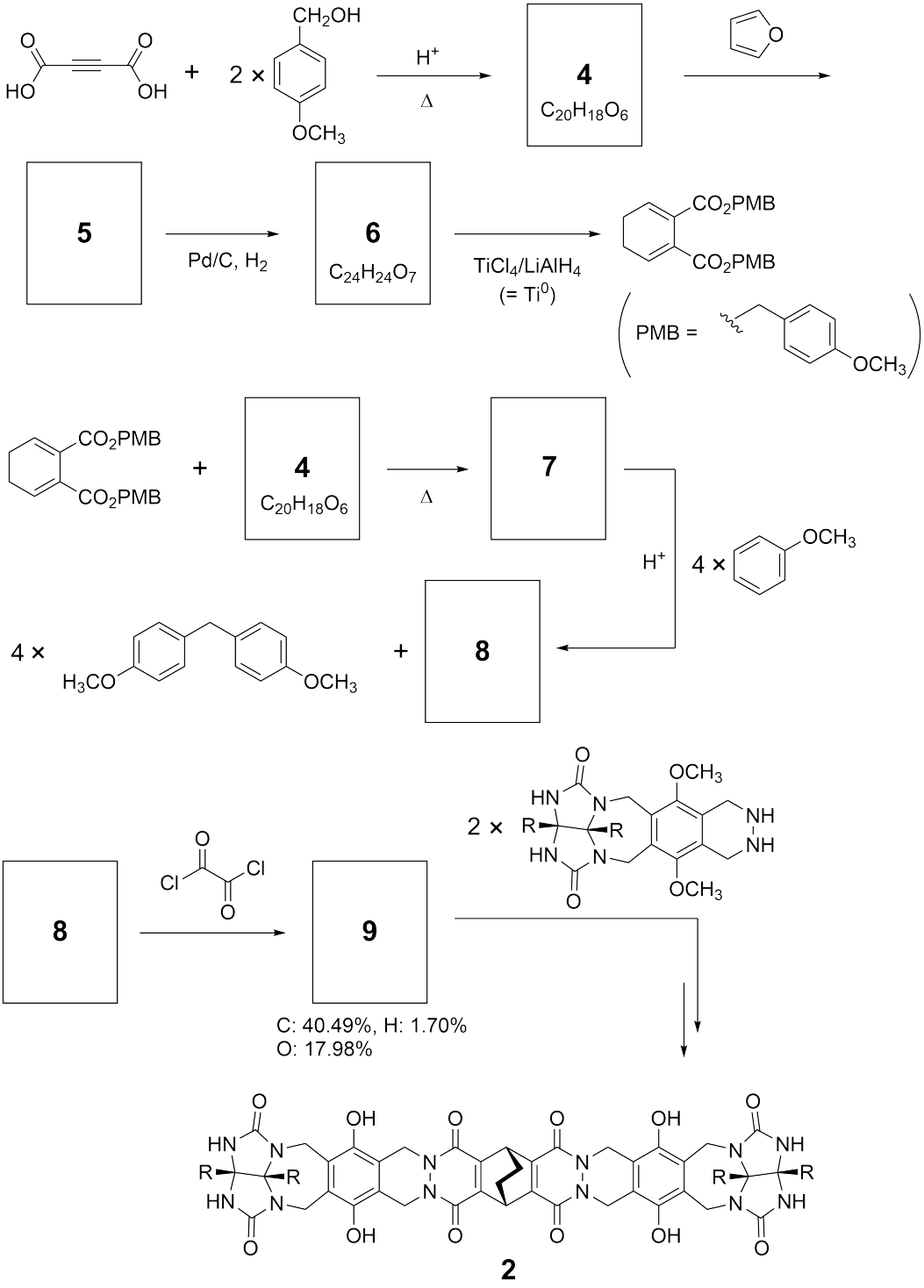
2



3

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	**<u>Zeichnen</u>** 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

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

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

A.3	**Geben** Sie die Anzahl der vorhandenen H-Brückenbindungen im Dimer $\mathbf{1}_2$ an.	2pt

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

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

Die Gleichgewichtskonstante für die Verkapselung von **Z** in $\mathbf{1}_2$ wird wie folgt beschrieben:

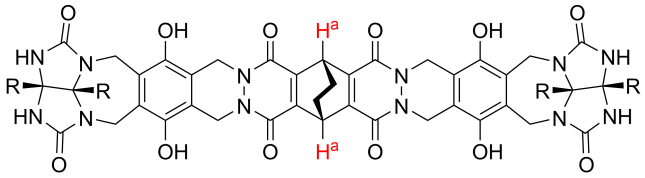
$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Der Vorgang der Verkapselung kann mithilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 vor und nach der Zugabe von CH_4unterschiedliche Signale.

Verbindung **2** bildet ebenfalls ein rigides und größeres dimeres Kapsel-Molekül ($\mathbf{2}_2$). Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Dimers $\mathbf{2}_2$ wurde in C_6D_6, C_6D_5F und einer C_6D_6/C_6D_5F-Mischung gemessen. Alle anderen Bedingungen wurden nicht verändert.

Die chemischen Verschiebungen für das H^a-Proton von **2** in den erwähnten Lösungsmitteln sind unten tabellarisch zusammengefasst. Für 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.



2

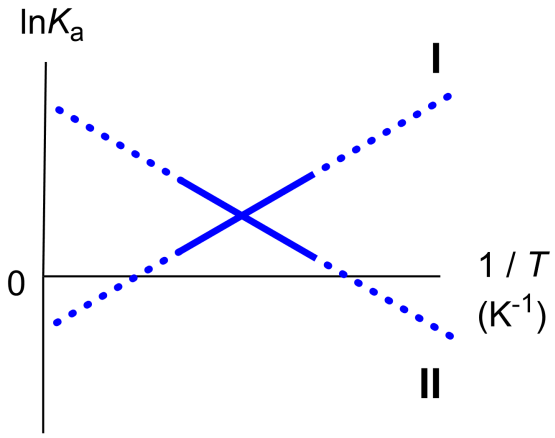
Lösungsmittel	δ (ppm) von H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

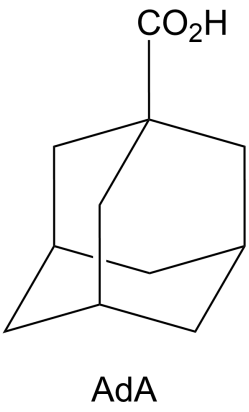
A.4 **<u>Bestimmen</u>** Sie die Anzahl an eingeschlossenen C_6D_6- und C_6D_5F-Molekülen in den verschiedenen $\mathbf{2}_2$-Spezies, die jeweils ein H^a-Signal liefern. 3pt

^{1}H-NMR-Messungen in C_6D_6 zeigten, dass $\mathbf{2}_2$ ein Molekül von 1-Adamantancarbonsäure (AdA) einschließen kann. Die Gleichgewichtskonstanten (K_a) - siehe unten - sind bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. [solvent@$\mathbf{2}_2$] beschreibt dabei eine Spezies, die ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle beinhaltet.

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

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





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

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

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

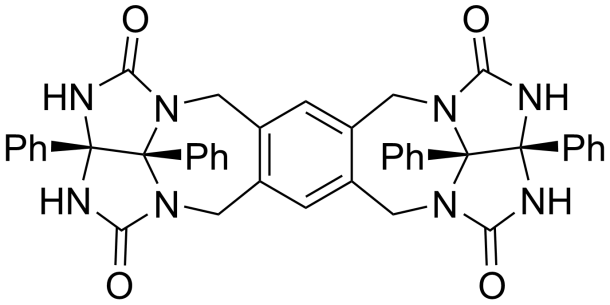
	A	B
[–1–]	positiv	negativ
[–2–]	positiv	negativ
[–3–]	ΔS	ΔH
[–4–]	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA
[–5–]	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) von H[a]	Anzahl von C_6D_6	Anzahl von C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :