FIN-2 C-0 C-1

FIN-2 C-0 C
Otto Keronen

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

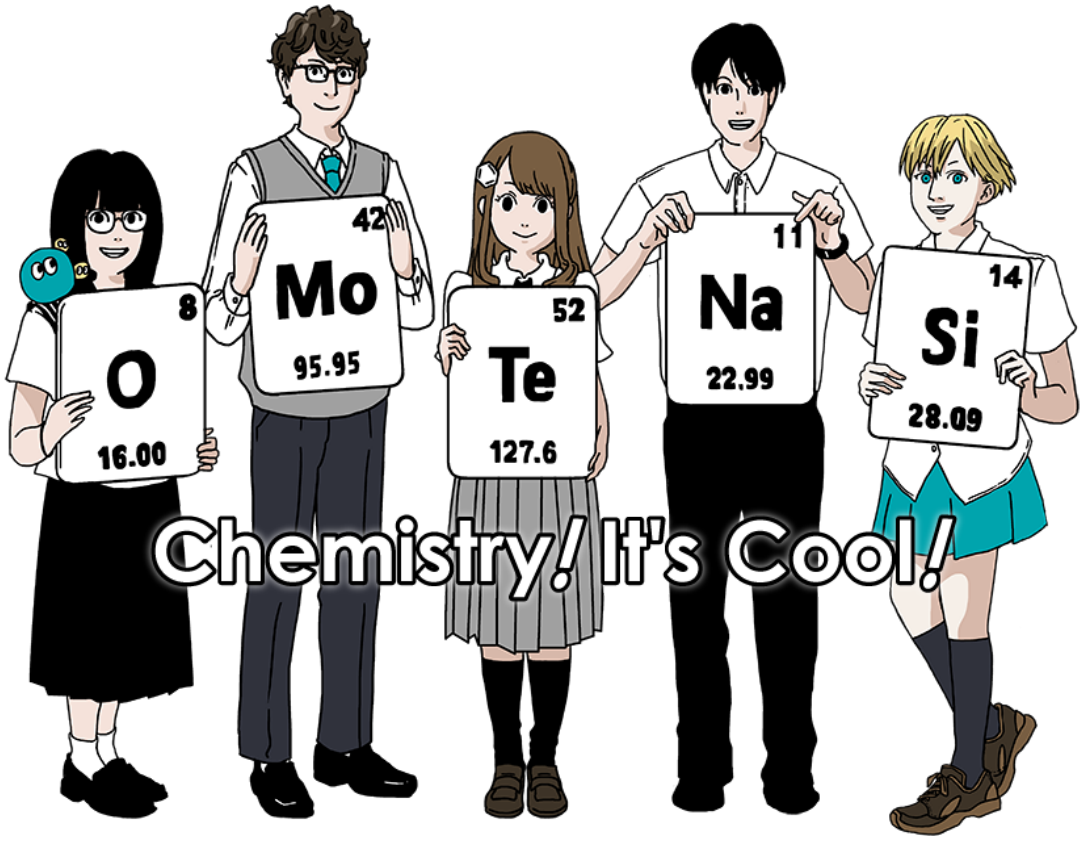
Finnish (Finland)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Finnish (Finland)

Yleiset ohjeet

- Saat käyttää vain kuulakärkikynää vastausten kirjoittamiseen.
- Laskimesi täytyy olla mallia, jota ei voi ohjelmoida.
- Tässä kokeessa on **9 tehtävää**.
- Voit vastata tehtäviin missä tahansa järjestyksessä.
- Sinulla on **5 tuntia** aikaa ratkaista tehtävät.
- Saat **aloittaa** työskentelyn vasta, kun **START**-komento annetaan.
- Kaikki vastaukset tulee kirjoittaa kuulakärkikynällä vastauslaatikoihin **vastauspapereihin**. Käytä kysymyspapereiden kääntöpuolia suttupaperina. Musta, että vastauslaatikoiden ulkopuolelle kirjoitettuja vastauksia ei arvostella.
- Kirjoita tarvittavat laskutoimitukset laatikoihin, kun tarpeen. Täydet pisteet annetaan vain, jos oikeaan vastaukseen johtavat laskut ovat näkyvissä.
- Kokeen valvoja antaa ilmoituksen, kun koeaikaa on jäljellä **30 minuuttia**.
- Sinun **täytyy lopettaa** työskentely kun **STOP**-komento annetaan. Jos et lopeta työskentelyä, kokeesi hylätään.
- Kokeen virallinen englanninkielinen versio on saatavilla vain selvennystä varten.
- Et saa lähteä työpisteeltäsi ilman lupaa. Jos tarvitset apua (laskin rikki, vessatauko jne.), nosta kätesi ylös ja odota, että valvoja saapuu luoksesi.

Onnea matkaan!

Tehtävät ja arvostelu

	Otsikko	Kokonaispistemäärä	Painotus
1	Vety metallipinnalla	**24**	**11**
2	Isotooppiaikakapseli	**35**	**11**
3	Lambertin ja Beerin laki?	**22**	**8**
4	Sinkin redox-kemia	**32**	**11**
5	Mystinen pii	**60**	**12**
6	Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia	**45**	**13**
7	Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella	**36**	**13**
8	Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus	**26**	**11**
9	Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu	**23**	**10**
		Yhteensä	**100**

Fysikaaliset vakiot ja yhtälöt

Vakiot

Valonnopeus tyhjiössä	$c = 2,99792458 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m/s}$
Planckin vakio	$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Alkeisvaraus	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Elektronin massa	$m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Sähkövakio (tyhjiön permittiivisyys)	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{F/m}$
Avogadron vakio	$N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \cdot 10^{23}\ \mathrm{1/mol}$
Boltzmannin vakio	$k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$
Faradayn vakio	$F = N_{\mathrm{A}} \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C/mol}$
Yleinen kaasuvakio	$R = N_{\mathrm{A}} \cdot k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{l \cdot atm/(mol \cdot K)}$
Atomimassayksikkö	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standardipaine	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Normaali ilmanpaine	$p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \cdot 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Celsius-asteikon nollakohta	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273,15\ \mathrm{K}$
Ångström	$1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometri	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronivoltti	$1\ \mathrm{eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Miljoonasosa	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Miljardisosa	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Biljoonasosa	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pii	$\pi = 3,141592653589793$
Luonnollisen logaritmin kanta (Eulerin luku)	$e = 2,718281828459045$

Yhtälöt

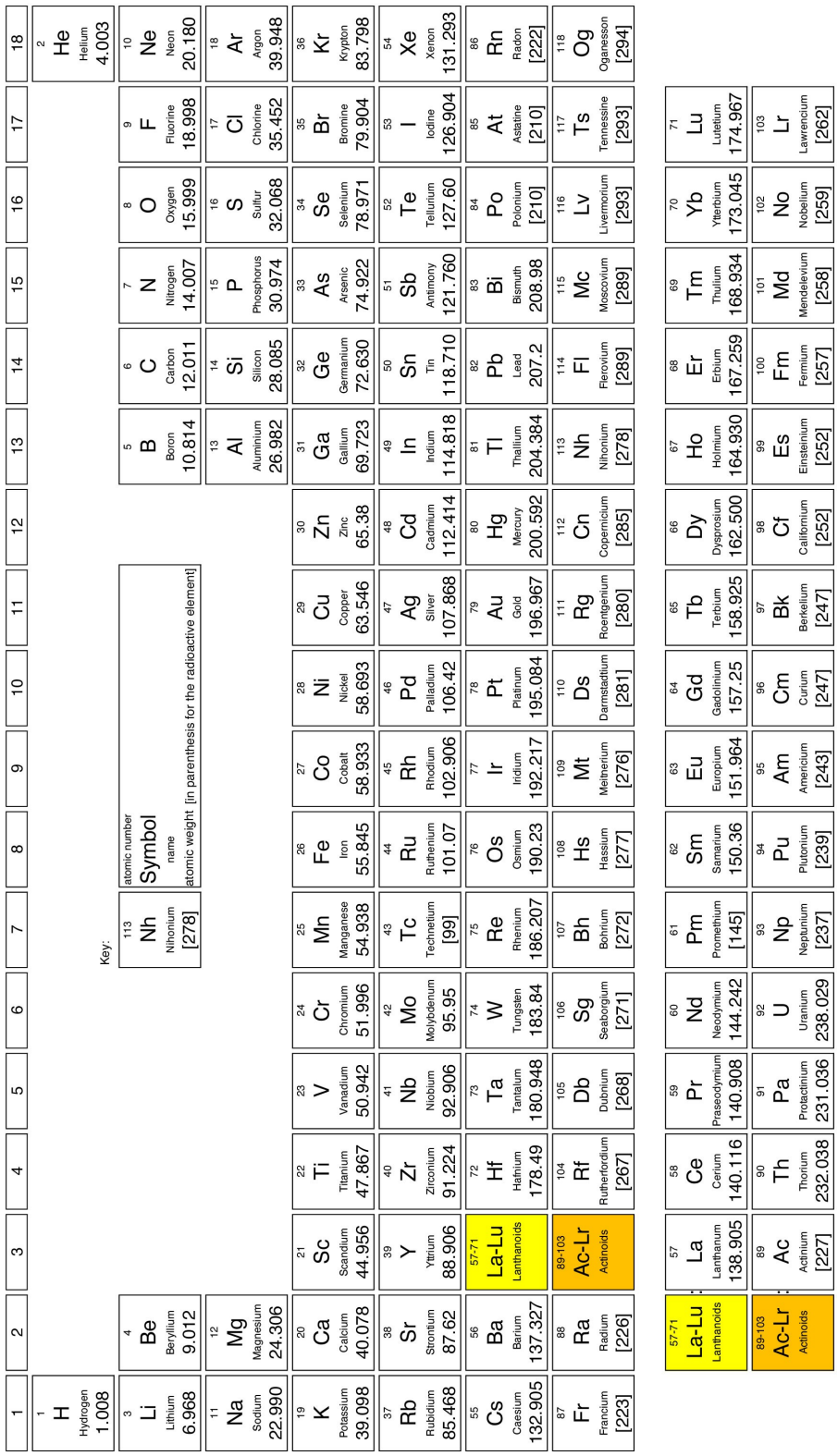
Ideaalikaasun tilanyhtälö	$pV = nRT$, jossa p on ideaalikaasun paine, V on tilavuus, n on ainemäärä, T on absoluuttinen lämpötila.
Coulombin laki	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, jossa F on sähköinen voima, $k_\mathrm{e}(\simeq 9,0 \cdot 10^9\ \mathrm{N \cdot m^2/C^2})$ on Coulombin vakio, q_1 ja q_2 ovat varausten suuruudet, ja r on varausten välinen etäisyys.
Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö:	$\Delta U = Q + W$ jossa ΔU on sisäenergian muutos, Q on systeemiin tuotu lämpömäärä, W on systeemiin tehty työ.
Entalpia H	$H = U + pV$
Entropia Boltzmannin periaatteen mukaan S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, jossa W on mikrotilojen lukumäärä.
Entropianmuutos ΔS	$\Delta S = \frac{Q_\mathrm{rev}}{T}$ jossa Q_rev on reversiibelin prosessin lämpömäärä.
Gibbsin energia G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, jossa K on tasapainovakio, z on siirtyvien elektronien lukumäärä, E° on standardikennojännite.
Reaktio-osamäärä Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Reaktiolle $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, jossa [A] on A:n konsentraatio.

Lämpömäärän muutos ΔQ	$\Delta Q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, jossa c_{m} on lämpötilasta riippumaton molaarinen lämpökapasiteetti.
Nernstin yhtälö redox-reaktiolle	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, jossa C_{ox} on hapettuneen aineen konsentraatio, C_{red} on pelkistyneen aineen konsentraatio.
Arrheniuksen yhtälö	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, jossa k on reaktionopeusvakio, A on taajuustekijä, E_a on aktivoitumisenergia. $\exp(x) = e^x$
Lambertin ja Beerin laki	$A = \varepsilon l c$, jossa A on absorbanssi, ε on molaarinen absorptiokerroin, l on valon kulkema matka liuoksessa, c on liuoksen konsentraatio.
Hendersonin ja Hasselbalchin yhtälö	Tasapainolle $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, jossa tasapainovakio on K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Fotonin energia	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, jossa ν on taajuus, λ on aallonpituus.
Geometrisen sarjan summa:	Kun $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approksimaatioyhtälö, jota voidaan käyttää tehtävien ratkaisussa:	Kun $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

G0-6

Finnish (Finland)

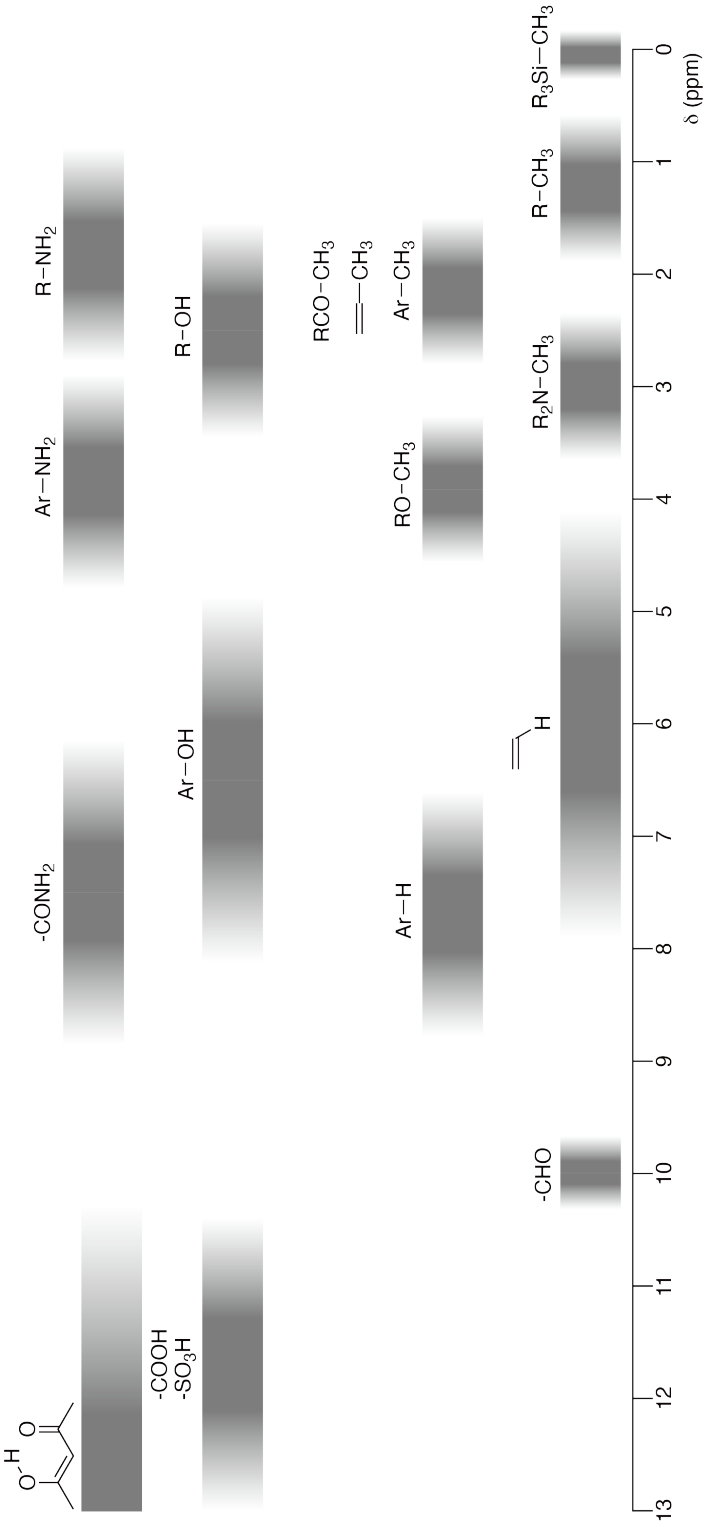
Jaksollinen järjestelmä



G0-7

Finnish (Finland)

^{1}H NMR kemialliset siirtymät



$\Delta\delta$ yhden alkyyliryhmän substituutiolle: noin +0,4 ppm

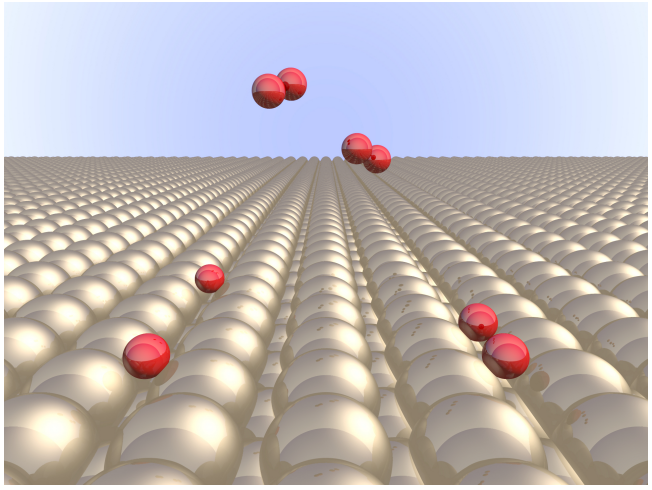
FIN-2 C-1 C
Otto Keronen

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Vety metallipinnalla

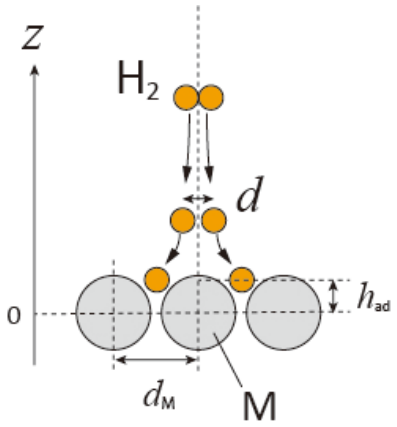
11 % kokonaispisteistä							
Tehtävä	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Yhteensä**
Pisteet	6	4	5	3	3	3	**24**
Tulos							



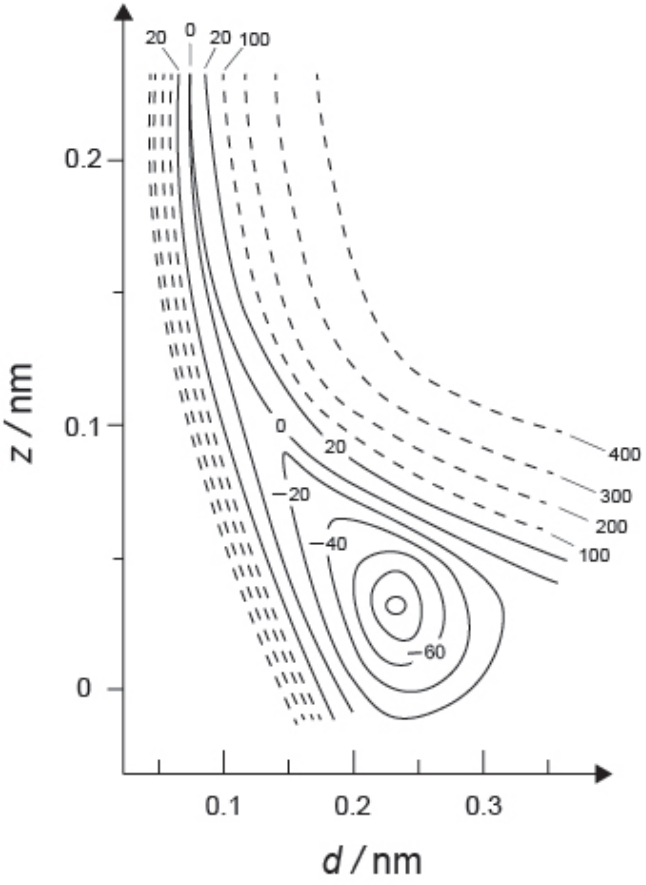
Vedyn oletetaan olevan tulevaisuuden energialähde, joka ei ole riippuvainen fossiilisista polttoaineista. Tässä tehtävässä pohditaan vedyn säilömistä metalliin, mikä on oleellista vedyn kuljetuksessa ja säilytyksessä.

Osa A

Vety absorboituu metallin sisään pinnan läpi. Tutkitaan siis ensin adsorptioprosessia metallin pinnalla: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$. Yhtälössä kaasumainen spesies esitetään (g):lla ja adsorboitunut spesies (ad):lla. Vetymolekyylit (H_2), jotka pääsevät metallin (M) pinnalle, dissosioituvat pinnalla ja adsorboituvat vetyatomeina (H) (Kuva 1). Tässä tilanteessa H_2:n potentiaalienergia voidaan esittää kahden muuttujan avulla: atomien välisen etäisyyden d sekä pinnan metalliatomeista mitatun korkeuden z avulla. Tässä oletetaan, että H-atomien välinen akseli on aina yhdensuuntainen pinnan kanssa, ja että molekyylin massakeskipiste on aina Kuvaan 1 merkityllä katkoviivalla. Kuva 2 esittää dissosioitumisen potentiaalienergian käyrän metallin pinnalla. Numeeriset arvot kuvaavat potentiaalienergiaa yksikössä kJ per mooli H_2:a. Yhtenäisten viivojen välinen välitys on 20 kJ/mol, kun taas katkoviivojen välinen välitys on 100 kJ/mol. Yhtenäisten viivojen ja katkoviivojen keskinäinen välitys on 80 kJ/mol. Värähtelyn nollapiste-energiaa ei tarvitse huomioida.



Kuva 1. Muuttujien määrittely. Mittasuhteet eivät ole oikein kuvassa.



Kuva 2

Q1-3

Finnish (Finland)

A.1 **Valitse** kohtiin (i)–(iii) sopivin lukuarvo vaihtoehdoista A–G. 6pt

(i) Atomien välinen etäisyys kaasumaisessa H_2-molekyylissä
(ii) Atomien välinen etäisyys metalliatomeille (d_M Kuvassa 1)
(iii) Adsorboituneiden H-atomien etäisyys metallipinnasta (h_{ad} Kuvassa 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 **Valitse** kohtiin (i)–(ii) sopivin lukuarvo vaihtoehdoista A–H. 4pt

(i) Dissosiaatioon vaadittava energia, kun kaasumainen H_2 muodostaa kaasumaista H:ta [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$].
(ii) Kaasumaisen H_2:n adsorptiossa vapautuva energia [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$].

A. 20 kJ/mol	B. 40 kJ/mol	C. 60 kJ/mol	D. 100 kJ/mol
E. 150 kJ/mol	F. 200 kJ/mol	G. 300 kJ/mol	H. 400 kJ/mol

Osa B

Adsorboituneet vetyatomit voivat joko absorboitua metallin sisään tai rekombinoitua ja desorboitua takaisin kaasufaasiin (reaktiot 1a ja 1b). $H(ab)$ kuvaa metallin sisään absorboitunutta vetyä.

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

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

Reaktionopeudet per pintaryhmä ovat adsorptiolle r_1 [1/s], desorptiolle r_2 [1/s] ja absorptiolle r_3 [1/s]. Ne voidaan esittää seuraavasti:

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

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

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

missä k_1 [1/(s · Pa)], k_2 [1/s] ja k_3 [1/s] ovat nopeusvakiot ja $p_{\mathrm{H_2}}$ on H_2:n paine. Suure θ kuvaa sitä osuutta pinnan adsorptiopaikoista, joissa on H-atomeja ($0 \leq \theta \leq 1$). Voidaan olettaa, että adsorptio ja desoprtio ovat nopeita reaktioita absorptioon verrattuna ($r_1, r_2 \gg r_3$), ja että θ pysyy vakiona.

B.1 r_3 voidaan ilmaista seuraavasti: 5pt

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

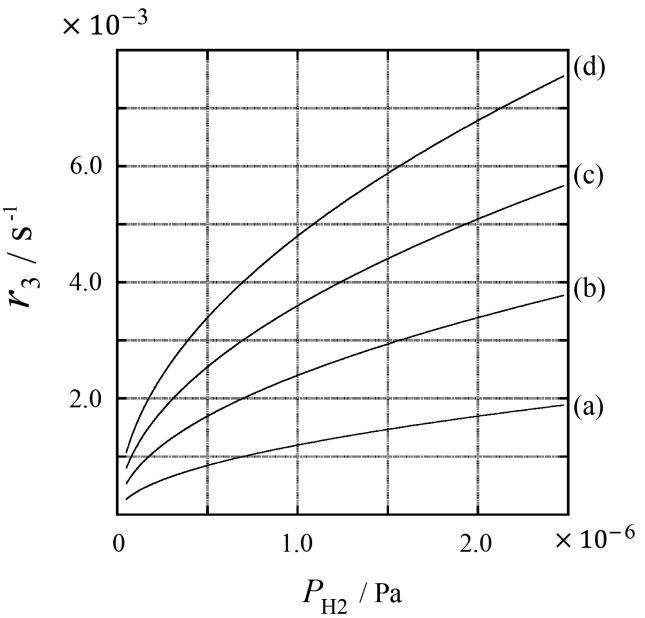
Ilmaise C käyttämällä suureita k_1 ja k_2.

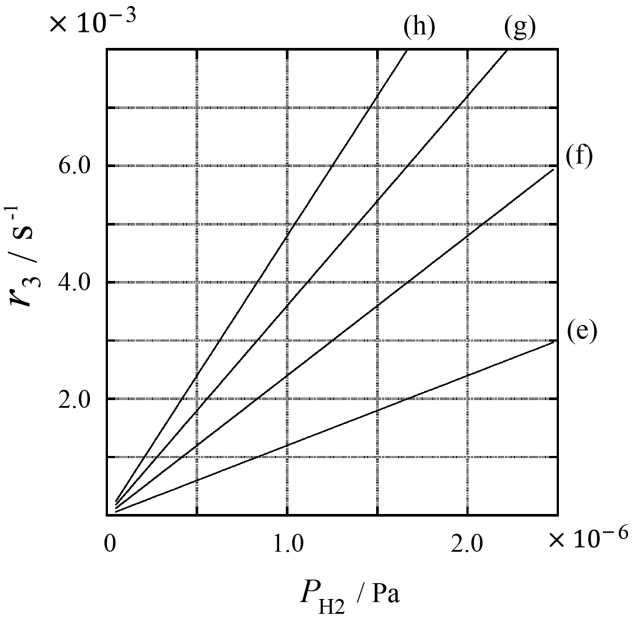
Metallinäyte, jonka pinta-ala oli $S = 1,0{\cdot}10^{-3}$ m^2 laitettiin säiliöön (1l = $1,0{\cdot}10^{-3}$ m^3), joka sisälsi H_2:a ($p_{H_2} = 1,0 \cdot 10^2$ Pa). Vetyatomien adsorptiopaikkojen tiheys pinnalla oli $N = 1,3 \cdot 10^{18}$ 1/m^2. Pinnan lämpötila pidettiin $T = 400$ K:ssa. Kun reaktio 1 eteni, p_{H_2} pieneni vakionopeudella $v = 4,0 \cdot 10^{-4}$ Pa/s. Oleta, että H_2 on ideaalikaasu ja että metallinäytteen tilavuus on mitätön.

B.2	**Laske** absorboituneiden H-atomien määrä mooleina per aikayksikkö per pinta-ala, eli A [mol/(s · m^2)].	3pt

B.3	Lämpötilassa $T = 400$ K, C on $1,0 \cdot 10^2$ 1/Pa. **Laske** k_3:n arvo lämpötilassa 400 K. Jos et saanut vastausta kohtaan **B.2**, käytä arvoa $A = 3,6 \cdot 10^{-7}$ mol/(s · m^2).	3pt

B.4	Toisessa lämpötilassa T, $C = 2,5 \cdot 10^3$ 1/Pa ja $k_3 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ 1/s. Kun r_3 esitetään p_{H_2}:n funktiona tässä lämpötilassa, saadaan kuvaaja. **Valitse** oikea kuvaaja vaihtoehdoista (a)–(h).	3pt





Vety metallipinnalla

Osa A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Osa B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol}/(\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^2)$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ 1/s

B.4 (3 pt)

_____

FIN-2 C-2 C
Otto Keronen

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotooppiaikakapseli

11 % kokonaispisteistä					
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	A.4	**Yhteensä**
Pisteet	8	8	10	9	**35**
Tulos					



Molekyylejä, jotka eroavat toisistaan vain isotooppikoostumuksensa perusteella, kuten esimerkiksi CH_4 ja CH_3D, kutsutaan isotopologioiksi. Isotopologioilla oletetaan olevan samanlaiset kemialliset ominaisuudet. Luonnossa kuitenkin esiintyy pieniä eroavaisuuksia.

Oleta, että kaikki tässä tehtävässä esiintyvät molekyylit ovat aina kaasufaasissa.

Tarkastellaan seuraavaa tasapainoa:

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

Entropia S kasvaa, kun systeemin mahdollisten mikrotilojen lukumäärä W kasvaa:

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

$W = 1$ yhdisteille $^{12}C^{16}O_2$ ja $^{12}C^{18}O_2$. Vastaavasti $W = 2$ yhdisteelle $^{12}C^{16}O^{18}O$, koska happiatomit ovat erilaisia. Koska reaktioyhtälön 1 oikealla puolella on kaksi $^{12}C^{16}O^{18}O$-molekyyliä, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Entalpian muutos ΔH yhtälössä 3 on positiivinen lämpötilasta riippumatta. 8pt

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

Laske tasapainovakioiden K arvot reaktiolle 3, kun lämpötila on hyvin alhainen (ajattele, että $T \to 0$) ja hyvin korkea (ajattele, että $T \to +\infty$). Oleta, että reaktion luonne ei muutu näissä lämpötiloissa, ja että ΔH suppenee kohti vakiota korkeissa lämpötiloissa.

Seuraavan prosessin Δ*H* voidaan selittää molekyylien värähtelyjen avulla.

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

Lämpötilassa T = 0 K kaksiatomisen molekyylin värähtelyenergia voidaan ilmaista värähtelyn taajuuden ν [1/s] avulla:

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

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

Tässä k on jousivakio ja μ redusoitu massa. Redusoitu massa voidaan ilmaista kaksiatomisen molekyylin atomien massojen m_1 ja m_2 avulla:

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

A.2 H_2-molekyyli värähtelee aaltoluvulla 4161,0 cm^{-1}. **Laske** seuraavan reaktion ΔH lämpötilassa T = 0 K yksikössä J/mol. 8pt

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

Oleta, että:

- vain värähdysenergia kontribuoi ΔH:hon.
- H_2:n, HD:n ja D_2:n k-arvot ovat identtiset.
- H:n massa on 1 Da ja D:n massa on 2 Da.

H_2:n, HD:n ja D_2:n moolisuhde riippuu lämpötilasta systeemissä, joka on tasapainossa. Tässä Δ_{D_2} kuvaa muutosta D_2:n mooliosuudessa:

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

Tässä R_{D_2} viittaa suhteeseen $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ näytteessä ja $R^*_{D_2}$ suhteeseen $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ lämpötilassa $T \to +\infty$. Huomaa, että isotooppien jakautuminen muuttuu sattumanvaraiseksi lämpötilassa $T \to +\infty$.

A.3 **Laske** Δ_{D_2} D:n luonnollisen esiintyvyyden avulla, kun isotooppivaihdon reaktio on tasapainossa siinä lämpötilassa, missä reaktion 4 tasapainovakion K arvo on 0,300. Oleta, että D:n ja H:n luonnolliset esiintyvyyskertoimet ovat $1,5576 \cdot 10^{-4}$ ja $1 - 1,5576 \cdot 10^{-4}$. 10pt

Yleisesti ottaen kaksinkertaisesti substituoituneen isotopologian mooliosuus (=kaksi raskasta isotooppia samassa molekyylissä) kasvaa, kun lämpötila laskee. Tutkitaan mooliosuuksia CO_2-molekyyleille, joiden molekyylipainot ovat 44 ja 47. Molekyylejä merkitään $CO_2[44]$ ja $CO_2[47]$. Suure Δ_{47} määritellään seuraavasti:

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

R_{47} viittaa suhteeseen $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ näytteessä ja R_{47}^* suhteeseen $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ lämpötilassa $T \to +\infty$. Hiilen ja hapen isotooppien luonnolliset esiintyvyydet on esitetty alla. Isotooppeja, joita ei ole listattu tähän, ei tarvitse huomioida.

	^{12}C	^{13}C
Luonnollinen esiintyvyys	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Luonnollinen esiintyvyys	0,997621	0,0003790	0,0020000

Δ_{47}:n lämpötilariippuvuus on määritelty seuraavasti. Tässä lämpötila T annetaan Kelvin-asteina:

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

A.4 Antarktiksen meren pohjasta saadussa planktonfossiilissa R_{47} oli $4,50865 \cdot 10^{-5}$. **Arvioi** lämpötila tämän R_{47}-arvon avulla. Tätä lämpötilaa voidaan pitää ilman lämpötilana aikana, kun plankton eli. Huomioi laskussa vain yleisin isotopologia $CO_2[47]$. 9pt

Isotooppiaikakapseli

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J/mol

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

FIN-2 C-3 C
Otto Keronen

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambertin ja Beerin laki?

8 % kokonaispisteistä				
Tehtävä	A.1	B.1	B.2	**Yhteensä**
Pisteet	10	6	6	**22**
Tulos				

Tässä tehtävässä ei tarvitse välittää kyvetin ja liuottimen aiheuttamasta absorptiosta. Kaikkien liuosten ja kaasujen lämpötila pysyy vakiona 25 °C:ssa.

Osa A

Vesiliuos **X** valmistettiin HA:sta ja NaA:sta. Konsentraatiot liuoksessa **X** ovat $[A^-] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $[HA] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l ja $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Konsentraatiot ovat yhteydessä toisiinsa seuraavan happoemästasapainoreaktion kautta:

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

Valon kulkumatka Osassa A on l. Tiheyden muutosta laimennuksessa ei tarvitse huomioida. Oleta, että reaktion 1 lisäksi ei tapahdu muita kemiallisia reaktioita.

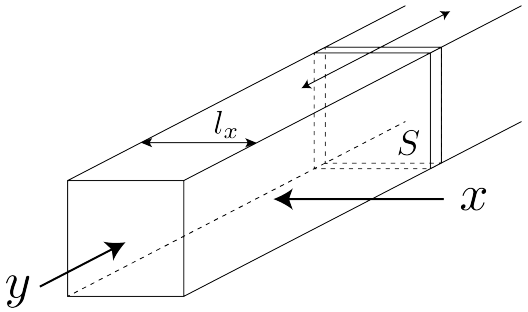
A.1 Liuoksen **X** absorbanssi oli A_1 aallonpituudella λ_1. Mittauksen jälkeen liuos **X** laimennettiin kaksinkertaiseen tilavuuteen vetykloridihappoliuoksella, jonka pH = 2,500. Laimennoksen jälkeen absorbanssi oli edelleen A_1 aallonpituudella λ_1. **Määritä** suhde $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, missä ε_{HA} ja ε_{A^-} ovat HA:n ja A^-:n absorptiokertoimet aallonpituudella λ_1. 10pt

Osa B

Tutkitaan seuraavaa tasapainoa kaasufaasissa.

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

Suorakulmaisen särmiön muotoinen astia täytetään puhtaalla kaasulla D paineessa p. Astiassa on läpinäkyvä, liikkuva seinä, jonka poikkileikkaus on S (katso alla oleva kuva). Tasapaino asettuu, kun kokonaispaine pidetään paineessa p. Kaasun absorbanssi on $A = \varepsilon(n/V)l$, missä ε, n, V ja l ovat absorptiokerroin, kaasun ainemäärä mooleina, kaasun tilavuus ja valon kulkumatka kaasussa. Oleta, että kaikki kaasuseoksen komponentit käyttäytyvät ideaalikaasun tavoin.



Käytä näitä määritelmiä, jos tarpeen.

	Alkutila		Tasapainon asettumisen jälkeen	
	D	M	D	M
Osapaine	p	0	p_D	p_M
Ainemäärä	n_0	0	n_D	n_M
Tilavuus	V_0		V	

B.1 Kaasuseoksen absorbanssi aallonpituudella λ_{B1} suunnassa x ($l = l_x$) oli A_{B1} sekä alkutilassa että tasapainon asettumisen jälkeen. **Määritä** suhde $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ aallonpituudella λ_{B1}, kun ε_D ja ε_M ovat D:n ja M:n absorptiokertoimet. 6pt

B.2 Kaasuseoksen absorbanssi aallonpituudella λ_{B2} suunnassa y oli A_{B2} sekä alkutilassa ($l = l_{y0}$) että tasapainon asettumisen jälkeen ($l = l_y$). **Määritä** suhde $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ aallonpituudella λ_{B2}. 6pt

Lambertin ja Beerin laki?

Osa A

A.1 (10 pt)

(Jatkuu toisella sivulla)

A.1 (cont.)

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

Osa B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

FIN-2 C-4 C
Otto Keronen

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Sinkin redox-kemia

11 % kokonaispisteistä							
Tehtävä	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Yhteensä**
Pisteet	6	5	4	3	5	9	**32**
Tulos							



Sinkkiä on pitkään käytetty lejeeringeissä kuten messingissä sekä teräksissä. Teollisuuden jätevesistä sinkki poistetaan saostamalla. Saostuma voidaan pelkistää metalliseksi sinkiksi, jolloin sinkki saadaan uudelleen käyttöön.

Osa A

Sinkkihydroksidin $Zn(OH)_2(s)$ liukoisuuteen liittyvät tasapainoreaktioyhtälöt ja tasapainovakiot lämpötilassa 25 °C on annettu yhtälöissä 1–4.

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

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

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

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

Sinkin liukoisuus S (eli sinkin kokonaiskonsentraatio kylläisessä vesiliuoksessa) on annettu yhtälössä 5.

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

A.1	**Laske** se pH-alue, jossa $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$-konsentraatio on suurin konsentraatioista $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ ja $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$, kun yhtälöiden 1–4 kuvaamat tasapainot ovat asettuneet.	6pt

A.2	$\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$:n kylläinen vesiliuos valmistettiin pH:ssa 7,00, ja se suodatettiin. Saatuun suodokseen lisättiin NaOH:a, jolloin liuoksen pH nousi arvoon 12,00. **Laske** saostuvan sinkin mooliosuus, kun pH nousee arvosta 7,00 arvoon 12,00. Mahdollisia tilavuuden tai lämpötilan muutoksia ei tarvitse huomioida.	5pt

Osa B

Seuraavassa vaiheessa sinkkihydroksidia kuumennetaan, jolloin saadaan sinkkioksidia seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:

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

Sinkkioksidi pelkistetään metalliseksi sinkiksi vedyn avulla:

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

B.1	Jotta reaktio 7 voi tapahtua 1 bar:n vetypaineessa, täytyy syntyneen vesihöyryn osapainetta pienentää. **Laske** vesihöyryn osapaineelle yläraja, jossa reaktio 7 voi vielä tapahtua lämpötilassa 300 °C. Alla on annettu muodostumisen Gibbsin energiat sinkkioksidille ja vesihöyrylle lämpötilassa 300 °C ja kaikkien kaasujen osapaineissa 1 bar. $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ/mol}$ $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ/mol}$	4pt

Metallista sinkkiä käytetään negatiivisena elektrodina (anodina) metalli-ilma-paristoissa. Elektrodi koostuu Zn:stä ja ZnO:sta. Se hyödyntää alla esitettyä hapetus-pelkistysreaktiota sähkön tuottamiseen. Reaktion sähkömotorinen voima (e.m.f.) lämpötilassa 25 °C ja kaikkien kaasujen osapaineissa 1 bar on 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	Sinkki-ilma-paristoa purettiin 20 mA:n virralla 24 tunnin ajan. **Laske** pariston negatiivisen elektrodin (anodin) massan muutos.	3pt



Fuji-vuori

B.3 Pohditaan sinkki-ilma-pariston sähkömotorisen voiman muutosta erilaisissa olosuhteissa. **Laske** sähkömotorinen voima Fuji-vuoren huipulla. Fujilla lämpötila on $-38\,^{\circ}$C (helmikuussa) ja vuoren korkeus on 3776 m. Ilman paine voidaan ilmaista yhtälöllä: 5pt

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

jossa korkeus on $h\,[\text{m}]$ ja lämpötila $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Hapen mooliosuus ilmakehässä on 21%. Reaktion 8 Gibbsin energian muutos on $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3,26 \cdot 10^2$ kJ/mol lämpötilassa $-38\,^{\circ}$C ja paineessa 1 bar.

B.4 **Laske** Gibbsin energian muutos reaktiolle 6 lämpötilassa $25\,^{\circ}$C. Huomaa, että standardipelkistyspotentiaalit $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ja $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ lämpötilassa $25\,^{\circ}$C ja paineessa 1 bar on annettu yhtälöissä 10 ja 11. 9pt

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

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

Sinkin redox-kemia

Osa A

A.1 (6 pt)

< pH <

A.2 (5 pt)

_____ %

Osa B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ J/mol

FIN-2 C-5 C
Otto Keronen

IChO
Problem 5
Cover sheet

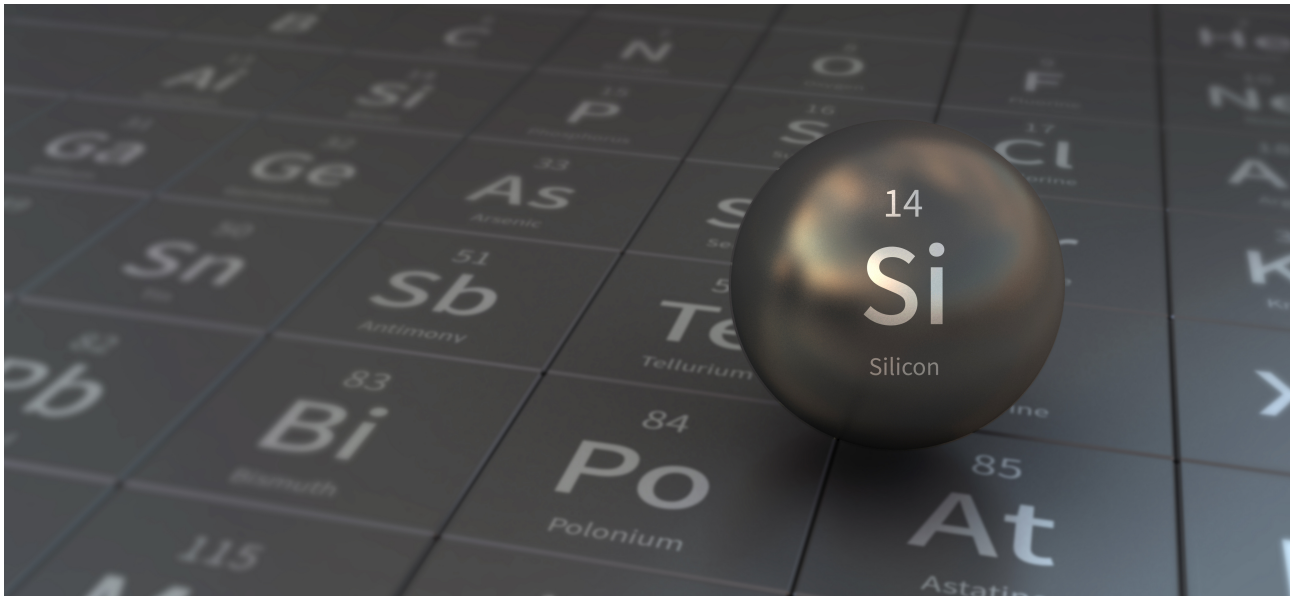
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Finnish (Finland)

Mystinen pii

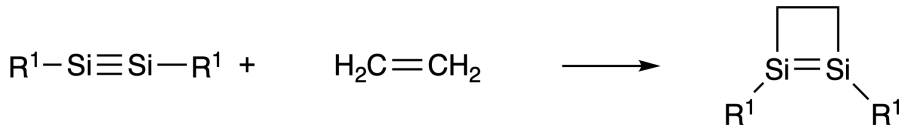
12 % kokonaispisteistä								
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Yhteensä**
Pisteet	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Tulos								



Vaikka pii on hiilen tavoin ryhmän 14 alkuaine, niiden ominaisuudet eroavat toisistaan huomattavasti.

Osa A

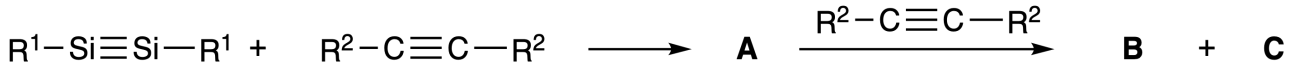
Toisin kuin hiili-hiili-kolmoissidos, pii-pii-kolmoissidos on äärimmäisen reaktiivinen. Yhdisteessä se on muotoa $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: orgaaninen substituentti). Se esimerkiksi reagoi eteenin kanssa muodostaen syklisen tuotteen, joka sisältää neliatomisen renkaan.



Kun $R^1–Si \equiv Si–R^1$-yhdistettä käsitellään alkyynillä ($R^2–C \equiv C–R^2$), muodostuu ensimmäisenä välituotteena neliatomisen renkaan sisältävä yhdiste **A**. **A**:n reaktio toisen $R^2–C \equiv C–R^2$-molekyylin kanssa tuottaa isomeerit **B** ja **C**, joilla kummallakin on bentseenin kaltainen syklinen konjugoitunut rakenne, niin sanottu disilabentseeni. Tämä rakenne sisältää kuusiatomisen renkaan ja voidaan kirjoittaa muotoon $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

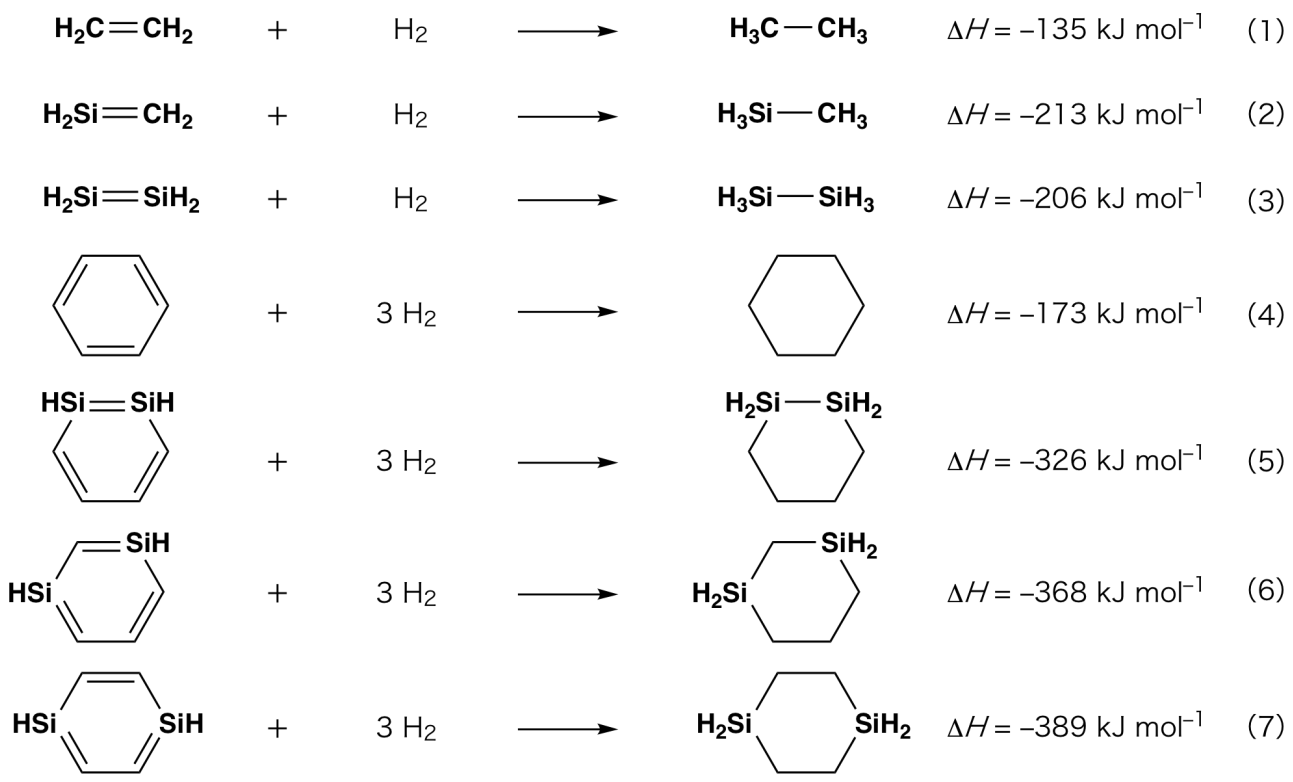
Finnish (Finland)



Vastaavien kuusiatomisten renkaiden Si_2C_4-rakenteiden ^{13}C-NMR-analyysissä nähdään kaksi signaalia **B**:lle ja yksi signaali **C**:lle.

A.1 **Piirrä** yhdisteiden **A**, **B** ja **C** rakenteet (jokin mahdollisista resonanssirakenteista) käyttäen merkintöjä R^1, R^2, Si ja C. 9pt

A.2 **Laske** aromaattinen stabilisaatioenergia (ASE) bentseenille sekä yhdisteelle **C** (kun $R^1 = R^2 = H$) positiivisina arvoina ottaen huomioon Kuvassa 1 esitetyt eräiden tyydyttymättömien systeemien vedytysreaktioiden entalpianmuutokset. 7pt



Kuva 1

Kun **C**:n ksyleeniliuosta lämmitetään, se isomeroituu tuottaen tasapainoseoksen yhdisteitä **D** ja **E**. Näiden moolisuhde on **D** : **E** = 1 : 40,0 lämpötilassa 50,0 ˚C ja **D** : **E** = 1 : 20,0 lämpötilassa 120,0 ˚C.

A.3	**Laske** ΔH, kun **D** muuttuu **E**:ksi. Oleta, että ΔH ei riipu lämpötilasta.	6pt

C:n isomeraatio **D**:ksi ja **E**:ksi tapahtuu, kun π-sidokset muuttuvat σ-sidoksiksi katkaisematta yhtään σ-sidosta. ^{13}C-NMR-analyysi paljasti yhden signaalin yhdisteen **D** Si_2C_4-selkärangasta ja kaksi signaalia yhdisteen **E** vastaavasta selkärangasta. Yhdisteen **D** rakenne ei sisällä yhtään kolmiatomista rengasta, kun taas yhdisteessä **E** on kaksi kolmiatomista rengasta, joilla on yhteinen kulma.

A.4	**Piirrä** yhdisteiden **D** ja **E** rakenteet käyttäen merkintöjä R^1, R^2, Si ja C.	10pt

Osa B

Pii pystyy muodostamaan korkeasti koordinoituneita yhdisteitä (> neljä substituenttia) elektronegatiivisten alkuaineiden, kuten fluorin, kanssa. Metallifluorideita käytetään usein fluorausreagensseina. Myös korkeasti koordinoituneet piifluoridit toimivat fluorausreagensseina.

CCl_4:n fluorattiin Na_2SiF_6:lla seuraavasti.

- **Na_2SiF_6-liuoksen standardointi:**

· Valmistelu

Vesiliuos **F**: 0,855 g Na_2SiF_6:a (188,053 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

Vesiliuos **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$:a (568,424 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

· Käytännön suoritus

Liuoksen **F** (50,0 ml) saostustitraus tehtiin lisäämällä liuosta **G** tipoittain ksylenolioranssin toimiessa indikaattorina. Ksylenolioranssi koordinoituu Ce^{3+}-ioniin. Kun liuosta **G** oli lisätty 18,8 ml, liuoksen väri muuttui keltaisesta purppuraksi. Muodostunut saostuma on binäärinen yhdiste, joka sisältää Ce^{3+}-ionin, ja ainoa muodostuva piiyhdiste on $Si(OH)_4$.

B.1	**Kirjoita** tasapainotettu reaktioyhtälö Na_2SiF_6:n reaktiolle $Ce_2(SO_4)_3$:n kanssa.	5pt

- **CCl_4:n reaktio Na_2SiF_6:n kanssa:**

(Aineiden häviäminen esim. haihtumalla on olematonta seuraavien vaiheiden aikana.)

Na_2SiF_6:a (x [g]) lisättiin yhdisteeseen CCl_4 (500,0 g) ja lämmitettiin 300 °C:een suljetussa, painetta kestävässä reaktioastiassa. Reagoimaton Na_2SiF_6 ja muodostunut NaCl poistettiin suodattamalla. Suodos laimennettiin 1,00 litran kokonaistilavuuteen CCl_4:lla (liuos **H**). Liuoksesta **H** mitattiin ^{29}Si- ja ^{19}F-NMR-spektrit, jotka näyttivät SiF_4:n ainoana piiyhdisteenä. ^{19}F-NMR-spektrissä nähtiin SiF_4:n lisäksi signaalit, jotka vastasivat yhdisteitä $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl ja CF_4 (Taulukko 1). ^{19}F-NMR-spektrin signaalien integrointisuhteet ovat verrannollisia fluoriydinten määrään.

Taulukko 1

^{19}F-NMR-data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integrointisuhde	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 hydrolysoituu muodostaen H_2SiF_6:a yhtälön 8 mukaisesti:

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

Liuos **H** (10 ml) lisättiin ylimäärään vettä, mistä seurasi SiF_4:n täydellinen hydrolyysi. Erotuksen jälkeen vesiliuoksessa hydrolyysissä muodostunut H_2SiF_6 neutraloitiin ja muunnettiin täydellisesti Na_2SiF_6:ksi (vesiliuos **J**).

Reagoimattomasta Na_2SiF_6:sta ja NaCl:sta muodostunut saostuma, joka oli poistettu suodattamalla ensimmäisessä vaiheessa (alleviivattu tieto), liuotettiin kokonaan veteen (vesiliuos **K**; 10,0 l).

Seuraavaksi liuoksella **G** tehtiin lisää saostustitrauksia. Titrausten päätepisteet titrattaessa liuoksella **G** olivat seuraavat:

·Liuokselle **J** (koko määrälle): 61,6 ml.

·100 ml:lle liuosta **K**: 44,4 ml.

NaCl ja SiO_2 eivät vaikuta saostustitraukseen.

B.2	**Laske** reaktioastiassa tuotetun NaCl:n massa (alleviivattu tieto), ja **laske** lähtöaineena käytetyn Na_2SiF_6:n massa (x [g]).	15pt

B.3	77,8 % lähtöaineena käytetystä CCl_4:sta jäi reagoimatta. **Laske** muodostuneen CF_3Cl:n massa.	8pt

Mystinen pii

Osa A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ/mol, **C** : kJ/mol

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ/mol

A.4 (10 pt)

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

Osa B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Jatkuu seuraavalla sivulla)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

FIN-2 C-6 C
Otto Keronen

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Finnish (Finland)

Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

13 % kokonaispisteistä											
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Yhteensä**
Pisteet	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Tulos											



Tulivuori Sakurajima-saarella

Osa A

Japani on yksi maailman vulkaanisimmista maista. Kun silikaattimineraalit kiteytyvät magmasta, osa magman siirtymämetalli-ioneista (M^{n+}) päätyy mineraalien joukkoon. Tässä tehtävässä tutkittavat M^{n+} -ionit ovat koordinoituneet happi-ioneihin (O^{2-}). Ne muodostavat neljäkoordinoituneita tetraedrisia rakenteita magmassa (T_d) ja kuusikoordinoituneita oktaedrisia rakenteita silikaattimineraaleissa (O_h). Molemmat rakenteet ovat high-spin elektronikonfiguraatioita. Metalli-ionien M^{n+} jakautumista silikaattimineraalien ja magman välillä voidaan kuvata jakautumisvakiolla D, jonka lauseke on:

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

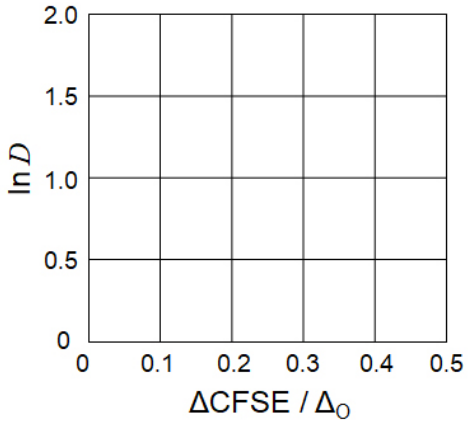
Tässä $[M]_s$ ja $[M]_l$ ovat metalli-ionin M^{n+} konsentraatiot silikaatissa (alaindeksi s) ja magmassa (alaindeksi l). Alla olevassa taulukossa on esitetty esimerkkinä Cr^{2+} :n ja Mn^{2+}:n D-arvot.

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

Metalli-ionin M^{n+} d-orbitaalien hajaantumisen energiaero O_h-kentässä on Δ_O. Merkitään kidekentän stabilisaatioenergiaa tässä kentässä $CFSE^O$. Vastaavasti T_d-kentässä energiaero on Δ_T ja stabilisaatioenergia $CFSE^T$.

A.1 **Laske** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE metalli-ioneille Cr^{2+}, Mn^{2+} ja Co^{2+} Δ_O:n avulla ; oleta, että $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Kun piirretään kuvaaja, jossa $\ln D$ esitetään ΔCFSE / Δ_O:n funktiona, saadaan suora. 3pt
Arvioi D:n arvo ionille Co^{2+}.



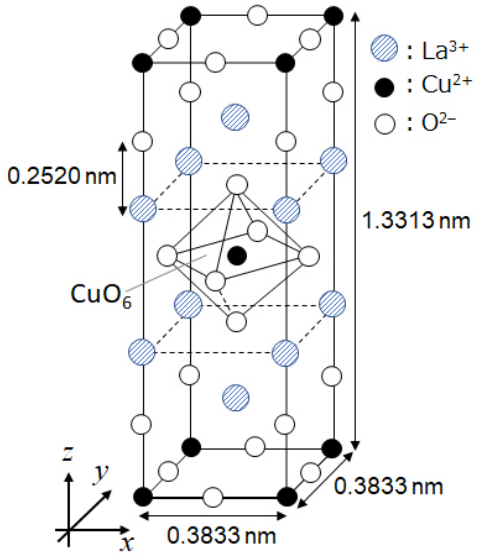
Metallioksidit MO (M: Ca, Ti, V, Mn tai Co) kiteytyvät ruokasuolan rakenteeseen. Tässä rakenteessa metalli-ioneilla M^{n+} on O_h-geometria, ja ne ovat high-spin elektronikonfiguraatiossa. Näiden oksidien hilaenergia määräytyy pääasiassa coulombisten vuorovaikutusten kautta, joissa vaikuttavina tekijöinä ovat ionien säteet sekä varaukset. Myös O_h-kentässä olevien M^{n+}-ionien CFSE:llä on pieni vaikutus hilaenergiaan.

A.3 **Valitse** oikea joukko hilaenergioita (yksikkö kJ/mol) vaihtoehdoista (a) - (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

Osa B

Sekaoksidi **A** koostuu La^{3+}- ja Cu^{2+}-ioneista. Se kiteytyy tetragonaaliseen alkeiskoppiin, joka on esitetty Kuvassa 1. Kuvan $[CuO_6]$-oktaedrissa Cu–O pituus *z*-akselin suunnassa (l_z) on pidempi kuin vastaava pituus *x*-akselin suunnassa (l_x). $[CuO_6]$ on siis vääristynyt normaaliin O_h-geometriaan nähden. Tämä vääristyminen poistaa e_g-orbitaalien ($d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2}) degeneraation.



Kuva 1

A voidaan valmistaa hajottamalla termisesti kompleksi **B** (pyrolyysi). **B** voidaan valmistaa sekoittamalla metallikloridеja laimeassa ammoniakkiliuoksessa, jossa on myös kahdenarvoista happoa $C_4H_2O_4$. **B**:n pyrolyysi kuivassa ilmassa johtaa 29,1 %:n massanmenetykseen, kun lämpötila nousee 200 °C:een. Muutos johtuu kideveden poistumisesta. Tätä seuraa toinen massanmuutos, kun lämpötila nousee 700 °C:een. Tällöin vapautuu CO_2:a. Kokonaisuudessa massanmuutos **B**:n muuttuessa **A**:ksi on 63,6 %. Huomattavaa on, että pyrolyysissä vapautuu ainoastaan vettä ja CO_2:a.

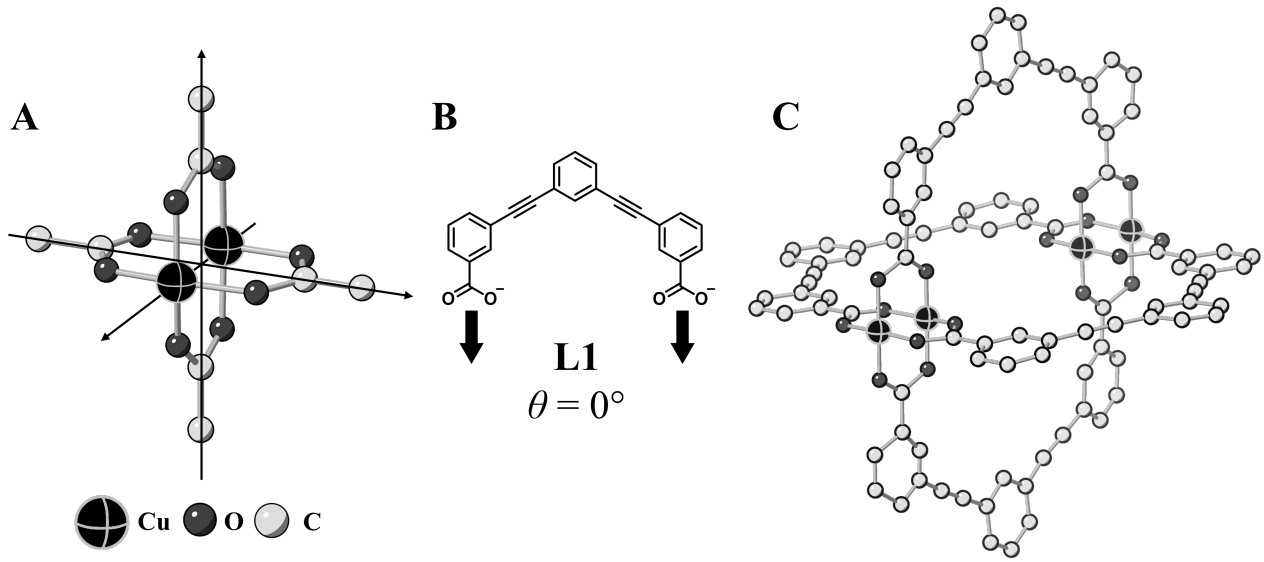
B.1	**Kirjoita** yhdisteiden **A** ja **B** kemialliset kaavat.	6pt
B.2	**Laske** l_x ja l_z käyttäen hyödyksi Kuvaa 1.	4pt
B.3	**Kirjoita** Kuvan 1 rakenteen **A** vääristyneen $[CuO_6]$-oktaedrin Cu^{2+}-ionin hajaantuneiden e_g-orbitaalien nimet ($d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2}) viivoille (i) ja (ii) vastauslaatikon kuvan mukaisesti. **Piirrä** elektronikonfiguraatio piirretyn kuvaajan laatikoihin.	4pt

A on eriste. Kun yksi La^{3+} -ioni vaihdetaan rakenteessa Sr^{2+}-ioniksi, syntyy hilaan yksi aukko, joka voi johtaa sähköä. Tämän seurauksena Sr^{2+}-seostettu **A** on suprajohde alle 38 K:n lämpötilassa. Kun substituutioreaktio tapahtui yhdisteelle **A**, muodostui yhteensä $2,05 \cdot 10^{27}$ aukkoa per m^3.

B.4	**Laske** substituutiossa käytettyjen Sr^{2+}-ionien prosenttiosuus. Käytä apuna substituutioreaktion moolisuhdetta. Huomaa, että ionien valenssit eivät muutu reaktiossa. Myöskään kiderakenne ei muutu.	4pt

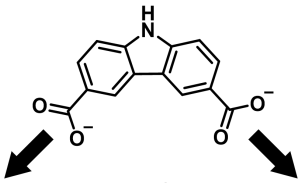
Osa C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ koostuu neljästä Cu^{2+} -ioniin koordinoituneesta $CH_3CO_2^-$ -ionista (Kuva 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$-rakenteella on suuri symmetria. Rakenteessa kaksi symmetria-akselia kulkee $CH_3CO_2^-$ -ryhmien hiiliatomien läpi, ja yksi kahden Cu^{2+}-ionin läpi. Kaikki akselit ovat kohtisuorassa toisiaan vastaan. Kun dikarboksylaattiligandia käytetään $CH_3CO_2^-$:n asemasta, muodostuu nk. ”häkkikompleksi”. Häkkikompleksi $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ muodostuu tasomaisista dikarboksylaattiligandeista **L1** (Kuva 2B) ja Cu^{2+}:sta (Kuva 2C). Kulma θ, joka muodostuu kahden koordinoituvan karboksylaattiryhmän välille, on merkitty Kuvaan 2B nuolilla. Tämä kulma määrittää häkkikompleksin rakenteen. Rakenteelle **L1** kulma θ on 0°. Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvassa 2.



Kuva 2

C.1 Tasomaisen dikarboksylaattiligandin **L2** (kuvassa alla) kulma θ on 90˚. **L2**:n ja Cu^{2+}:n muodostaman häkkikompleksin koostumus on $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Esitä** pienimmät kokonaisluvut *n* ja *m*, joilla rakenne voi muodostua. Oletta, että vain **L2**:n CO_2^--ryhmät muodostavat koordinaatiosidoksen Cu^{2+}-ioneihin. 5pt



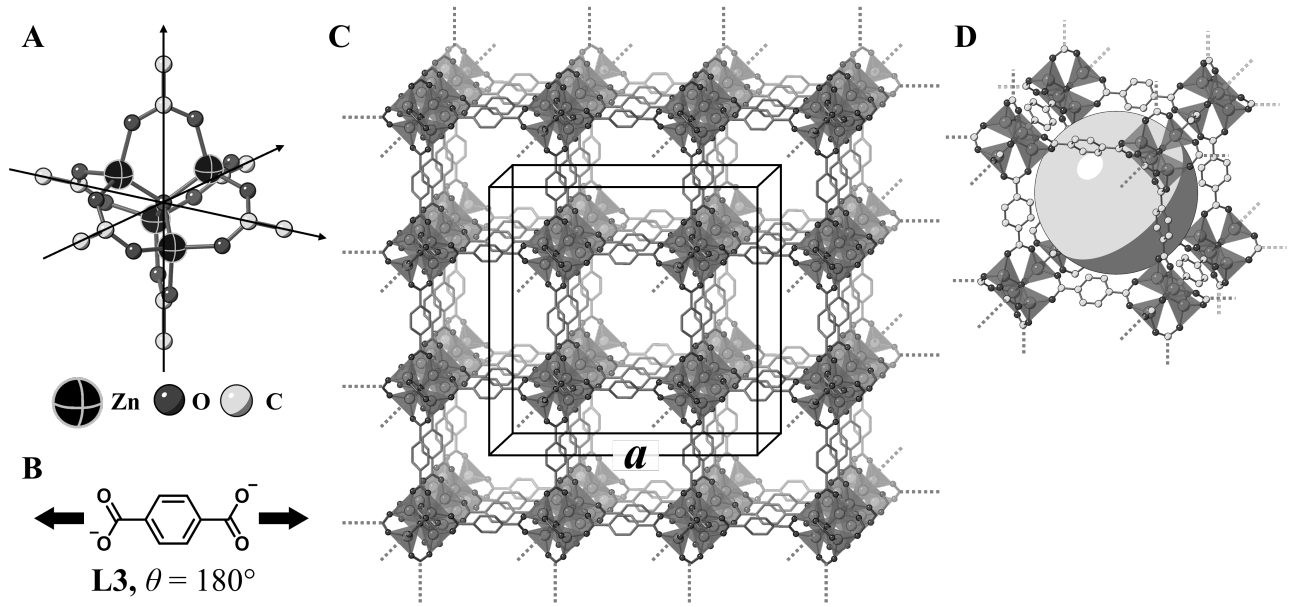
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Finnish (Finland)

Sinkkikompleksi $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ sisältää neljä tetraedrisesti koordinoitunutta Zn^{2+}-ionia, kuusi $CH_3CO_2^-$-ionia ja yhden O^{2-}-ionin (Kuva 3A). Yhdisteessä $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ O^{2-}-ioni sijaitsee origossa, ja $CH_3CO_2^-$-ryhmien hiiliatomien läpi kulkevat 3 akselia ovat kohtisuorassa toisiaan vastaan. Kun *p*-bentseenidikarboksylaattia (Kuva 3B, **L3**, θ = 180°) käytetään $CH_3CO_2^-$-ionin sijaan, Zn^{2+} -klusterit linkittyvät toisiinsa ja muodostavat kiteisen kiinteän aineen (**X**). Tätä kutsutaan huokoiseksi koordinaatiopolymeeriksi (Kuva 3C). Yhdisteen **X** koostumus on $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$. Sillä on kuutiollinen kiderakenne, jossa on nanokokoluokan huokosia. Yksi huokonen on esitetty pallon avulla Kuvassa 3D. Tetraedriset Zn^{2+}-klusterit on esitetty harmaina polyedreinä Kuvissa 3C ja 3D. Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvassa 3.



Kuva 3

C.2	Yhdisteellä **X** on kuutiollinen alkeiskoppi, jossa sivun pituus on a (Kuva 3C) ja jonka tiheys on 0,592 g /cm^3. **Laske** a yksikössä [cm].	5pt

C.3	Yhdisteen **X** rakenteessa on huomattava määrä huokosia. 1 g yhdistettä **X** voi säilöä huokosiinsa $3,0 \cdot 10^2$ ml CO_2-kaasua paineessa 1 bar ja lämpötilassa 25 °C. **Laske** keskimääräinen CO_2-molekyylien lukumäärä per huokonen.	5pt

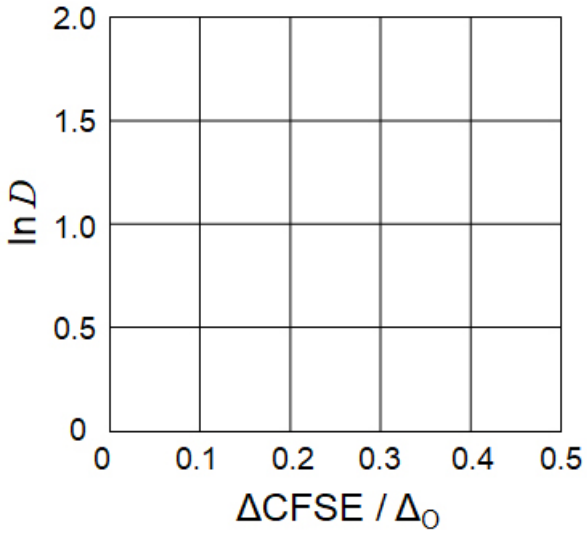
Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

Osa 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)

_____

Osa B

B.1 (6 pt)

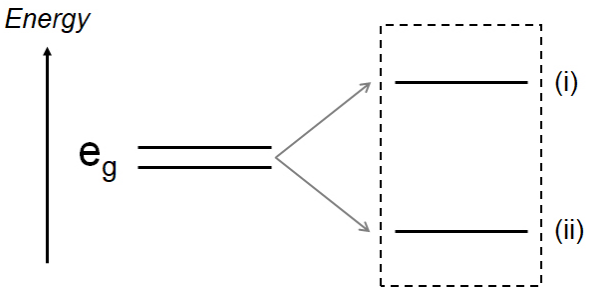
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Osa C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

FIN-2 C-7 C
Otto Keronen

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Q7-1

Finnish (Finland)

Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella

13 % kokonaispisteistä					
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	B.1	**Yhteensä**
Pisteet	5	2	19	10	**36**
Tulos					

Professori Nozoe (1902–1996) avasi tutkimuskentän epäbentsenoidisille aromaattisille yhdisteille, jotka ovat nykyään läsnä kaikkialla orgaanisessa kemiassa.



Kuvan lähde: Tohoku Univ.

Osa A

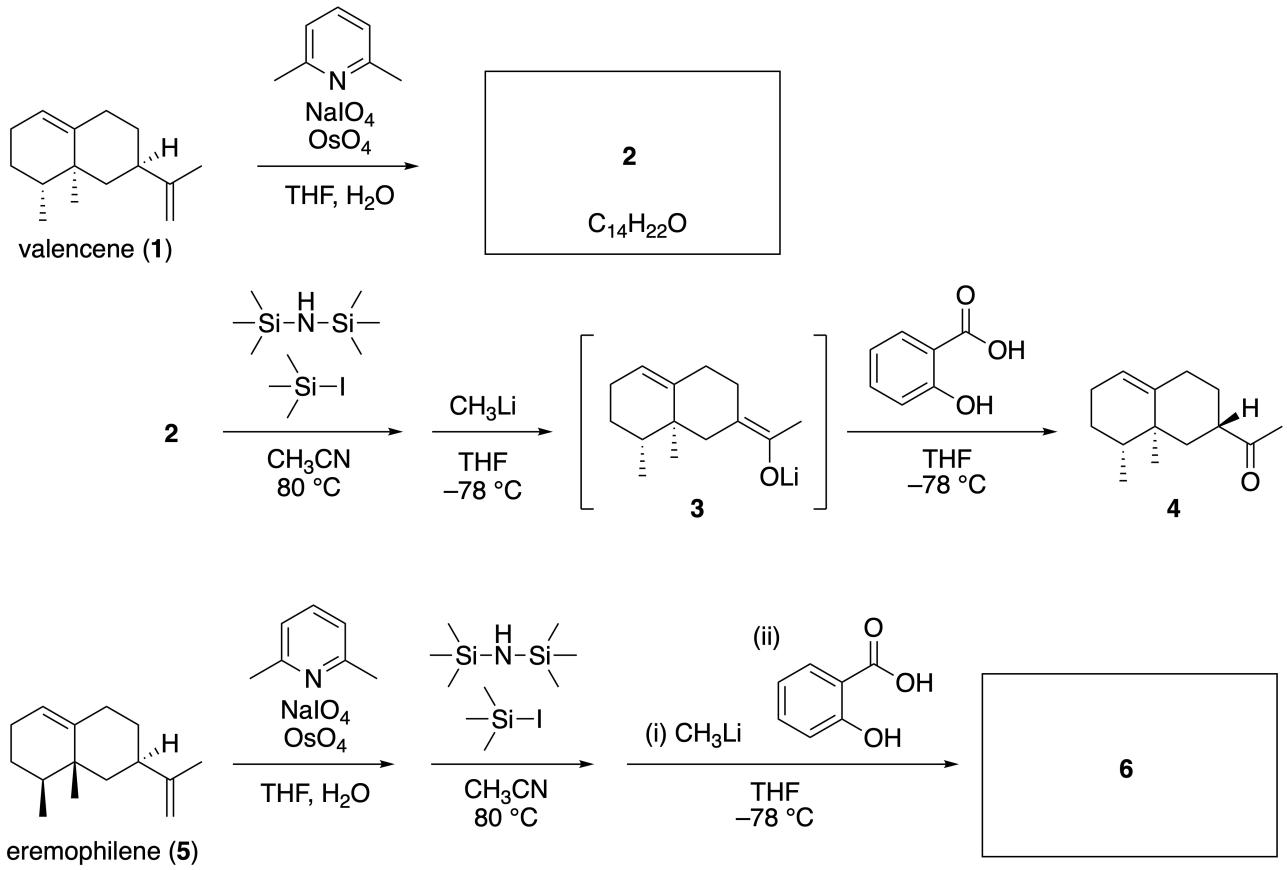
Inula linariifoliasta eristetty lineaariifolianoni on luonnonaine, jolla on uniikki rakenne. Yhdellä reaktioaskeleella valenseenistä (**1**, *valencene*) saadaan **2**, josta puolestaan saadaan kolmen askeleen reaktiolla yhdisteen **3** kautta ketoni **4**. Eremofileeni (**5**, *eremophilene*) muunnetaan yhdisteeksi **6** samalla neljän askeleen reaktiosarjalla.

Q7-2

Finnish (Finland)



Inula linariifolia



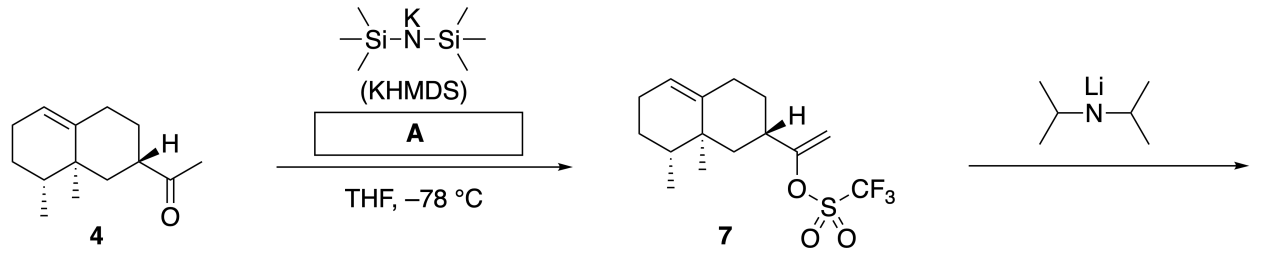
A.1 **Piirrä** yhdisteiden **2** ja **6** rakenteet sekä merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. 5pt

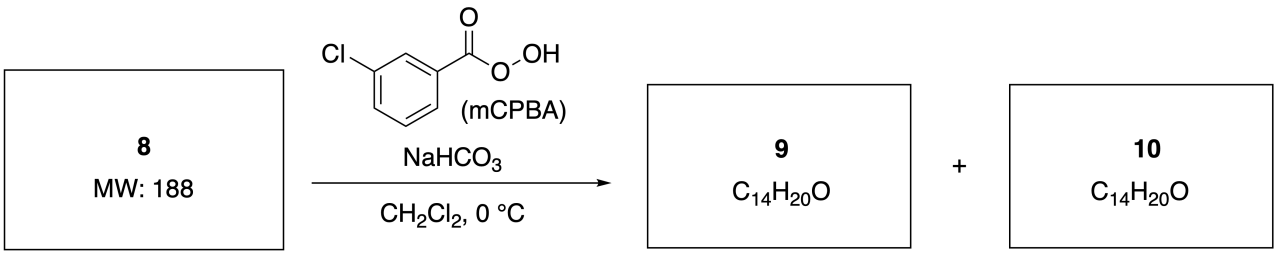
Seuraavaksi ketoni **4** muunnetaan esteriksi **15**. Yhdisteessä **8** (moolimassa: 188) säilyy kaikki yhdisteen **7** stereokeskukset. Yhdisteillä **9** ja **10** on viisi stereokeskusta eikä ollenkaan hiili-hiili-kaksoissidoksia. Ole-

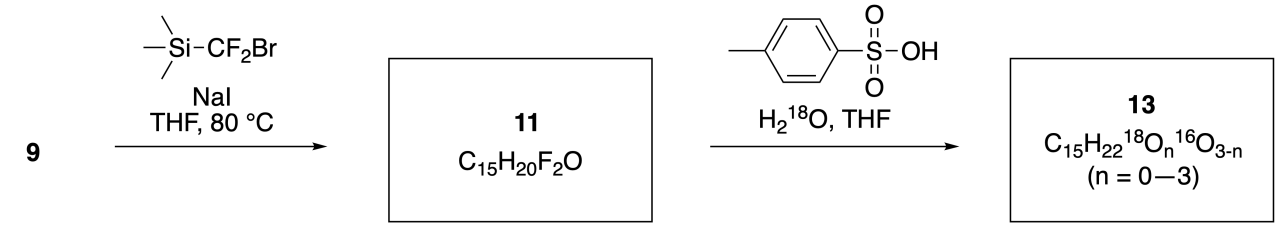
Q7-3

Finnish (Finland)

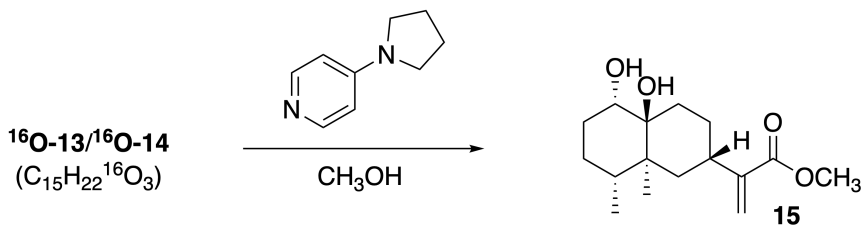
ta, että $H_2{}^{16}O$:n sijaan käytetään $H_2{}^{18}O$:ta, jotta yhdisteistä **11** ja **12** voidaan syntetisoida ^{18}O-leimatut lineaariifolianonit **13** ja **14**. Yhdisteet **13** ja **14** ovat ^{18}O-leimattuja isotopomeerejä. Jos isotooppileimat jätetään huomiotta, sekä **13** että **14** tuottavat saman tuotteen **15** identtisellä stereokemialla.



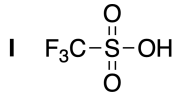


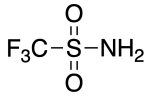


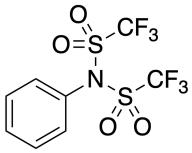


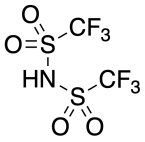


A.2 **Valitse** sopiva rakenne reagenssille **A**. 2pt

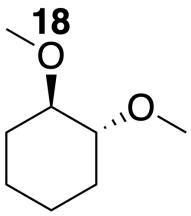
I 

II 

III 

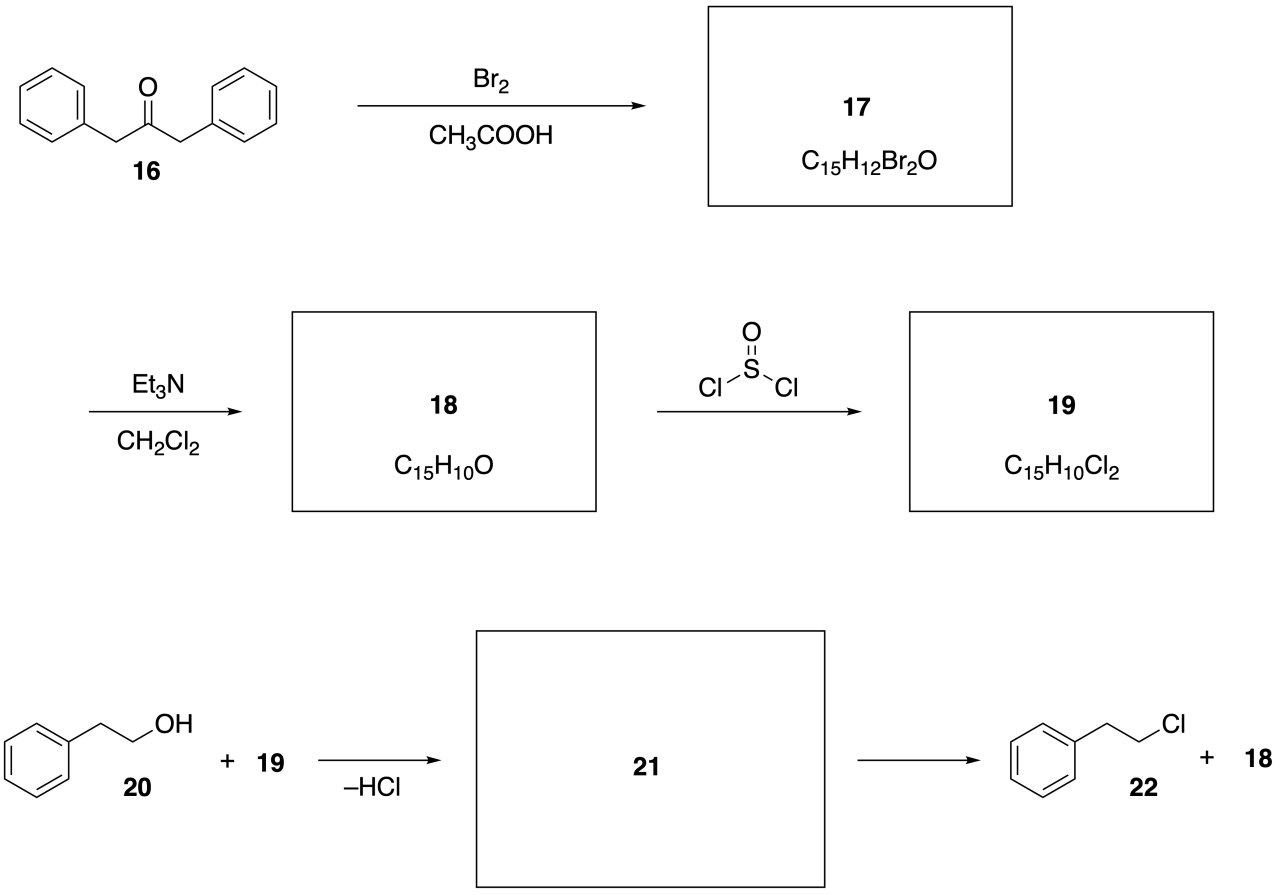
IV 

A.3 **Piirrä** yhdisteiden **8**–**14** rakenteet ja merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. **Merkitse** lisäksi yhdisteisiin **13** ja **14** lisätyt ^{18}O-atomit, kuten alla olevassa esimerkissä on esitetty. 19pt



Osa B

Yhdiste **19** syntetisoidaan alla esitetyn kaavion mukaisesti. Epäbentsenoidiseen aromaattisuuteen liittyen yhdistettä **19** voidaan käyttää alkoholien aktivoijana, jolloin yhdiste **20** tuottaa yhdisteen **22** ioniparivälituotteen **21** kautta. Vaikka välituotteen **21** muodostuminen voidaan havaita NMR:llä, **21** hajoaa vähitellen tuottaen yhdisteitä **18** ja **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	**Piirrä** yhdisteiden **17**–**19** ja **21** rakenteet. Stereokemiaa ei tarvitse huomioida.	10pt

Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella

Osa 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)

Osa B

B.1 (10 pt)

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

FIN-2 C-8 C
Otto Keronen

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

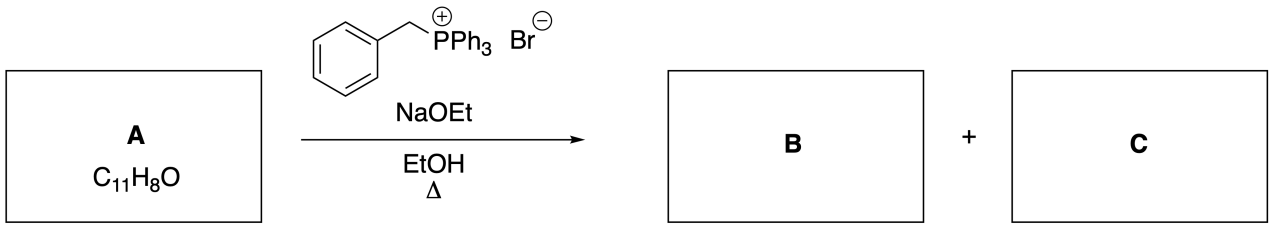
Finnish (Finland)

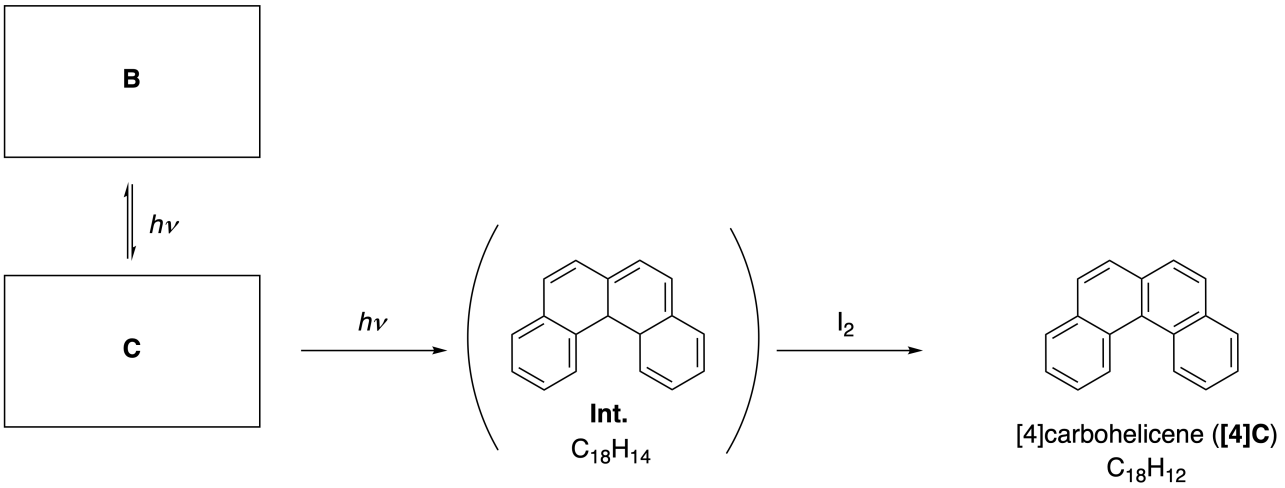
Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

11 % kokonaispisteistä						
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Yhteensä**
Pisteet	9	3	7	3	4	**26**
Tulos						

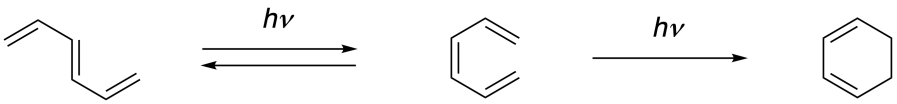
Osa A

Peräkkäisiä *orto*-yhteyksiä sisältäviä polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä kutsutaan [n]karboheliseeneiksi (tässä n tarkoittaa kuusiatomisten renkaiden lukumäärää) (katso alla). [4]Karboheliseeniä (**[4]C**) voidaan tuottaa tehokkaasti alla esitetyllä valoreaktiota hyödyntävällä synteesireitillä, jossa välituotteena muodostuva **Int.** hapettuu helposti jodilla.





Valoreaktio etenee samankaltaisesti kuin seuraavassa esimerkissä on näytetty.



Q8-2

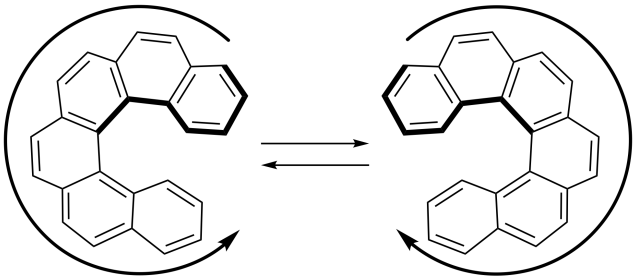
Finnish (Finland)

Huomaa: Piirrä kaikkiin vastauksiisi vuorottelevat yksöis- ja kaksoissidokset näkyviin samaan tapaan kuin karboheliseenin esimerkkirakenteessa. Älä käytä ympyröitä konjugoitujen π-systeemien merkitsemiseen.

A.1	**Piirrä** yhdisteiden **A**–**C** rakenteet. Stereoisomeerit tulee erottaa toisistaan.	9pt

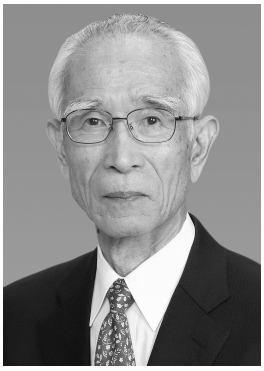
A.2	Yritykset syntetisoida [5]karboheliseeniä samasta fosfoniumsuolasta ja tarkoituksenmukaisesta lähtöaineesta tuottivat vain hyvin pienen määrän [5]karboheliseeniä. Sen sijaan reaktiossa muodostui tuote **D**, jonka moolimassa oli 2 Da matalampi kuin [5]karboheliseenin. Kemialliset siirtymät yhdisteen **D** ^{1}H-NMR-spektrissä on listattu alle. **Piirrä** yhdisteen **D** rakenne. **[D** (δ, ppm CS_2:ssa, huoneenlämpötilassa); 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)**]**	3pt

[5]- ja suuremmat [n]karboheliseenit ovat kierteisesti kiraalisia, ja kyseisten heliseenien enantiomeerien muuttuminen toisikseen on merkittävän hidasta huoneenlämpötilassa. [n]Karboheliseenien kiraalisuutta merkitään kirjaimilla (*M*) tai (*P*), kuten alla on esitetty.



(*M*) (*P*)

[n]Karboheliseenit, joilla n on suurempi kuin 4, voidaan enantiomeerisesti eristää kiraalisella kolonnikromatografialla, jonka kehitti professori Yoshio Okamoto.

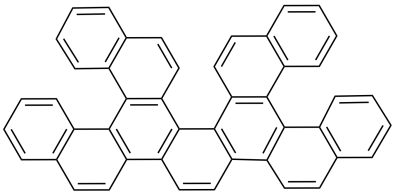


Kuvan lähde: Japani-palkinto-yhdistys.

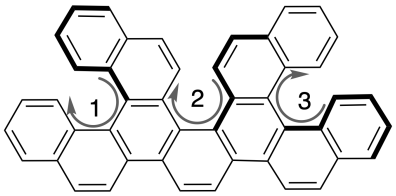
Q8-3

Finnish (Finland)

Moninkertaiset heliseenit ovat molekyylejä, jotka sisältävät kaksi tai useamman heliseenin tyyppisen rakenteen. Jos sen kierteinen kiralia otetaan huomioon, moninkertaisella heliseenillä on useita stereoisomeerejä. Esimerkiksi yhdiste **E** sisältää kolme [5]karboheliseenin tyyppistä rakennetta samassa yhdisteessä. Yksi stereoisomeereistä on muotoa (*P*, *P*, *P*), kuten alla on esitetty.

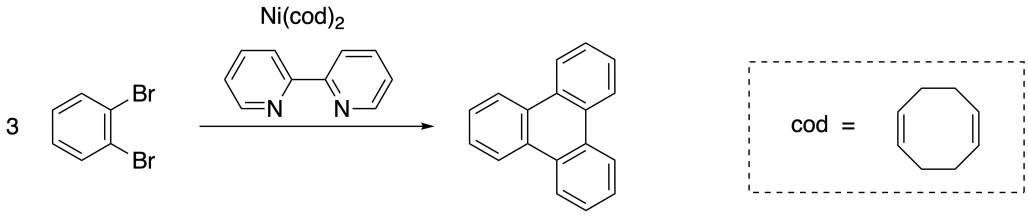


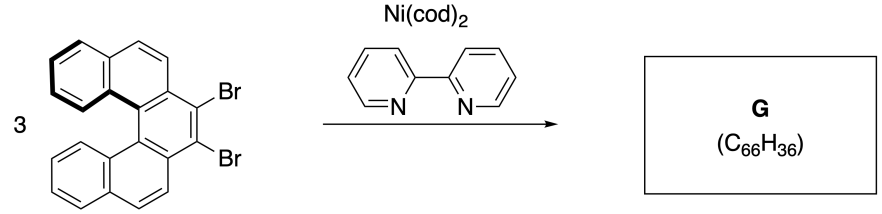
E



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

A.3 1,2-dibromibentseenin nikkelivälitteinen trimerisaatio tuottaa trifenyleeniä. Kun yhdisteen **F** enantiomeerille (*P*)-**F** tehdään sama reaktio, saadaan tuotteena moninkertainen heliseeni **G** ($C_{66}H_{36}$). Kun otetaan huomioon, että stereoisomeerit eivät voi muuttua toisikseen reaktion aikana, **anna** yhdisteen **G** **kaikki** mahdolliset stereoisomeerit, jotka voivat muodostua tässä reaktiossa. Älä anna samaa isomeeriä kahdesti. Vertailuksi yksi isomeeri tulee piirtää kokonaisuudessaan niin, että kiralia on määritelty numeroiden avulla, kuten yllä olevassa esimerkissä on näytetty. Muut stereoisomeerit tulee listata paikkanumeroiden sekä *M*- ja *P*-merkintöjen avulla. Paikkanumeroinnin tulee olla sama kuin piirtämässäsi isomeerissä. Esimerkiksi yhdisteen **E** muut isomeerit tulisi listata seuraavasti: (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), ja (*M*, *P*, *M*). 7pt

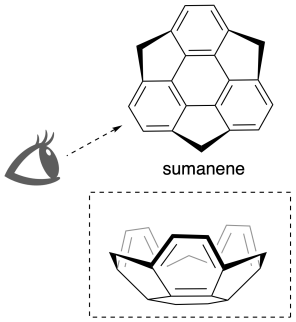




(*P*)-**F**

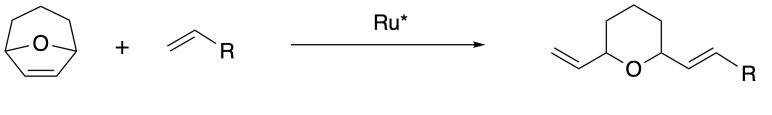
Osa B

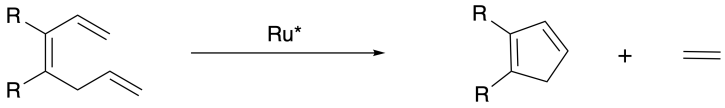
Sumaneeni on kulhon muotoinen hiilivety, joka raportoitiin ensimmäisen kerran Japanissa vuonna 2003. Nimi ”sumaneeni” tulee sanskritin/hindin kielen sanasta ”suman”, joka tarkoittaa auringonkukkaa. Sumaneenin synteesi onnistuu reaktiosarjalla, joka koostuu renkaan avaavasta ja renkaan sulkevasta metateesireaktiosta.

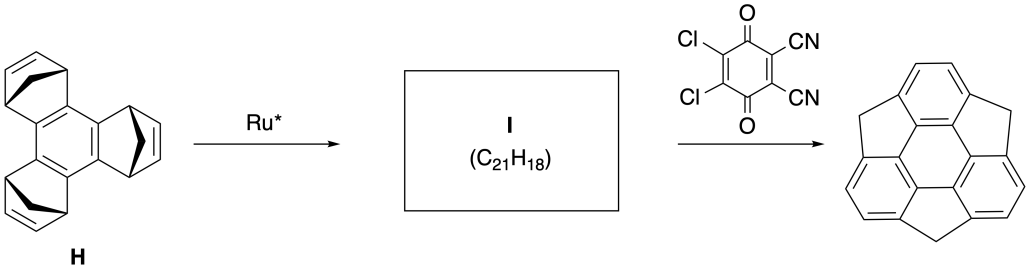




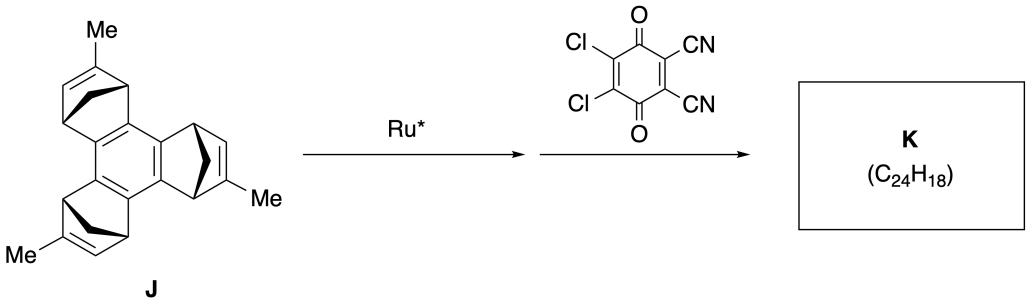
Tyypilliset ruteenikatalyytin (Ru*) katalysoimat metateesireaktiot on esitetty alla.







B.1	**<u>Piirrä</u>** välituotteen **I** rakenne (sen stereokemiaa ei tarvitse huomioida).	3pt



B.2	Kun synteesi aloitetaan optisesti aktiivisesta lähtöaineesta **J**, sama reaktiosarja tuottaa optisesti aktiivisen sumaneenijohdannaisen **K**. Metateesireaktion aikana yhdisteen **J** stereokeskukset eivät muutu. **Piirrä** yhdisteen **K** rakenne asianmukainen stereokemia huomioiden.	4pt

Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

Osa A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Osa B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

FIN-2 C-9 C
Otto Keronen

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Finnish (Finland)

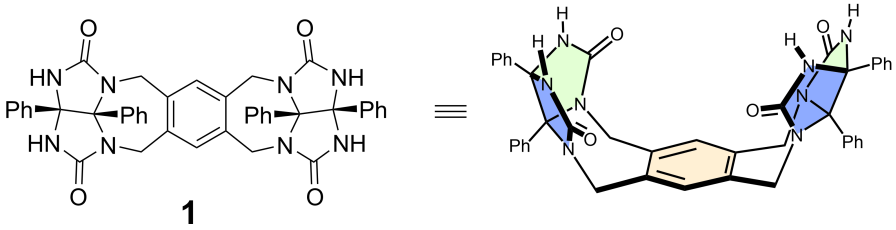
Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

10 % kokonaispisteistä						
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Yhteensä**
Pisteet	13	2	2	3	3	**23**
Tulos						

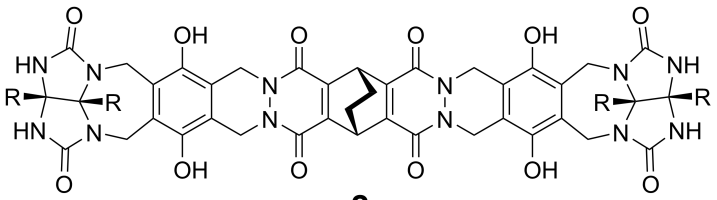
Jos tennispallon leikkaa sauman kohdalta, siitä jää jäljelle kaksi U:n muotoista palaa.



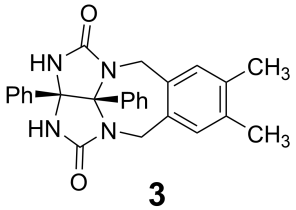
Tähän ajatteluun pohjautuen yhdisteet **1** ja **2** syntetisoitiin erikokoisiksi U:n muotoisiksi molekyyleiksi. Yhdiste **3** valmistettiin vertailuksi yhdisteelle **1**, ja näiden yhdisteiden kapseloimiskäyttäytymistä tutkittiin.



1



2

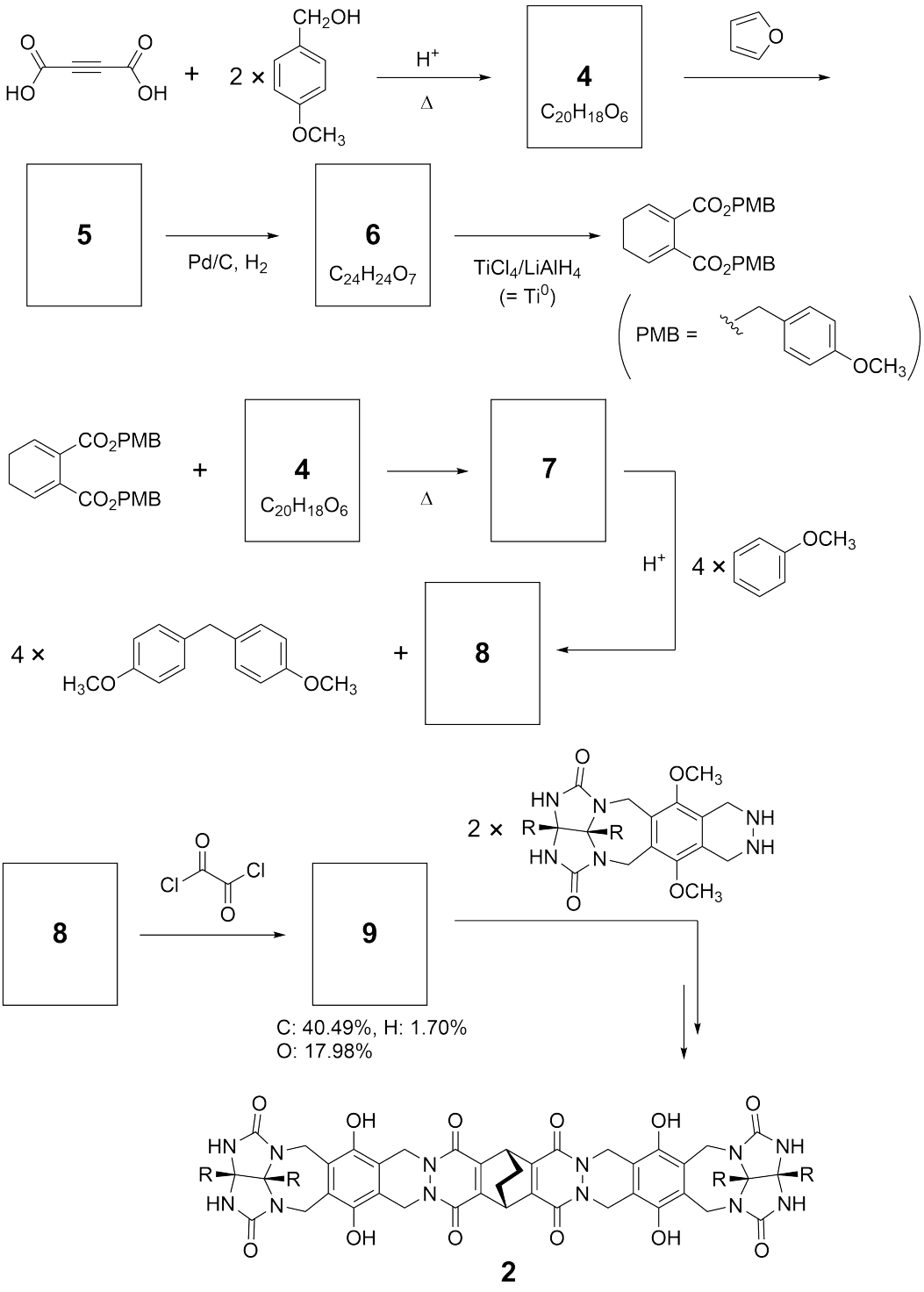


3

Q9-2

Finnish (Finland)

Synteesireitti yhdisteelle **2** on esitetty alla. Yhdisteen **9** alkuainekoostumus: C; 40,49 %, H; 1,70 %, ja O; 17,98 % massasta.



A.1	**Piirrä** yhdisteiden **4**–**9** rakenteet; stereokemiaa ei tarvitse huomioida. Käytä substituenttina lyhennettä ”PMB” sen sijaan, että piirtäisit kokonaisuudessaan *p*-metoksibentsyyliryhmän, joka on esitetty yllä olevassa kaaviossa.	13pt

Yhdisteen **1** massaspektrissä havaittiin selkeästi ionipiikki, joka vastasi sen dimeeriä ($\mathbf{1}_2$), kun taas $\mathbf{3}_2$:n ionipiikkiä ei havaittu yhdisteen **3** massaspektrissä. $\mathbf{1}_2$:n liuoksen ^{1}H-NMR-spektrissä kaikkien yhdisteestä **1** peräisin olevien NH-protonien havaittiin olevan kemiallisesti samanlaisia, ja niiden kemiallinen siirtymä erosi huomattavasti yhdisteen **3** NH-protonien kemiallisesta siirtymästä. Tämä data viittaa siihen, että vetysidoksia muodostuu yhdisteen **1** NH-ryhmien sekä toisen **1**-molekyylin **X**-atomien välille, jolloin muodostuu dimeerinen kapseli.

A.2	**Ympyröi** kaikki sopiva(t) atomi(t) **X** yhdisteessä **1**.	2pt

A.3	**Anna** vetysidosten lukumäärä dimeerisessä kapselissa ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Yhdisteen **1** dimeerisen kapselin ($\mathbf{1}_2$) sisällä on tila, jonne sopiva pieni molekyyli Z voidaan kapseloida. Tätä ilmiötä on kuvattu seuraavalla yhtälöllä:

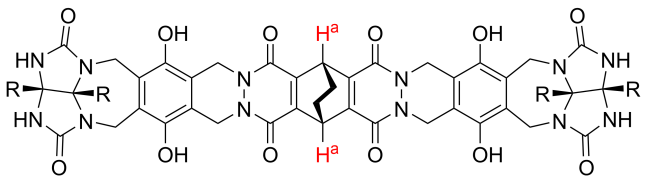
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Tasapainovakio Z:n kapseloitumiseen $\mathbf{1}_2$:n sisälle on määritelty alla:

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

Molekyylin kapseloitumista voidaan seurata NMR-spektroskopialla. Esimerkiksi $\mathbf{1}_2$ C_6D_6:ssa tuotti eri signaalit ^{1}H-NMR-spektriin ennen ja jälkeen CH_4:n lisäyksen.

Myös yhdiste **2** muodostaa jäykän ja suuremman dimeerisen kapselin ($\mathbf{2}_2$). Dimeerin $\mathbf{2}_2$ ^{1}H-NMR-spektri mitattiin C_6D_6:ssa, C_6D_5F:ssa, ja C_6D_6/C_6D_5F-liuotinseoksessa, kun kaikki muut olosuhteet pidettiin samoina. Yhdisteessä **2** olevan H^a-protonin kemialliset siirtymät yllä luetelluissa liuottimissa on kirjattu alla olevaan taulukkoon. Listattujen signaalien lisäksi yhdisteen **2** H^a-protonista ei havaittu tulevan mitään muita signaaleja. Oleta, että kapselin sisus on aina täyttynyt suurimmalla mahdollisella liuotinmolekyylien määrällä, ja että jokainen NMR-signaali vastaa tiettyä täyttyneen kapselin lajia.



2

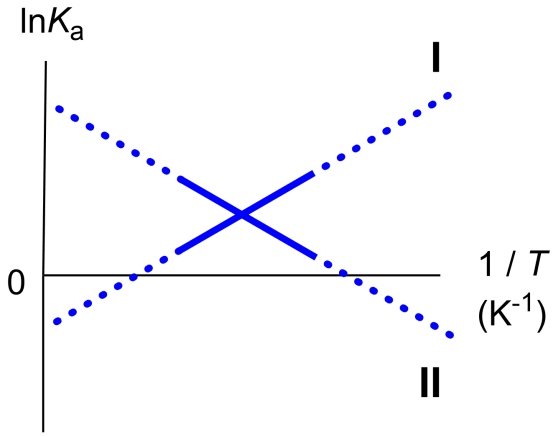
Liuotin	H^a:n δ (ppm)
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

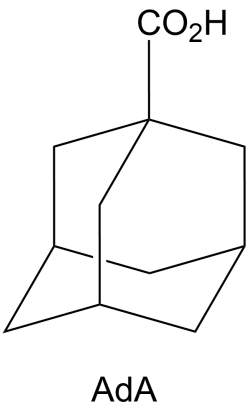
A.4 **<u>Määritä</u>** dimeeriin $\mathbf{2}_2$kapseloituneiden C_6D_6- ja C_6D_5F-molekyylien lukumäärä, mistä kukin H^a-signaali aiheutuu. 3pt

^{1}H-NMR-mittaukset liuottimessa C_6D_6 paljastivat, että $\mathbf{2}_2$ voi vangita yhden molekyylin 1-adamantaanikarboksyylihappoa (AdA). Alla esitetyt yhtymisvakiot (K_a) määritettiin useissa lämpötiloissa. [solvent@$\mathbf{2}_2$] tarkoittaa kapselilajia, jonka sisällä on yksi tai useampi liuotinmolekyyli.

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

Samaan tapaan myös CH_4:n ja $\mathbf{1}_2$:n K_a-arvot (kuten yhtälössä 2 on annettu) määritettiin ^{1}H-NMR-mittauksilla useissa lämpötiloissa liuottimessa C_6D_6. Kahden yhtymisvakion kuvaajat ($\ln K_a$ 1/T:n funktiona) on esitetty alla.





Yhtään C_6D_6-molekyyliä ei ole kapseloituneena $\mathbf{1}_2$:ssa. Suorassa **II** entropiamuutos (ΔS) on (1) ja entalpiamuutos (ΔH) on (2) viitaten siihen, että suoralla **II** kapseloitumista ajava voima olisi (3). Tämän vuoksi suora **I** vastaa (4):ää, ja suora **II** vastaa (5):tä.

A.5 **<u>Valitse</u>** oikea vaihtoehto kuhunkin tekstin aukkoon (1)–(5) vaihtoehtojen A ja B väliltä. 3pt

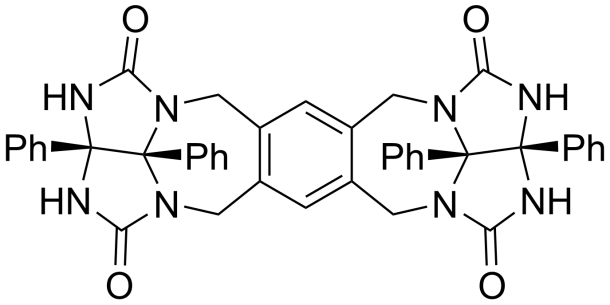
	A	B
(1)	positiivinen	negatiivinen
(2)	positiivinen	negatiivinen
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ ja CH_4	$\mathbf{2}_2$ ja AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ ja CH_4	$\mathbf{2}_2$ ja AdA

Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

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)

H^a:n δ (ppm)	C_6D_6:n lukumäärä	C_6D_5F:n lukumäärä
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :