

FIN-3 C-0 C-1

FIN-3 C-0 C
Samuel Klaver

IChO
General instructions
Cover sheet

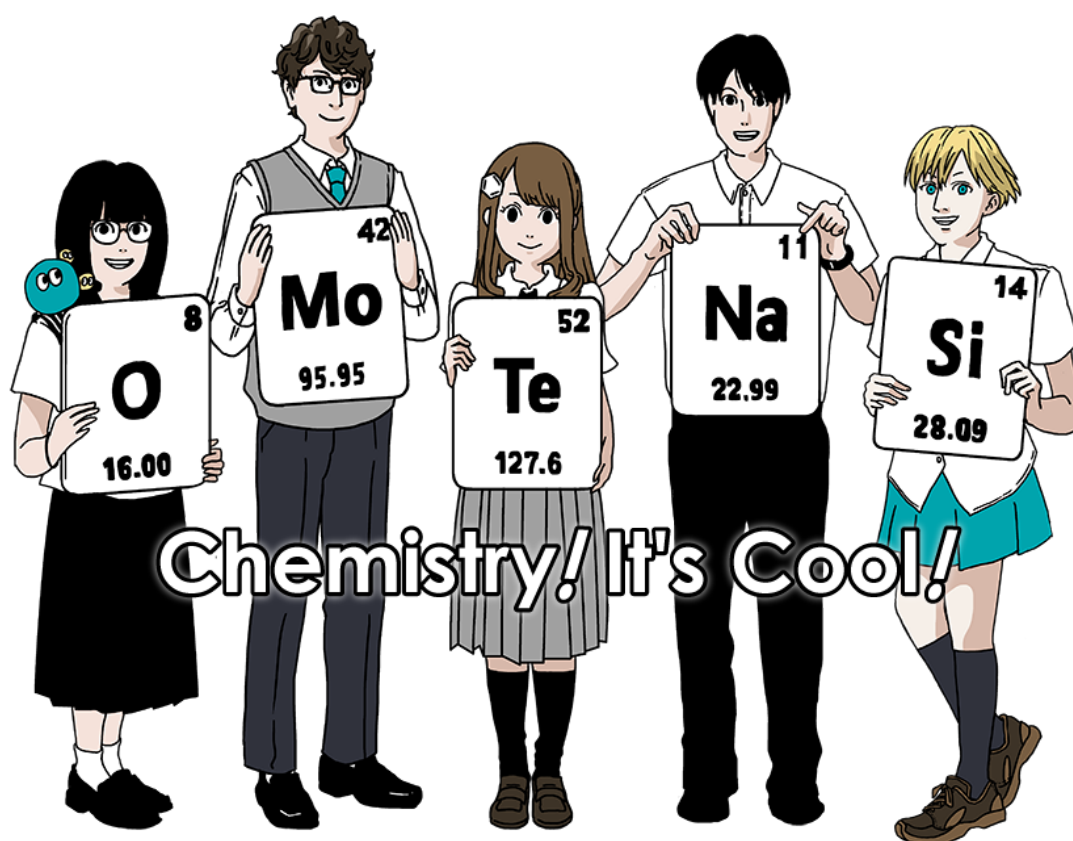
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





FIN-3 C-0 G-2

GO-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	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Planckin vakio	$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Alkeisvaraus	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronin massa	$m_e = 9,10938370 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Sähkövakio (tyhjiön permittiivisyys)	$\epsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
Avogadron vakio	$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
Boltzmannin vakio	$k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Faradayn vakio	$F = N_A \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$
Yleinen kaasuvakio	$R = N_A \cdot k_B = 8,31446261815324 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K)}$
Atomimassayksikkö	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Standardipaine	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Normaali ilmanpaine	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Celsius-asteikon nollakohta	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometri	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronivoltti	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Miljoonasosa	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Miljardisosa	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Biljoonasosa	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
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	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, jossa F on sähköinen voima, $k_e (\approx 9,0 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2)$ 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	$S = k_B \ln W$, jossa W on mikrotilojen lukumäärä.
Entropianmuutos ΔS	$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ jossa Q_{rev} on reversiibelin prosessin lämpömäärä.
Gibbsin energia G	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, jossa K on tasapainovakio, z on siirtyvien elektronien lukumäärä, E° on standardikenno jännite.
Reaktio-osamäärä Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Reaktiolle $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, jossa $[A]$ on A:n konsentraatio.

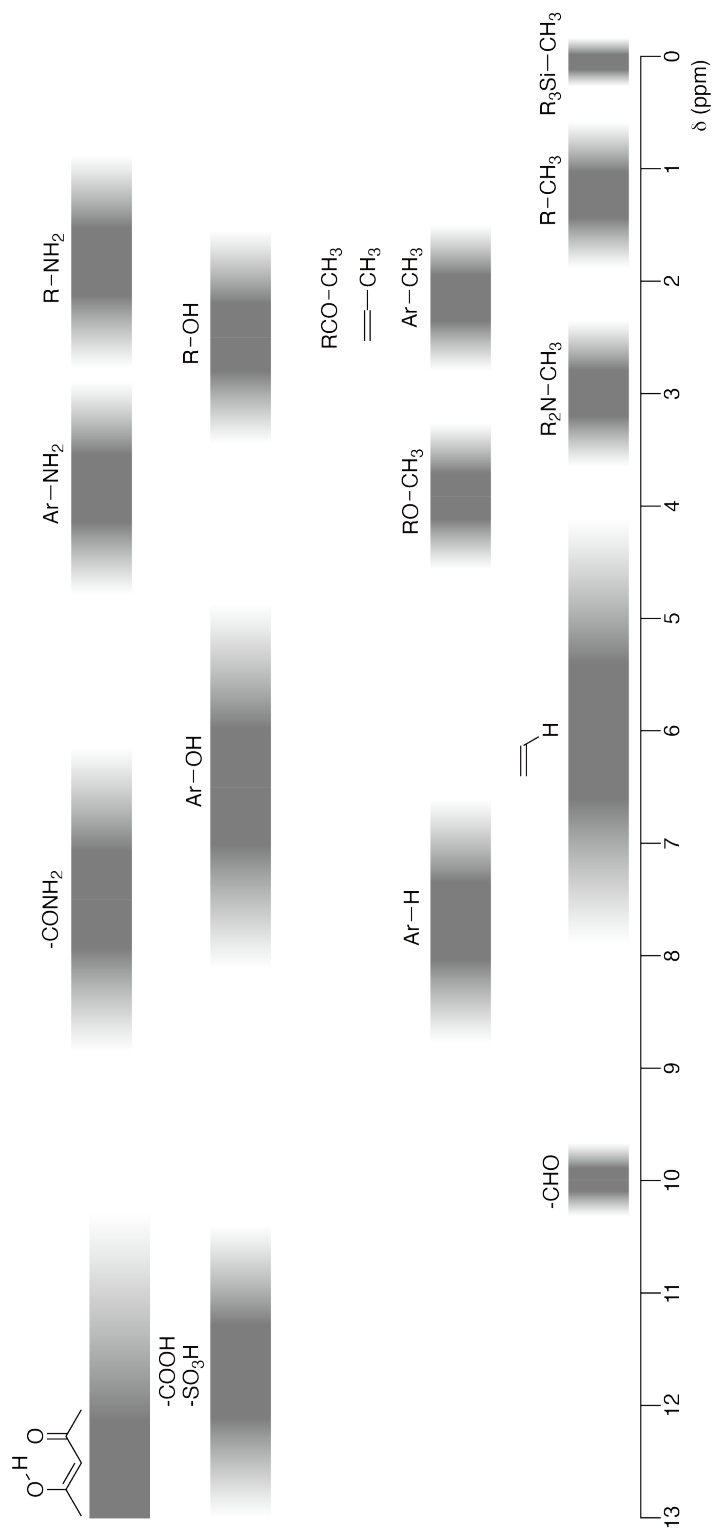
Lämpömäärän muutos ΔQ	$\Delta Q = nc_m \Delta T$, jossa c_m on lämpötilasta riippumaton molaarinen lämpökapasiteetti.
Nernstin yhtälö redox-reaktiolle	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, jossa C_{ox} on hapettuneen aineen konsentraatio, C_{red} on pelkistyneen aineen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

Jaksollinen järjestelmä

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003	
	3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012																9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306																17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293	
	55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]	
	87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [288]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	
	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967				
	89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]				

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

¹H NMR kemialliset siirtymät





FIN-3 C-0 G-8

G0-8
Finnish (Finland)

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

FIN-3 C-1 C-1

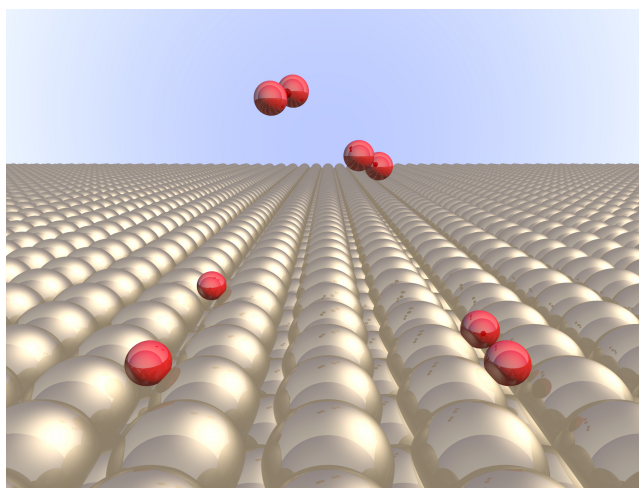
FIN-3 C-1 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 1
Cover sheet

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

Vety metallipinnalla

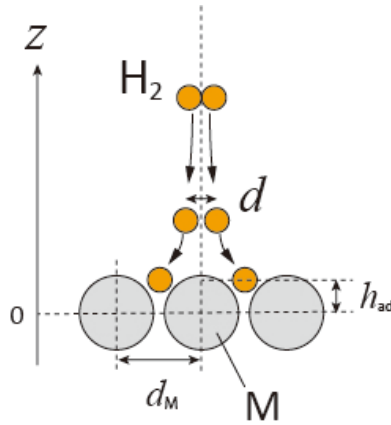
11 % kokonaispisteistä							
Tehtävä	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Yhteensä
Pisteet	6	4	5	3	3	3	24
Tulos							



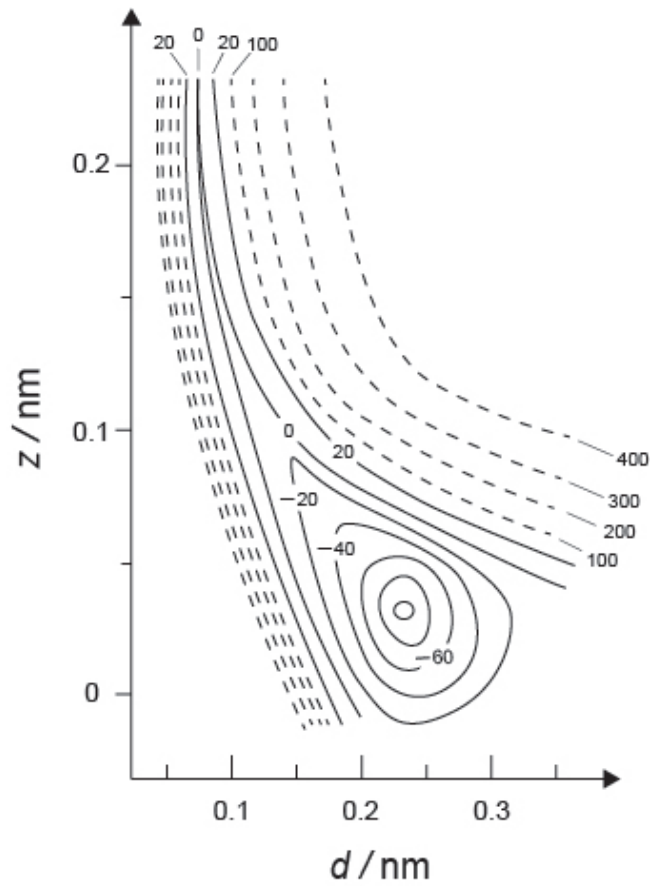
Vedyn oletetaan olevan tulevaisuuden energialähde, joka ei ole riippuvainen fossiilisista polttoaineista. Tässä tehtävässä pohditaan vedyn säilömistä metalliin, mikä on oleellista vedyn kuljetuksessa ja säilytyksessä.

Osa A

Vety absorboituu metallin sisään pinnan läpi. Tutkitaan siis ensin adsorptioprosessia metallin pinnalla: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Yhtälössä kaasumainen spesies esitetään (g):lla ja adsorboitunut spesies (ad):lla. Vety molekyylit (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

- A.1** **Valitse** kohtiin (i)–(iii) sopivin lukuarvo vaihtoehdoista A–G. 6pt
- (i) Atomien välinen etäisyys kaasumaisessa H₂-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 H₂ muodostaa kaasumaista H:ta [H₂(g) → 2H(g)].
(ii) Kaasumaisen H₂:n adsorptiossa vapautuva energia [H₂(g) → 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.



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

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

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

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

missä k_1 [1/(s · Pa)], k_2 [1/s] ja k_3 [1/s] ovat nopeusvakiot ja p_{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 desorptio 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

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

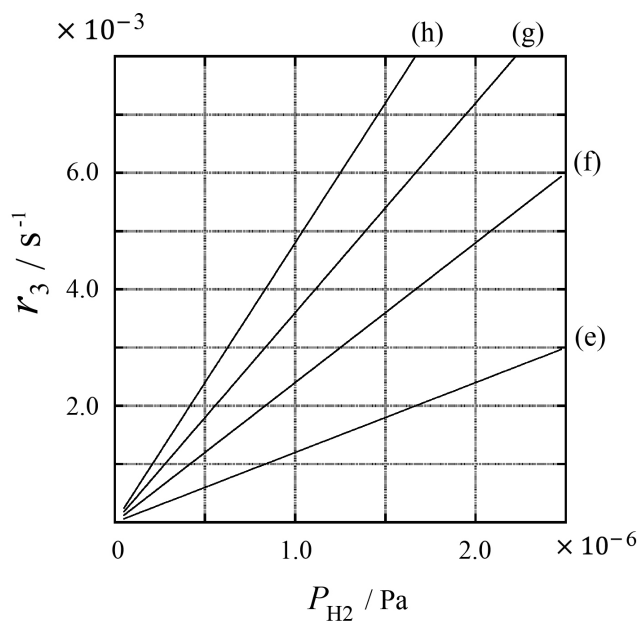
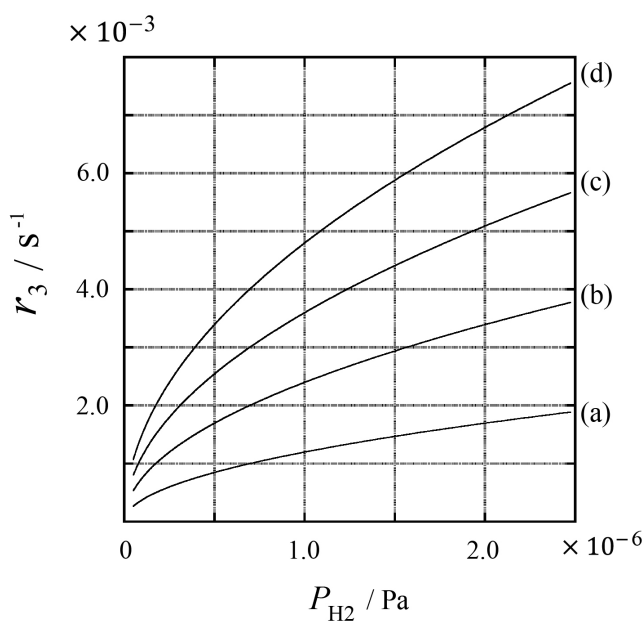
Ilmaise C käyttämällä suureita k_1 ja k_2 .

Metallinäyte, jonka pinta-ala oli $S = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ laitettiin säiliöön ($V = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), joka sisälsi H_2 :a ($p_{\text{H}_2} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ Pa}$). Vetyatomien adsorptiopaikkojen tiheys pinnalla oli $N = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$. Pinnan lämpötila pidettiin $T = 400 \text{ K}$:ssa. Kun reaktio 1 eteni, p_{H_2} pieneni vakionopeudella $v = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa/s}$. 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 [$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$]. 3pt

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

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





FIN-3 C-1 A-1

A1-1
Finnish (Finland)

Vety metallipinnalla

Osa A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



FIN-3 C-1 A-2

A1-2
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



FIN-3 C-1 A-3

A1-3
Finnish (Finland)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} \quad \underline{\hspace{1em}} \text{ 1/s}$$

B.4 (3 pt)

FIN-3 C-2 C-1

FIN-3 C-2 C
Samuel Klaver

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotooppiaikakapseli

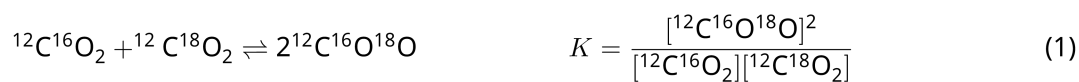
11 % kokonaispisteistä					
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	A.4	Yhteensä
Pisteet	8	8	10	9	35
Tulos					



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

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

Tarkastellaan seuraavaa tasapainoa:



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

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

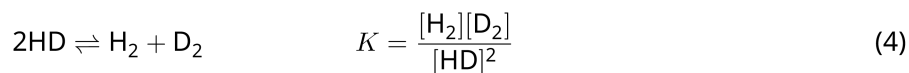
$W = 1$ yhdisteille $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ja $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Vastaavasti $W = 2$ yhdisteelle $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, koska happiatomit ovat erilaisia. Koska reaktioyhtälön 1 oikealla puolella on kaksi $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -molekyylä, $W = 2^2 = 4$.

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



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

Seuraavan prosessin ΔH voidaan selittää molekyylien värähtelyjen avulla.



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 $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Laske** seuraavan reaktion ΔH lämpötilassa $T = 0$ K yksikössä J/mol. 8pt



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:

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

Tässä R_{D_2} viittaa suhteeseen $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ näytteessä ja $R_{\text{D}_2}^*$ suhteeseen $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$. Huomaa, että isotooppien jakautuminen muuttuu sattumanvaraiseksi lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$.

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 esiintyvyykertoimet 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 CO₂-molekyyleille, joiden molekyylipainot ovat 44 ja 47. Molekyylejä merkitään CO₂[44] ja CO₂[47]. Suure Δ₄₇ määritellään seuraavasti:

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

R_{47} viittaa suhteeseen $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ näytteessä ja R_{47}^* suhteeseen $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$. 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

Δ₄₇:n lämpötilariippuvuus on määritelty seuraavasti. Tässä lämpötila T annetaan Kelvin-asteina:

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

- A.4** Antarktisen 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 CO₂[47]. **9pt**



FIN-3 C-2 A-1

A2-1
Finnish (Finland)

Isotooppiaikakapseli

A.1 (8 pt)

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



FIN-3 C-2 A-2

A2-2
Finnish (Finland)

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J/mol



FIN-3 C-2 A-3

A2-3

Finnish (Finland)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



FIN-3 C-2 A-4

A2-4
Finnish (Finland)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

FIN-3 C-3 C-1

FIN-3 C-3 C
Samuel Klaver

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

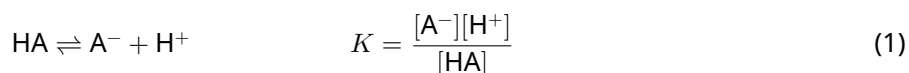
Lambertin ja Beerin laki?

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 happoemästäspainoreaktion kautta:



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

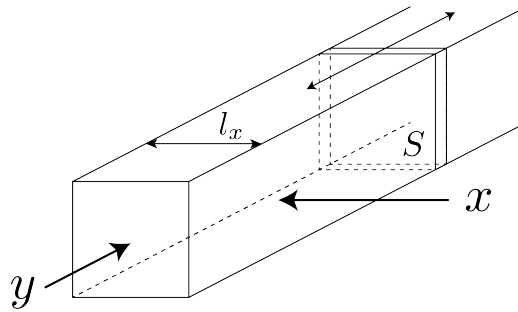
- A.1** Liuoksen **X** absorbanssi oli A_1 aallonpituudella λ_1 . Mittauksen jälkeen liuos **X** laimennettiin kaksinkertaiseen tilavuuteen vetykloridihappoliuoksella, jonka pH = 2,500. Laimennoksen jälkeen absorbanssi oli edelleen A_1 aallonpituudella λ_1 . **Määritä** suhde $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$,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

Osa B

Tutkitaan seuraavaa tasapainoa kaasufaasissa.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ 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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ aallonpituudella λ_{B2} . 6pt



FIN-3 C-3 A-1

A3-1
Finnish (Finland)

Lambertin ja Beerin laki?

Osa A

A.1 (10 pt)

(Jatkuu toisella sivulla)



FIN-3 C-3 A-2

A3-2
Finnish (Finland)

A.1 (cont.)

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



FIN-3 C-3 A-3

A3-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



FIN-3 C-3 A-4

A3-4
Finnish (Finland)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

FIN-3 C-4 C-1

FIN-3 C-4 C
Samuel Klaver

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 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ liukoisuuteen liittyvät tasapainoreaktioyhtälöt ja tasapainovakiot lämpötilassa $25\text{ }^\circ\text{C}$ on annettu yhtälöissä 1–4.



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

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

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

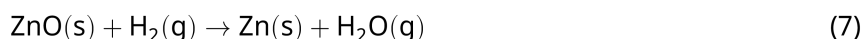
A.2 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$:n kylläinen vesiliuos valmistettiin pH:ssa 7,00, ja se suodatettiin. Saatua suodokseen lisättiin NaOH:a, jolloin liuoksen pH nousi arvoon 12,00. Laske saostuvan sinkin mooliosuus, kun pH nousee arvosta 7,00 arvoon 12,00. Mahdollisia tilavuuden tai lämpötilan muutoksia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

Osa B

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

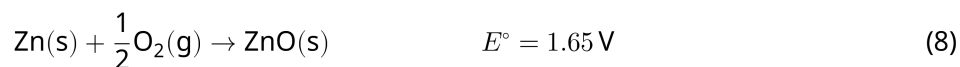


Sinkkioksidi pelkistetään metalliseksi sinkiksi vedyn avulla:



B.1 Jotta reaktio 7 voi tapahtua 1 bar:n vetyaineessa, 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.
 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ 4pt

Metallista sinkkiä käytetään negatiivisena elektrodina (anodina) metalli-ilma-paristoissa. Elektrodi koostuu Zn:stä ja ZnO:sta. Se hyödyntää alla esitettyä hapetus-pelkistysreaktiota sähköä tuottamiseen. Reaktion sähkömotorinen voima (e.m.f.) lämpötilassa 25 °C ja kaikkien kaasujen osapaineissa 1 bar on E° .



B.2 Sinkki-ilma-paristoa purettiin 20 mA:n virralla 24 tunnin ajan. Laske pariston negatiivisen elektrodin (anodin) massan muutos. 3pt



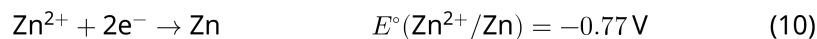
Fuji-vuori

- B.3** Pohditaan sinkki-ilma-pariston sähkömotorisen voiman muutosta erilaisissa olosuhteissa. **Laske** sähkömotorinen voima Fuji-vuoren huipulla. Fujilla lämpötila on $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (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 [m] ja lämpötila T [$^{\circ}\text{C}$]. Hapen mooliosuus ilmakehässä on 21%. Reaktion 8 Gibbsin energian muutos on $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) = -3,26 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ lämpötilassa $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja paineessa 1 bar.

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





FIN-3 C-4 A-1

A4-1
Finnish (Finland)

Sinkin redox-kemia

Osa A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



FIN-3 C-4 A-2

A4-2
Finnish (Finland)

A.2 (5 pt)

_____ %



FIN-3 C-4 A-3

A4-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



FIN-3 C-4 A-4

A4-4
Finnish (Finland)

B.3 (5 pt)

_____ v



FIN-3 C-4 A-5

A4-5
Finnish (Finland)

B.4 (9 pt)

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

FIN-3 C-5 C-1

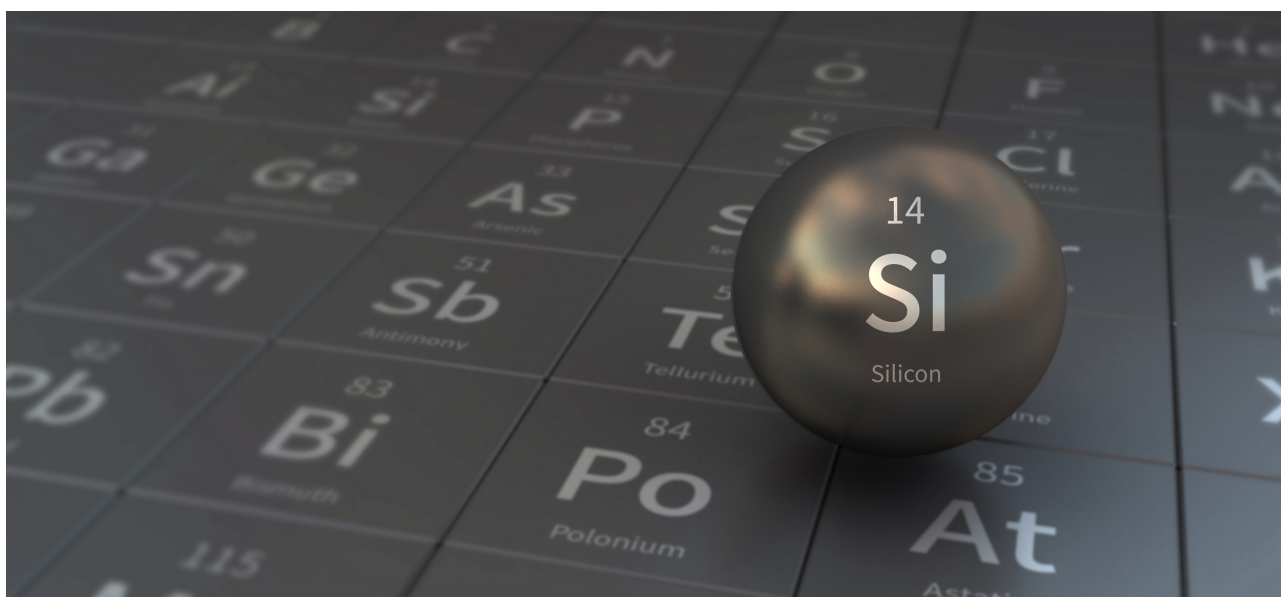
FIN-3 C-5 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 5
Cover sheet

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

Mystinen pii

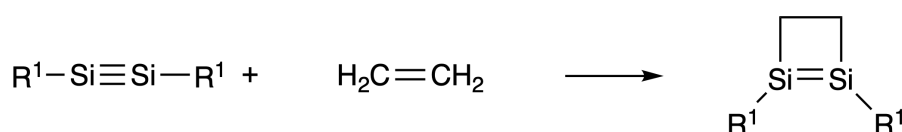
12 % kokonaispisteistä								
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Yhteensä
Pisteet	9	7	6	10	5	15	8	60
Tulos								



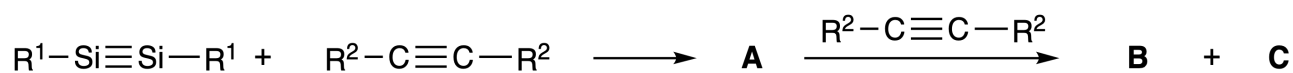
Vaikka pii on hiilen tavoin ryhmän 14 alkuaine, niiden ominaisuudet eroavat toisistaan huomattavasti.

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 syklisten tuotteen, joka sisältää neliatomisen renkaan.



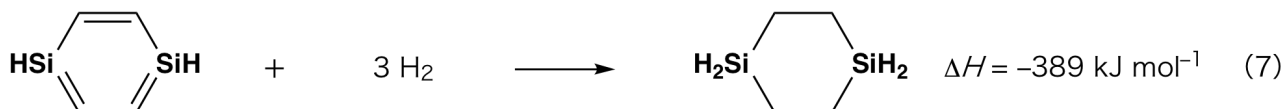
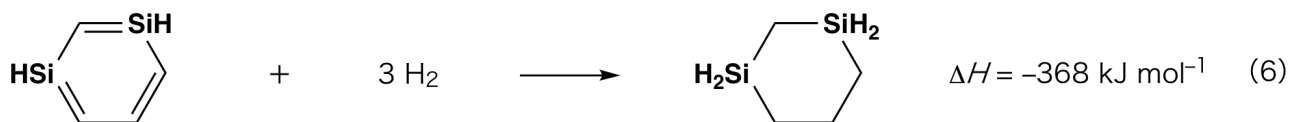
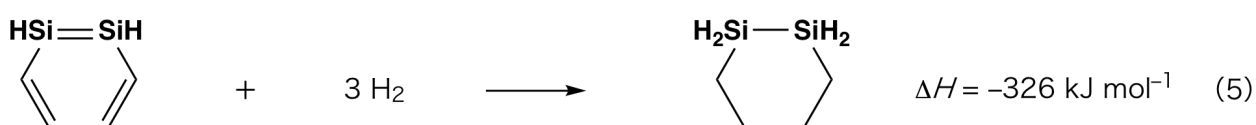
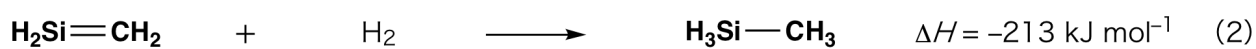
Kun $R^1-Si \equiv Si-R^1$ -yhdistettä käsitellään alkyynillä ($R^2-C \equiv C-R^2$), muodostuu ensimmäisenä välituotteena neliatomisen renkaan sisältävä yhdiste **A**. **A**:n reaktio toisen $R^2-C \equiv C-R^2$ -molekyylin kanssa tuottaa isomeerit **B** ja **C**, joilla kummallakin on bentseenin kaltainen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



Vastaavien kuusiatomisten renkaiden Si_2C_4 -rakenteiden ^{13}C -NMR-analysissä 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 entalpiamuutokset. 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 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:a (568,424 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

• Käytännön suoritus

Liuoksen **F** (50,0 ml) saostustitraus tehtiin lisäämällä liuosta **G** tiipoittain 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö Na_2SiF_6 :n reaktiolle $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: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:



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
------------	--	-----



FIN-3 C-5 A-1

A5-1
Finnish (Finland)

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



FIN-3 C-5 A-2

A5-2
Finnish (Finland)

A.3 (6 pt)

$\Delta H =$ _____ kJ/mol

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



FIN-3 C-5 A-3

A5-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(jatkuu seuraavalla sivulla)



FIN-3 C-5 A-4

A5-4
Finnish (Finland)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



FIN-3 C-5 A-5

A5-5
Finnish (Finland)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

FIN-3 C-6 C-1

FIN-3 C-6 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 6
Cover sheet

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

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. Metallionien M^{n+} jakautumista silikaattimineraalien ja magman välillä voidaan kuvata jakautumisvakiolla D , jonka lauseke on:

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

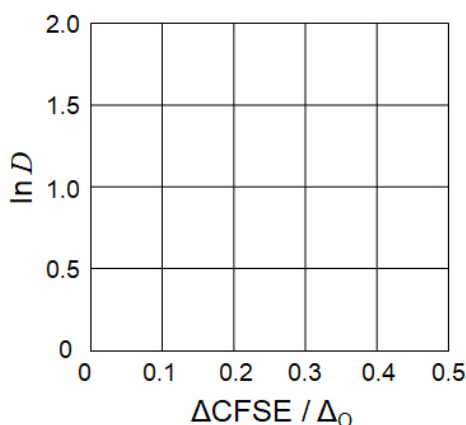
Tässä $[M]_s$ ja $[M]_l$ ovat metalli-ionin M^{n+} konsentraatiot silikaatissa (alaindeksi s) ja magmassa (alaindeksi l). Alla olevassa taulukossa on esitetty esimerkkinä Cr^{2+} :n ja Mn^{2+} :n D -arvot.

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

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



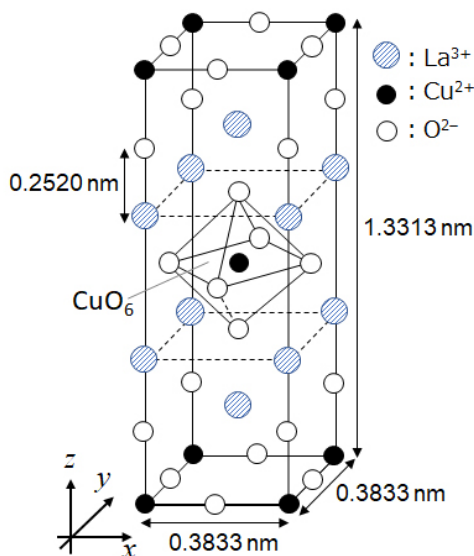
Metallioksidit MO (M: Ca, Ti, V, Mn tai Co) kiteytyvät ruokasuolan rakenteeseen. Tässä rakenteessa metalli-ioneilla M^{n+} on O_h -geometria, ja ne ovat high-spin elektronikonfiguraatioissa. Näiden oksidien hilaenergia määräytyy pääasiassa coulombisten vuorovaikutusten kautta, joissa vaikuttavina tekijöinä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

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 $[\text{CuO}_6]$ -oktaedrissa Cu–O pituus z-akselin suunnassa (l_z) on pidempi kuin vastaava pituus x-akselin suunnassa (l_x). $[\text{CuO}_6]$ 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 metalliklorideja laimeassa ammoniakkiuoksessa, jossa on myös kahdenarvoista happoa $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. **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.

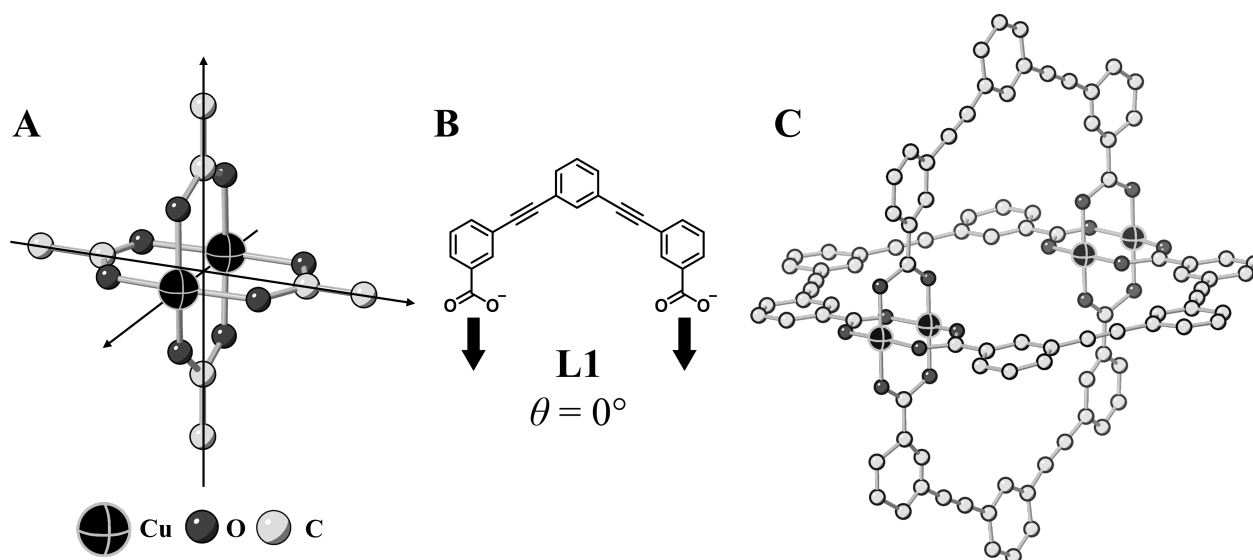
B.1	Kirjoita yhdisteiden A ja B kemialliset kaavat.	6pt
B.2	Laske l_x ja l_z käyttäen hyödyksi Kuvaa 1.	4pt
B.3	Kirjoita Kuvan 1 rakenteen A vääristyneen $[\text{CuO}_6]$ -oktaedrin Cu^{2+} -ionin hajaantuneiden e_g -orbitaalien nimet ($d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2}) viivoille (i) ja (ii) vastauslaatikon kuvan 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** substituutiiossa käytettyjen Sr^{2+} -ionien prosenttiosuus. Käytä apuna 4pt substituutioreaktion moolisuhdetta. Huomaa, että ionien valenssit eivät muutu reaktiossa. Myöskään kiderakenne ei muutu.

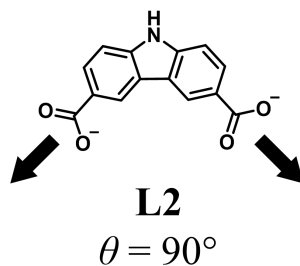
Osa C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ koostuu neljästä Cu^{2+} -ioniin koordinoituneesta CH_3CO_2^- -ionista (Kuva 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 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 $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ 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.

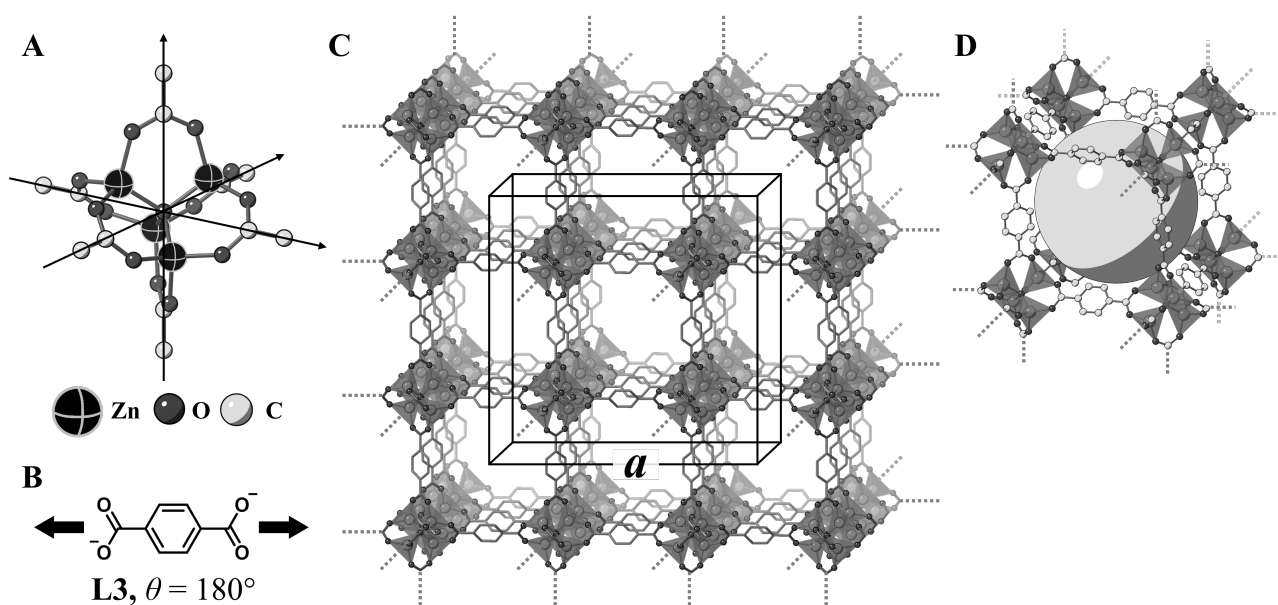


Kuva 2

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



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**, $\theta = 180^\circ$) 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 $[Zn_4O(L3)_3]_n$. 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 5pt
jonka tiheys on $0,592 \text{ g/cm}^3$. **Laske** a yksikössä [cm].

C.3 Yhdisteen **X** rakenteessa on huomattava määrä huokosia. 1 g yhdistettä **X** voi 5pt
säilöä huokosiinsa $3,0 \cdot 10^2 \text{ ml CO}_2$ -kaasua paineessa 1 bar ja lämpötilassa 25°C . **Laske** keskimääräinen CO_2 -molekyylien lukumäärä per huokonen.



FIN-3 C-6 A-1

A6-1
Finnish (Finland)

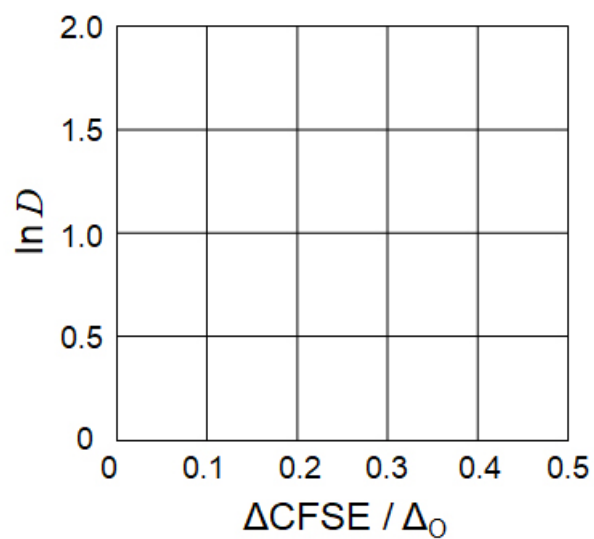
Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

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)



FIN-3 C-6 A-3

A6-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (6 pt)

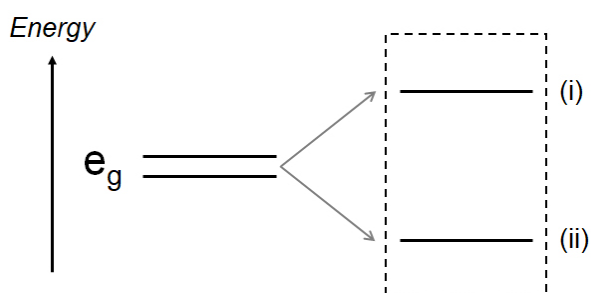
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



FIN-3 C-6 A-5

A6-5
Finnish (Finland)

Osa C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



FIN-3 C-6 A-6

A6-6
Finnish (Finland)

C.3 (5 pt)

FIN-3 C-7 C-1

FIN-3 C-7 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 7
Cover sheet

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

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.



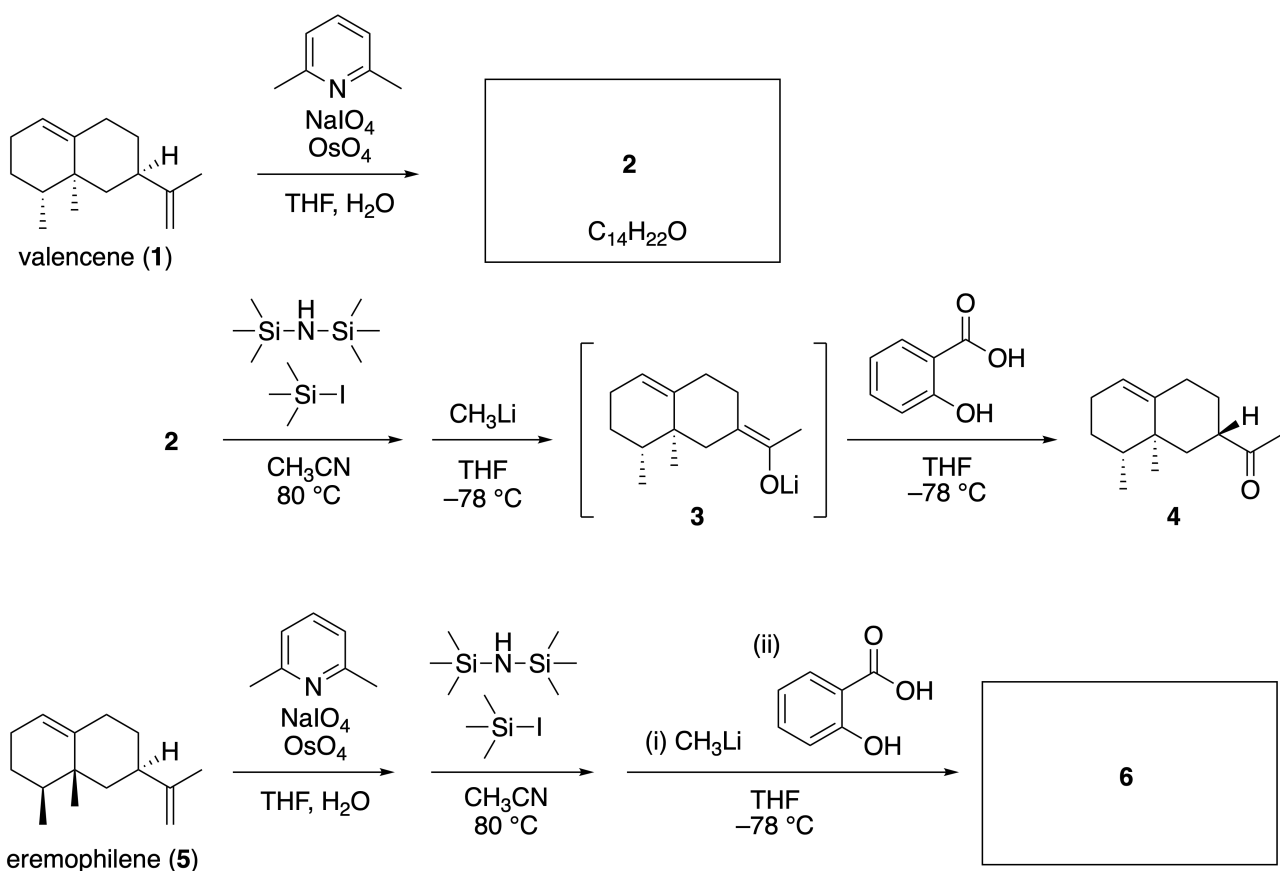
Kuvan lähde: Tohoku Univ.

Osa A

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



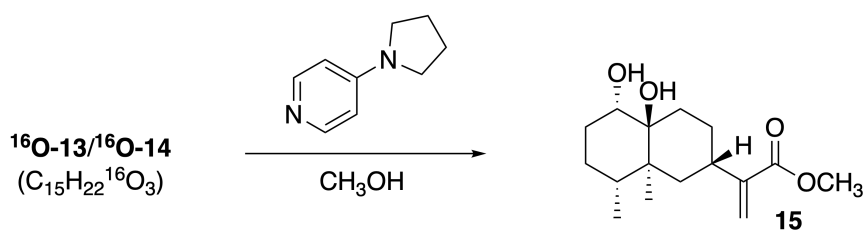
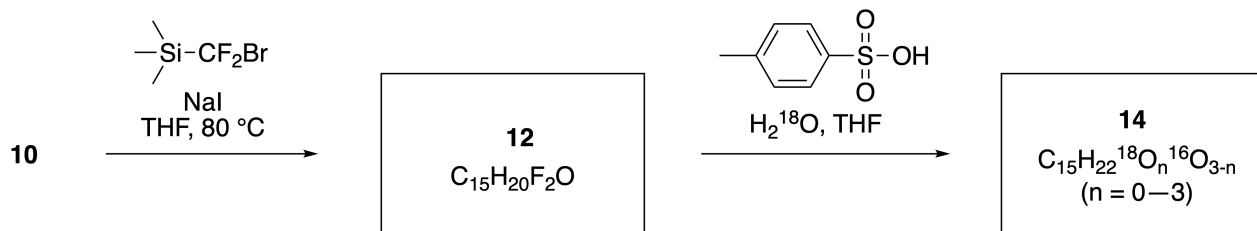
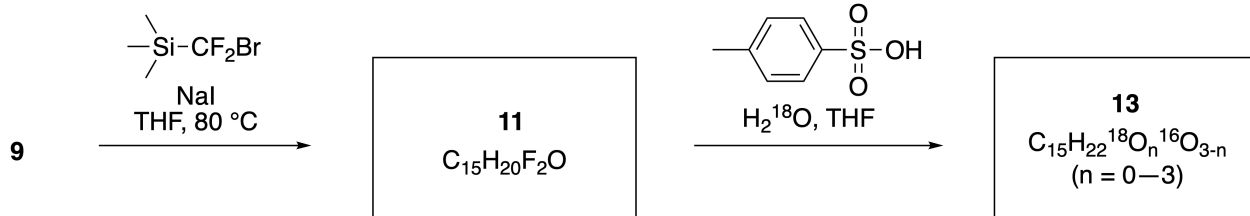
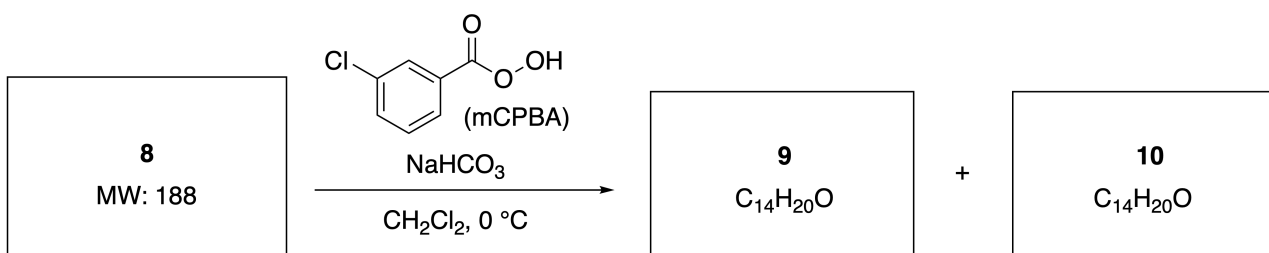
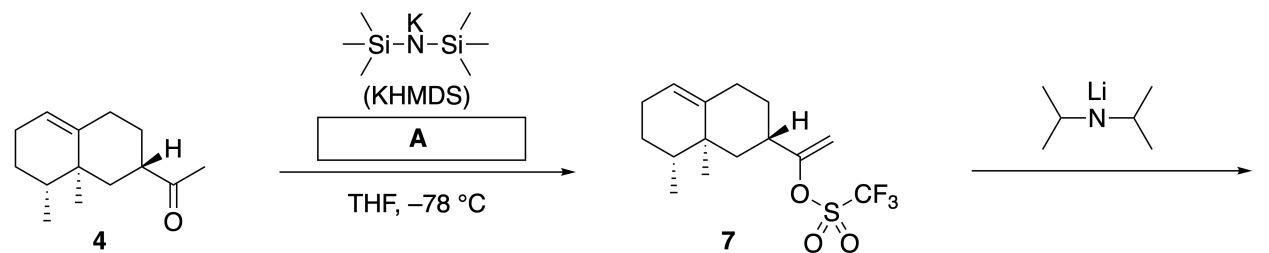
Inula linariifolia



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

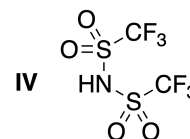
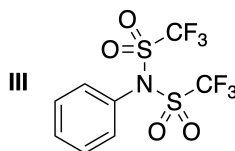
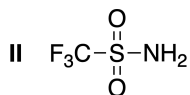
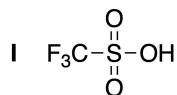
Seuraavaksi ketoni **4** muunnetaan esteriksi **15**. Yhdisteessä **8** (moolimassa: 188) säilyy kaikki yhdisteen **7** stereokeskukset. Yhdisteillä **9** ja **10** on viisi stereokeskusta eikä ollenkaan hiili-hiili-kaksoissidoksia. Ole-

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.

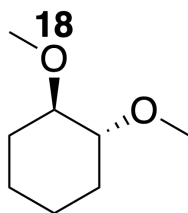


A.2 **Valitse** sopiva rakenne reagenssille A.

2pt

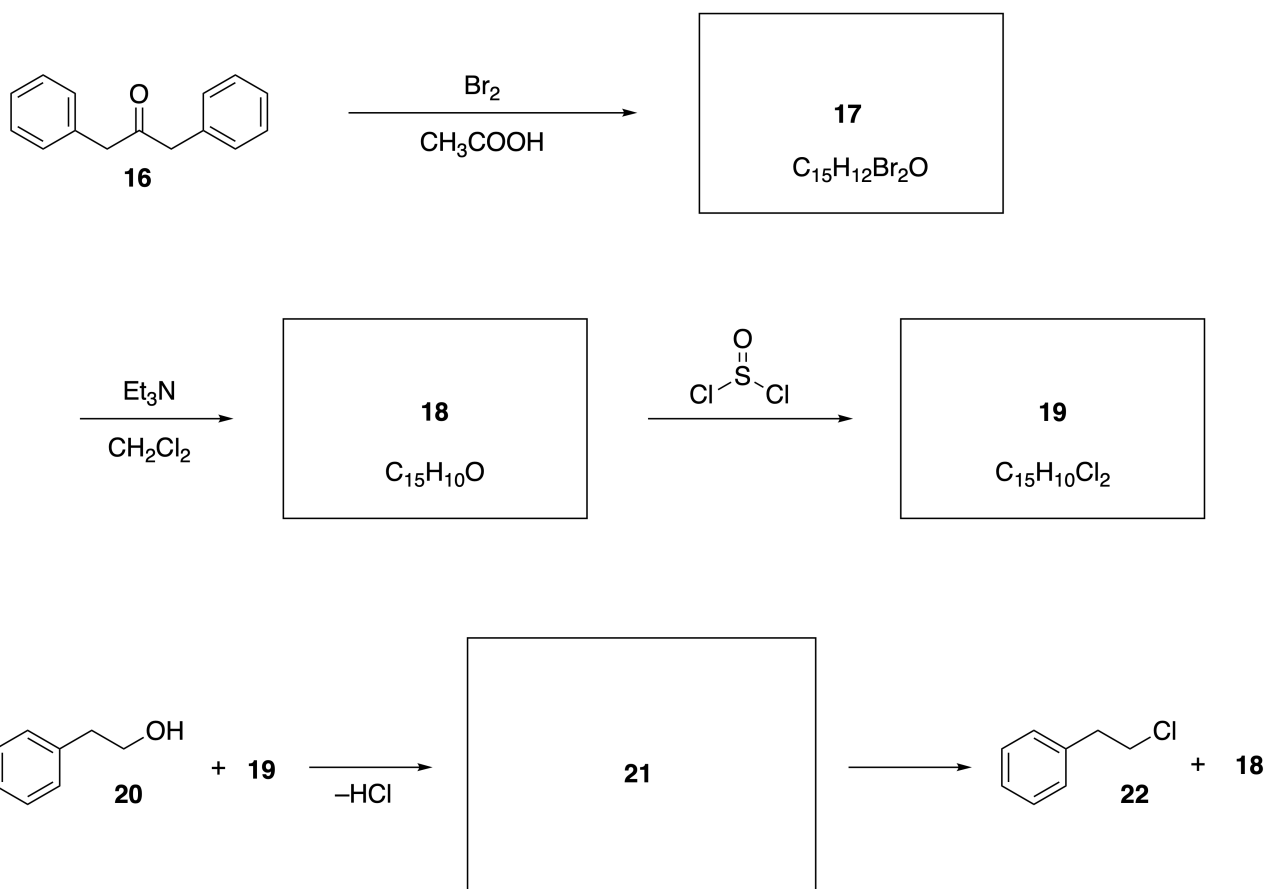


A.3 **Piirrä** yhdisteiden **8-14** rakenteet ja merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. **Merkitse** lisäksi yhdisteisiin **13** ja **14** lisätyt ^{18}O -atomit, kuten alla olevassa esimerkissä on esitetty.



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**.



^1H 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



FIN-3 C-7 A-1

A7-1
Finnish (Finland)

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)



FIN-3 C-7 A-3

A7-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

FIN-3 C-8 C-1

FIN-3 C-8 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 8
Cover sheet

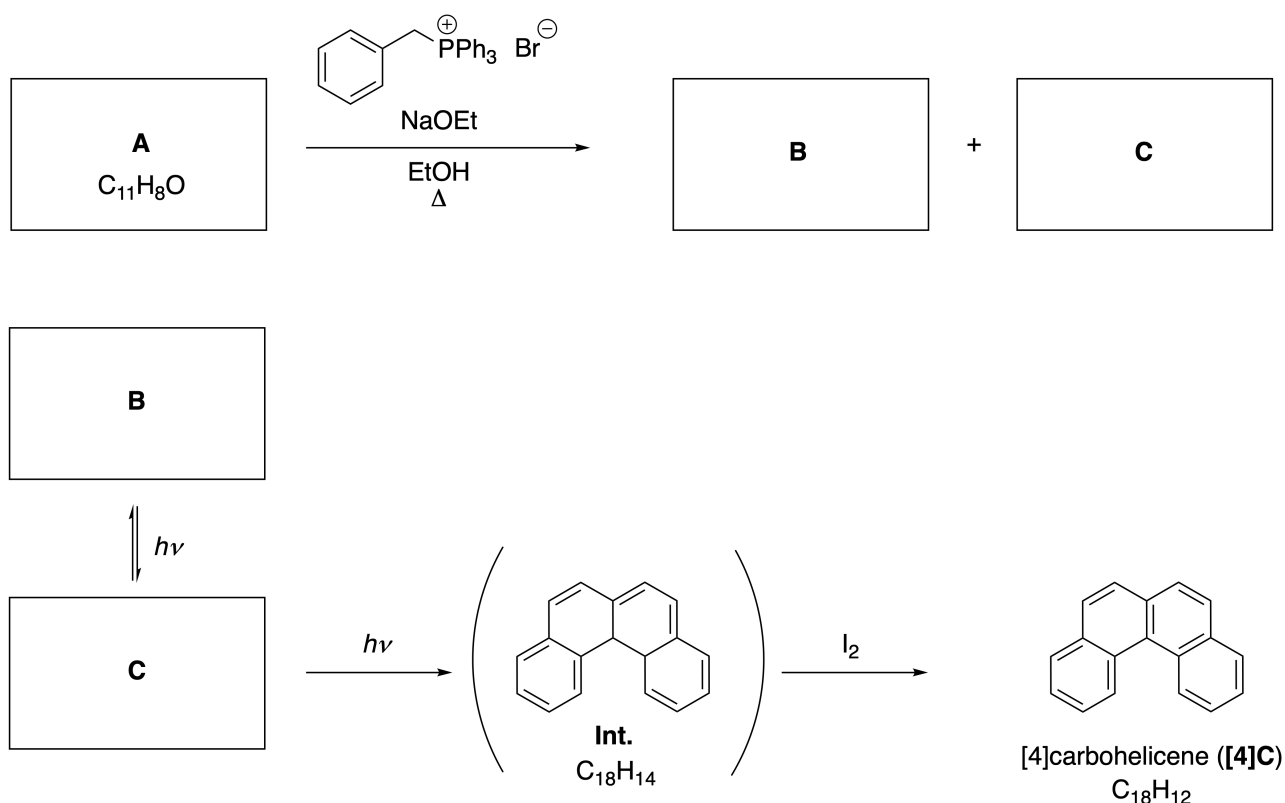
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

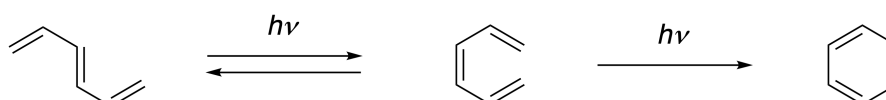
11 % kokonaispisteistä						
Tehtävä	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Yhteensä
Pisteet	9	3	7	3	4	26
Tulos						

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 valoreaktiolla hyödyntävällä synteesireitillä, jossa välituotteena muodostuva **Int.** hapettuu helposti jodilla.



Valoreaktio etenee samankaltaisesti kuin seuraavassa esimerkissä on näytetty.

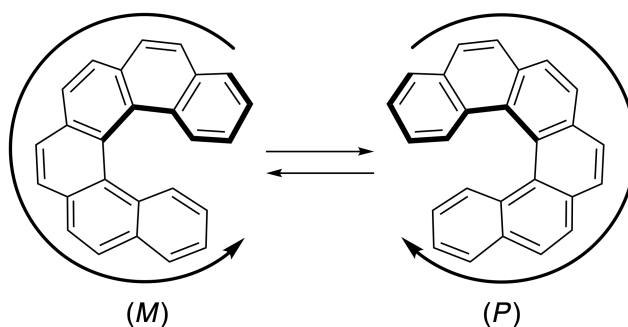


Huomaa: Piirrä kaikkiin vastauksiisi vuorottelevat yksöis- ja kaksoissidokset näkyviin samaan tapaan kuin karboheliseenin esimerkkirakenteessa. Älä käytä ympyröitä konjugoitujen π -systemien merkitsemiseen.

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

A.2 Yritykset syntetisoida [5]karboheliseeniiä samasta fosfoniumsuolasta ja tarkoituksenmukaisesta lähtöaineesta tuottivat vain hyvin pienen määrän [5]karboheliseeniiä. Sen sijaan reaktiossa muodostui tuote **D**, jonka moolimassa oli 2 Da matalampi kuin [5]karboheliseenin. Kemialliset siirtymät yhdisteen **D** $^1\text{H-NMR}$ -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)]

[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.

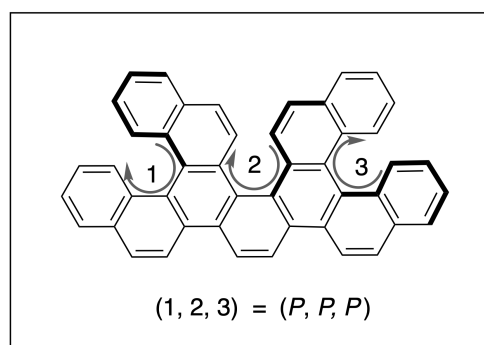
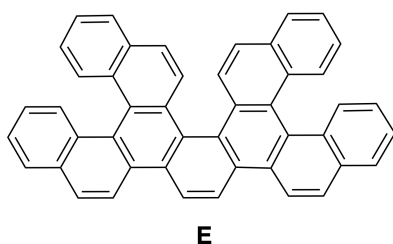


[n]Karboheliseenit, joilla n on suurempi kuin 4, voidaan enantiomeerisesti eristää kiraalisella kolonnikromatografialla, jonka kehitti professori Yoshio Okamoto.

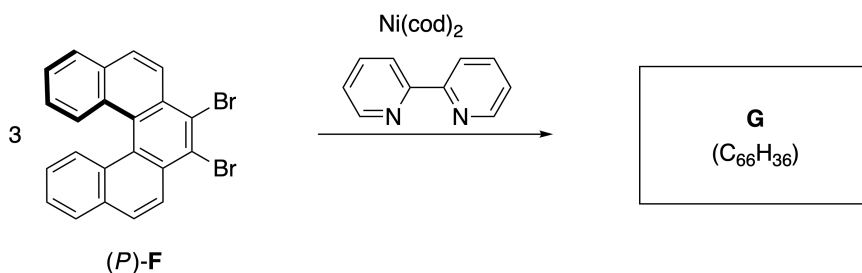
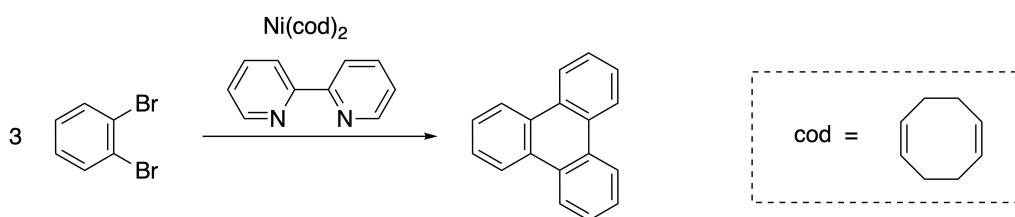


Kuvan lähde: Japani-palkinto-yhdistys.

Moninkertaiset heliseenit ovat molekyyliä, 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.

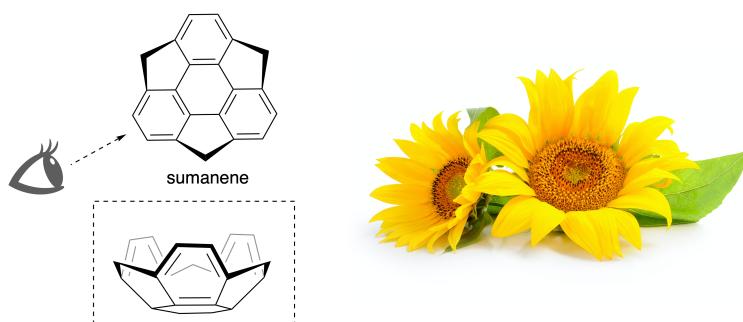


- A.3** 1,2-dibromibentseenin nikkelivälitteinen trimerisaatio tuottaa trifenyleeniä. 7pt
Kun yhdisteen **F** enantiomeerille (*P*)-**F** tehdään sama reaktio, saadaan tuotteena moninkertainen heliseeni **G** (C₆₆H₃₆). Kun otetaan huomioon, että stereoisomeerit eivät voi muuttua toisikseen reaktion aikana, **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 paikanumeroiden sekä *M*- ja *P*-merkintöjen avulla. Paikanumeroinnin 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*).

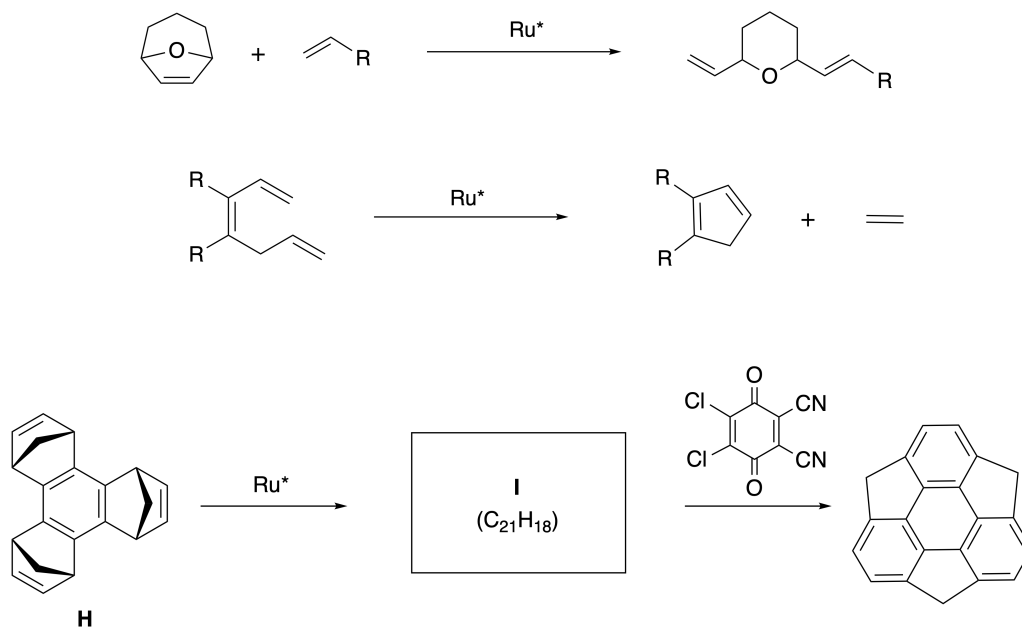


Osa B

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

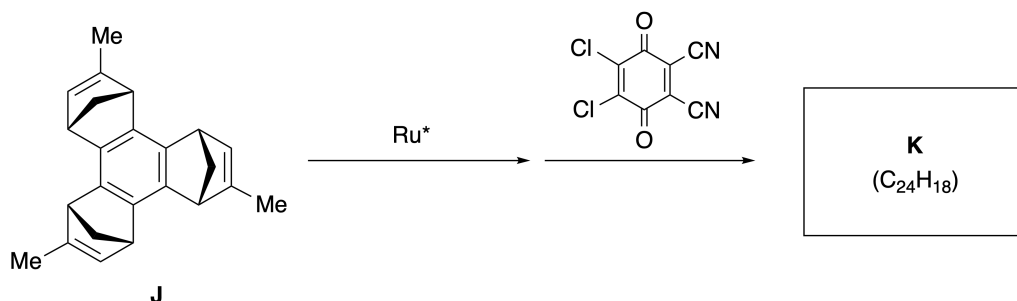


Tyypilliset ruteenikatalyytin (Ru^{*}) katalysoimat metateesireaktiot on esitetty alla.



B.1 Piirrä 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



FIN-3 C-8 A-1

A8-1
Finnish (Finland)

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)



FIN-3 C-8 A-2

A8-2
Finnish (Finland)

A.3 (7 pt)



FIN-3 C-8 A-3

A8-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

FIN-3 C-9 C-1

FIN-3 C-9 C
Samuel Klaver

ICHO
Problem 9
Cover sheet

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

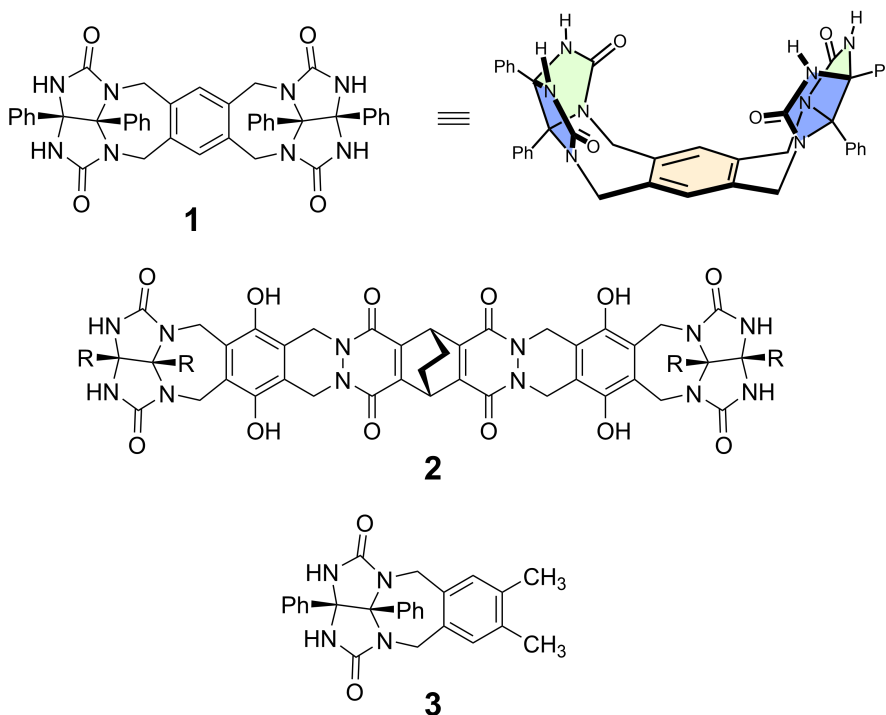
Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

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

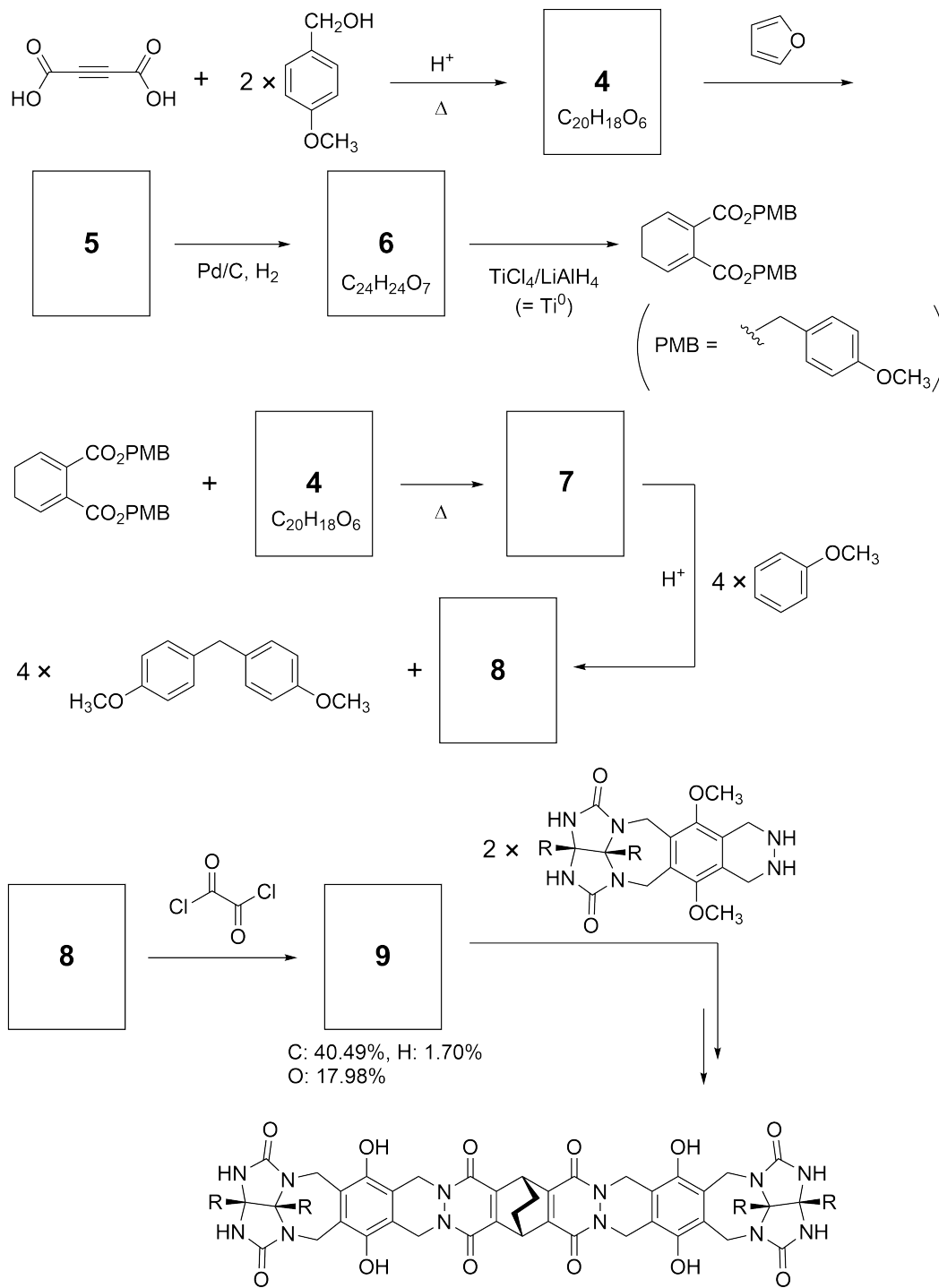
Jos tennispallon leikkaa sauman kohdalta, siitä jää jäljelle kaksi U:n muotoista palaa.



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



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 **13pt** substituenttina lyhennettä "PMB" sen sijaan, että piirtäisit kokonaisuudessaan *p*-metoksibentsyyli­ryhmän, joka on esitetty yllä olevassa kaaviossa.

Yhdisteen **1** massaspektrissä havaittiin selkeästi ionipiikki, joka vastasi sen dimeeriä (1_2), kun taas **3**:n ionipiikkiä ei havaittu yhdisteen **3** massaspektrissä. 1_2 :n liuoksen $^1\text{H-NMR}$ -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 (1_2). **2pt**

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

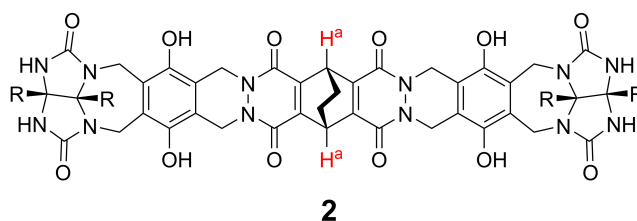


Tasapainovakio Z:n kapseloitumiseen 1_2 :n sisälle on määritelty alla:

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

Molekyylin kapseloitumista voidaan seurata NMR-spektroskopiolla. Esimerkiksi 1_2 C_6D_6 :ssa tuotti eri signaalit 1H -NMR-spektriin ennen ja jälkeen CH_4 :n lisäyksen.

Myös yhdiste **2** muodostaa jäykän ja suuremman dimeerisen kapselin (2_2). Dimeerin 2_2 1H -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.



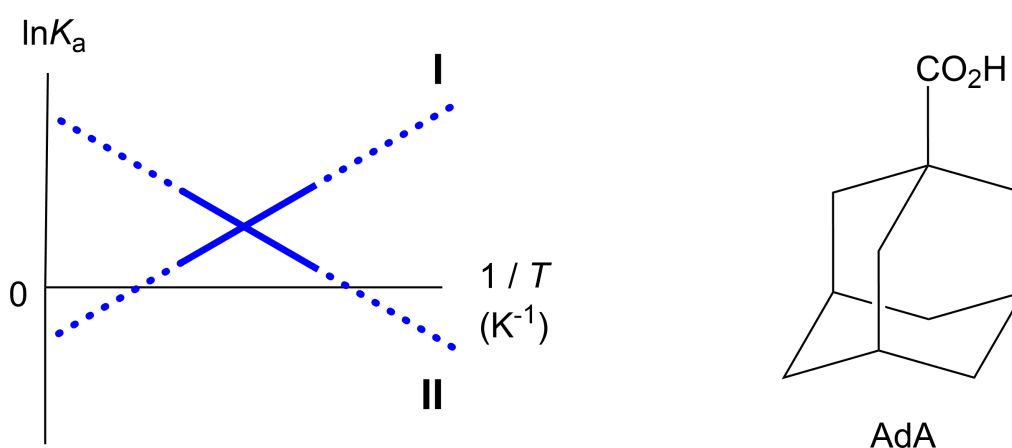
Liuotin	H^a :n δ (ppm)
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

A.4 **Määritä** dimeeriin 2_2 kapseloituneiden C_6D_6 - ja C_6D_5F -molekyylien lukumäärä, 3pt
mistä kukin H^a -signaali aiheutuu.

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

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

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



Yhtään C_6D_6 -molekyyliä ei ole kapseloituneena 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 Valitse 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)	1_2 ja CH_4	2_2 ja AdA
(5)	1_2 ja CH_4	2_2 ja AdA



FIN-3 C-9 A-1

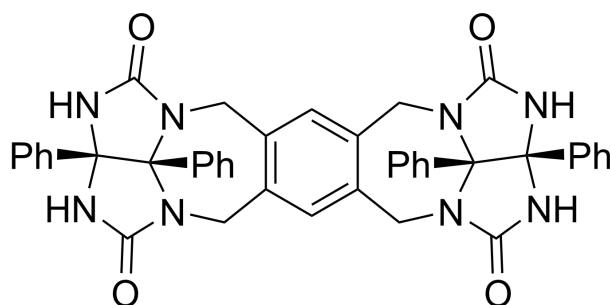
A9-1
Finnish (Finland)

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 ₆ D ₆ :n lukumäärä	C ₆ D ₅ F:n lukumäärä
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____