IChO
General instructions
Cover sheet

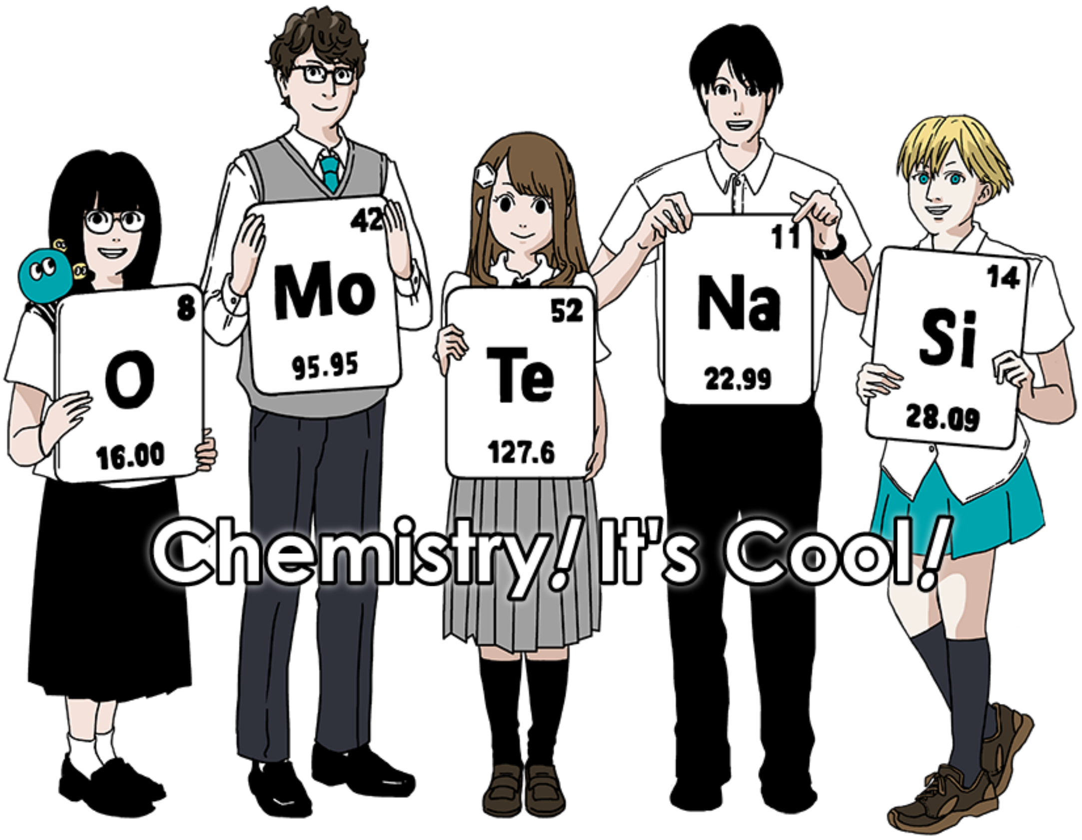
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25η Ιουλίου – 2α Αυγούστου, 2021

https://www.icho2021.org



Γενικές Οδηγίες

- Επιτρέπεται να χρησιμοποιήσετε μόνο στυλό για τις απαντήσεις.
- Η αριθμομηχανή σας πρέπει να μην είναι προγραμματιζόμενη.
- Αυτή η εξέταση έχει **9 θέματα**.
- Μπορείτε να λύσετε τα προβλήματα με οποιαδήποτε σειρά.
- Έχετε **5 ώρες** για να λύσετε όλα τα προβλήματα.
- Μπορείτε να **ξεκινήσετε** να δουλεύετε μόνο μετά την εντολή **ΕΝΑΡΞΗΣ**.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να γραφούν στα κατάλληλα **φύλλα απαντήσεων** με στυλό. Χρησιμοποιείστε το πίσω μέρος των ερωτήσεων εάν χρειάζεστε πρόχειρο. Απαντήσεις εκτός των πλαισίων απαντήσεων δεν θα βαθμολογηθούν.
- Γράψτε τους σχετικούς υπολογισμούς στα κατάλληλα πλαίσια όταν αυτό ζητείται. Πλήρης βαθμολογία δίνεται για σωστές απαντήσεις μόνο όταν φαίνεται πώς εργαστήκατε για αυτές.
- Ο επιτηρητής θα προειδοποιήσει όταν θα έχουν μείνει **30 λεπτά** πριν την εντολή **ΛΗΞΗΣ**.
- **Πρέπει να σταματήσετε** να γράφετε μόλις δοθεί η εντολή **ΛΗΞΗΣ**. Εάν δεν σταματήσετε να γράφετε το γραπτό σας θα μηδενιστεί.
- Η επίσημη έκδοση των θεμάτων στα Αγγλικά είναι διαθέσιμη εάν τη ζητήσετε για λόγους επεξήγησης.
- Δεν επιτρέπεται να σηκωθείτε από τη θέση σας δίχως άδεια. Εάν χρειάζεστε οποιαδήποτε βοήθεια (χαλασμένη αριθμομηχανή, ανάγκη για τουαλέτα, κ.ο.κ.), σηκώστε το χέρι σας και περιμένετε μέχρι να έρθει ο επιτηρητής.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ!

Πληροφορίες για τα θέματα και τη βαθμολόγηση

	Τίτλος	**Συνολική βαθμολογία**	**Ποσοστό**
1	Το υδρογόνο σε μία μεταλλική επιφάνεια	**24**	**11**
2	Ισοτοπική χρονοκάψουλα	**35**	**11**
3	Νόμος Lambert–Beer ?	**22**	**8**
4	Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου	**32**	**11**
5	Το μυστηριώδες πυρίτιο	**60**	**12**
6	Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης	**45**	**13**
7	Παίζοντας με τη non-benzenoid αρωματικότητα	**36**	**13**
8	Δυναμικά οργανικά μόρια και η χειρικότητά τους	**26**	**11**
9	Συμπάθειες και αντιπάθειες της κάψουλας	**23**	**10**
		Σύνολο	**100**

Φυσικές σταθερές κι εξισώσεις

Σταθερές

Ταχύτητα του φωτός στο κενό	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Σταθερά Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Στοιχειώδες φορτίο	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Μάζα ηλεκτρονίου	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Ηλεκτρική σταθερά (διαπερατότητα του κενού)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Σταθερά Avogadro	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Σταθερά Boltzmann	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Σταθερά Faraday	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Σταθερά αερίων	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Ατομική μονάδα μάζας	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Πρότυπη πίεση	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Ατμοσφαιρική πίεση	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Μηδέν κλίμακας Κελσίου	0 °C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Πικόμετρο	1 pm $= 10^{-12}$ m
Ηλεκτρονιοβόλτ	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 ppt $= 10^{-12}$
π	$\pi = 3.141592653589793$
Βάση νεπερίου λογαρίθμου (σταθερά Euler)	$e = 2.718281828459045$

Εξισώσεις

Νόμος ιδανικών αερίων	$PV = nRT$, όπου P η πίεση, V ο όγκος, n η ποσότητα της ουσίας, T η απόλυτη θερμοκρασία του ιδανικού αερίου.
Νόμος Coulomb	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, όπου F η ηλεκτροστατική δύναμη, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ η σταθερά Coulomb, q_1 και q_2 οι απόλυτες τιμές των φορτίων, και r η απόσταση μεταξύ των φορτίων.
Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής	$\Delta U = q + w$, όπου ΔU η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, q η διδόμενη θερμότητα, w το παραχθέν έργο.
Ενθαλπία H	$H = U + PV$
Εντροπία κατά Boltzmann S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, όπου W ο αριθμός των μικροσκοπικών καταστάσεων.
Μεταβολή της εντροπίας ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, όπου q_rev η θερμότητα για την ιδανική αντιστρέψιμη διαδικασία.
Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, όπου K η σταθερά ισορροπίας, z ο αριθμός ηλεκτρονίων, E° το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου.
Πηλίκο αντίδρασης Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Για μια αντίδραση $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, όπου [A] η συγκέντρωση του A.

Μεταβολή θερμότητας Δq	$\Delta q = n c_{\mathrm{m}} \Delta T$, όπου c_{m} η ανεξάρτητη της θερμοκρασίας γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα.
Εξίσωση Nernst για οξειδοαναγωγική αντίδραση	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, όπου C_{ox} η συγκέντρωση της οξειδωμένης ουσίας, C_{red} η συγκέντρωση της ανηγμένης ουσίας.
Εξίσωση Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, όπου k η σταθερά ταχύτητας, A ο προεκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης. $\exp(x) = e^x$
Εξίσωση Lambert–Beer	$A = \varepsilon l c$, όπουA η απορρόφηση, ε ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας, l η οπτική διαδρομή, c η συγκέντρωση του διαλύματος.
Εξίσωση Henderson–Hasselbalch	Για μια ισορροπία $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, όπου η σταθερά ισορροπίας είναι K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Ενέργεια φωτονίου	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, όπου ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος του φωτός.
Άθροισμα γεωμετρικής προόδου	Όταν$x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Προσέγγιση για την επίλυση ορισμένων προβλημάτων	Όταν $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Περιοδικός Πίνακας

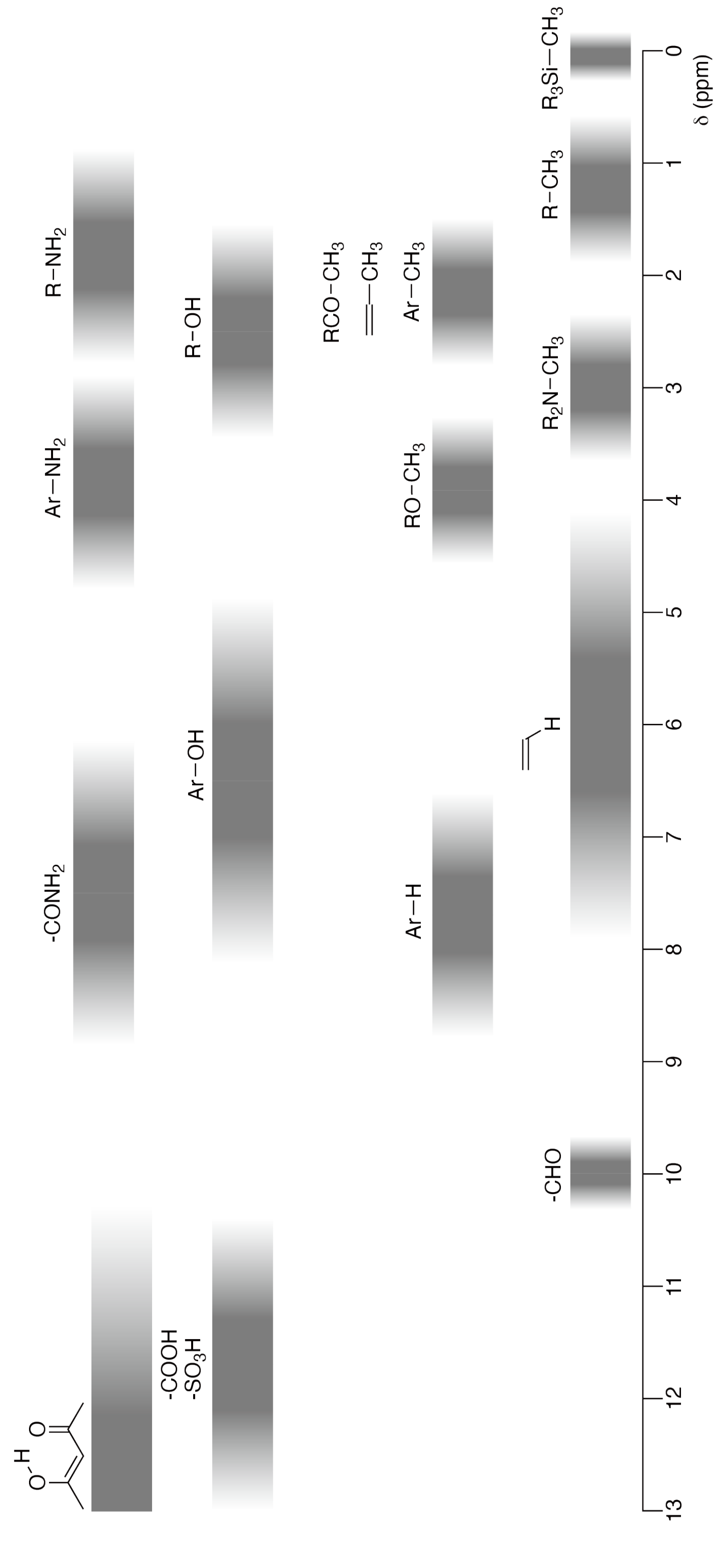
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

Key:

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

57-71 La-Lu Lanthanoids :	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids :	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

^{1}H NMR χημικές μετατοπίσεις



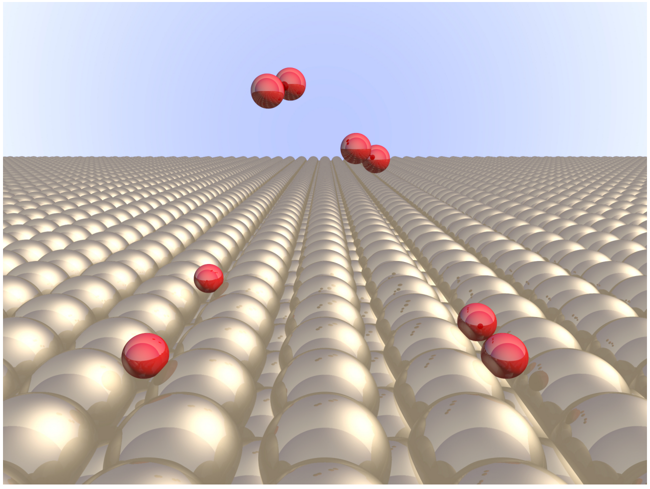
$\Delta\delta$ για μονοαλκυλιωμένο παράγωγο: *περ.* +0.4 ppm

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Το υδρογόνο σε μία μεταλλική επιφάνεια

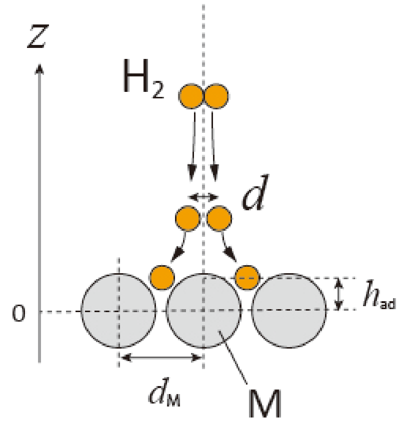
11 % της ολικής Βαθμολογίας							
Ερώτηση	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	6	4	5	3	3	3	**24**
Βαθμός							



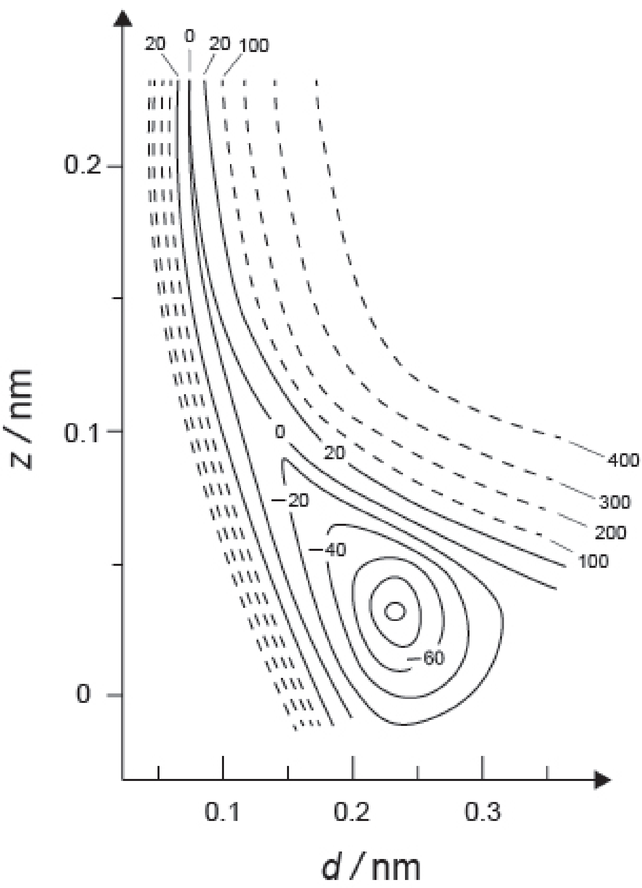
Το υδρογόνο αναμένεται να είναι μία μελλοντική πηγή ενέργειας που δεν θα εξαρτάται από τα ορυκτά καύσιμα. Εδώ θα μελετήσουμε τη διεργασία αποθήκευσης του υδρογόνου σε μέταλλα, η οποία σχετίζεται με την τεχνολογία μεταφοράς του.

Μέρος A

Το υδρογόνο απορροφάται στο σύνολο της μάζας του μετάλλου μέσω της επιφάνειας του. Αρχικά γίνεται προσρόφηση του υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, με (g) και (ad) συμβολίζονται η αέρια και η προσροφημένη μορφή του υδρογόνου αντιστοίχως. Τα μόρια του υδρογόνου (H_2) όταν φτάσουν στην μεταλλική επιφάνεια (M), σταδιακά διαχωρίζονται σε άτομα H και προσροφώνται σε ατομική μορφή H (Εικ. 1). Στην Εικ.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας του H_2 συναρτήσει δύο μεταβλητών: της ενδομοριακής απόστασης των ατόμων, d, και το ύψος από τα άτομα της μεταλλικής επιφάνειας, z. Ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων H είναι παράλληλος με την μεταλλική επιφάνεια και το κέντρο μάζας του μορίου βρίσκεται πάντα επάνω στην κάθετη διακεκομμένη γραμμή, όπως φαίνεται στην Εικ.1. Στην Εικ. 2 φαίνεται το contour plot της δυναμικής ενέργειας κατά τον διαχωρισμό που συμβαίνει στην επιφάνεια. Οι αριθμοί στις ισοϋψείς καμπύλες αντιστοιχούν στην δυναμική ενέργεια εκφρασμένη σε kJ ανά mole H_2. Οι συνεχείς γραμμές απέχουν μεταξύ τους 20 kJ mol^{-1}, οι διακεκομμένες 100 kJ mol^{-1}, και η συνεχής με την διακεκομμένη 80 kJ mol^{-1}. Η zero-point vibration energy να αγνοηθεί.



Εικ. 1 Ορισμός μεταβλητών. Το σχήμα δεν είναι σε κλίμακα.



Εικ. 2

A.1 Για κάθε μία από τις ερωτήσεις (i)–(iii), **επιλέξτε** από τις απαντήσεις A–G, αυτή με την πλησιέστερη τιμή. 6pt

(i) Η ενδομοριακή απόσταση μεταξύ των ατόμων στο μόριο του αερίου H_2 είναι

(ii) Η ενδομοριακή απόσταση μεταξύ των ατόμων του μετάλλου (d_M στην Εικ. 1) είναι

(iii) Η απόσταση μεταξύ των προσροφημένων ατόμων H και της μεταλλικής επιφάνειας (h_{ad} στην Εικ. 1) είναι

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

A.2 Για κάθε μία από τις ερωτήσεις (i)–(ii), **επιλέξτε** από τις απαντήσεις A–H, αυτή με την πλησιέστερη τιμή. 4pt

(i) Η ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό του αέριου H_2 σε αέρια H είναι
$[H_2(g) \rightarrow 2H(g)]$

(ii) Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την προσρόφηση του αέριου H_2 είναι
$[H_2(g) \rightarrow 2H(ad)]$

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

Μέρος B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 Η r_3 εκφράζεται από τον τύπο: 5pt

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

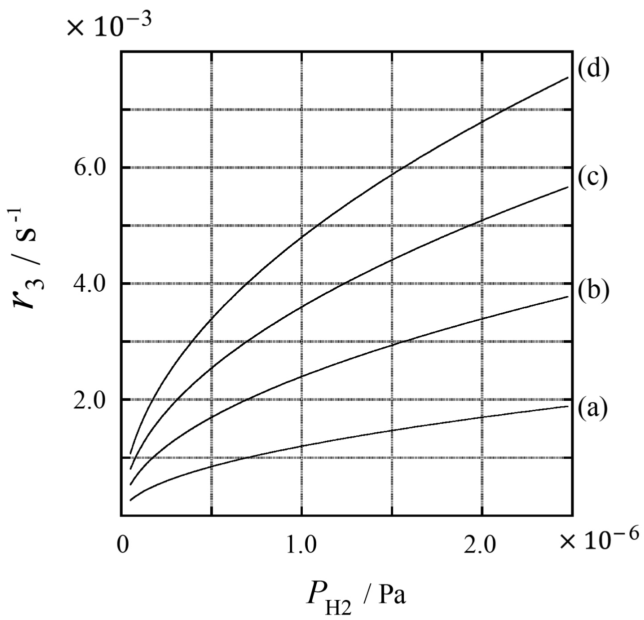
Εκφράστε το C συναρτήσει των k_1 και k_2.

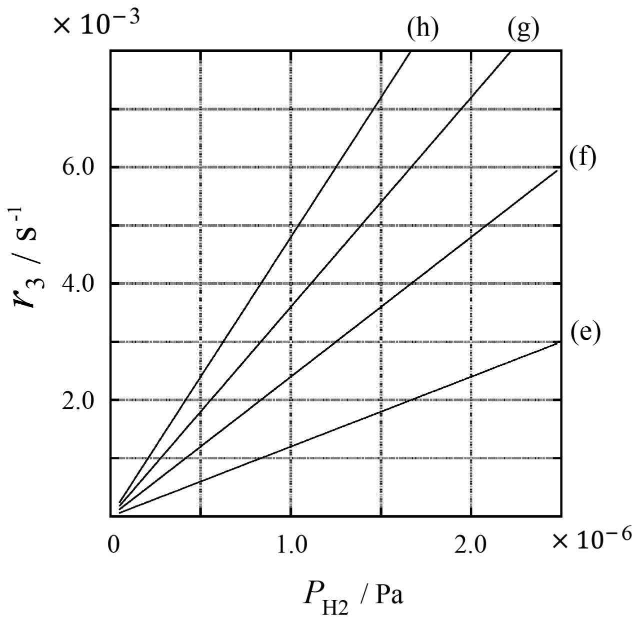
Ένα δείγμα μετάλλου με εμβαδόν επιφάνειας $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 τοποθετείται σε δοχείο (όγκου 1L = 1.0×10^{-3} m^3) με H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Η πυκνότητα των θέσεων της επιφάνειας, που μπορούν να προσροφήσουν άτομα H, είναι $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Η θερμοκρασία της επιφάνειας διατηρείται σταθερή στους $T = 400$ K. Κατά την διάρκεια της εξέλιξης της αντίδρασης (1), η P_{H_2} μειώνεται με σταθερό ρυθμό $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}.Υποθέστε ότι το H_2 είναι ένα ιδανικό αέριο και ότι ο όγκος του μετάλλου είναι αμελητέος.

B.2	**Υπολογίστε** την ποσότητα *A* των απορροφημένων ατόμων H σε moles ανά μονάδα επιφανείας ανά μονάδα χρόνου, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	**Υπολογίστε** την τιμή του k_3 , για $T = 400$ K και C = 1.0×10^2 Pa^{-1}. Εάν δεν απαντήσατε στο ερώτημα **B.2**, χρησιμοποιήστε την τιμή $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

B.4	Σε άλλη τιμή T, δίνεται ότι $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} και $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Στα διαγράμματα που ακολουθούν εκφράζεται το r_3 συναρτήσει της P_{H_2}σε αυτή την θερμοκρασία T. **Επιλέξτε** την σωστή καμπύλη από τις (a)–(h).	3pt





Το Υδρογόνο σε μία μεταλλική επιφάνεια

Μέρος A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Μέρος B

B.1 (5 pt)

$C =$ ______________

B.2 (3 pt)

$A =$ ______________ mol s^{-1} m^{-2}

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ ________________ s^{-1}

B.4 (3 pt)

____

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Ισοτοπική χρονοκάψουλα

11 % της ολικής Βαθμολογίας					
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	A.4	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	8	8	10	9	**35**
Βαθμός					

Τα μόρια που περιέχουν διαφορετικά ισότοπα, όπως τα CH_4 και CH_3D, ονομάζονται isotopologues. Τα isotopologues μόρια γενικά θεωρούμε ότι έχουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά. Όμως στην φύση παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις.

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

Δίνεται η ακόλουθη ισορροπία:

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

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

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

π.χ. το $W = 1$ για το $^{12}C^{16}O_2$ και το $^{12}C^{18}O_2$, ενώ το $W = 2$ για το $^{12}C^{16}O^{18}O$ επειδή τα άτομα του οξυγόνου είναι διαφορετικά ισότοπα άρα και διακριτά σε αυτό το μόριο. Επειδή στο δεξιό μέλος της ισορροπίας (eq.1) υπάρχουν δύο μόρια $^{12}C^{16}O^{18}O$, το W υπολογίζεται $W = 2^2 = 4$.

A.1 Η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH, στην (eq. 3) είναι πάντα θετική σε όλες τις θερμοκρασίες. 8pt

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

Υπολογίστε τις τιμές της σταθεράς της χημικής ισορροπίας, K, της (eq. 3) σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($T \to 0$) και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T \to +\infty$). Υποθέστε ότι δεν αλλάζει η αντίδραση σε αυτές τις θερμοκρασίες και ότι η τιμή του ΔH συγκλίνει σε μία σταθερή τιμή για τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η ΔH της ακόλουθης αντίδρασης υπολογίζεται μέσω των μοριακών δονήσεων.

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

Στους T = 0 K, η δονητική ενέργεια ενός διατομικού μορίου, συχνότητας δόνησης ν [s^{-1}], εκφράζεται :

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

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

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

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

A.2 Η συχνότητα της δόνησης του H_2 ισούται 4161.0 cm^{-1} . **Υπολογίστε** την τιμή της ΔH, σε J mol^{-1}, σε T = 0 K για την παρακάτω αντίδραση. 8pt

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

Θεωρήστε ότι:
- μόνο η δονητική ενέργεια συνεισφέρει στην τιμή της ΔH.
- Για τα μόρια H_2, HD, και D_2 , η k έχει την ίδια τιμή.
- Η μάζα του H είναι 1 Da και η μάζα του D είναι 2 Da.

Ο λόγος των mole για τα H_2, HD, και D_2 εξαρτάται από την θερμοκρασία όταν το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση ισορροπίας. Το Δ_{D_2} ορίζεται ως :

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

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

A.3	**Υπολογίστε** την τιμή του Δ_{D_2} στην κατάσταση ισορροπίας (eq.4) σε μία θερμοκρασία όπου η τιμή της K είναι 0.300. Θεωρήστε ότι η αναλογία D και H είναι 1.5576×10^{-4} και $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, αντιστοίχως.	10pt

Γενικά, η αναλογία mole για δις-υποκατεστημένα isotopologue, που περιέχουν δύο ”βαριά” ισότοπα σε ένα μόριο, αυξάνει με μείωση της θερμοκρασίας. Θεωρείστε ότι στους λόγους mole τα μόρια του CO_2 με μοριακή μάζα 44 και 47, θα συμβολίζονται $CO_2[44]$ και $CO_2[47]$. Το Δ_{47} ορίζεται:

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

όπου $R_{47} = \frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ στο δείγμα και $R_{47}^{*} = \frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ για $T \to +\infty$. Η αφθονία για τα ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου φαίνεται παρακάτω. Αγνοείστε κάθε άλλο ισότοπο που δεν φαίνεται παρακάτω.

	^{12}C	^{13}C
Αφθονία	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Αφθονία	0.997621	0.0003790	0.0020000

Η εξάρτηση του Δ_{47} από την T (όταν αυτή μετρείται σε K) δίνεται από τον τύπο :

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

A.4	Η τιμή του R_{47} για δείγμα από απολιθωμένο πλαγκτόν από την Ανταρκτική βρέθηκε 4.50865×10^{-5}. **Υπολογίστε** την θερμοκρασία χρησιμοποιώντας την τιμή του R_{47}. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί σε αυτή του αέρα, όταν το πλαγκτόν ήταν ζωντανό. Για τον υπολογισμό να χρησιμοποιήσετε, μόνο το πιο άφθονο isotopologue του $CO_2[47]$.	9pt

Ισοτοπική Χρονοκάψουλα

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ ______________________

A.4 (9 pt)

$T =$ ____________________ K

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Νόμος Lambert–Beer ?

8 % της ολικής Βαθμολογίας				
Ερώτηση	A.1	B.1	B.2	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	10	6	6	**22**
Βαθμός				

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

Μέρος A

Ένα υδατικό διάλυμα **X** παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας HA και NaA. Οι τελικές συγκεντρώσεις $[\mathrm{A^-}]$, $[\mathrm{HA}]$, και $[\mathrm{H^+}]$ στο διάλυμα **X** είναι 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, και1.00×10^{-4} mol L^{-1}, αντιστοίχως. Στο διάλυμα υπάρχει η ακόλουθη ισορροπία:

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

Η οπτική διαδρομή συμβολίζεται με l στο Μέρος A. Θεωρείστε ότι η πυκνότητα δεν μεταβάλλεται κατά την αραίωση και ότι η μόνη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η (eq. 1).

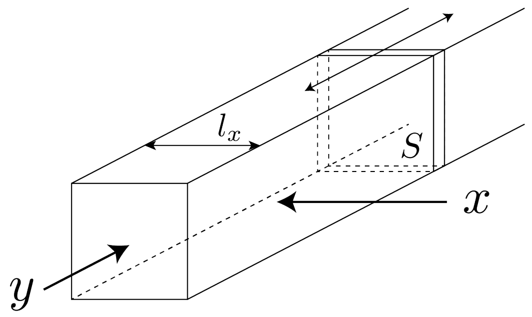
A.1 Η απορρόφηση του διαλύματος **X** στο μήκος κύματος λ_1 είναι A_1. Το διάλυμα **X** αραιώνεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος που έχει pH = 2.500, και ο τελικός όγκος είναι ο διπλάσιος του αρχικού. Μετά την αραίωση η τιμή της απορρόφησης δεν μεταβάλλεται και παραμένει A_1 στο μήκος κύματος λ_1. **Υπολογίστε** τον λόγο $\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$, όπου τα $\varepsilon_{\mathrm{HA}}$ και $\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$ είναι οι συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των HA και $\mathrm{A^-}$, αντιστοίχως, στο μήκος κύματος λ_1. 10pt

Μέρος B

Θεωρήστε την ακόλουθη ισορροπία στην αέρια φάση.

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

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



Δίνονται, αν χρειάζονται:

	Αρχικά		Στην χημική ισορροπία	
	D	M	D	M
Μερική πίεση	P	0	p_{D}	p_{M}
ποσότητα σε mole	n_0	0	n_{D}	n_{M}
όγκος	V_0		V	

B.1 Η απορρόφηση του/των αερίου/ίων στο μήκος κύματος λ_{B1} μετρημένη κατά την διεύθυνση x ($l = l_x$) έχει σταθερή τιμή A_{B1} , τόσο αρχικά όσο και στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας. **Υπολογίστε** τον λόγο $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ στο λ_{B1}, όπου τα ε_{D} και ε_{M} είναι οι συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των D και M, αντιστοίχως. 6pt

B.2 Η απορρόφηση του/των αερίου/ίων στο μήκος κύματος λ_{B2} μετρημένη κατά την διεύθυνση y έχει σταθερή τιμή A_{B2} , τόσο αρχικά ($l = l_{y0}$) όσο και στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας ($l = l_y$). **Υπολογίστε** τον λόγο $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ στο λ_{B2}. 6pt

Νόμος Lambert–Beer ?

Μερος A

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)

A.1 (cont.)

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

Μέρος B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathsf{D}}/\varepsilon_{\mathsf{M}} =$ ____________________

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathsf{D}}/\varepsilon_{\mathsf{M}} =$ ______________________

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου

11 % της ολικής βαθμολογίας							
Ερώτηση	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	6	5	4	3	5	9	**32**
Βαθμός							

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

Μέρος A

Για τη διάλυση του υδροξειδίου του ψευδαργύρου $Zn(OH)_2(s)$ στους 25 °C είναι υπεύθυνες οι ισορροπίες (eq. 1–4):

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

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

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

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

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

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

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

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

Μέρος B

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

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

Το οξείδιο του ψευδαργύρου, ακολούθως, ανάγεται σε μεταλλικό ψευδάργυρο με υδρογόνο:

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

B.1	Για να γίνεται η αντίδραση (7) σε σταθερή πίεση υδρογόνου 1 bar, είναι απαραίτητο να μειώνεται η μερική πίεση των παραγόμενων υδρατμών. **Υπολογίστε** τη μέγιστη τιμή της μερικής πίεσης των υδρατμών έτσι ώστε να γίνεται η αντίδραση (7) στους 300 °C. Στους 300 °C και συνολική πίεση όλων των αερίων ίση με 1 bar, οι ενέργειες σχηματισμού κατά Gibbs του οξειδίου του ψευδαργύρου και των υδρατμών είναι $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ και$\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, αντιστοίχως.	4pt

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) στις μπαταρίες μετάλλου-αέρα. Στο ηλεκτρόδιο αυτό συνυπάρχουν Zn και ZnO. Η ακόλουθη οξειδοαναγωγική αντίδραση χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού με E° (ΗΕΔ) στους 25 °C και πίεση 1 bar:

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

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

Όρος Fuji

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

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

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

B.4 **Υπολογίστε** τη μεταβολή της ενέργειας κατά Gibbs για την αντίδραση (6) στους $25\,^{\circ}$C. Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ και $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ στους $25\,^{\circ}$C και1 bar, (10) και (11) αντιστοίχως. 9pt

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

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

Η οξειδοαναγωγική χημεία του ψευδαργύρου

Μέρος A

A.1 (6 pt)

_______________ $<$ pH $<$ _______________

A.2 (5 pt)

_______________ %

Μέρος B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O}=$ ______________ bar

B.2 (3 pt)

______________ g

B.3 (5 pt)

_______________ V

B.4 (9 pt)

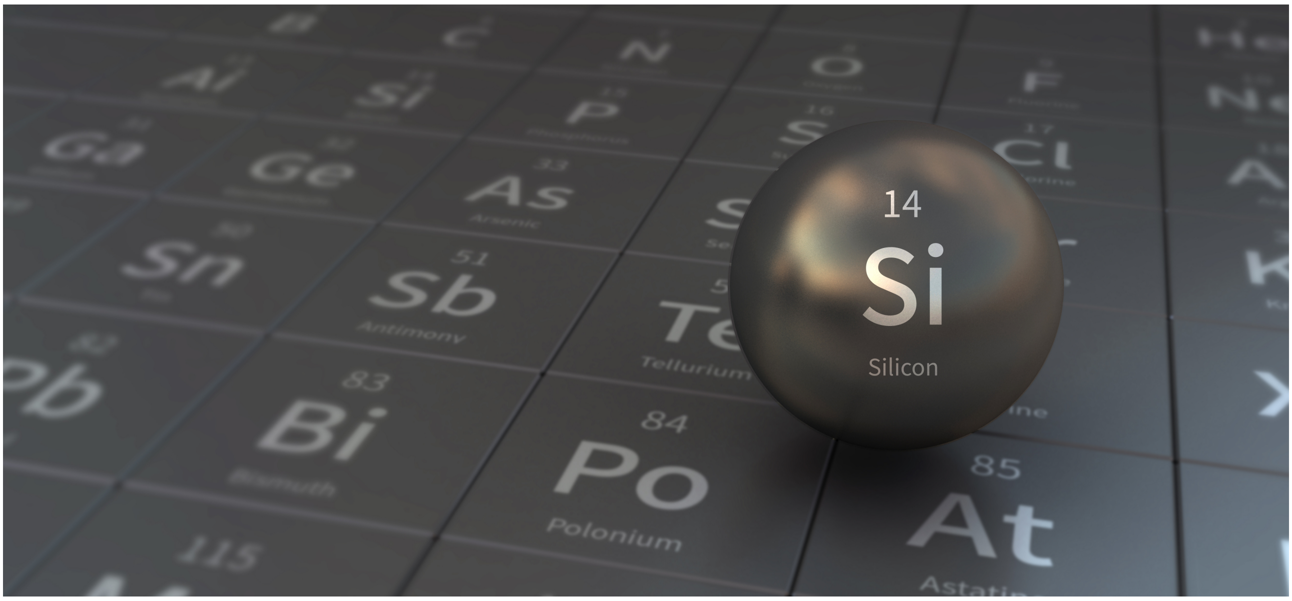
$\Delta G^{\circ} =$ ____________ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Το μυστηριώδες πυρίτιο

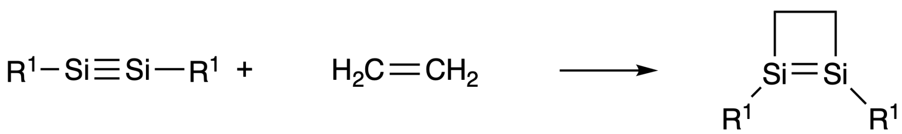
12 % της ολικής βαθμολογίας								
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Σύνολο**
Μέγιστος Βαθμός	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Βαθμός								



Παρότι το πυρίτιο ανήκει κι αυτό στη 14η ομάδα όπως ο άνθρακας, οι ιδιότητές τους διαφέρουν σημαντικά.

Μέρος A

Σε αντίθεση με τον τριπλό δεσμό άνθρακα–άνθρακα, ο τριπλός δεσμός πυριτίου–πυριτίου, όπως στην ένωση R^1–Si ≡ Si–R^1 (όπου R: οργανικός υποκαταστάτης), είναι εξαιρετικά δραστικός. Για παράδειγμα, αντιδρά με το αιθένιο σχηματίζοντας ένα κυκλικό προϊόν το οποίο περιέχει έναν τετραμελή δακτύλιο.



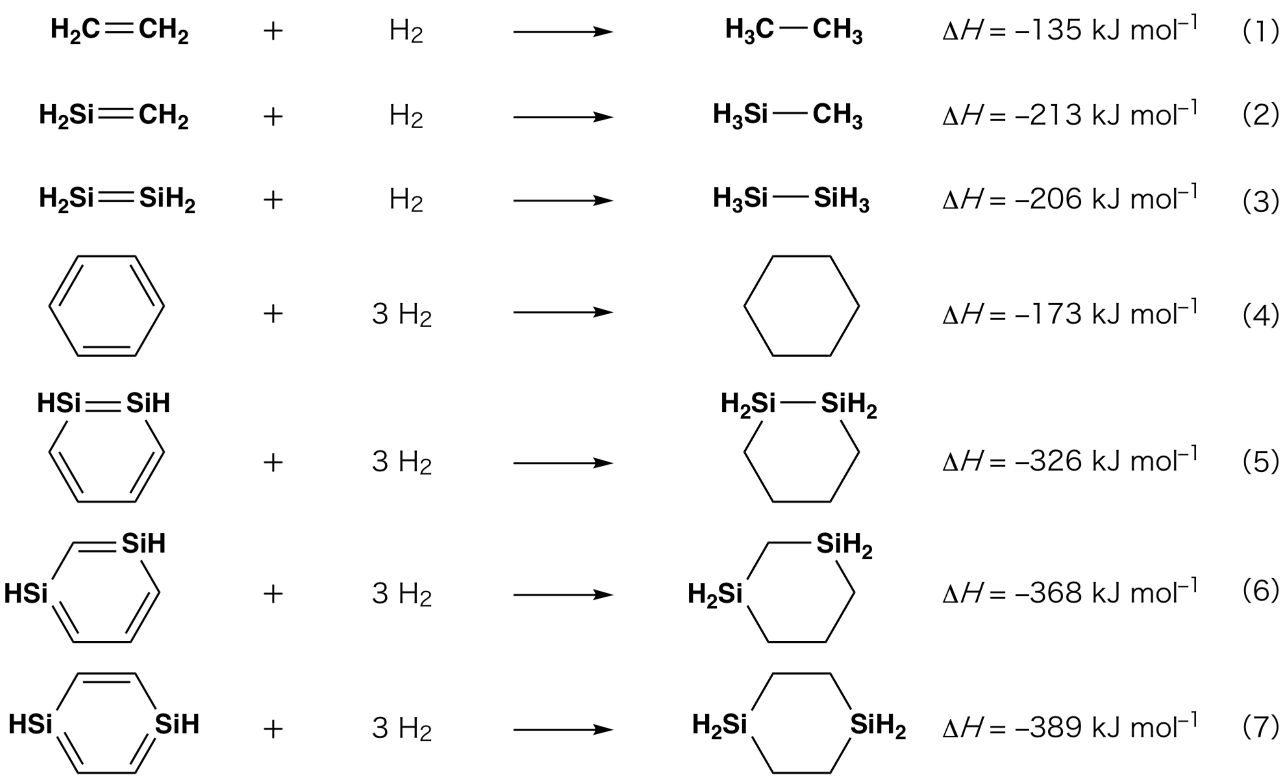
Όταν αντιδρά το R^1–Si ≡ Si–R^1 με ένα αλκίνιο (R^2–C ≡ C–R^2), αρχικά σχηματίζεται, ως ενδιάμεσο, η ένωση **A** η οποία περιέχει έναν τετραμελή δακτύλιο. Στη συνέχεια, η ένωση **A** αντιδρά με ένα ακόμη μόριο R^2–C ≡ C–R^2 σχηματίζοντας τις ισομερείς ενώσεις **B** και **C**. Και τα δύο αυτά ισομερή έχουν δομή που μοιάζει με το βενζόλιο (κυκλική συζυγιακή δομή). Αυτές οι ενώσεις αποκαλούνται ‘disilabenzenes’ και στον εξαμελή δακτύλιό τους αποδίδεται ο μοριακός τύπος $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

$$R^1-Si\equiv Si-R^1 + R^2-C\equiv C-R^2 \longrightarrow \mathbf{A} \xrightarrow{R^2-C\equiv C-R^2} \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

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

A.1	**Σχεδιάστε** τους συντακτικούς τύπους των **A**, **B**, και **C** χρησιμοποιώντας τα R^1, R^2, Si, και C, δίνοντας μόνο μία από τις πιθανές δομές συντονισμού για κάθε ένα από αυτά.	9pt

A.2	**Υπολογίστε** την απόλυτη τιμή της ενέργειας σταθεροποίησης λόγω αρωματικότητας (aromatic stabilization energy - ASE) για το βενζόλιο και για το ισομερές **C** (για την περίπτωση όπου $R^1 = R^2 = H$), λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές για τη μεταβολή ενθαλπίας των παρακάτω αντιδράσεων υδρογόνωσης ακόρεστων συστημάτων (Εικ. 1).	7pt



Εικ. 1

Όταν θερμαίνεται διάλυμα του **C** σε ξυλόλιο, αυτό ισομερίζεται και σχηματίζει ένα μείγμα με τις ενώσεις **D** και **E**, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Ο λόγος mole **D** : **E** = 1 : 40.0 στους 50.0 °C ενώ γίνεται **D** : **E** = 1 : 20.0 στους 120.0 °C.

A.3	**Υπολογίστε** την ΔH για τον μετασχηματισμό του **D** σε **E**. Υποθέστε ότι η ΔH δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία.	6pt

Ο ισομερισμός του **C** προς **D** και **E** γίνεται με μετατροπή αποκλειστικά π-δεσμών σε σ-δεσμούς χωρίς να σπάσει κανένας σ-δεσμός. Τα φάσματα ^{13}C NMR για τις ισομερείς ενώσεις **D** και **E** παρουσιάζουν μία κορυφή και δύο κορυφές, αντιστοίχως, οι οποίες οφείλονται στον εξαμελή σκελετό Si_2C_4 που περιέχουν. Ο σκελετός της **D** δεν περιέχει κανέναν τριμελή δακτύλιο, ενώ της **E** περιέχει δύο τριμελείς δακτυλίους που έχουν μία κοινή πλευρά.

A.4	**Σχεδιάστε** τους συντακτικούς τύπους των **D** και **E** χρησιμοποιώντας τα R^1, R^2, Si, και C.	10pt

Μέρος B

Το πυρίτιο όταν ενώνεται με ηλεκτρααρνητικούς υποκαταστάτες, όπως το φθόριο, σχηματίζει ενώσεις με μεγάλο αριθμό συντάξεως (>4 υποκαταστάτες). Οι φθοριούχες ενώσεις του πυριτίου χρησιμοποιούνται σαν φθοριωτικοί παράγοντες.

Η αντίδραση φθορίωσης του CCl_4 από το Na_2SiF_6 γίνεται με την ακόλουθη πειραματική διαδικασία.

- **Παρασκευή πρότυπου διαλύματος Na_2SiF_6** :

· Παρασκευή

Υδατικό διάλυμα **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) διαλύονται σε νερό (τελικός όγκος: 200 mL).

Υδατικό διάλυμα **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) διαλύονται σε νερό (τελικός όγκος: 200 mL).

· Πορεία

50.0 mL του διαλύματος **F** ογκομετρούνται με προσθήκη του διαλύματος **G** παρουσία xylenol orange ως δείκτη. Ο δείκτης συμπλέκεται με την περίσσεια του Ce^{3+}. Μετά την προσθήκη 18.8 mL του διαλύματος **G**, το χρώμα αλλάζει από κίτρινο σε κοκκινωπό. Το ίζημα που παράγεται κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης περιέχει μία ένωση μόνο δύο στοιχείων (το ένα είναι το Ce^{3+}). Επίσης, η μόνη ένωση του πυριτίου που σχηματίζεται είναι το $Si(OH)_4$.

B.1	**Γράψτε** την ισοσταθμισμένη αντίδραση του Na_2SiF_6 με το $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Αντίδραση του CCl_4με το Na_2SiF_6:**

(Θεωρείστε πως δεν υπάρχουν απώλειες κατά την αντίδραση, π.χ. λόγω εξάτμισης)

x g του Na_2SiF_6 προστίθενται σε CCl_4 (500.0 g) και θερμαίνονται στους 300°C σε σφραγισμένο δοχείο. Το Na_2SiF_6 που δεν αντέδρασε και το παραγόμενο NaCl απομακρύνονται με διήθηση. Το υγρό διήθημα αραιώνεται με CCl_4 μέχρι τελικού όγκου 1.00 L (διάλυμα **H**). Τα φάσματα ^{29}Si και ^{19}F NMR του διαλύματος **H** δείχνουν ότι η μόνη ένωση που περιέχει πυρίτιο είναι το SiF_4. Στο φάσμα ^{19}F NMR, εκτός από το SiF_4, εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται στις ενώσεις $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, και CF_4 (βλ. Πίνακας 1). Ο λόγος των ολοκληρωμάτων των κορυφών στο φάσμα ^{19}F NMR είναι ανάλογος του αριθμού των πυρήνων φθορίου.

Πίνακας 1

Δεδομένα φασμάτων ^{19}F NMR	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Λόγος ολοκληρωμάτων	45.0	65.0	18.0	2.0

Το SiF_4 υδρολύεται προς σχηματισμό H_2SiF_6 σύμφωνα με την εξίσωση (eq. 8):

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

10 mL του διαλύματος **H** προστίθενται σε περίσσεια νερού, με αποτέλεσμα την πλήρη υδρόλυση του SiF_4. Μετά το διαχωρισμό το υδατικό διάλυμα εξουδετερώνεται και το περιεχόμενο H_2SiF_6, που έχει παραχθεί από την υδρόλυση, μετατρέπεται πλήρως σε Na_2SiF_6 (υδατικό διάλυμα **J**).

Τα στερεά που απομακρύνθηκαν με τη διήθηση (υπογραμμισμένο κείμενο) δηλαδή το μη αντιδράσαν Na_2SiF_6 και το NaCl, διαλύονται πλήρως σε νερό και δίνουν υδατικό διάλυμα όγκου 10.0 L (διάλυμα **K**).

Με την ίδια μέθοδο ογκομετρούμε τα ανωτέρω διαλύματα, χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα το **G**, και λαμβάνουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

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

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

Να σημειωθεί ότι η ύπαρξη του NaCl ή και του SiO_2 δεν επηρεάζει την ογκομέτρηση.

B.2	**Υπολογίστε** τη μάζα του NaCl που παρήχθη στο σφραγισμένο δοχείο της αντίδρασης (υπογραμμισμένο κείμενο). Επίσης **υπολογίστε** την αρχική μάζα x (σε g) του Na_2SiF_6.	15pt

B.3	77.8% της αρχικής ποσότητας του CCl_4 δεν αντέδρασε. **Υπολογίστε** τη μάζα του CF_3Cl που παρήχθη.	8pt

Το μυστηριώδες πυρίτιο

Μέρος A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : ________ $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, **C** : ________ $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

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

Μέρος B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Συνεχίστε και στην επόμενη σελίδα)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : ____________ g

IChO
Problem 6

Cover sheet

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

Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης

13 % της ολικής Βαθμολογίας											
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Βαθμός											

Ηφαίστειο στη νήσο Sakurajima

Μέρος A

Η Ιαπωνία είναι μια από τις χώρες με τον μεγαλύτερο αριθμό ηφαιστείων. Όταν κρυσταλλώνονται τα πυριτικά ορυκτά του μάγματος, ένα μέρος από τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης (M^{n+}), που υπάρχουν στο μάγμα, ενσωματώνεται στα ορυκτά αυτά. Τα M^{n+} ιόντα του θέματος έχουν ως υποκαταστάτες ιόντα O^{2-}, και έχουν τετρα-υποκατεστημένη τετραεδρική (T_d) γεωμετρία στο μάγμα, ενώ έχουν εξα-υποκατεστημένη οκταεδρική (O_h) γεωμετρία στα πυριτικά ορυκτά. Και στις δύο περιπτώσεις βρίσκονται σε high-spin ηλεκτρονιακή κατανομή. Ο συντελεστής κατανομής, D, των ιόντων M^{n+}ανάμεσα σε αυτά που είναι στα πυριτικά ορυκτά και σε αυτά που είναι στο μάγμα δίνεται από τη σχέση:

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

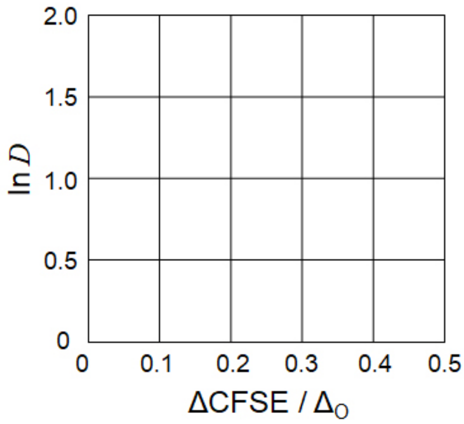
όπου $[\mathrm{M}]_\mathrm{s}$ και $[\mathrm{M}]_\mathrm{l}$ είναι οι συγκεντρώσεις των ιόντων M^{n+} στα πυριτικά ορυκτά και στο μάγμα, αντιστοίχως. Ο παρακάτω πίνακας δίνει, ως παράδειγμα, τις τιμές του D για το Cr^{2+}και το Mn^{2+}.

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

Για την οκταεδρική γεωμετρία (O_h), το Δ_O είναι η ενέργεια διάσχισης των d τροχιακών του M^{n+} και η $CFSE^O$ είναι η ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου. Αντίστοιχα ορίζονται για την τετραεδρική γεωμετρία (T_d) τα Δ_T και $CFSE^T$.

A.1 **Υπολογίστε** την $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE συναρτήσει του Δ_O για τα ιόντα Cr^{2+}, Mn^{2+}, και Co^{2+}.
Θεωρείστε πως $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Η γραφική παράσταση του ln$D$ συναρτήσει ΔCFSE / Δ_O είναι ευθεία γραμμή, όταν τα μεγέθη αυτά απεικονιστούν στο παρακάτω γράφημα.
Υπολογίστε την τιμή του D για το ιόν του Co^{2+}. 3pt



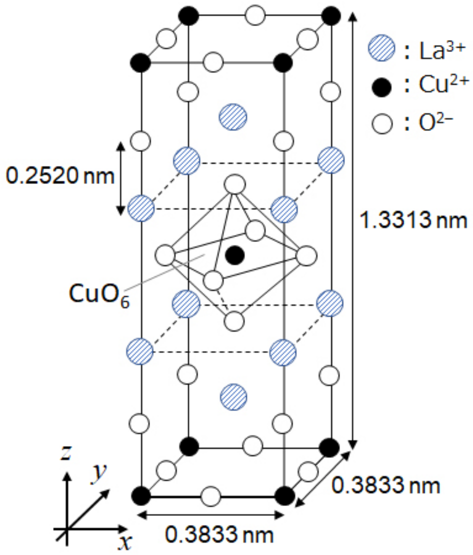
Τα μεταλλικά οξείδια του τύπου MO (όπου M: Ca, Ti, V, Mn, ή Co) κρυσταλλώνονται όπως το rock-salt. Στη δομή αυτή το ιόν M^{n+} παρουσιάζει O_h γεωμετρία με high-spin ηλεκτρονιακή κατανομή. Η τιμή της ενθαλπίας πλέγματος, για αυτά τα οξείδια, καθορίζεται κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις Coulomb, των οποίων η τιμή σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα και το φορτίο των ιόντων, και δευτερευόντως από την τιμή της CFSE για τα ιόντα M^{n+} στην O_h γεωμετρία.

A.3 **Επιλέξτε** τη σωστή ομάδα τιμών για τις ενθαλπίες πλέγματος [$kJ\ mol^{-1}$] μεταξύ των (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

Μέρος Β

Ένα μεικτό οξείδιο **A**, το οποίο περιέχει La^{3+} και Cu^{2+}, κρυσταλλώνει σε τετραγωνική στοιχειώδη κυψελίδα όπως φαίνεται στην Εικ. 1. Στα οκτάεδρα $[CuO_6]$, το μήκος δεσμού Cu–O (l_z) κατά μήκος του άξονα *z*, είναι μεγαλύτερο από αυτό κατά μήκος του άξονα *x* (l_x), με αποτέλεσμα τα $[CuO_6]$ να παρουσιάζουν παραμορφωμένη O_h γεωμετρία. Αυτή η παραμόρφωση κάνει τα τροχιακά e_g ($d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2}) να μην είναι πλέον εκφυλισμένα.



Εικ. 1

Το **A** συντίθεται με θερμική διάσπαση (πυρόλυση) του συμπλόκου **B**, το οποίο σχηματίζεται με την ανάμιξη χλωριδίων των αντίστοιχων μετάλλων σε αραιό υδατικό διάλυμα αμμωνίας και squaric οξέος $C_4H_2O_4$, που είναι διβασικό. Κατά την πυρόλυση του **B** σε ξηρό αέρα, αυτό χάνει 29.1% της μάζας του μέχρι τους 200 °C εξαιτίας της απώλειας του κρυσταλλικού νερού. Στη συνέχεια χάνει και άλλη μάζα κατά τη θέρμανση μέχρι τους 700 °C λόγω απώλειας CO_2. Η συνολική απώλεια μάζας κατά τη μετατροπή του **B** σε **A** είναι 63.6%. Σημειώστε ότι η απώλεια μάζας οφείλεται μόνο στο νερό και το CO_2 που εκλύονται κατά την πυρόλυση.

B.1	**Γράψτε** τους μοριακούς τύπους των **A** και **B**.	6pt

B.2	**Υπολογίστε** τις τιμές των l_x και l_z από την Εικ. 1.	4pt

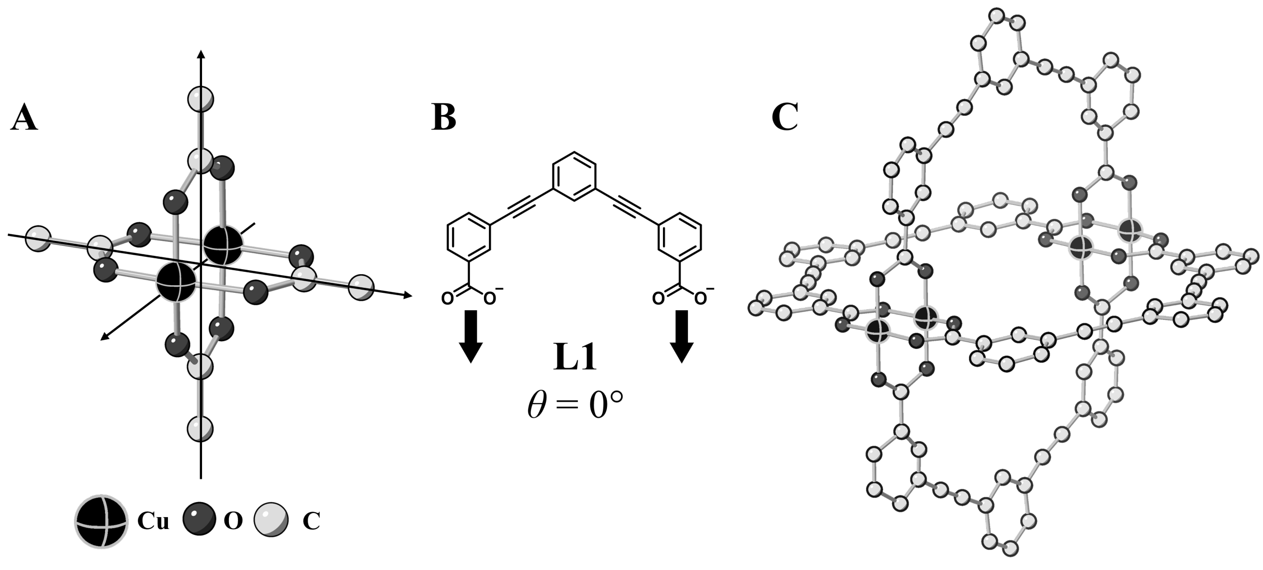
B.3	Για τα ιόντα Cu^{2+} στο παραμορφωμένο οκτάεδρο $[CuO_6]$ του **A** στην Εικ. 1, **γράψτε** τα ονόματα των διασχισμένων τροχιακών e_g ($d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2}) στις θέσεις (i) και (ii), και **σχεδιάστε** την ηλεκτρονιακή κατανομή στις ανωτέρω θέσεις στο φύλλο απαντήσεων.	4pt

Το **A** είναι μονωτής. Όταν ένα ιόν La^{3+} αντικαθίσταται με ένα ιόν Sr^{2+}, δημιουργείται μία θετική οπή στο κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία το κάνει αγώγιμο. Ως αποτέλεσμα, το " Sr^{2+}-doped **A** " παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 38 K. Κατά την αντίδραση αντικατάστασης του **A**, δημιουργούνται 2.05×10^{27} οπές m^{-3}.

B.4	**Υπολογίστε** το ποσοστό των ιόντων La^{3+} που έχουν αντικατασταθεί από ιόντα Sr^{2+}, με βάση τον λόγο mole για την αντίδραση αντικατάστασης. Σημειώστε πως τα φορτία των ιόντων και η κρυσταλλική δομή δεν μεταβάλλονται κατά την αντίδραση αντικατάστασης.	4pt

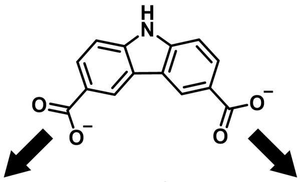
Μέρος C

O $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ αποτελείται από τέσσερα $CH_3CO_2{}^-$ τα οποία ενώνονται με δύο ιόντα Cu^{2+} (Εικ. 2A). Το μόριο του $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ εμφανίζει υψηλή συμμετρία, δύο άξονες περνάνε από τα άτομα άνθρακα των τεσσάρων $CH_3CO_2{}^-$ κι ένας άξονας από τα δύο ιόντα Cu^{2+}, οι οποίοι όλοι είναι κάθετοι μεταξύ τους. Όταν χρησιμοποιείται ένας δικαρβοξυλικός υποκαστάτης αντί για τον $CH_3CO_2{}^-$, ένα "cage complex" σχηματίζεται. Το cage complex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ αποτελείται από τους επίπεδους δικαρβοξυλικούς υποκαστάτες **L1** (Εικ. 2B) και Cu^{2+} (Εικ. 2C). Η γωνία θ μεταξύ των δύο θέσεων σύμπλεξης των δύο καρβοξυλίων (η γωνία που σχηματίζουν τα βέλη στην Εικ. 2B), καθορίζει και τη δομή του cage complex. Η θ είναι 0° για τον **L1**. Τα άτομα υδρογόνου δεν απεικονίζονται στην Εικ. 2.



Εικ. 2

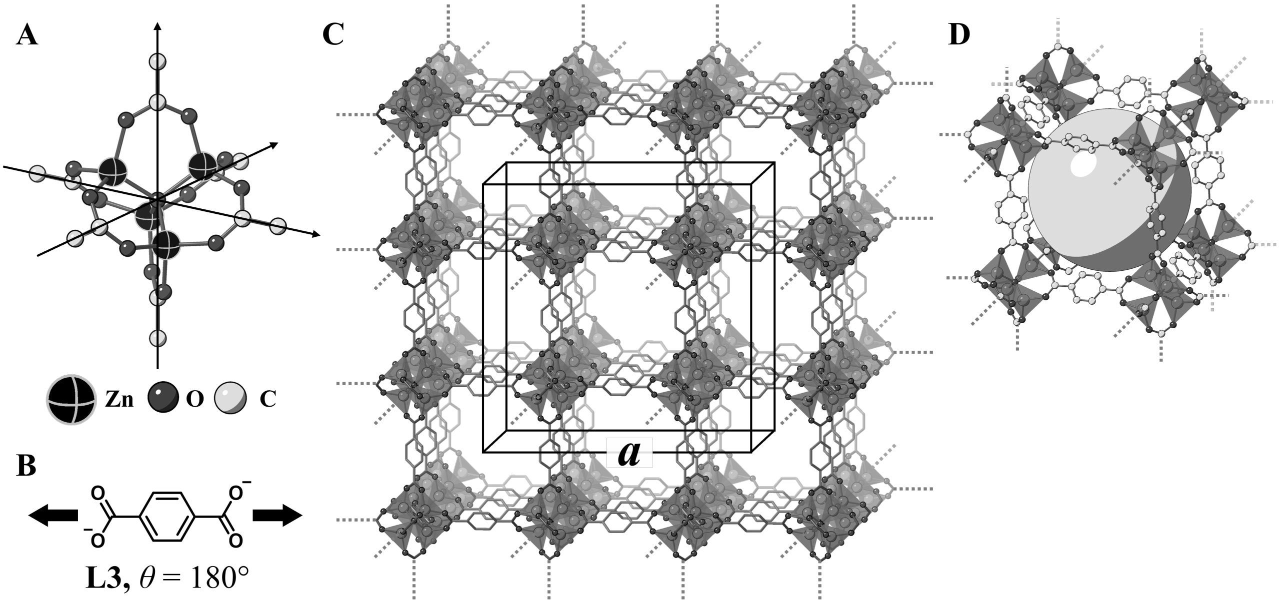
C.1 Η θ για τον επίπεδο δικαρβοξυλικό υποκαστάτη **L2** είναι 90˚. Εάν η σύσταση του cage complex που σχηματίζεται από τον **L2** και το ιόν Cu^{2+} είναι $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **<u>δώστε</u>** τον μικρότερο ακέραιο συνδυασμό τιμών για τα *n* και *m*. Υποθέστε πως μόνο οι ομάδες CO_2^- του **L2** συμπλέκονται με τα ιόντα Cu^{2+}. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Το σύμπλοκο $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ περιέχει τέσσερα ιόντα Zn^{2+} σε τετραεδρική γεωμετρία, έξι $CH_3CO_2{}^-$, κι ένα O^{2-} (Εικ. 3A). Στο $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, το O^{2-} βρίσκεται στην αρχή των αξόνων, και οι τρεις άξονες που περνάνε από τα άτομα άνθρακα των $CH_3CO_2{}^-$ είναι κάθετοι μεταξύ τους. Όταν το *p*-benzenedicarboxylate (Εικ. 3B, **L3**, θ = 180°) χρησιμοποιείται στη θέση του $CH_3CO_2{}^-$, οι δομικές μονάδες των συμπλόκων του Zn^{2+} συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας το κρυσταλλικό στερεό (**X**) που χαρακτηρίζεται ως "porous coordination polymer" (Εικ. 3C). Η σύσταση του **X** είναι $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, και έχει κυβική κρυσταλλική δομή με πόρους μεγέθους νανομέτρων. Ο κάθε πόρος αναπαραστείται σαν μια σφαίρα στην Εικ. 3D, και κάθε τετραεδρική δομική μονάδα των συμπλόκων του Zn^{2+} cluster αναπαραστείται σαν ένα σκούρο γκρι πολύεδρο στις Εικ. 3C και 3D. Τα άτομα υδρογόνου δεν απεικονίζονται στην Εικ. 3.



Εικ. 3

C.2	Το **X** έχει κυβική στοιχειώδη κυψελίδα με μήκος πλευράς a (Εικ. 3C) και πυκνότητα 0.592 g cm^{-3}. **Υπολογίστε** το a σε cm.	5pt

C.3	Το **X** περιέχει ένα σημαντικό αριθμό πόρων, και στους πόρους 1 g του **X** μπορούν να διευθετηθούν τα μόρια 3.0×10^2 mL αερίου CO_2 σε πίεση 1 bar στους 25 °C. **Υπολογίστε** τον μέσο αριθμό μορίων CO_2 ανά πόρο.	5pt

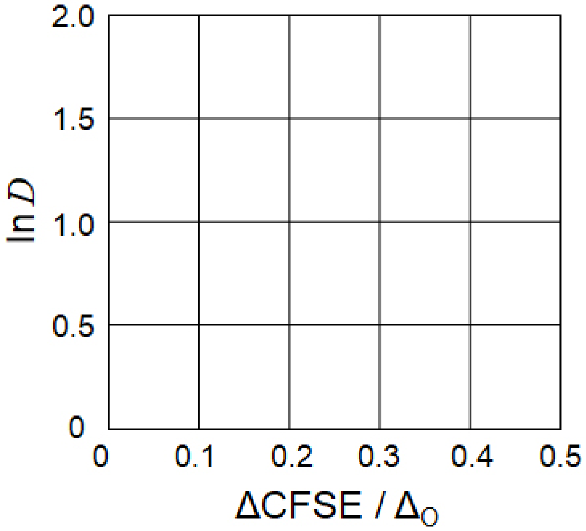
Η χημεία στερεάς κατάστασης των στοιχείων μετάπτωσης

Μέρος 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)

____

Μέρος B

B.1 (6 pt)

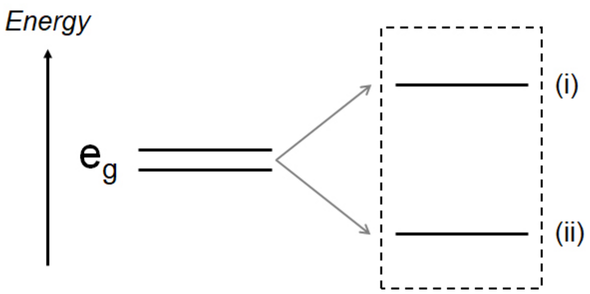
A : ____________________, B : ____________________

B.2 (4 pt)

$l_x =$ ____________________ nm, $l_z =$ ____________________ nm

B.3 (4 pt)

(i) : ______________________ , (ii) : ______________________



B.4 (4 pt)

______________________ %

Μέρος C

C.1 (5 pt)

$n =$ ______________________, $m =$ ______________________

C.2 (5 pt)

$a =$ ______________________ cm

C.3 (5 pt)

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Παίζοντας με τη non-benzenoid αρωματικότητα

13 % της ολικής Βαθμολογίας					
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	B.1	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	5	2	19	10	**36**
Βαθμός					

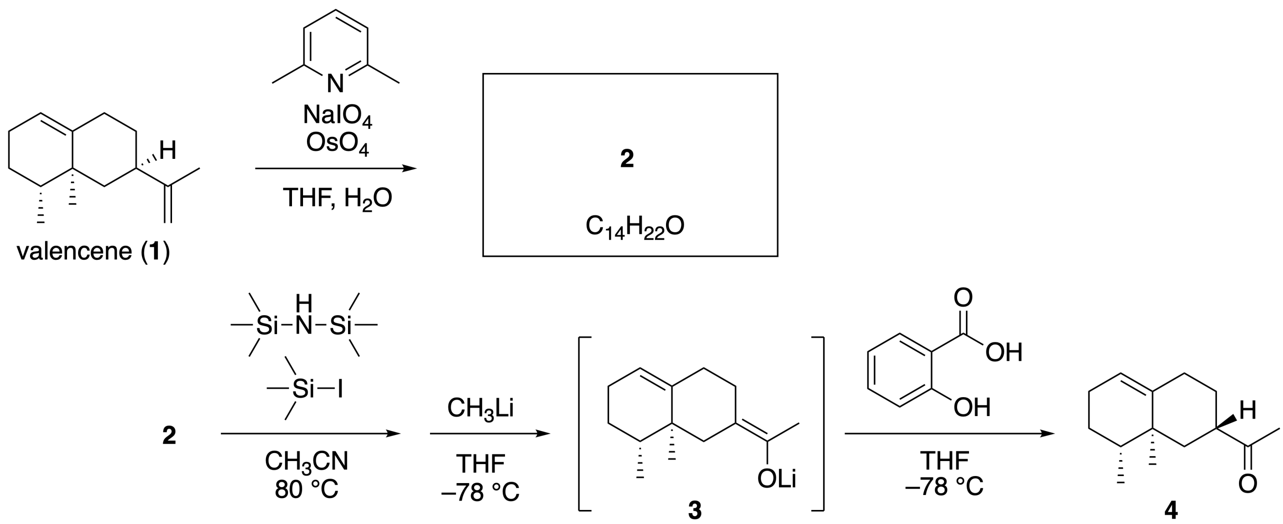
Ο Καθηγητής Nozoe (1902–1996) ξεκίνησε το ερευνητικό πεδίο των ενώσεων με non-benzenoid αρωματικότητα, οι οποίες πλέον είναι συνηθισμένες στη οργανική χημεία.

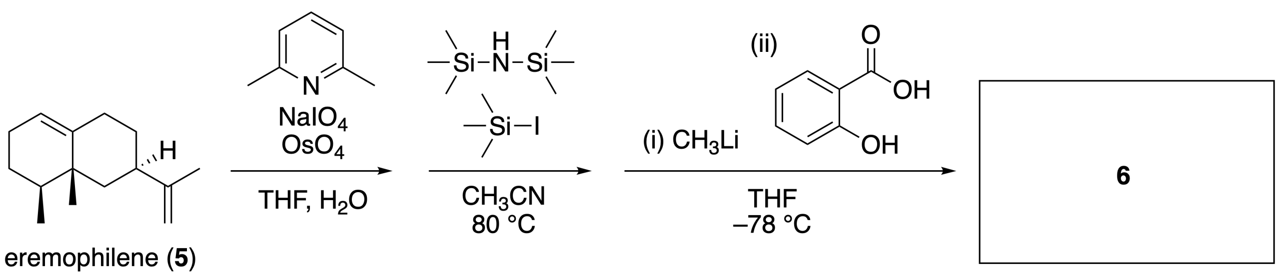
Πηγή φωτογρ.: Tohoku Univ.

Μέρος A

Η leariifolianone είναι ένα φυσικό προϊόν με μοναδική δομή, το οποίο απομονώνεται από την *Inula linariifolia*. Ξεκινώντας από το valencene (**1**), με μετατροπή ενός βήματος προκύπτει το **2**, το οποίο μετά από τρία συνθετικά βήματα παράγει την κετόνη **4** σχηματίζοντας ενδιάμεσα το **3**. Η eremophilene (**5**) μετατρέπεται στην **6** μέσω των ίδιων τεσσάρων συνθετικών βημάτων.

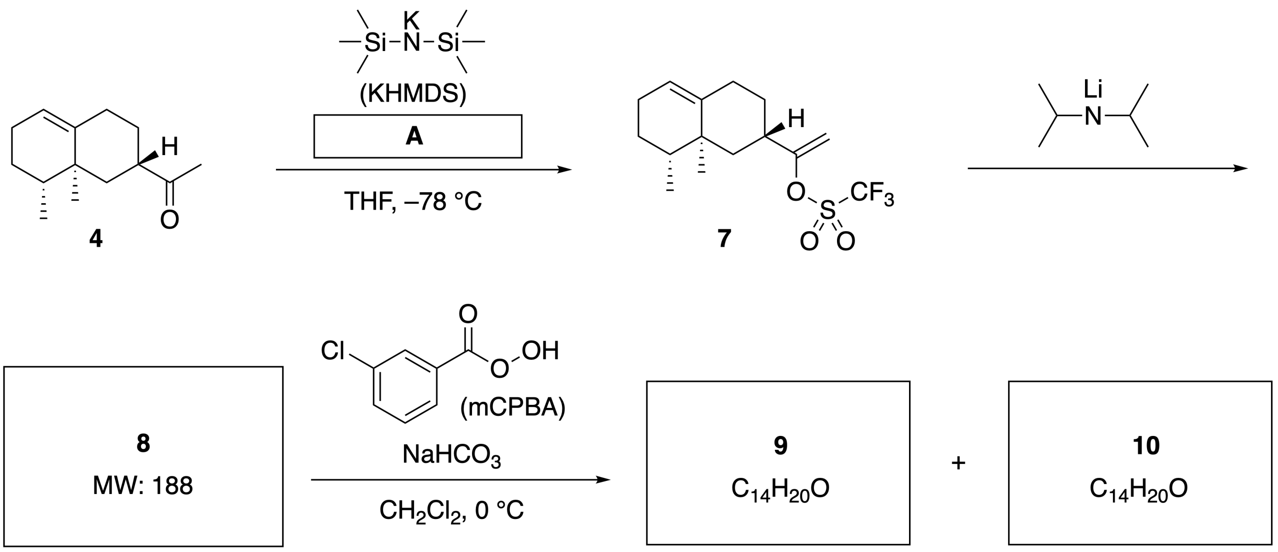
Inula linariifolia

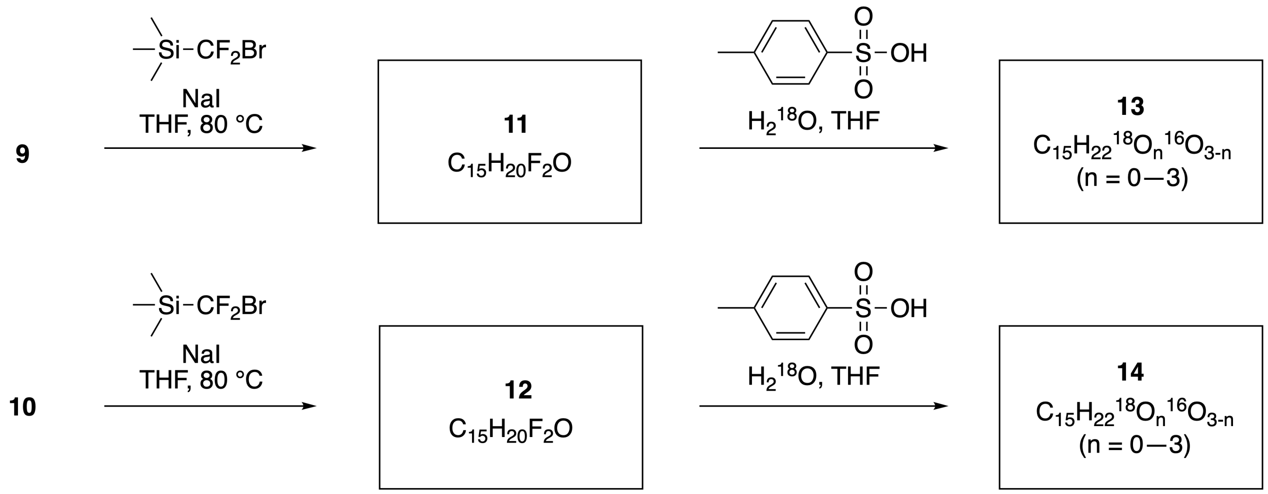


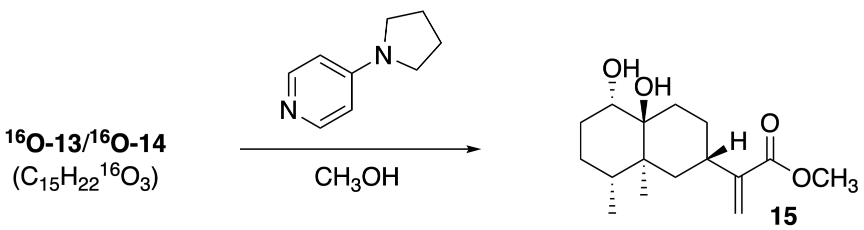


A.1	**Σχεδιάστε** τις δομές των **2** και **6** εμφανίζοντας ξεκάθαρα τη στερεοχημεία όπου χρειάζεται.	5pt

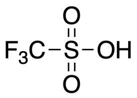
Η κετόνη **4** μετατρέπεται στον εστέρα **15**. Η ένωση **8** (μοριακό βάρος: 188) διατηρεί όλα τα στερεογονικά κέντρα της **7**. Οι ενώσεις **9** και **10** έχουν πέντε στερεογονικά κέντρα και κανέναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Αν αντί για $H_2{}^{16}O$ χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση $H_2{}^{18}O$ λαμβάνονται οι ισοτοπικά επισημασμένες με ^{18}O (^{18}O-labelled) peariifolianones **13** και **14** από τις **11** και **12**, αντιστοίχως. Οι ^{18}O-labelled ενώσεις **13** και **14** είναι ισοτοπομερή. Αγνοώντας την ύπαρξη ισοτοπικής επισήμανσης, και οι δύο ενώσεις (**13** και **14**) σχηματίζουν το ίδιο προϊόν **15** με πανομοιότυπη στερεοδιάταξη.

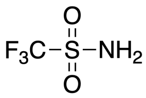

(KHMDS)
A
THF, –78 °C
4
7
8
MW: 188
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O

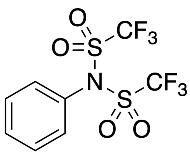

9
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)

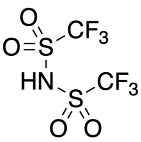

16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
15

A.2 **Διαλέξτε** τη σωστή δομή για το **A**. 2pt

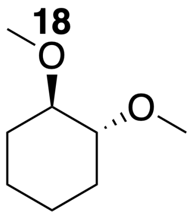
I 

II 

III 

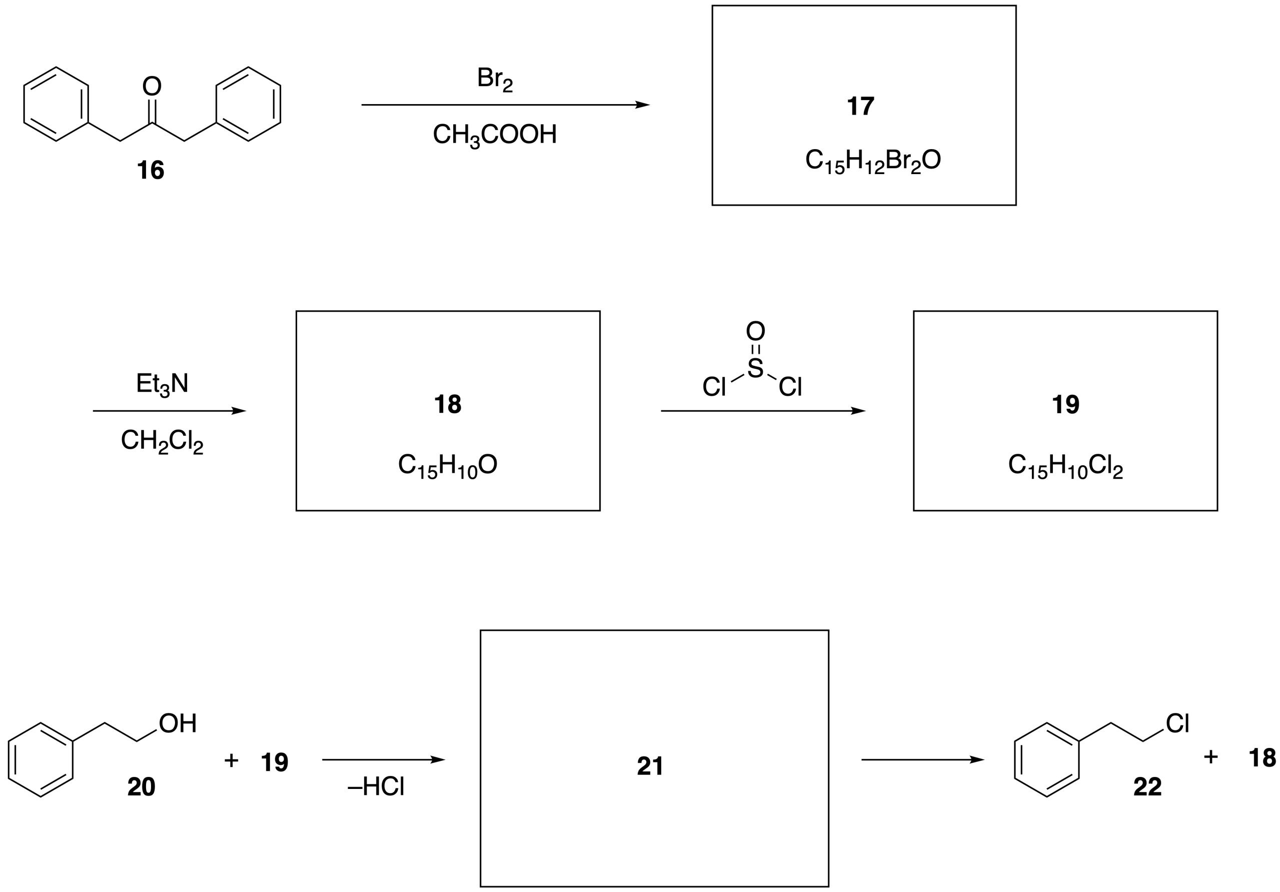
IV 

A.3 **Σχεδιάστε** τις δομές των **8–14** εμφανίζοντας ξεκάθαρα τη στερεοχημεία όπου χρειάζεται. Επίσης **υποδείξτε** τη θέση των ατόμων ^{18}O στις ενώσεις **13** και **14** με τον τρόπο που φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα. 19pt



Μέρος B

Η ένωση **19** συντίθεται όπως φαίνεται παρακάτω. Σχετικά με τη non-benzenoid αρωματικότητα, η **19** μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργοποιητής (activator) για αλκοόλες. Η **20** μετατρέπεται στην **22** μέσω του ενδιαμέσου **21** που είναι ιονικό ζεύγος (ion-pair intermediate). Παρότι ο σχηματισμός του **21** παρατηρείται με NMR, το **21** σταδιακά αποσυντίθεται σχηματίζοντας τις **18** και **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	**Σχεδιάστε** τις δομές των **17–19** και **21**. ΔΕΝ απαιτείται να δώσετε τη στερεοδιάταξη.	10pt

Παίζοντας με τη non-benzenoid αρωματικότητα

Μέρος A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Μέρος B

B.1 (10 pt)

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

IChO
Problem 8
Cover sheet

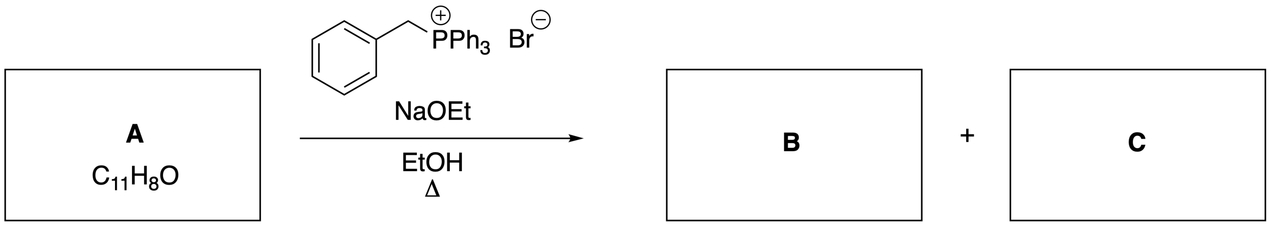
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

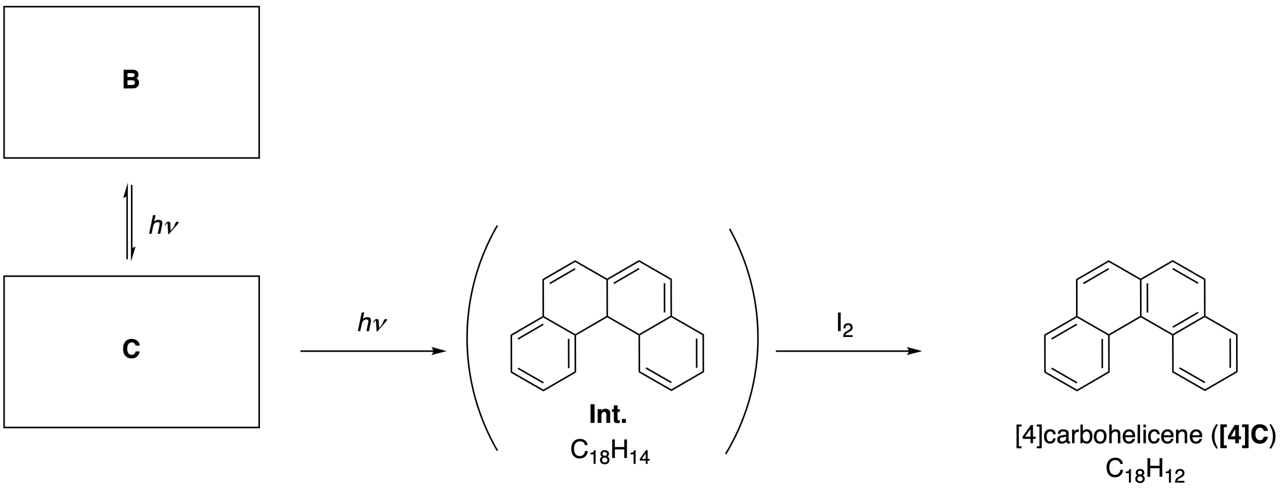
Δυναμικά οργανικά μόρια και η χειρικότητά τους

11 % της ολικής Βαθμολογίας						
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	9	3	7	3	4	**26**
Βαθμός						

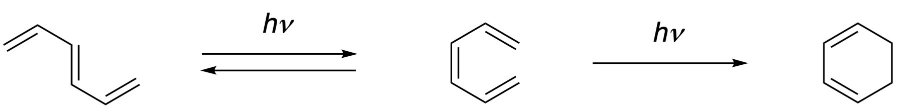
Μέρος A

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες με διαδοχικές *ορθο*-συνδέσεις ονομάζονται [n]carbohelicenes (όπου n ο αριθμός των εξαμελών δακτυλίων - δείτε παρακάτω). Το [4]carbohelicene (**[4]C**) παρασκευάζεται αποτελεσματικά μέσω της φωτοχημικής σύνθεσης όπως φαίνεται παρακάτω, και περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ενδιαμέσου (**Int.**) το οποίο οξειδώνεται εύκολα με ιώδιο.





Η φωτοχημική αντίδραση γίνεται με μηχανισμό παρόμοιο με το ακόλουθο παράδειγμα.

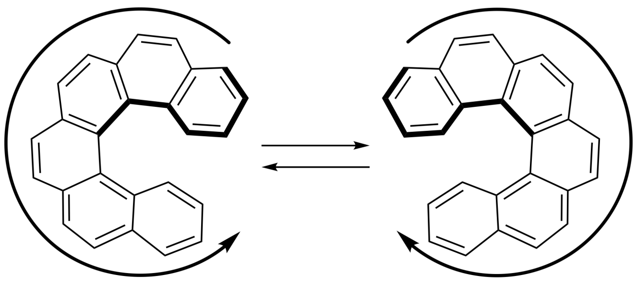


Προσοχή: Για όλο το θέμα 8, να σχεδιάζετε τους εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς στις απαντήσεις σας, όπως φαίνονται στα carbohelicenes που δίνονται ως παράδειγμα. Μην χρησιμοποιήσετε κύκλους για τα συζυγιακά π συστήματα.

A.1	**Σχεδιάστε** τις δομές των **A–C**. Τα στερεοϊσομερή πρέπει να εμφανιστούν ως ξεχωριστά.	9pt

A.2	Απόπειρες για τη σύνθεση του [5]carbohelicene από το ίδιο φωσφωνικό άλας και την κατάλληλη αρχική ένωση είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μόνο ιχνών του [5]carbohelicene. Σε αντίθεση, σχηματίστηκε το προϊόν **D** του οποίου η μοριακή μάζα ήταν 2 Da μικρότερη από αυτήν του [5]carbohelicene. Οι χημμικές μετατοπίσεις του φάσματος ^{1}H NMR για την ένωση **D** δίνονται παρακάτω. **Σχεδιάστε** τη δομή της **D**. **[D** (δ, ppm σε CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

Τα [n]carbohelicenes, με n ίσο ή μεγαλύτερο του 5, παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια λόγω έλικας (helical chirality). Η μετατροπή μεταξύ των εναντιοϊσομερών αυτών των helicenes είναι αρκετά αργή σε θερμοκρασία δωματίου. Η helical chirality των [n]carbohelicenes ορίζεται ως (*M*) ή (*P*) όπως φαίνεται παρακάτω.

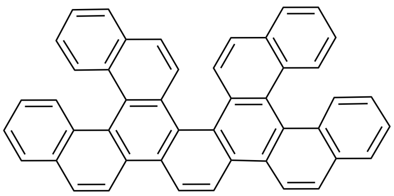


(*M*) (*P*)

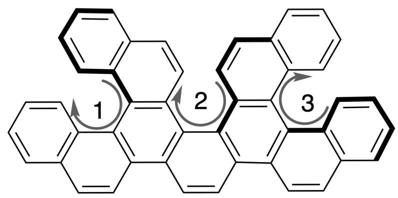
Τα εναντιομερή των [n]carbohelicenes με n μεγαλύτερο του 4 μπορούν διαχωριστούν με ”chiral column chromatography”, η οποία αναπτύχθηκε από τον Καθηγητή Yoshio Okamoto.

Πηγή φωτογρ.: The Japan Prize Foundation

Τα "multiple helicenes" είναι μόρια που περιέχουν δύο ή περισσότερες δομές τύπου helicene. Στα multiple helicenes εμφανίζονται πολλά στερεοϊσομερή λόγω της helical chirality. Για παράδειγμα, η ένωση **E** περιέχει τρία τμήματα που μοιάζουν με το [5]carbohelicene στο μόριό της. Ένα από τα στερεοϊσομερή περιγράφεται ως (*P*, *P*, *P*) όπως φαίνεται παρακάτω.

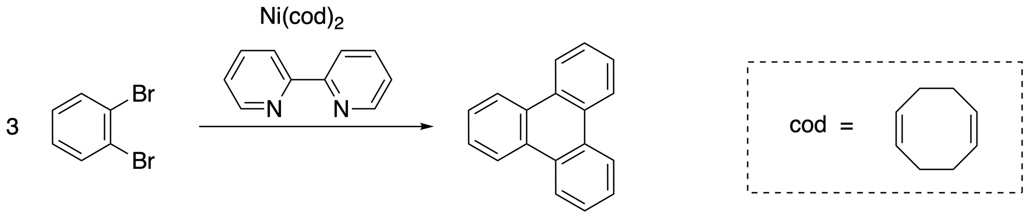


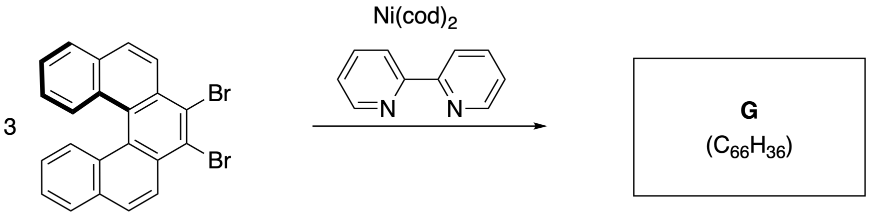
E



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

A.3	Ο τριμερισμός του 1,2-διβρωμοβενζολίου παρουσία καταλύτη νικελίου σχηματίζει το τριφαινυλένιο. Όταν η ίδια αντίδραση γίνει για το (*P*)-**F** εναντιομερές του **F**, λαμβάνεται το multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$). Δεδομένου ότι δεν επιτρέπεται η αλληλομετατροπή μεταξύ στερεοϊσομερών κατά την αντίδραση, **ταυτοποιήστε όλα** τα πιθανά στερεοϊσομερή της **G** που σχηματίζονται, αποφεύγοντας τις επαναλήψεις. Τα στερεοϊσομερή πρέπει να παρουσιαστούν με τη χρήση των συμβόλων (*M*) και (*P*) όπως στο ακόλουθο παράδειγμα που αφορά την ένωση **E**: για το πρώτο στερεοϊσομερές σχεδιάζεται η δομή και αριθμείται, παρουσιάζεται δε ως (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*) και για τα υπόλοιπα αρκεί μόνο η γραφή (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), και (*M*, *P*, *M*) και όχι ο σχεδιασμός της δομής.	7pt

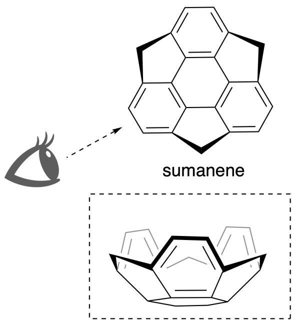




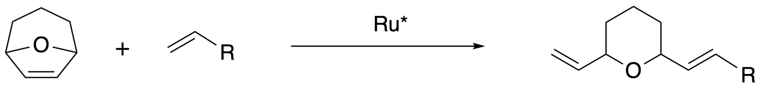
(*P*)-**F**

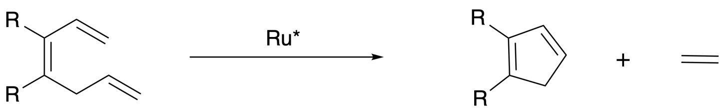
Μέρος B

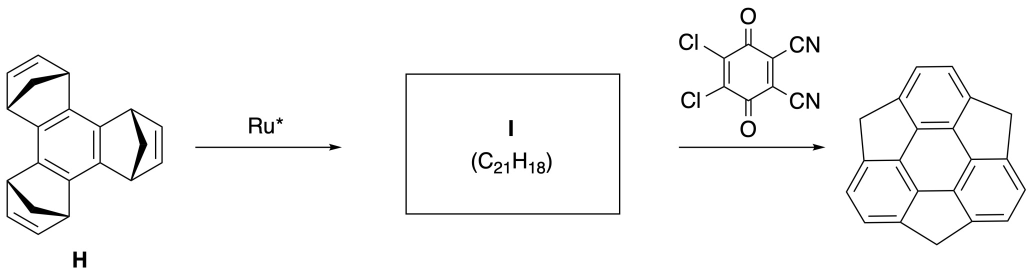
Το sumanene είναι ένας υδρογονάνθρακας που μοιάζει με μπωλ και πρωτοαναφέρθηκε στην Ιαπωνία το 2003. Το όνομα ”sumanene” προέρχεται από τη σανσκριτική-χίντι λέξη ”suman” που σημαίνει ηλιοτρόπιο. Η σύνθεση του sumanene επετεύχθη με μία συνθετική πορεία η οποία περιλαμβάνει μία μετάθεση διάνοιξης και μία μετάθεση κλεισίματος δακτυλίου (ring-opening και ring-closing metathesis).



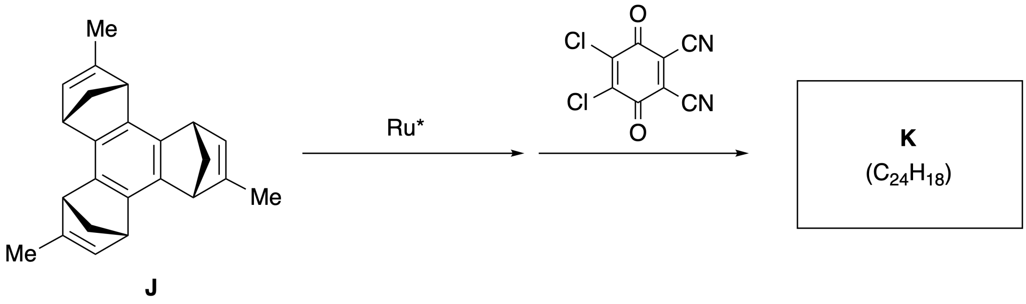
Αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις μετάθεσης που καταλύονται από καταλύτες ρουθηνίου (Ru*) παρουσιάζονται ακολούθως.







B.1	<u>**Σχεδιάστε**</u> τη δομή του ενδιαμέσου **I** (η στερεοδιάταξή του δεν απαιτείται).	3pt



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

Δυναμικά οργανικά μόρια και η χειρικότητά τους

Μέρος A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Μέρος B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

GRC-4 C-9 C-1

IChO
Problem 9
Cover sheet

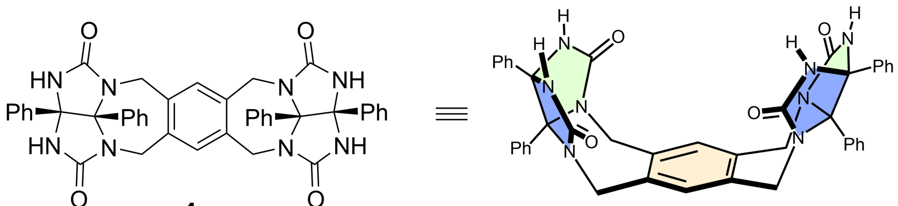
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Συμπάθειες και αντιπάθειες της κάψουλας

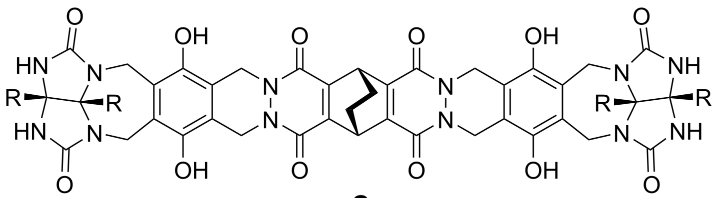
10 % της ολικής Βαθμολογίας						
Ερώτηση	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Σύνολο
Μέγιστος Βαθμός	13	2	2	3	3	**23**
Βαθμός						

Τα καλά παιδάκια δεν θα έκαναν κάτι τέτοιο, αλλά εάν ξηλώσεις μια μπάλα του τένις, μπορείς να πάρεις δύο τμήματα που έχουν σχήμα U.

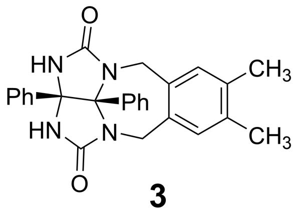
Με βάση αυτήν την ιδέα, έχουν συντεθεί μόρια σχήματος U διαφορετικού μεγέθους όπως οι ενώσεις **1** και **2**. Η ένωση **3** παρασκευάστηκε για να συγκριθεί με την **1** και η συμπεριφορά ενθυλάκωσης (encapsulation) τους μελετήθηκε.



1

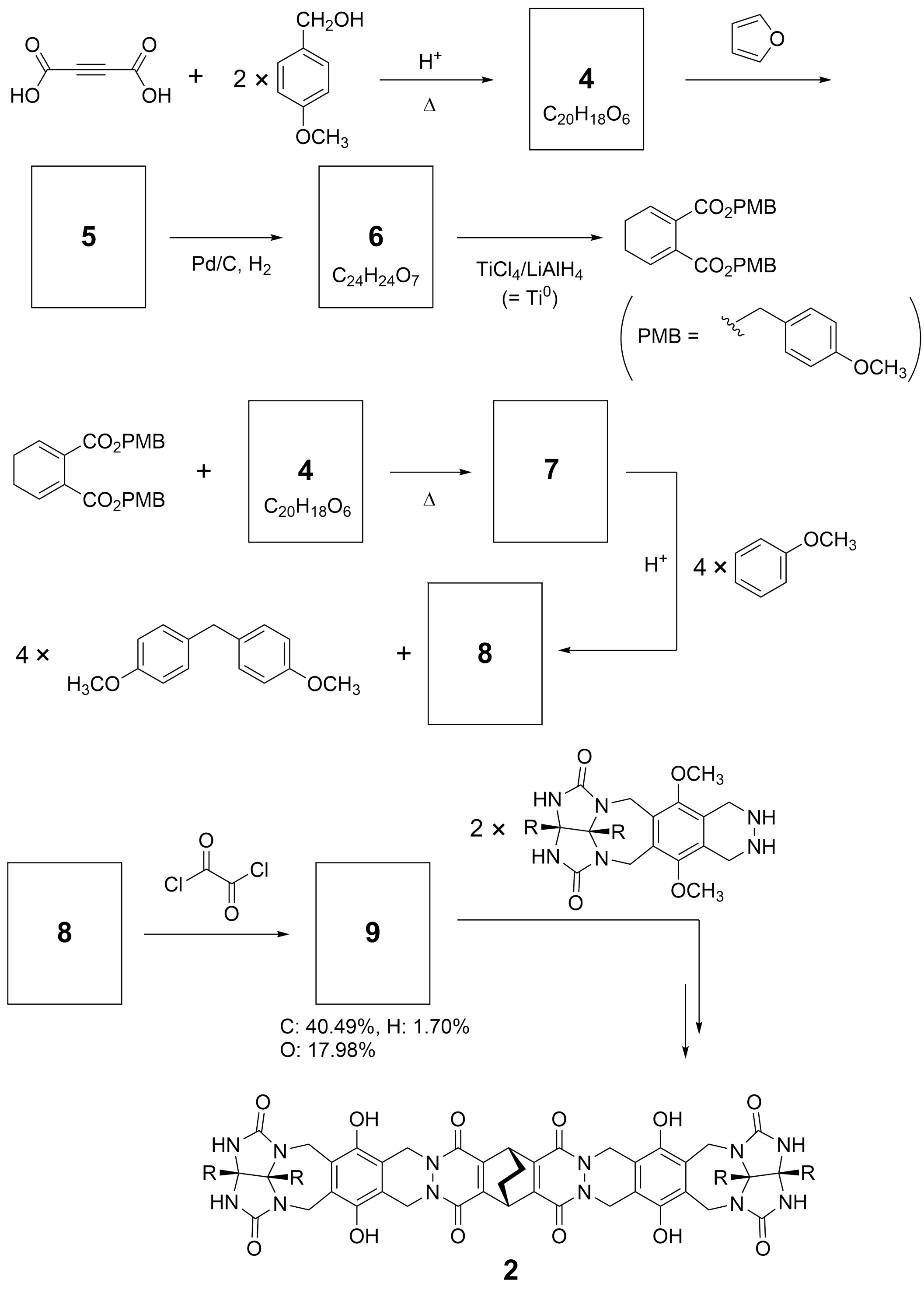


2



3

Η συνθετική πορεία της **2** φαίνεται παρακάτω. Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, και O; 17.98% κατά βάρος.



A.1	**Σχεδιάστε** τις δομές των **4–9**; αγνοείστε τη στερεοδιάταξη. Γράψτε ”PMB” ως υποκαταστάτη αντί να σχεδιάσετε ολόκληρη την *p*-methoxybenzyl ομάδα του παραπάνω σχήματος.	13pt

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

A.2	**Κυκλώστε** όλα τα κατάλληλα άτομα **X** στο **1**.	2pt

A.3	**Δώστε** τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στο διμερές ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Το διμερές $\mathbf{1}_2$ της **1** διαθέτει μία κοιλότητα στην οποία μπορεί να ενθυλακωθεί ένα μικρό μόριο Z. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:

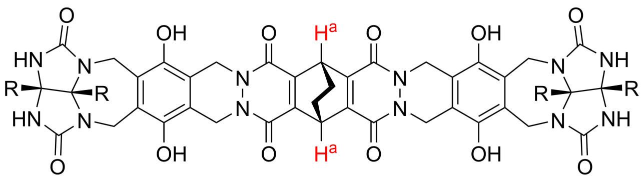
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Η σταθερά σχηματισμού της ενθυλάκωσης του Z μέσα στο $\mathbf{1}_2$ είναι:

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

Η ενθυλάκωση ενός μορίου μέσα σε μία μοριακή κάψουλα μπορεί να παρακολουθηθεί με φασματοσκοπία NMR. Για παράδειγμα, το $\mathbf{1}_2$ σε C_6D_6 δίνει διαφορετικές κορυφές στο φάσμα ^{1}H NMR πριν και μετά την ενθυλάκωση του CH_4.

Η ένωση **2** σχηματίζει επίσης μια μεγαλύτερη κάψουλα, το διμερές $\mathbf{2}_2$. Το φάσμα ^{1}H NMR του $\mathbf{2}_2$ λήφθηκε σε C_6D_6, C_6D_5F, και σε μείγμα C_6D_6/C_6D_5F , ενώ όλες οι άλλες συνθήκες έμειναν σταθερές. Οι χημικές μετατοπίσεις για τα H^a της **2** στους παραπάνω διαλύτες παρουσιάζονται παρακάτω, και καμία άλλη κορυφή που να αντιστοιχεί στα H^a στη **2**, εκτός από τις αναφερόμενες, δεν παρατηρείται. Υποθέστε πως η κοιλότητα της κάψουλας περιέχει πάντοτε τον μέγιστο αριθμό μορίων διαλύτη και ότι κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα είδος από τις γεμισμένες κάψουλες.



2

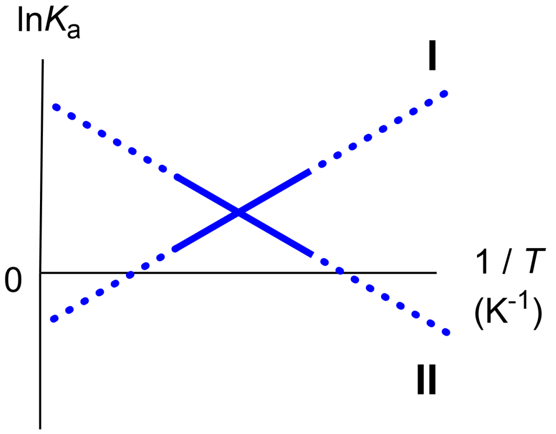
διαλύτης	δ (ppm) των H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

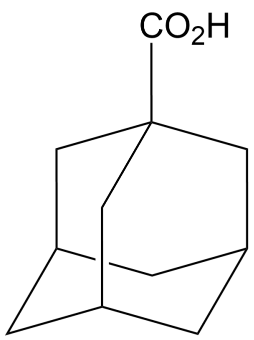
A.4	**Καθορίστε** τον αριθμό των μορίων των C_6D_6 καιC_6D_5F που ενθυλακώνονται στο $\mathbf{2}_2$ και είναι υπεύθυνα για την θέση της κορυφής των H^a.	3pt

Μετρήσεις ^{1}H NMR σε C_6D_6 δείχνουν ότι το $\mathbf{2}_2$ μπορεί να ενθυλακώσει ένα μόριο 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), και οι τιμές της σταθεράς (K_a), η οποία δίνεται παρακάτω, υπολογίστηκαν για διάφορες θερμοκρασίες. Το [solvent@$\mathbf{2}_2$] δηλώνει ένα είδος του διμερούς που περιέχει ένα ή περισσότερα μόρια διαλύτη (solvent).

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

Ομοίως, οι τιμές της K_a για το CH_4 και το $\mathbf{1}_2$, όπως αυτή ορίστηκε από την εξίσωση (2), μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ^{1}H NMR σε διάφορες θερμοκρασίες και διαλύτη C_6D_6 . Η γραφική παράσταση των δύο K_a σε ένα διάγραμμα ln K_a συναρτήσει του 1/T φαίνεται ακολούθως.





AdA

Μέσα στο $\mathbf{1}_2$ δεν ενθυλακώνονται μόρια C_6D_6. Στην ευθεία **II**, η μεταβολή της εντροπίας (ΔS) είναι (1) και η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) είναι (2), δείχνοντας ότι η κινητήριος δύναμη για την ενθυλάκωση στη ευθεία **II** είναι η (3). Επομένως, η ευθεία **I** αντιστοιχεί στα (4), και η ευθεία **II** αντιστοιχεί στα (5).

A.5 **Διαλέξτε** τη σωστή επιλογή, ανάμεσα στα A και B, για καθένα από τα κενά (1)–(5) της παραγράφου. 3pt

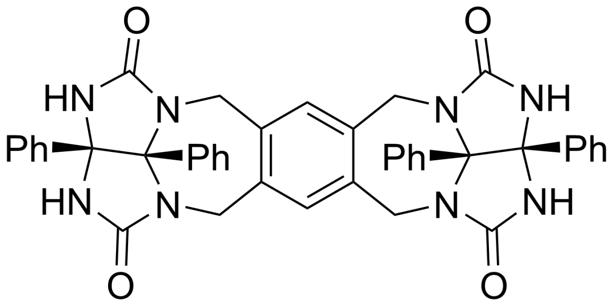
	A	B
(1)	θετική	αρνητική
(2)	θετική	αρνητική
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ και CH_4	$\mathbf{2}_2$ και AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ και CH_4	$\mathbf{2}_2$ και AdA

Συμπάθειες και αντιπάθειες της κάψουλας

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) των H[a]	αριθμός των μορίων του C_6D_6	αριθμός των μορίων του C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : ______ (5) : ______