HUN-2 C-0 C
István Babcsányi

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

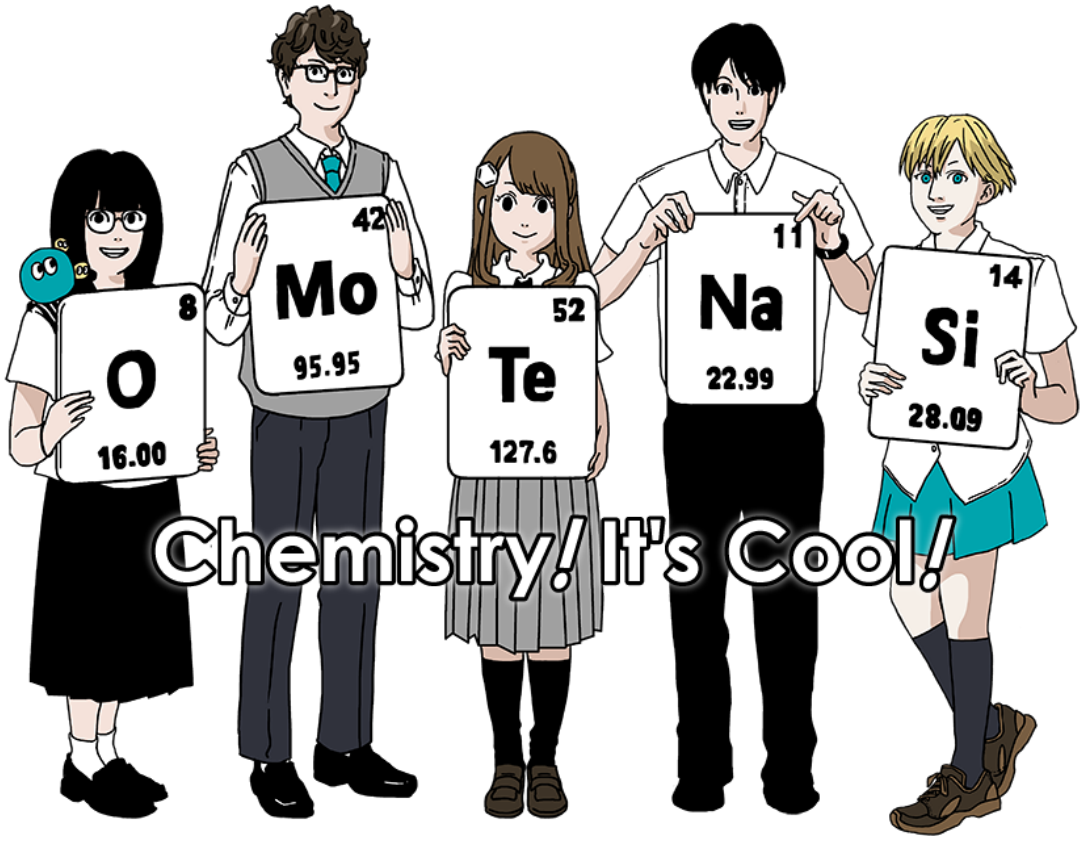
Hungarian (Hungary)

Nemzetközi Kémiai Diákolimpia, 2021 Japán

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



Általános tudnivalók

- Csak tollat használhatsz a válaszlapon.
- A számológéped nem lehet programozható.
- A dolgozat **9 feladatot** tartalmaz.
- Cserébe tetszőleges sorrendben oldhatod meg őket.
- A feladatok megoldására összesen kemény **5 órát** kapsz**.**
- Akkor **kezdhetsz** dolgozni, mikor a **START** elhangzik.
- Minden választ a **Válaszlap** megfelelő dobozaiba, tollal kell beírnod. A kérdések hátoldalára firkálhatsz, de ne feledd, azt nem bírálják el, ami a dobozokon kívül van!!!
- Írd be a vonatkozó számításokat a megfelelő dobozokba, ha szükséges. A helyes válaszokért is csak akkor adnak teljes pontot, ha látszik a munkád.
- A felügyelő a **STOP** előtt 30 perccel figyelmeztet.
- A **STOP** hallatára **meg kell állnod**, különben elbuksz mindent.
- A hivatalos angol verzióból is kérhetsz, ha a fordításunk értelmetlenre sikerült.
- Nem szabad elhagynod a munkahelyedet engedély nélkül. Ha kell valami (lerobbant a számológép, ki kell menni), szólj a felügyelőnek!

Szerencse fel!

Feladatok és pontozás

	Cím	Részpontok összege	Az egész százalékában
1	Hidrogén fémfelületen	**24**	**11**
2	Izotópok időkapszulában	**35**	**11**
3	Lambert–Beer törvény?	**22**	**8**
4	A cink redox kémiája	**32**	**11**
5	Titokzatos szilícium	**60**	**12**
6	Átmenetifémek szilárd anyagokban	**45**	**13**
7	Játék a nem benzolszerű aromássággal	**36**	**13**
8	Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk	**26**	**11**
9	Egy kapszula vonzalmai és ellenszenvei	**23**	**10**
		Összesen	**100**

Állandók és egyenletek

Állandók

A fény sebessége vákuumban	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck-állandó	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elemi töltés	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Az elektron tömege	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Dielektromos állandó (a vákuum permittivitása)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro-szám	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann-állandó	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday-állandó	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gázállandó	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Atomi tömegegység	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standard nyomás	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmoszférikus nyomás	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
A Celsius-skála nulla pontja	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikométer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Part-per-million	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
A természetes logaritmus alapja (Euler-szám)	$e = 2.718281828459045$

Egyenletek

Ideális gázegyenlet	$PV = nRT$ P a nyomás, V a térfogat, n a mólszám, T az abszolút hőmérséklet
Coulomb-törvény	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$
A termodinamika első törvénye	$\Delta U = q + w$, ΔU belsőenergia-változás, q a leadott hő, w végzett munka
Entalpia,H	$H = U + PV$
Entrópia, Boltzmann elve alapján, S	$S = k_B \ln W$ W a mikroállapotok száma
Entrópiaváltozás ΔS	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ q_{rev} a reverzibilis folyamat hője.
Szabadentalpia	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ K az egyensúlyi állandó, z az elektronok száma, E° a standard elektródpotenciál
Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ A $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ reakcióra $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$ [A] az A koncentrációja.

Hőváltozás Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ c_{m} a hőmérsékletfüggetlen moláris hőkapacitás
Nernst-egyenlet	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ C_{ox} az oxidált forma koncentrációja, C_{red} a redukált forma koncentrációja
Arrhenius-egyenlet	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ k a sebességi állandó, A a preexponenciális állandó, E_a az aktiválási energia. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer törvény	$A = \varepsilon l c$ A az abszorbancia, ε a moláris abszorpciós koefficiens, l az optikai úthossz, c a koncentráció.
Henderson–Hasselbalch egyenlet	A $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ egyensúlyra ahol az egyensúlyi állandó K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
A foton energiája	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ ν a sugárzás frekvenciája, λ a hullámhossza
Egy mértani sorozat összege	Ha $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Egy közelítő egyenlet	Ha $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

Hungarian (Hungary)

Periódusos rendszer

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]

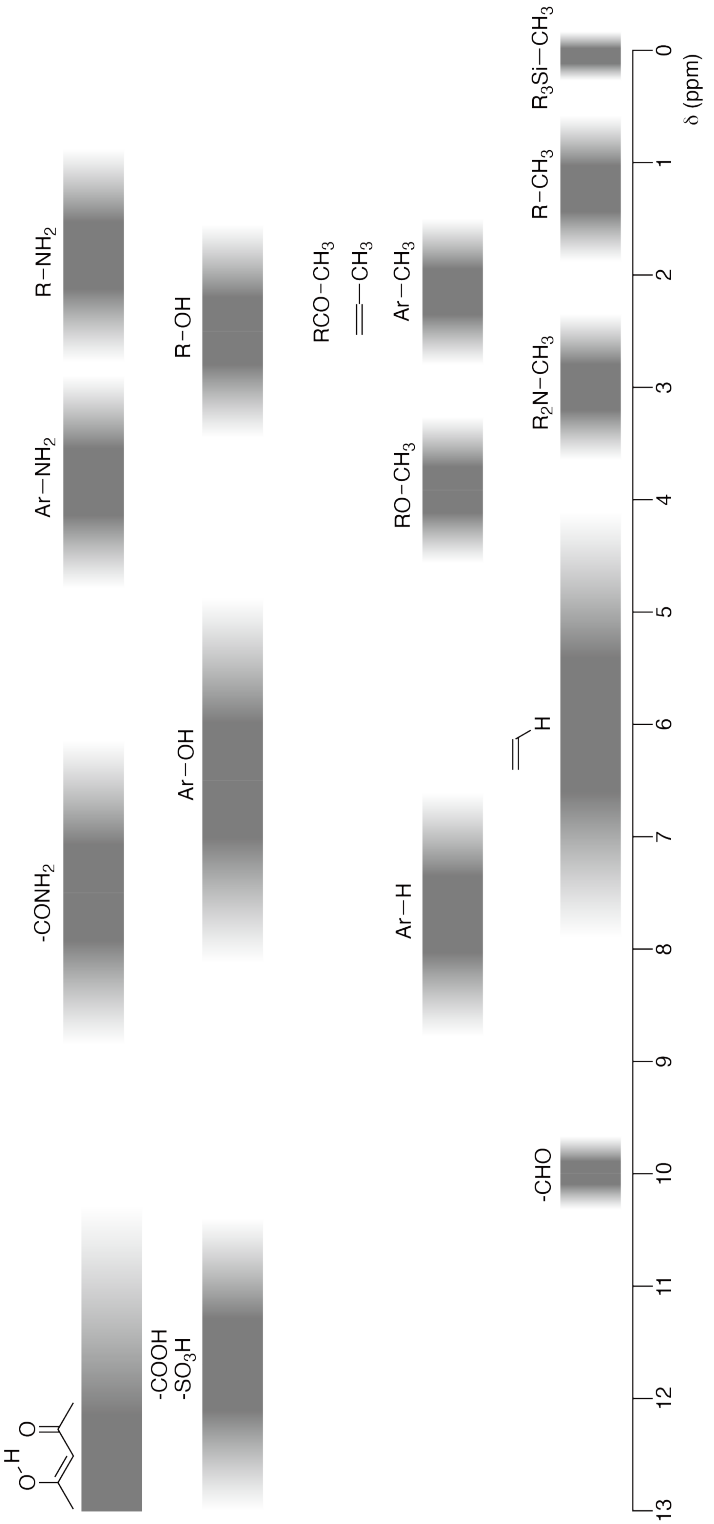
Key:

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 Kémiai eltolódások



$\Delta\delta$ egy alkil-csoport szubsztitúció esetén: *ca.* +0.4 ppm

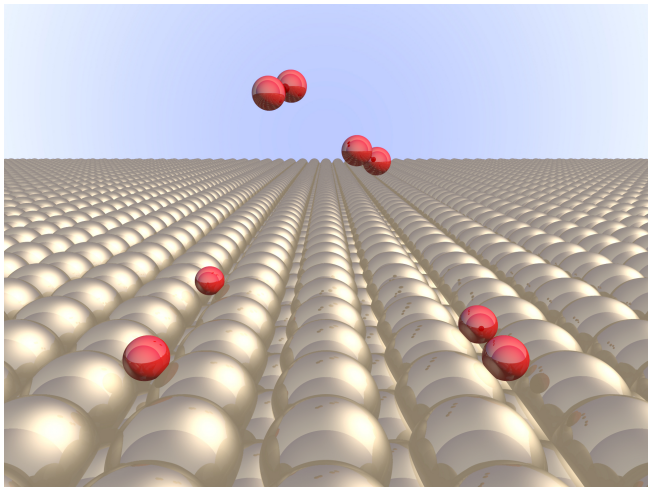
HUN-2 C-1 C
István Babcsányi

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hidrogén fémfelületen

Az egész 11 %-a							
Kérdés	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Összesen**
Pont	6	4	5	3	3	3	**24**
Eredmény							



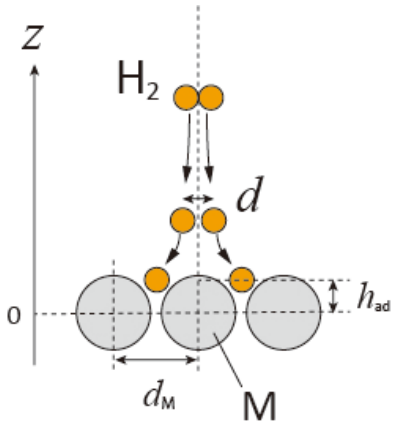
A hidrogén olyan reményteli energiahordozó, ami független lehet a fosszilis tüzelőanyagoktól. Ebben a feladatban a hidrogén fémekben való tárolását vizsgáljuk, ami fontos lehet a hidrogén szállításának és tárolásának technológiájában.

A rész

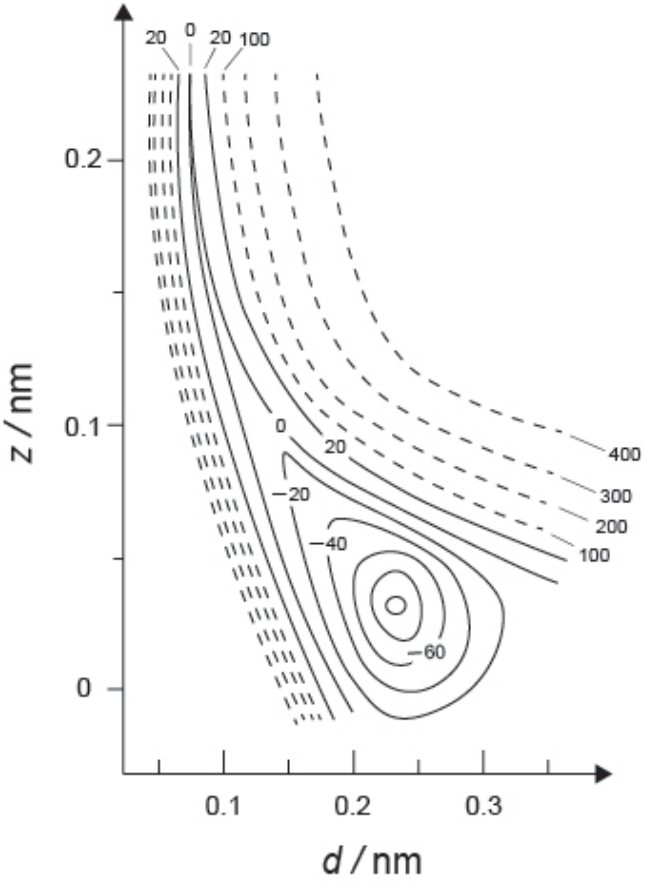
A hidrogén a fém belsejébe a felületén át kerül be. Vizsgáljuk először a hidrogén fémfelületen való adszorpciójának folyamatát, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$. Itt a gázállapotot és az adszorbeált állapotot: (g) , illetve (ad) jelöli.

Azok a hidrogénmolekulák (H_2), amelyek elérik a fém (M) felületét, disszociálnak, és H atomokként adszorbeálódnak (ld. 1. ábra, másik lap). A H_2 potenciális energiáját két változó függvényében vizsgálták: a H-atomok távolsága, d, és a felületi fématomoktól mért távolság, z. A két H atomot összekötő egyenest a felülettel párhuzamosnak vesszük, és a molekula tömegközéppontja mindig a függőleges pontozott vonalon (1. ábra) marad.

A 2. ábra a felületen történő disszociáció potenciális energiáját mutatja szintvonalas ábrázolásban. A feltüntetett potenciális energia értékek kJ-ban értendők, egy mol H_2-re. A folytonos vonalak között 20 kJ mol^{-1} a szintkülönbség, a szaggatott vonalak között 100 kJ mol^{-1}. A folytonos és szaggatott közti ugrás 80 kJ mol^{-1}. A rezgési zéruspont-energiától eltekinthetünk itt.



1. ábra A változók definíciója. A rajz nem méretarányos!



2. ábra

A.1 A megadott (i)–(iii) mennyiségekhez **<u>válaszd ki</u>** a legjobb értéket az A–G opciók közül! 6pt

(i) Az atomok közti távolság egy gáz halmazállapotú H_2 molekulában
(ii) A fématomok közti távolság (d_M az 1. ábrán)
(iii) Az adszorbeált H atomok távolsága a felülettől (h_{ad} az 1. ábrán)

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 A megadott két (i)–(ii) mennyiséghez **<u>válaszd ki</u>** a legjobb értéket az A–H opciók közül! 4pt

(i) a gáz halmazállapotú H_2 gáz halmazállapotú H-né történő disszociációjához szükséges energia
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) a gáz halmazállapotú H_2 adszorpciója során felszabaduló energia [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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}

B rész

Az adszorbeált hidrogénatomok később vagy megkötődnek a fém belsejében vagy pedig rekombinálódva deszorbeálódnak gázfázisba. A folyamatokat az (1a) és (1b) reakció mutatja. A H(ab) a fém belsejében kötött hidrogénatomot jelenti.

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

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

Az egyes reakciók (adszorpció, deszorpció, megkötődés) felületi kötőhelyekre vonatkoztatott reakciósebességeit $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$,illetve $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$ jelöli. A reakciósebességi egyenletek:

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

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

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

Itt $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ és $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ a reakciósebességi állandók. $P_{\mathrm{H_2}}$ a $\mathrm{H_2}$ nyomása. A θ ($0 \leq \theta \leq 1$) a felületen elérhető kötőhelyekből a H atomok által elfoglalt hányad. Feltételezhetjük, hogy az adszorpció és a deszorpció gyors a megkötődéshez viszonyítva ($r_1, r_2 \gg r_3$), és hogy a θ állandó marad.

B.1 r_3 kifejezhető a következő módon: 5pt

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

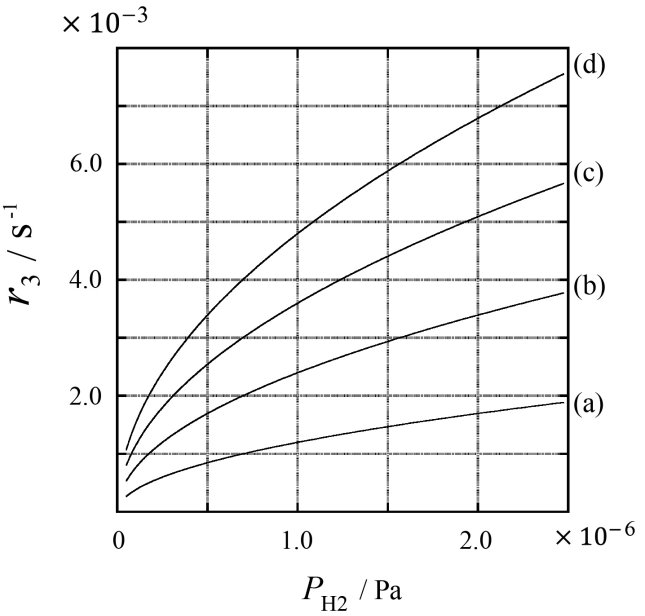
Add meg C-t k_1 és k_2 segítségével kifejezve!

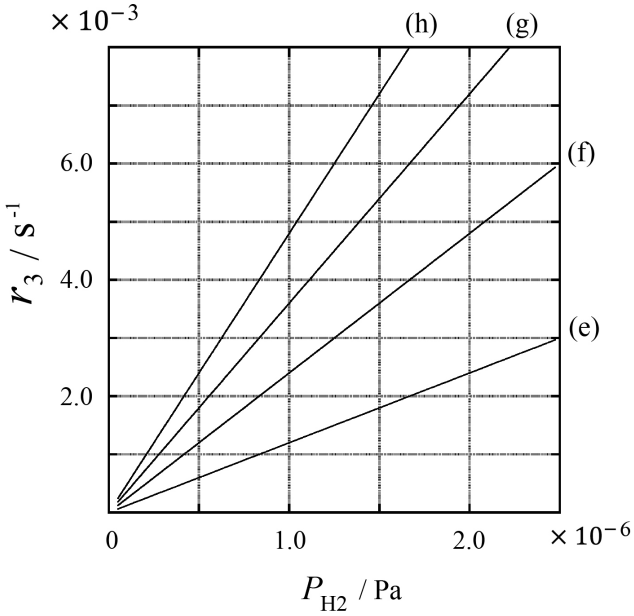
Egy $S = 1,0 \times 10^{-3}$ m^2 felületű fém mintát egy $1,0 \times 10^{-3}$ m^3) térfogatú, H_2-vel töltött ($P_{H_2} = 1,0 \times 10^2$ Pa) tartályba helyeztek. A hidrogénatom-kötőhelyek sűrűsége a felületen $N = 1,3 \times 10^{18}$ m^{-2}. A felület hőmérsékletét $T = 400$ K hőmérsékleten tartották. Az (1) reakció előrehaladásával a P_{H_2} állandó $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} sebességgel $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}csökkent. Tételezd fel hogy a H_2 ideális gáz, és hogy a fém minta térfogata elhanyagolható!

B.2	**Számítsd ki**, hogy hány mol H atom kötődik meg a fém belsejében egységnyi felületen át, egységnyi idő alatt, A [mol s^{-1} m^{-2}]!	3pt

B.3	$T = 400$ K-en a C értéke $1,0 \times 10^2$ Pa^{-1}. **Számítsd ki** k_3 értékét 400 K-en! Ha nem tudtad a **B.2**-t megoldani, használd az $A = 3,6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} értéket!	3pt

B.4	Egy másik T hőmérsékleten $C = 2,5 \times 10^3$ Pa^{-1} és $k_3 = 4,8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Ezen a hőmérsékleten akarjuk r_3-at a P_{H_2} függvényében ábrázolni. **Válaszd ki**, hogy az (a)-(h) lehetőségek közül melyik a helyes diagram!	3pt





Hidrogén fémfelületen

A rész

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

B rész

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)

_____

HUN-2 C-2 C
István Babcsányi

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Izotópok időkapszulában

Az egész 11 %-a					
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	Összesen
Pont	8	8	10	9	**35**
Eredmény					



A csak izotópösszetételükben eltérő molekuláris entitásokat, mint például a CH_4 és a CH_3D, izotopológoknak nevezik. Az izotopológoknak elvileg megegyeznek a kémiai tulajdonságaik, de a valóságban van egy kis különbség.

Tételezd fel, hogy az összes anyag, amiről a feladatban szó lesz, a gázfázisban található!

Tekintsük a következő egyensúlyt:

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

Az S entrópia növekszik, ha a rendszer elérhető mikroállapotainak száma, W növekszik:

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

$W = 1$ a $^{12}C^{16}O_2$ és a $^{12}C^{18}O_2$ esetében. Viszont a $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekula esetében $W = 2$, mert ebben a molekulában az oxigénatomok megkülönböztethetőek. Mivel az (1) egyensúly jobb oldalán két $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekula van, ezért itt $W = 2^2 = 4$.

A.1 A (3) folyamat entalpiaváltozása, ΔH, minden hőmérsékleten pozitív. 8pt

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

Számítsd ki a (3) folyamat K egyensúlyi állandóit nagyon alacsony ($T \to 0$) és nagyon magas ($T \to +\infty$) hőmérsékleteken! Tételezd fel, hogy a reakció ezekben az esetekben is ugyanaz marad, és hogy a ΔH magas hőmérsékleten egy állandó értékhez tart!

Az alábbi folyamat Δ*H*-ját a molekuláris rezgések segítségével lehet megmagyarázni.

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

Egy kétatomos molekula rezgési energiáját T = 0 K-en a következő kifejezések adják meg, ha a molekula rezgési frekvenciája ν [s^{-1}]:

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

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

Itt k az erőállandó és μ a redukált tömeg. Ez utóbbi a molekulát alkotó két atom tömegéből, m_1 és m_2 kapható meg:

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

A.2 A H_2 rezgése 4161,0 cm^{-1} hullámszámmal jellemezhető. **Számítsd ki** az alábbi folyamat ΔH-ját T = 0 K hőmérsékleten J mol^{-1} egységben! 8pt

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

Tételezd fel, hogy
- csak a rezgési energia határozza meg a ΔH-t!
- a k értékek azonosak a H_2, HD, és D_2 esetén!
- a H tömege 1 Da és a D tömege 2 Da!

A H_2, HD, és D_2 móltörtje függ a hőmérséklettől egy egyensúlyban levő rendszerben. Legyen Δ_{D_2} a D_2 móltörtjének megváltozása.

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

Itt az R_{D_2} megadja a $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ arányt a vizsgált mintában. Az $R^*_{D_2}$ pedig az $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ arány értéke $T \to +\infty$ esetén. Az izotópok eloszlása véletlenszerű lesz, ha $T \to +\infty$.

A.3 **Számítsd ki** Δ_{D_2} értékét egy olyan hőmérsékleten, ahol az izotópcsere (4)-es egyenlet szerinti egyensúlyára K értéke 0,300, és a deutérium gyakorisága természetes! A D és H természetes izotópgyakorisága $1,5576 \times 10^{-4}$ és $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Vizsgáljuk meg a 44-es és 47-es móltömegű CO_2 molekulák (később a jelölésük $CO_2[44]$ és $CO_2[47]$) móltörtjét. Általában a kétszeresen szubsztituált izotopológok, a két nehéz izotópot tartalmazó molekulák móltörtje nagyobb lesz, ha a hőmérséklet csökken. Az Δ_{47} mennyiséget a következőképpen definiálják:

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

Az R_{47} a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ arány értéke a mintában. Az R_{47}^* pedig a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ arány értéke $T \to +\infty$ esetén. A szén és oxigén izotópjainak gyakoriságát a táblázatok mutatják. A fel nem tüntetett izotópokkal nem kell foglalkozni.

	^{12}C	^{13}C
természetes gyakoriság	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
természetes gyakoriság	0,997621	0,0003790	0,0020000

Úgy találták, hogy a vizsgált mintákban Δ_{47} az alábbiak szerint függ a hőmérséklettől. Itt a T az abszolút hőmérséklet K mértékegységben:

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

A.4 Egy antarktiszi iszapmintában a fosszilis planktonban az R_{47} értéke $4,50865 \times 10^{-5}$ volt. **Becsüld meg** a mért R_{47} segítségével a hőmérsékletet! A kapott hőmérsékletet úgy értelmezik, hogy ez volt a levegő hőmérséklete akkor, amikor a plankton élt. A számítás során egyedül **csak** a $CO_2[47]$ leggyakoribb izotopológját vedd számításba! 9pt

Izotópok időkapszulában

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

HUN-2 C-3 C
István Babcsányi

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer törvény?

Az egész 8 %-a				
Kérdés	A.1	B.1	B.2	Összesen
Pont	10	6	6	**22**
Eredmény				

Ebben a feladatban ne foglalkozz a küvetta és az oldószer abszorpciójával. Minden oldat és gáz hőmérséklete állandó, 25 ° C.

A rész

HA és NaA felhasználásával egy **X** jelű vizes oldatot készítünk. Ebben az $[A^-]$, $[HA]$, és $[H^+]$ rendre $1,00 \times 10^{-2}$ mol /dm^3, $1,00 \times 10^{-3}$ mol/dm^3, és $1,00 \times 10^{-4}$ mol/dm^3, amelyek között a következő egyensúlyi összefüggés áll fenn:

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

Az A feladatrészben az optikai úthossz l . A hígítás során elhanyagolható a sűrűségváltozás, és az (1) egyenleten kívül más reakció nem történik.

A.1 Az **X** jelű oldat abszorbanciája λ_1 hullámhosszon A_1 volt. Ezt követően az **X** jelű oldatot kétszeresére hígítottuk olyan sósavval, amelynek a pH-ja pH = 2,500. A hígítás után λ_1 hullámhosszon még mindig A_1 abszorbanciát mértünk. **Határozd meg** a $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ arányt! ε_{HA} és ε_{A^-} a HA és A$^-$ moláris abszorpciós koefficiensei λ_1 hullámhosszon. 10pt

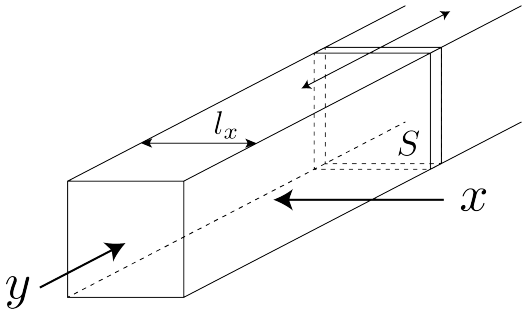
B rész

Nézzük a következő gázfázisú egyensúlyt.

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

Egy téglatest alakú átlátszó tartályt (l. a lenti ábrát) tiszta D gázzal töltünk meg P nyomáson. A tartálynak van egy mozgatható, S keresztmetszetű átlátszó fala. Az egyensúly beállása során a nyomást P -n tartjuk.

A gáz abszorbanciája az $A = \varepsilon(n/V)l$ egyenlettel írható le, ahol ε, n, V, és l rendre az abszorpciós koefficiens, a gáz anyagmennyisége mólokban kifejezve, a gáz térfogata és az optikai úthossz. Vedd úgy, hogy a gázkeverék minden komponense ideális gázként viselkedik.



Ha kell, az alább definiált jelöléseket használhatod.

	Kezdeti állapot		Egyensúly beállása után	
	D	M	D	M
Parciális nyomás	P	0	p_D	p_M
Mólszám	n_0	0	n_D	n_M
Térfogat	V_0		V	

B.1 A gáz abszorbanciája λ_{B1} hullámhosszon x irányból nézve ($l = l_x$) a kezdeti állapotban és az egyensúly beállása után is egyaránt A_{B1}. **Határozd meg** az $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$arányt a λ_{B1} hullámhosszon! ε_D és ε_M a D és M komponensek abszorpciós koefficiensei. 6pt

B.2 A gáz abszorbanciája λ_{B2} hullámhosszon y irányból nézve a kezdeti állapotban ($l = l_{y0}$) és az egyensúly beállása után ($l = l_y$) is egyaránt A_{B2}. **Határozd meg** az $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$arányt a λ_{B2} hullámhosszon is! 6pt

Lambert–Beer törvény?

A rész

A.1 (10 pt)

(folytatható a következő oldalon)

A.1 (cont.)

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

B rész

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

HUN-2 C-4 C
István Babcsányi

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

A cink redox kémiája

Az egész 11 %-a							
Kérdés	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Összesen
Pont	6	5	4	3	5	9	**32**
Eredmény							



A cinket régóta használják ötvözetekben, pl. sárgarézben vagy acél ötvözőjeként. Az ipari szennyvízben lévő cinket csapadékként leválasztják, a kapott csapadékot pedig redukálják, hogy a cinket visszanyerjék, és fémcinkként újra felhasználhassák.

A rész

Az (1)-(4) egyenletekben a cink-hidroxid $Zn(OH)_2(s)$ oldódási egyensúlya(i)t és a 25 °C-on hozzájuk tartozó egyensúlyi állandókat találod.

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

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

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

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

A cink-hidroxid oldhatósága, S, (vagyis a cinkionok összkoncentrációja a telített vizes oldatban) az (5) egyenlettel fejezhető ki.

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

A.1	**Számítsd ki** azt a pH-tartományt, ahol az (1)-(4) egyensúlyok beállása után a $[Zn(OH)_2(aq)]$ a legnagyobb a $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$, és $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$ közül!	6pt

A.2	$Zn(OH)_2(s)$-ból pH = 7,00 -n telített oldatot készítettek és leszűrték. A szűrlethez addig adtak NaOH-t, míg a pH 12,00 lett. **Számítsd ki**, hogy a cink hány mólszázaléka vált le csapadékként, miközben a pH-t 7-ről 12-re emelték! A térfogat- és hőmérsékletváltozás elhanyagolható.	5pt

B rész

Ezután a visszanyert cink-hidroxidot hevítették, hogy cink-oxidot nyerjenek az alábbi reakció szerint:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

Majd a cink-oxidot hidrogénnel fém-cinkké redukálták:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1	Ahhoz, hogy a (7) reakció lejátszódjon állandó 1 bar hidrogénnyomás mellett, a keletkező vízgőz parciális nyomását alacsonyan kell tartani. **Számítsd ki** a vízgőz maximális parciális nyomását, amelyen a (7) reakció még lejátszódik 300 °C-on! A cink-oxid és a vízgőz képződési szabadentalpiája 300 °C-on és a gázállapotú komponensek 1 bar-os nyomása mellett $\Delta G_{ZnO}(300^\circ C) = -2,90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} és $\Delta G_{H_2O}(300^\circ C) = -2,20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}.	4pt

A fémcinket negatív elektródként (anódként) használják a fém-levegő akkumulátorokban. Az elektród Zn-ből és ZnO-ból áll. A villamos energia a következő redoxreakció során termelődik, melynek elektromotoros ereje (EME) 25 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson E°:

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

B.2	Egy cink-levegő akkumulátort 20 mA-rel 24 órán keresztül használtak. **Számítsd ki**, mennyivel változott az akkumulátor negatív elektródjának (anódjának) a tömege!	3pt



Mt. Fuji

B.3 És most lássuk a cink-levegő akkumulátor EME-jének változását a környezet hatására. **Számítsd ki**, mennyi az EME a Fuji hegy csúcsán februárban, 3776 m-en és - 38°C-on! A légköri nyomás ezzel a képlettel számolható: 5pt

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

ha $h\,[\text{m}]$ a magasság és $T\,[^\circ\text{C}]$ a hőmérséklet. Az oxigén mólszázaléka a levegőben 21%. A (8) reakció szabadentalpia-változása $-38\,^\circ$C-on és 1 bar nyomáson $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2\,\text{kJ mol}^{-1}$.

B.4 **Számítsd ki** a (6) reakció szabadentalpia-változását $25\,^\circ$C-on! 9pt
A $25\,^\circ$C-ra és 1 bar nyomásra vonatkozó $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ és $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ standard redoxpotenciálokat a (10) és (11) egyenletekben találod.

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

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

A cink redox kémiája

A rész

A.1 (6 pt)

< pH <

A.2 (5 pt)

_____ %

B rész

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

HUN-2 C-5 C
István Babcsányi

IChO
Problem 5
Cover sheet

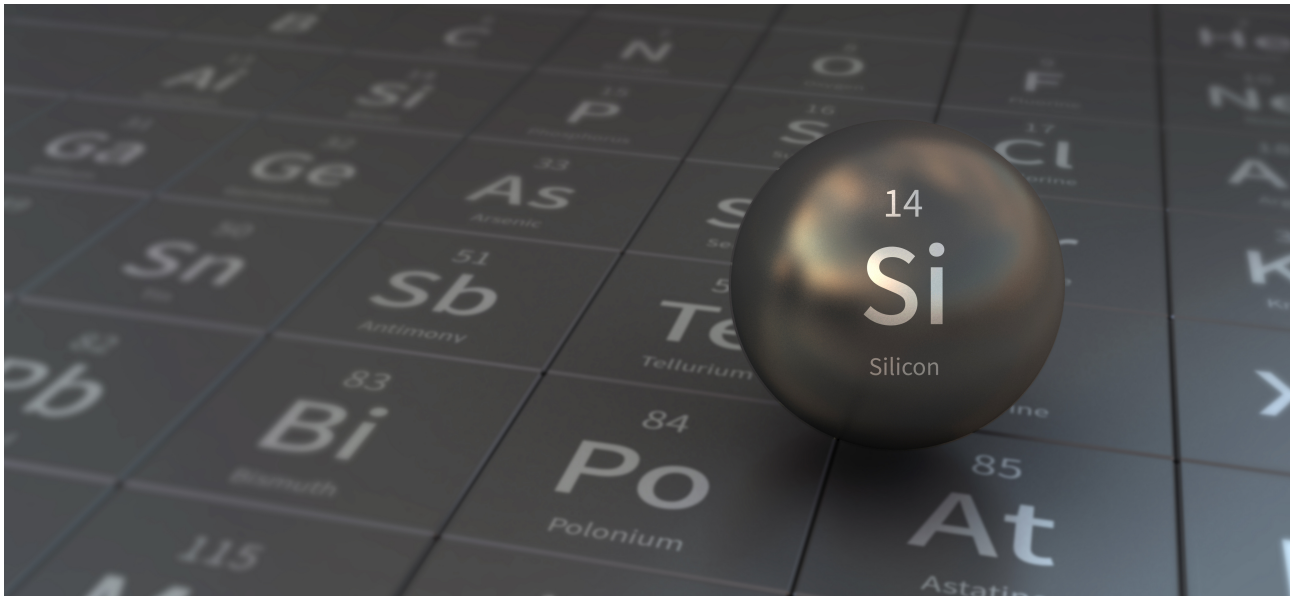
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Hungarian (Hungary)

Titokzatos szilícium

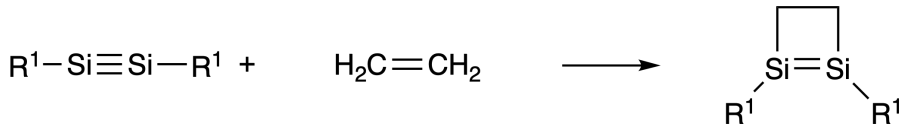
Az egész 12 %-a								
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Összes**
Pont	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Eredmény								



Bár a szilícium szintén a IV. főcsoportba tartozó elem, mint a szén, tulajdonságaik jelentősen eltérnek.

A rész

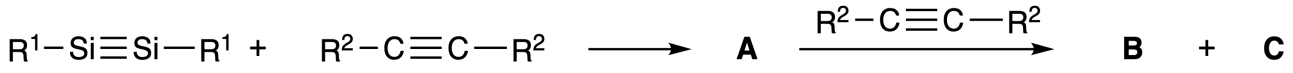
A szén-szén hármas kötéssel ellentétben az $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: szerves szubsztituens) vegyületben a szilícium-szilícium hármas kötés rendkívül reaktív. Például etilénnel reagálva egy négytagú gyűrűt tartalmazó terméket képez.



Amikor a $R^1–Si \equiv Si–R^1$ egy alkinnel ($R^2–C \equiv C–R^2$) reagál, a négytagú gyűrűt tartalmazó **A** vegyület képződik mint kezdeti intermedier. Egy másik $R^2–C \equiv C–R^2$ molekula és az **A** reakciója során a **B** és **C** izomerek képződnek. Mindkettő benzolszerű ciklikus konjugált szerkezet, úgynevezett ”diszilabenzol”, amely egy hattagú gyűrűt tartalmaz, és a $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$ képlettel írható le.

Q5-2

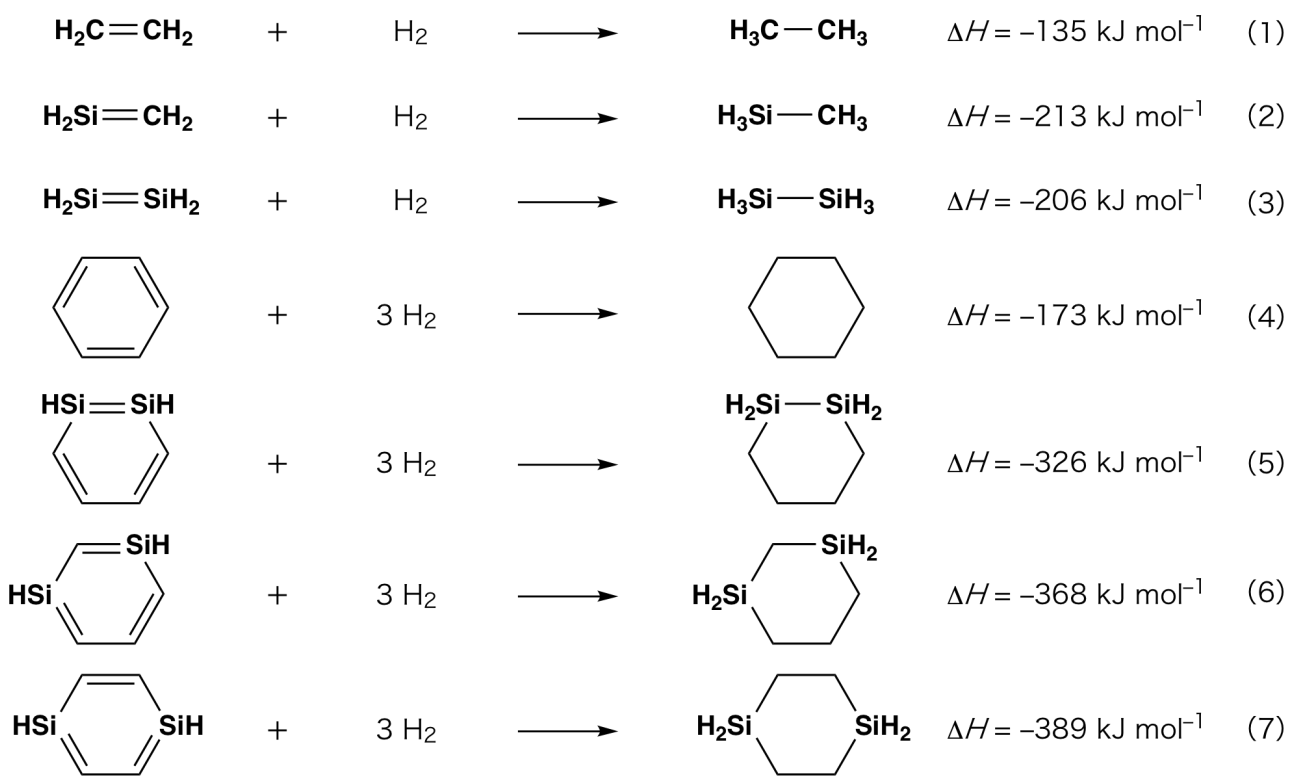
Hungarian (Hungary)



A hattagú gyűrű Si_2C_4 vázának ^{13}C NMR -je **B** izomer esetén kettő, a **C** esetén egy jelet mutat.

A.1 **Rajzold le A**, **B**, és **C** szerkezeti képletét R^1, R^2, Si, és C használatával, az egyik lehetséges rezonanciaszerkezetet feltüntetve! 9pt

A.2 **Számítsd ki** az előjel nélküli aromás stabilizációs energiát (ASE) benzolra és a **C** izomerre (legyen $R^1 = R^2 = H$)! Használd az 1. ábrán felsorolt entalpiaváltozásokat, amelyek telítetlen rendszerek hidrogénezési reakcióira vonatkoznak! 7pt



1. ábra

Amikor a **C** izomer xilolos oldatát melegítik, izomerizáció történik, amelynek a során a **D** és **E** vegyületek egyensúlyi keveréke keletkezik. 50 °C-on a mólarányuk **D** : **E** = 1 : 40, míg 120 °C-on **D** : **E** = 1 : 20.

A.3	**Számítsd ki** a ΔH-t a **D**-ből **E**-be való átalakulásra! Tegyük fel, hogy ΔH nem függ a hőmérséklettől.	6pt

A **C** vegyület **D**-be és **E**-be való izomerizációja során csak π-kötések alakulnak át σ-kötéssé, egyetlen σ-kötés sem szakad fel. A **D** Si_2C_4 vázának ^{13}C NMR -je egy jelet mutat, míg az **E** vegyületé kettőt. A **D** vegyület vázában egyáltalán nincs háromtagú gyűrű, míg az **E** vegyületében kettő is van, ráadásul egy élük közös.

A.4	**Rajzold le D** és **E** szerkezeti képletét R^1, R^2, Si, és C használatával!	10pt

B rész

A szilícium képes nagy koordinációs számú vegyületeket (> négy szubsztituens) alkotni elektronegatív elemekkel, például fluorral. A fém-fluoridokat is gyakran alkalmazzák fluorozószerként, és a nagy koordinációs számú szilícium-fluoridok is működhetnek fluorozószerként.

A következőkben a CCl_4 fluorozásáról lesz szó Na_2SiF_6 reagens felhasználásával.

- **Na_2SiF_6 oldat "faktorozása"**:

· Előkészítés

F vizes oldat: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,1 $\frac{g}{mol}$) vízben oldva (össztérfogat: 200 cm^3).

G vizes oldat: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,4 $\frac{g}{mol}$) vízben oldva (össztérfogat: 200 cm^3).

· Eljárás

Ez egy csapadékos titrálás, amelyben az **F**-oldat 50,0 cm^3-éhez csepegtetik a **G**-oldatot. Az indikátor xilenolnarancs, ami a Ce^{3+}-mal komplexet képez. Az oldat színe 18,8 cm^3 **G**-oldat adagolása után sárgából lilába vált. A keletkezett csapadék egy Ce^{3+}-tartalmú biner vegyület, és az egyetlen szilíciumvegyület, ami keletkezik, az a $Si(OH)_4$.

B.1	**Írd le** a Na_2SiF_6és a $Ce_2(SO_4)_3$ közötti reakció rendezett egyenletét!	5pt

- **CCl_4 reakciója Na_2SiF_6-tal:**

(A következő műveletek során az anyagveszteség, pl. a párolgás elhanyagolható.)

Na_2SiF_6-ot (x [g]) adtak CCl_4-hoz (500,0 g) és 300 °C-ra hevítették egy zárt nyomásálló reakcióedényben. Az elreagálatlan Na_2SiF_6-ot és a képződött NaCl -t kiszűrték, és a kapott szűrletet 1,00 dm^3-re hígították CCl_4-dal (ez lett a **H**-oldat). A **H**-oldat ^{29}Si-NMR spektrumában kizárólag a SiF_4 volt jelen szilícium-tartalmú vegyületként. A ^{19}F-NMR spektrumában a SiF_4 mellett $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, és CF_4 jelei is megfigyelhetőek voltak (1. táblázat). A ^{19}F-NMR spektrumban az integrálok arányai a fluoratomok számával arányosak.

1. táblázat

^{19}F-NMR adatok	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integrálok arányai	45,0	65,0	18,0	2,0

A SiF_4 az alábbi (8) egyenletnek megfelelően H_2SiF_6 -tá hidrolizál :

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

A **H**-oldatot (10 cm^3) feleslegben lévő vízhez adva a SiF_4 teljesen hidrolizált. Elválasztás után a vizes oldatban a hidrolízistermék H_2SiF_6 -ot semlegesítették, és teljesen átalakították Na_2SiF_6 formába (ez lett a **J** vizes oldat).

Az elreagálatlan Na_2SiF_6-ból és a NaCl-ból álló csapadékot, amelyet a kezdeti lépésben kiszűrtek (aláhúzott rész), vízben teljesen feloldották (**K**-oldat, 10,0 dm^3).

Újabb két csapadékos titrálást végeztek a **G**-oldattal, a következő végpontokkal:

· **J**-oldat teljes mennyiségére: 61,6 cm^3.

· **K**-oldat 100 cm^3-jére: 44,4 cm^3

Azt azért itt meg kell jegyezni, hogy az oldatban még jelenlévő NaCl vagy SiO_2 nincs semmilyen hatással a csapadékos titrálásra.

B.2	**Számítsd ki** a reakcióedényben keletkezett NaCl (l. aláhúzott rész) tömegét, valamint **számítsd ki** a kiindulási Na_2SiF_6 tömegét (x [g])!	15pt

B.3	A kiindulási CCl_4 77,8%-a nem reagált. **Számítsd ki** a keletkezett CF_3Cl tömegét!	8pt

Titokzatos szilícium

A rész

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

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

B rész

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(folytathatod a következő oldalon)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

HUN-2 C-6 C
István Babcsányi

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Hungarian (Hungary)

Átmenetifémek szilárd anyagokban

Az egész 13 %-a											
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Összesen
Pont	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Eredmény											



Vulkán Sakurajima szigetén

A rész

Japánban van egy csomó vulkán. Amikor a magmából kikristályosodnak a szilikátásványok, a magmában levő átmenetifémionok (M^{n+}) egy része beépül a szilikátásványokba. A feladatban vizsgált M^{n+} ionokat oxidionok (O^{2-}) koordinálják. A magmában négyszeresen koordinált és tetraéderes (T_d) a geometriájuk, míg a szilikátásványokban hatszorosan koordinált és oktaéderes (O_h) a szerkezetük. A tárgyalt fémionok mindkét esetben nagyspinszámú elektronkonfigurációban vannak. Az M^{n+} ionok szilikátásványok és a magma közötti D megoszlási hányadosa az alábbi módon írható fel:

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

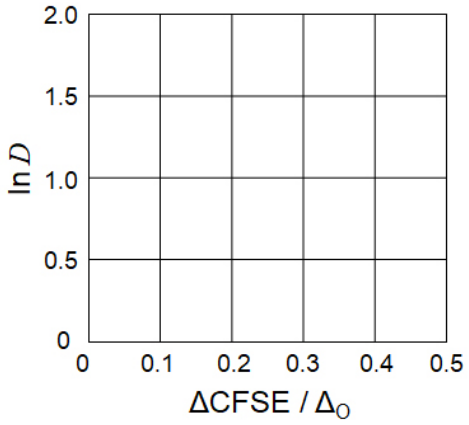
itt $[M]_s$ és $[M]_l$ az M^{n+} ionok koncentrációja a szilikátásványokban illetve a magmában. A táblázatban feltüntettük a D értékeit Cr^{2+} és Mn^{2+} ionokra.

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

Legyen a Δ_O és a $CFSE^O$ az M^{n+} ionok d pályáinak energiafelhasadása, illetve kristálytérstabilizációs-energiája az O_h kristálytérben. A Δ_T és a $CFSE^T$ ugyanezek a mennyiségek, de a T_d kristálytérben.

A.1 **Számítsd ki** a $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE mennyiséget a Δ_O segítségével kifejezve a Cr^{2+}, a Mn^{2+}, és a Co^{2+} ionokra! Vedd úgy, hogy $\Delta_T = 4/9\Delta_O$! 6pt

A.2 Ha az $\ln D$-t a ΔCFSE / Δ_O függvényében ábrázoljuk az alábbi diagramon, akkor lineáris összefüggés figyelhető meg. 3pt
Becsüld meg D értékét a Co^{2+} ionokra!



Az MO fémoxidok (M: Ca, Ti, V, Mn, vagy Co) NaCl-típusú rácsban kristályodnak. A kristályban az M^{n+} ionok geometriája O_h és nagyspinszámú lesz az elektronkonfigurációjuk. Ezeknek az oxidoknak a rács-energiáját elsősorban az elektrosztatikus kölcsönhatások határozzák meg, amelyek az ionok sugarától és töltésétől függenek. A rácsenergiához hozzájárul az M^{n+} ionok $O_h$térben mutatott kristálytérstabilizációs energiája (CFSE) is.

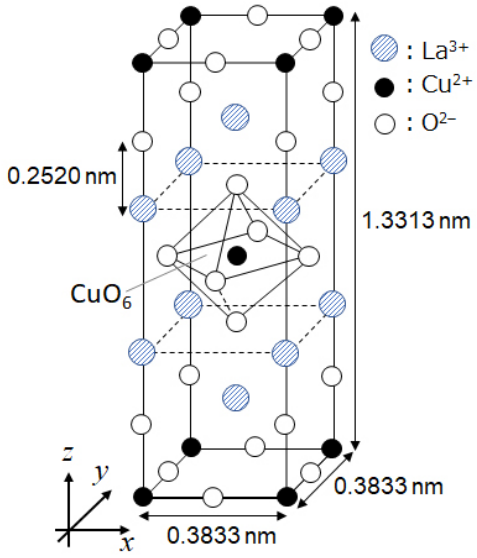
A.3 **Válaszd ki** az (a)-(f) opciók közül, hogy melyik a valódi rácsenergiák sorozata [kJ mol^{-1}]-ban! 3pt

	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

Q6-3

B rész

Az **A** vegyes oxid, amelyben La^{3+} és Cu^{2+} ionok találhatóak, az 1. ábrán látható tetragonális elemi cellában kristályosodik. A $[CuO_6]$ oktaéderekben a Cu–O távolság nagyobb a *z*-tengely irányában (l_z), mint az *x*-tengely irányában (l_x), így a $[CuO_6]$ eltorzul a szabályos O_h geometriához viszonyítva. A torzulás következtében az e_g pályák ($d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2}) degenerációja megszűnik.



1. ábra

A úgy állítható elő, hogy a **B** komplex vegyületet pirolizáljuk (hőbontjuk). A komplexet úgy állítják elő, hogy fém-kloridokat adnak a kétértékű $C_4H_2O_4$ sav ammóniát is tartalmazó híg vizes oldatához. A száraz levegőn végzett pirolízis során **B** 200 °C hőmérsékletig 29,1% tömegvesztést mutat, amit a kristályvíz távozása okoz. A 700 °C-ig történő hevítés során további tömegvesztés történik, amit CO_2kilépése kísér. Ha **A** keletkezik **B**-ből, akkor a teljes tömegvesztés 63,6%. A pirolízis során csak víz és CO_2 távozik.

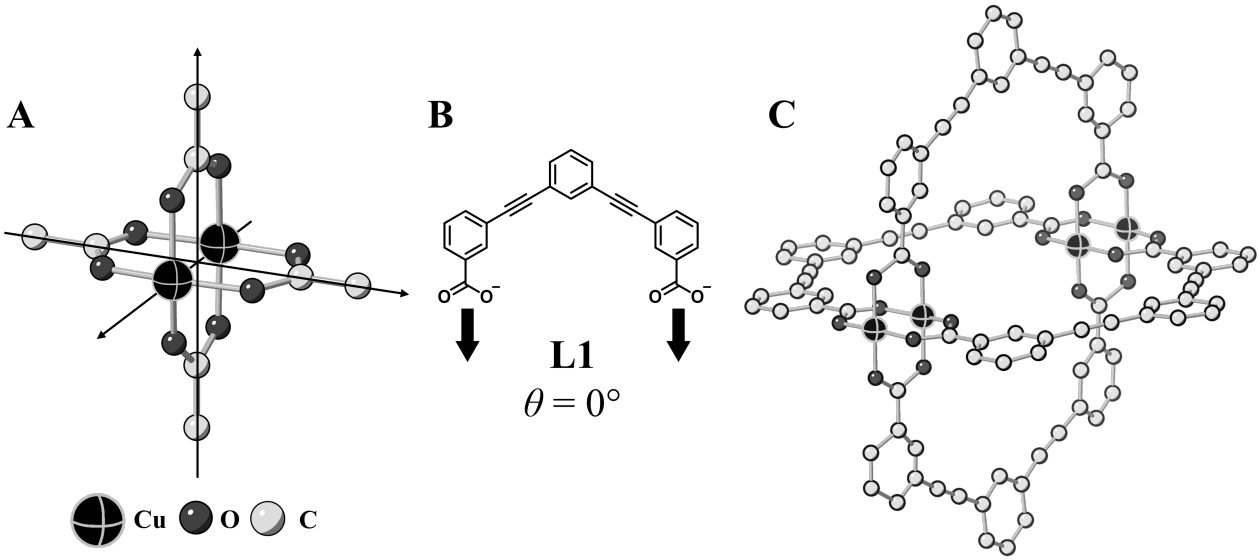
B.1	**Írd fel** az **A** és **B** képletét!	6pt
B.2	**Számítsd ki** l_x és l_z értékét az 1. ábra segítségével!	4pt
B.3	Vizsgáljuk az **A** torzult $[CuO_6]$ oktaéderében levő Cu^{2+} ionokat (1. ábra). **Írd** a válaszlapon a felhasadt e_g pályák [(i) és (ii)] mellé a jelüket ($d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2})! **Rajzold be** a pályák elektronkonfigurációját a válaszlapon található dobozba!	4pt

A egy szigetelő anyag. Amikor egy La^{3+} iont kicserélnek egy Sr^{2+} ionra, akkor egy elektromosságot vezetni képes lyuk is keletkezik a kristályrácsban. Ennek következményeként a Sr^{2+} ionokkal szennyezett **A** 38 K alatt szupravezető lesz. Amikor lejátszattak egy szubsztitúciós reakciót **A**-val, $2,05 \times 10^{27}$ lyuk/m^3 keletkezett.

B.4	**Számítsd ki**, hogy a Sr^{2+} ionok a La^{3+} ionok hány százalékát helyettesítették ebben a reakcióban! A kristályrácsot felépítő ionok koordinációja és a kristály szerkezete nem változik meg a szubsztitúciós reakció során.	4pt

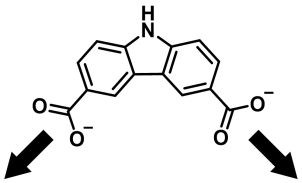
C rész

A $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ négy $CH_3CO_2^-$ iont tartalmaz, amelyek két Cu^{2+} ionhoz koordinálódnak (2A. ábra). A $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ egység szerkezete nagyon szimmetrikus. A négy $CH_3CO_2^-$ ion szénatomjain átmegy két forgástengely, és a két Cu^{2+} ion is meghatároz egy további forgástengelyt. A három tengely egymásra merőleges. Ha a $CH_3CO_2^-$ ion helyett dikarboxilát ligandumokat használnak, akkor egy ún. kalitkakomplex alakul ki. A $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ kalitkakomplexet az **L1** síkalkatú dikarboxilátion (2B. ábra) és Cu^{2+} ionok alkotják (2C. ábra). A két karboxilátcsoport koordinációs irányát a 2B. ábrán nyilak mutatják. Az ezek az irányok által közbezárt szög, θ meghatározza a kalitkakomplex szerkezetét. Az **L1** esetében a θ értéke 0°. A 2. ábrán a hidrogénatomokat nem tüntették fel.



2. ábra

C.1 Az **L2** síkalkatú dikarboxilátion esetében a θ szög fixen 90°. Legyen az **L2** ligandumból és a Cu^{2+} ionokból keletkező kalitkakomplex összetétele $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Add meg** a legkisebb lehetséges *n* és *m* egész számpárt! Feltételezheted, hogy csak az **L2** CO_2^- csoportjai koordinálódnak a Cu^{2+} ionokhoz. 5pt



L2

$\theta = 90°$

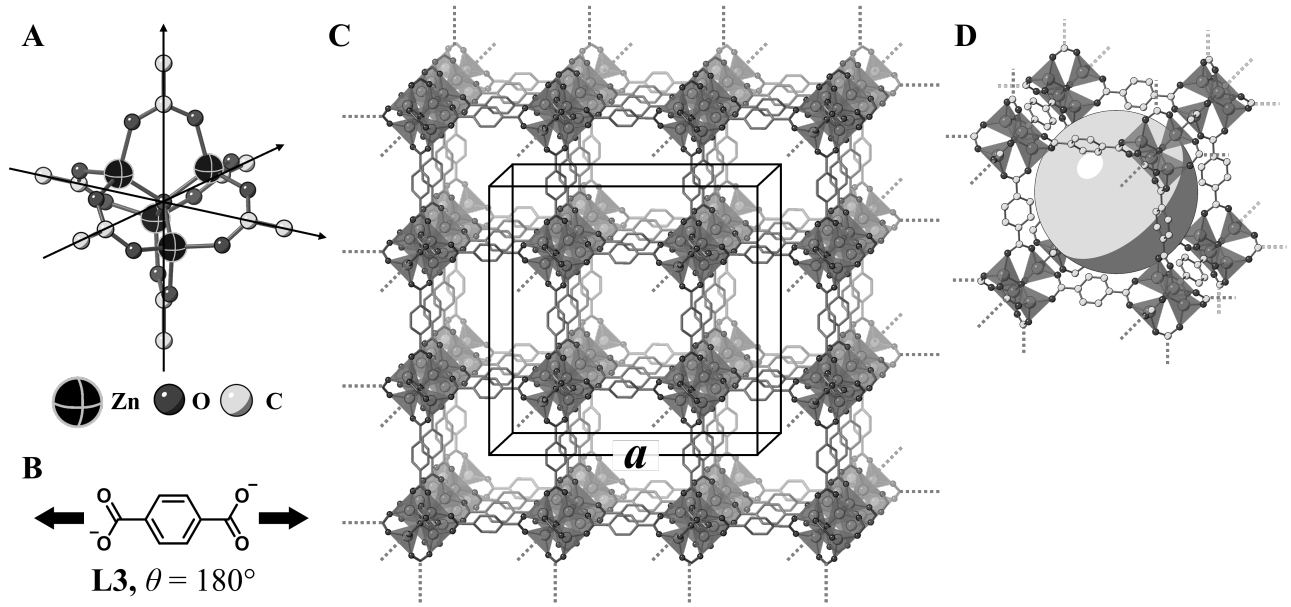
Q6-6

Hungarian (Hungary)

A $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, cinkkomplexet négy tetraéderes Zn^{2+} ion, hat $CH_3CO_2^-$ ion és egy O^{2-} ion építi fel (3A. ábra). A $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ szerkezetét tekintve az O^{2-} ion az origóban található, és az egyes $CH_3CO_2^-$ ionok szénatomjain átmenő forgástengelyek merőlegesek egymásra.

Ha a $CH_3CO_2^-$ ionok helyett *p*-benzoldikarboxilát ionokat (3B. ábra, **L3**, $\theta = 180°$) használnak, akkor a Zn^{2+} klaszterek összekapcsolódnak és az **X** kristályos anyag (3C. ábra) keletkezik, amit pórusos koordinációs polimernek neveznek.

Az **X** anyag összetétele $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$. Az anyag köbös rendszerben kristályosodik, és benne nanoméretű pórusok találhatóak. Egy ilyen pórust mutat a 3D. ábrán látható gömb. A tetraéderes Zn^{2+} klaszterek a 3C. és 3D. ábrán látható sötétszürke poliéderek. A 3. ábrán sem tüntették fel a hidrogénatomokat.



3. ábra

C.2	Az **X** elemi cellájának élhossza a (3C. ábra). Az **X** sűrűsége 0,592 g cm^{-3}. **Számítsd ki** a értékét [cm]-ben!	5pt

C.3	Az **X** bőségesen tartalmaz pórusokat. 1 g **X** anyag $3,0 \times 10^2 \mathrm{cm}^3$ CO_2 gázt tud megkötni a pórusaiban 1 bar-on és 25 °C-on. **Számítsd ki**, hogy átlagosan hány CO_2 molekula van egy pórusban!	5pt

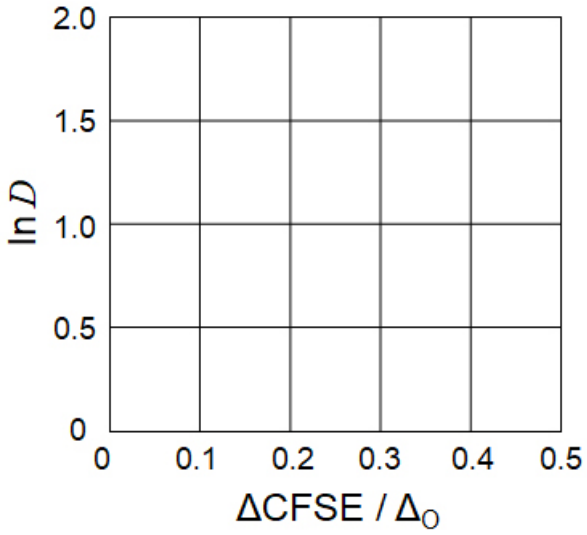
Átmenetifémek szilárd anyagokban

A rész

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)

_____

B rész

B.1 (6 pt)

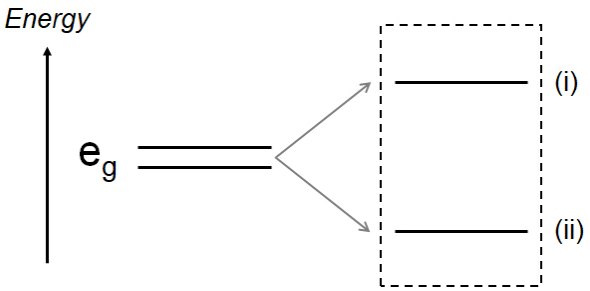
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

C rész

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

HUN-2 C-7 C
István Babcsányi

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Játék a nem benzolszerű aromássággal

Az egész 13 %-a					
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	**Összesen**
Pontok	5	2	19	10	**36**
Eredmény					

Prof. Nozoe (1902–1996) foglalkozott először a nem benzolszerűen aromás vegyületekkel, amelyek napjainkban gyakran felbukkannak a szerves kémiában.



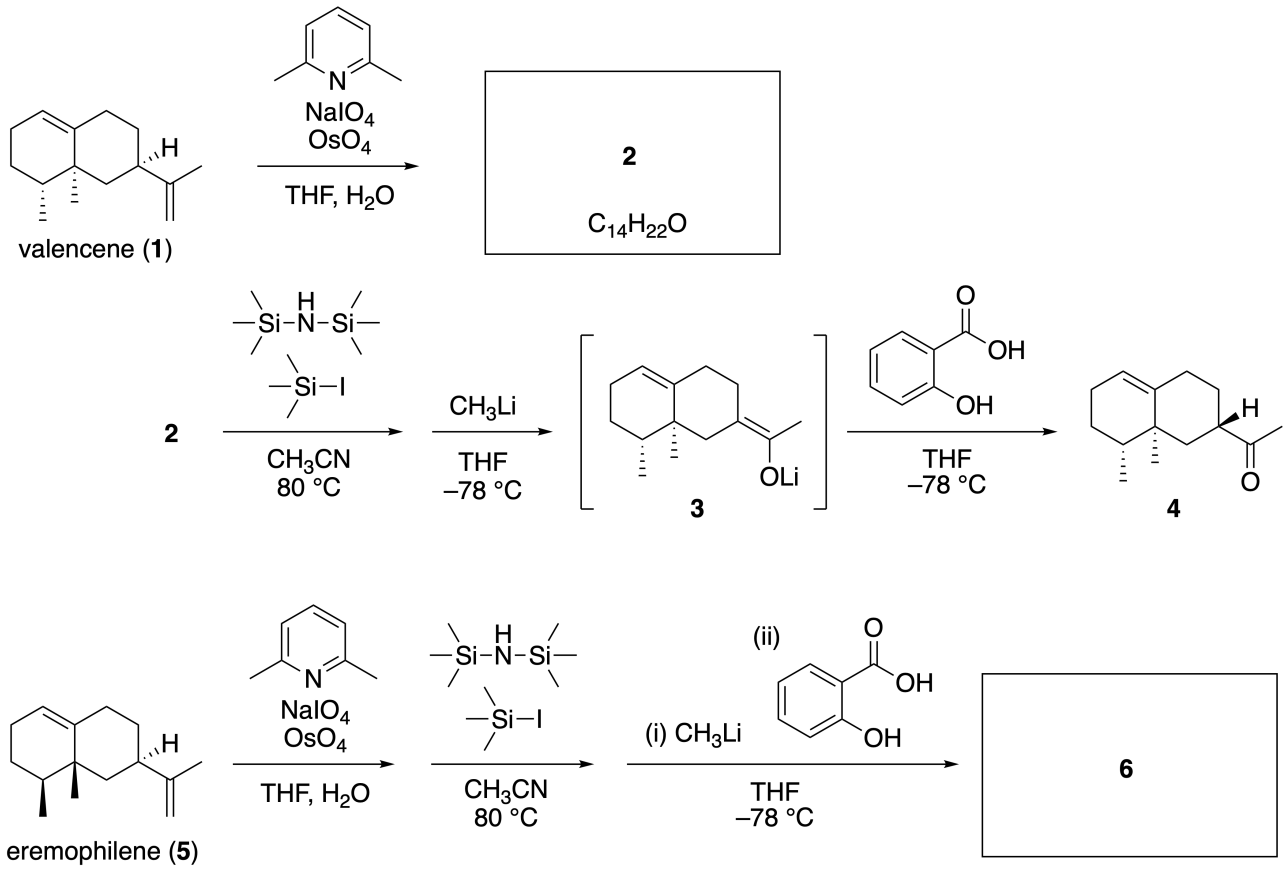
Photo courtesy: Tohoku Univ.

A rész

A lineariifolianone egy különleges szerkezetű természetes vegyület, amit az *Inula linariifolia*-ból lehet kinyerni. A valencene-t (**1**) egy lépésben lehet átalakítani a **2** vegyületté, majd további három lépésben a **3**-on keresztül juthatunk el a **4** ketonhoz. Az eremophilene-t (**5**) ugyanilyen négy lépéses szintézisben alakítjuk át a **6** vegyületté.



Inula linariifolia

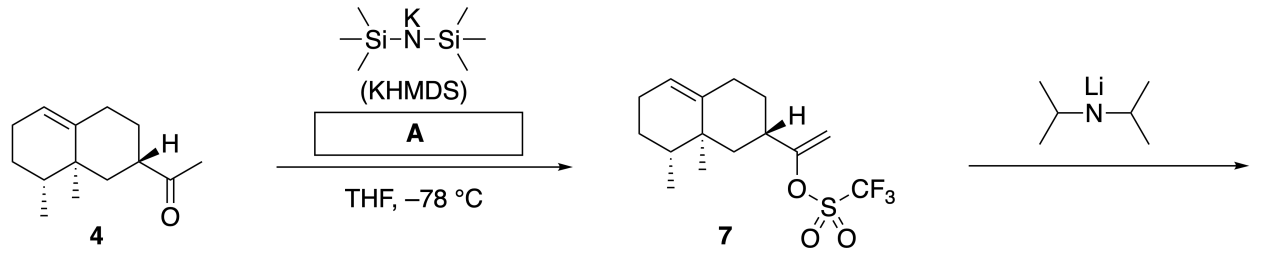


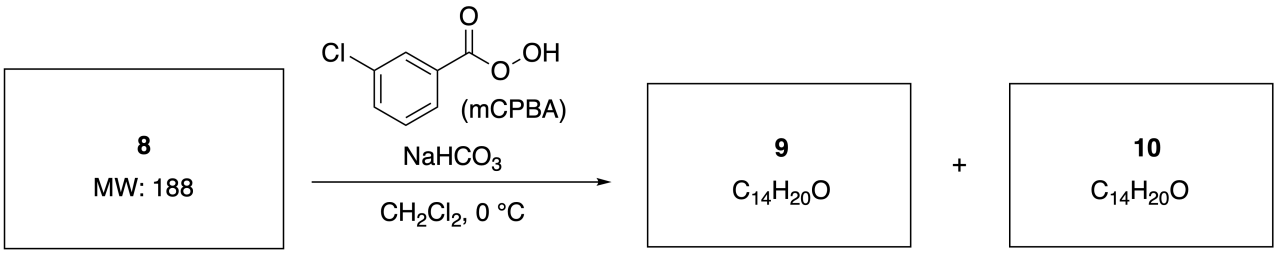
A.1 **Rajzold fel** a **2** és **6** vegyületek szerkezetét és ahol szükséges, egyértelműen jelöld a sztereokémiát is! 5pt

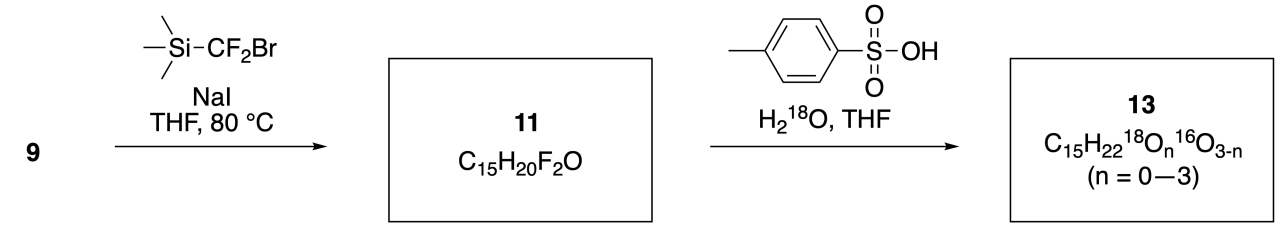
Ezután a **4** ketont átalakítjuk a **15** észterré. A **8** vegyületben (moláris tömege: 188) a **7** minden sztereocentruma megmarad. A **9** és **10** vegyületekben öt sztereocentrum található és nem tartalmaznak szén-szén kettős kötést. Tegyük fel, hogy a **13** és **14** ^{18}O-jelölt-lineariifolianone-ok **11** és **12** -ből történő szintéziséhez $H_2{}^{18}O$ használunk $H_2{}^{16}O$ helyett. A **13** és **14** vegyületek egymás ^{18}O-jelölt izotopomerjei. Az izotópjelölést figyelmen kívül hagyva, mind a **13**, mind a **14** tökéletesen egyező sztereokémiával ugyanazt a **15** vegyületet adja.

Q7-4

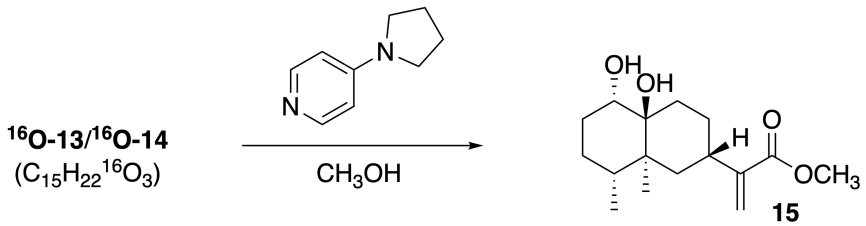
Hungarian (Hungary)



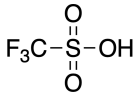


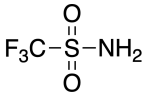


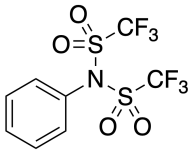


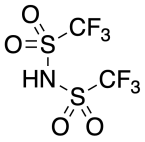


A.2 **Válaszd ki** az **A**-nak megfelelő szerkezetet! 2pt

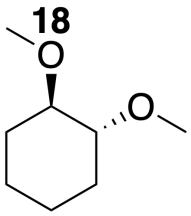
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Rajzold fel** a **8–14** vegyületek szerkezetét és, ahol szükséges, egyértelműen jelöld a sztereokémiát is! Továbbá **jelöld** a **13** és **14** vegyületek esetében a beépülő ^{18}O atomokat úgy, ahogy az alábbi példa mutatja! 19pt

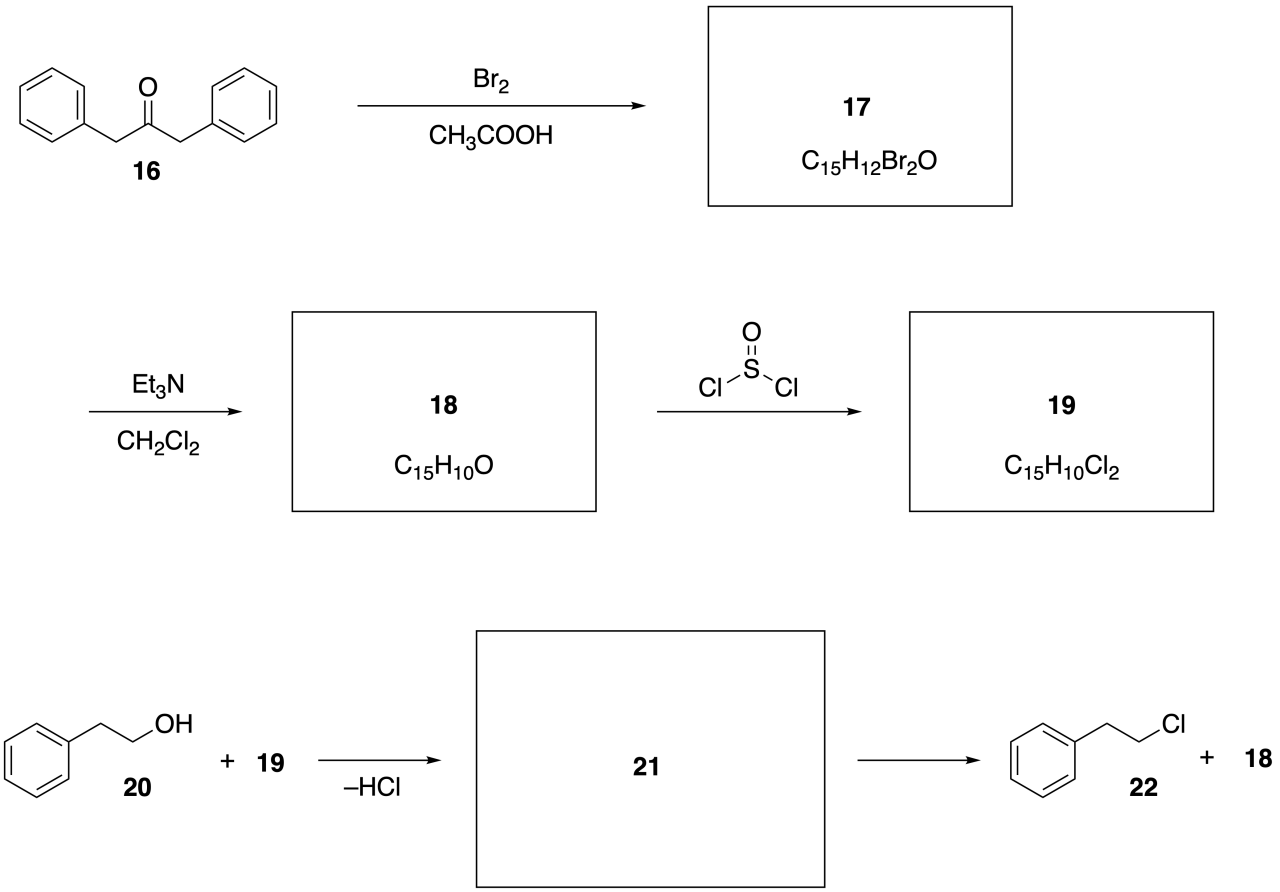


Q7-6

Hungarian (Hungary)

B rész

A **19** vegyületet az alább vázolt módon lehet előállítani. A nem benzolszerű aromássága miatt a **19** felhasználható alkoholok aktiválására. Például a **20** alkoholból **22** képződik a **21** ionpár intermedieren keresztül. Bár a **21** képződése kimutatható NMR segítségével, a **21** gyorsan elbomlik, és **18** és **22** képződik belőle.



^{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 **Rajzold fel** a **17**–**19** és a **21** vegyületek szerkezetét! A sztereokémiát nem kell jelölnöd. 10pt

Játék a nem benzolszerű aromássággal

A rész

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)

B rész

B.1 (10 pt)

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

HUN-2 C-8 C
István Babcsányi

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

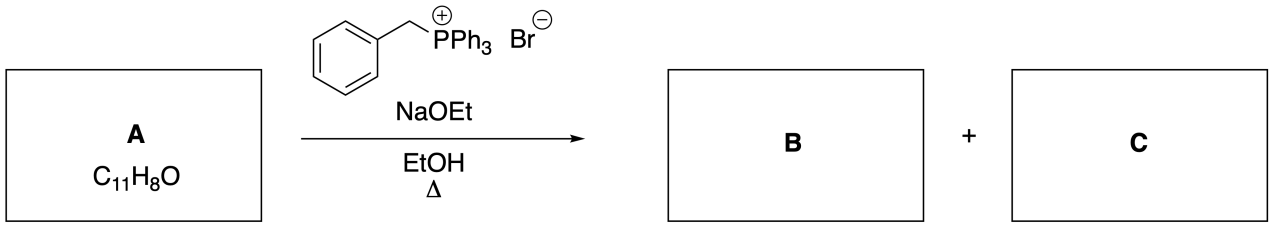
Hungarian (Hungary)

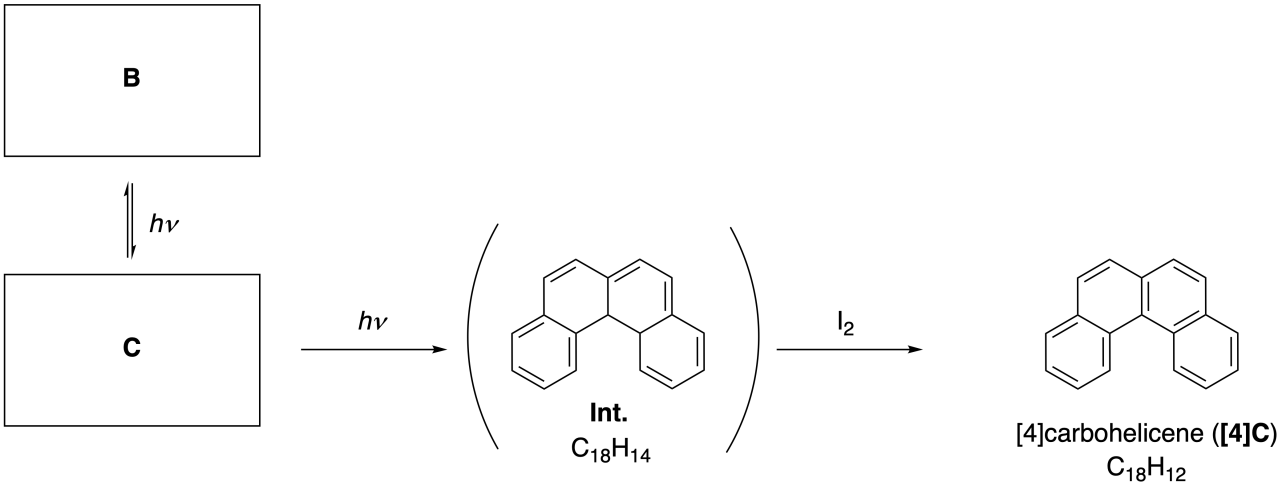
Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk

Az egész 11 %-a						
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Összesen**
Pontok	9	3	7	3	4	**26**
Eredmény						

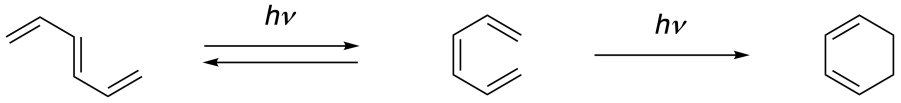
A rész

Az *orto* helyzetben összekapcsolódó policiklusos aromás szénhidrogéneket szokás [n]karbohelicéneknek nevezni (ahol az n a hatos gyűrűk számát jelöli, ahogy ez alább is látható). A [4]karbohelicén (**[4]C**) hatékonyan előállítható az alábbiakban látható, fotoreakciót is tartalmazó úton. A fotoreakcióban képződő intermedier (**Int.**) könnyen tovább oxidálható jóddal.





A fotoreakció a következő példákhoz hasonlóan játszódik le.



Q8-2

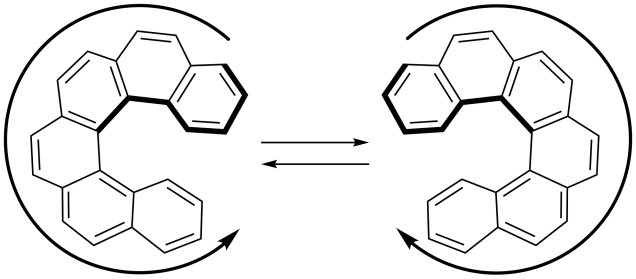
Hungarian (Hungary)

Megjegyzés: Az egész 8. feladatban alternáló egyes-kettős kötéseket használj a válaszaidban, mint ahogy a karbohelicén esetében is láthatod. A konjugált π-rendszerek jelölésére ne használj karikákat!

A.1	Rajzold le az **A**–**C** vegyületek szerkezetét! A sztereoizomereket eltérő vegyületeknek tekintjük.	9pt

A.2	Az [5]karbohelicént megpróbálták előállítani ugyanazzal a foszfóniumsóval és a megfelelő kiindulási anyagból, de [5]karbohelicén csak nyomokban keletkezett. Ellenben az [5]karbohelicénnél 2 Da-al kisebb tömegű **D** terméket kapták. A **D** vegyület ^{1}H-NMR eltolódásai alább láthatók. **Rajzold le** a **D** vegyület szerkezetét! **[D** (δ, ppm CS_2-ben, szobahőmérsékleten), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)**]**	3pt

Az [5]- és nagyobb [n]karbohelicének helikálisan királisak, az enantiomerek egymásba alakulása szobahőmérsékleten meglehetősen lassú. Az [n]karbohelicének kiralitásának jelölését (*M*) , illetve (*P*) segítségével alább láthatod.



(*M*) (*P*)

Az [n]karbohelicének (ahol n nagyobb, mint 4) enantiomerjei szétválaszthatók a Prof. Yoshio Okamato által kifejlesztett királis oszlopkromatográfiával.

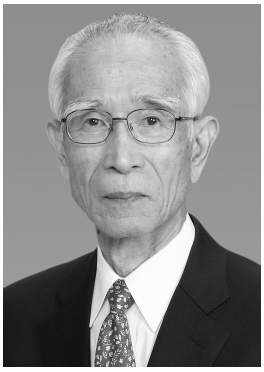
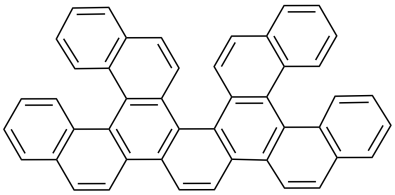


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

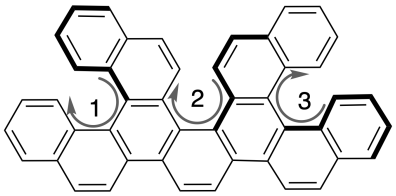
Q8-3

Hungarian (Hungary)

A többszörös helicének olyan molekulák, amelyek kettő vagy több helicénszerű részletet tartalmaznak. Ha a helicén részletek királisak, akkor számos sztereoizomerje lehet egy többszörös helicénnek. Például az **E** vegyület három [5]karbohelicénszerű részletet tartalmaz egy molekulában. Az egyik sztereoizomert láthatod alább, amely (*P*, *P*, *P*)-ként írható le.



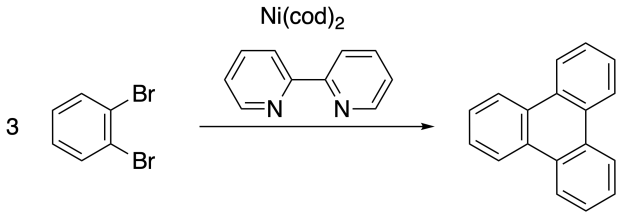
E

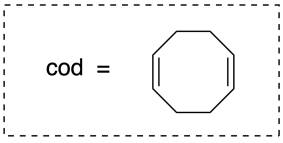


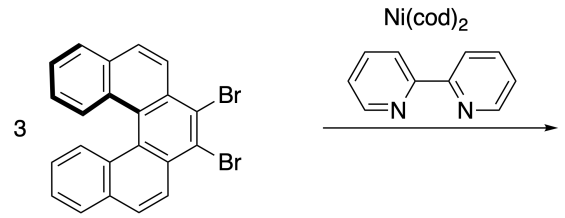
(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Az 1,2-dibrómbenzol nikkel-katalizálta trimerizációjával állítható elő a trifenilén. Amikor ugyanilyen reakcióban az **F** vegyület egyik enantiomerjét, a (*P*)-**F**-et alakítjuk át, a **G** ($C_{66}H_{36}$) többszörös helicént kapjuk. A reakció során nem tapasztalható a sztereoizomerek egymásba alakulása. **Azonosítsd G összes** olyan lehetséges sztereoizomerjét, ami a folyamat során keletkezhet! Mindegyiket csak egyszer vedd figyelembe! 7pt

Egy izomert **rajzolj ki** teljesen és jelöld számozással együtt a kiralitását is, olymódon, ahogy azt a fentebbi példán láttad! A többi sztereoizomert elég felsorolnod az előbbi számozásodat és az *M* és *P* jelöléseket használva. Például az **E** további szteroizomerjei felsorolva a következők: (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) és (*M*, *P*, *M*).







(*P*)-**F**

G
($C_{66}H_{36}$)

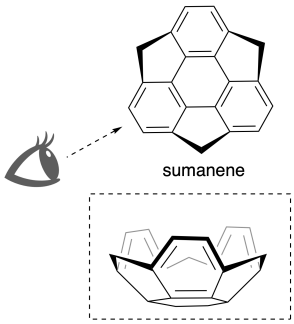
Q8-4

Hungarian (Hungary)

B rész

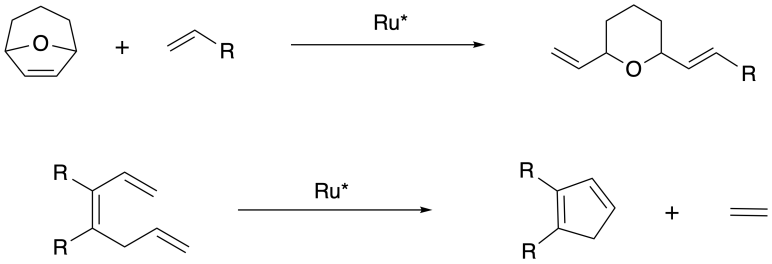
A sumanene egy tál-alakú szénhidrogén, amit először 2003-ban Japánban állítottak elő. A ”sumanene” név a szanszkrit-hindi ”suman” szóból származik, amelynek jelentése napraforgó.

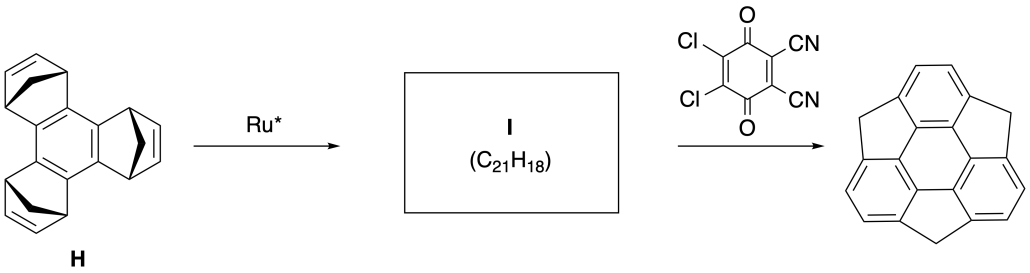
A sumanene előállításához vezető szintézissorban gyűrű-nyitó és -záró metatézist használnak.





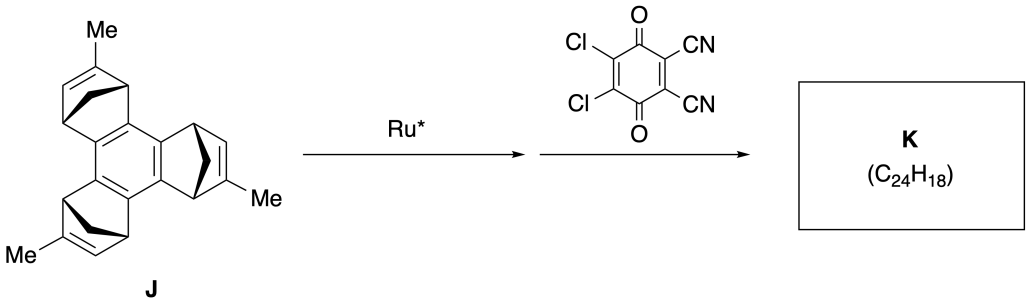
A ruténium (Ru*) komplex által katalizált metatézis reakciókra látsz alább példákat.





H

B.1	**Rajzold le** az **I** intermedier szerkezetét (a sztereokémiát nem kell jelölnöd)!	3pt



J

B.2 Az optikailag aktív **J** vegyületből kiindulva ugyanez a reakciósor a **K** optikailag aktív sumanene származékot adja. A **J** vegyületben található sztereocentrumok a metatézis reakció során nem szenvednek inverziót. **Rajzold le** a **K** vegyület szerkezetét a megfelelő sztereokémia jelölésével! 4pt

Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk

A rész

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

B rész

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

HUN-2 C-9 C
István Babcsányi

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Egy kapszula vonzalmai és ellenszenvei

Az egész 10 %-a						
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Összesen**
Pontok	13	2	2	3	3	**23**
Eredmény						

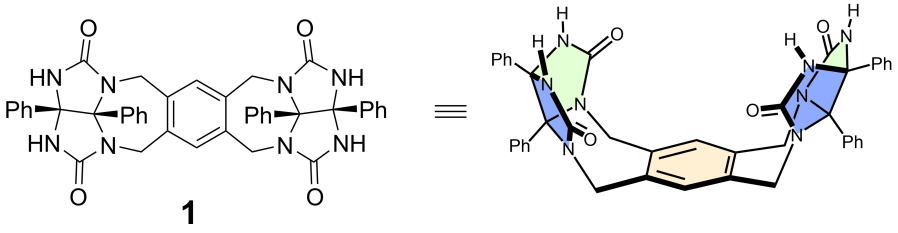
A jó kisgyerekek nem tesznek ilyet, de ha szétvágsz egy teniszlabdát, akkor kettő U-alakú darabot kaphatsz.



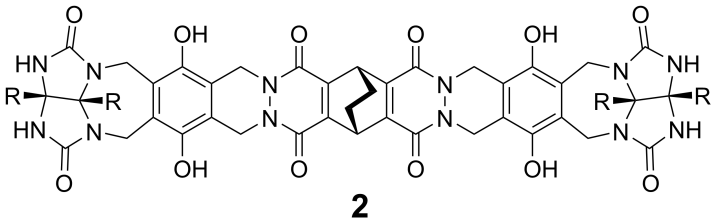
Ebből ötletet merítve állították elő az **1** és a **2** vegyületeket, amelyeknek U-alakú, de eltérő méretű a molekulája. A **3** vegyületet azért állították elő, hogy összehasonlítsák az **1** vegyület kapszulaképzési tulajdonságaival.

Q9-2

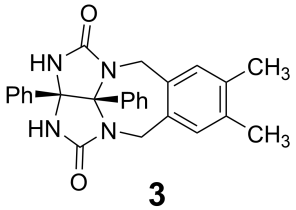
Hungarian (Hungary)



1

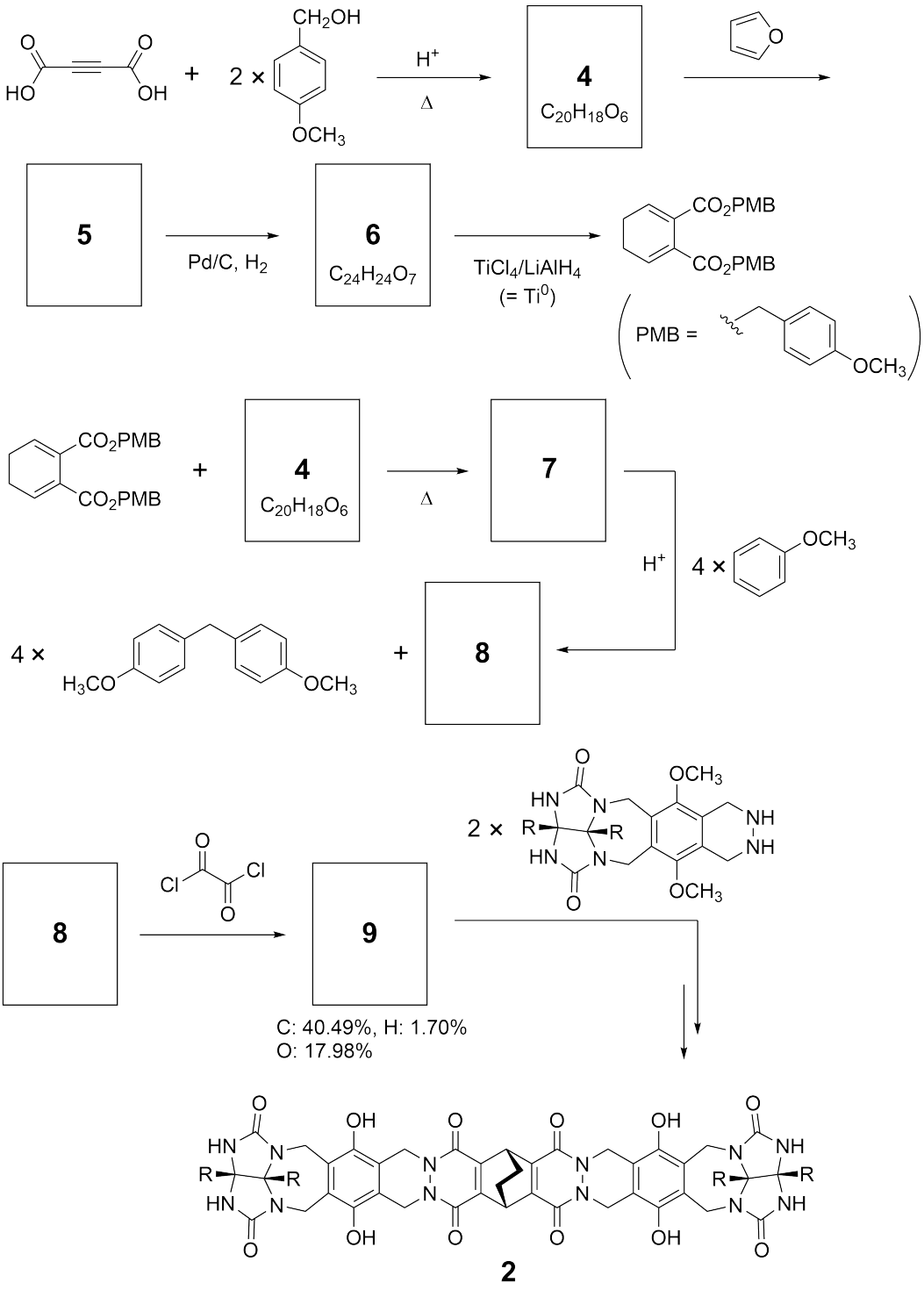


2



3

A **2** vegyülethez vezető szintézissor alább látható. A **9** vegyület tömegszázalékos elemi összetétele a következő: C: 40,49%, H: 1,70%, és O: 17,98%



A.1	**Rajzold le** a **4**–**9** vegyületek szerkezetét; a sztereokémiát nem kell jelölnöd! A *p*-metoxibenzil csoportot ne rajzold ki! Jelölésére használd a ”PMB” rövidítést, ahogy fentebb az ábrán is látod!	13pt

Az **1** vegyület tömegspektrumában található ioncsúcs egyértelműen a dimerjéhez ($\mathbf{1}_2$) tartozik, míg a **3** spektrumában nyoma sincs a $\mathbf{3}_2$ ion csúcsának. Az $\mathbf{1}_2$ oldatának ^{1}H-NMR spektrumában minden **1**-hez tartozó NH proton kémiailag ekvivalens, és a kémiai eltolódásuk jelentősen különbözik a **3** vegyület NH protonjaiétól. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a dimer kapszula képződése során hidrogénhíd-kötés alakult ki az egyik **1** molekula NH részletei és egy másik **1** molekula **X** atomjai között.

A.2	**Karikázd be** a megfelelő **X** atomot/atomokat az **1** vegyületben!	2pt

A.3	**Add meg** a hidrogénhíd-kötések számát a dimer kapszulában ($\mathbf{1}_2$)!	2pt

Az **1** vegyület dimer kapszulájának ($\mathbf{1}_2$) van egy belső tere, ahol egy kis molekulát, Z-t, meg tud kötni. Ezt a jelenséget az alábbi egyenlettel lehet kifejezni:

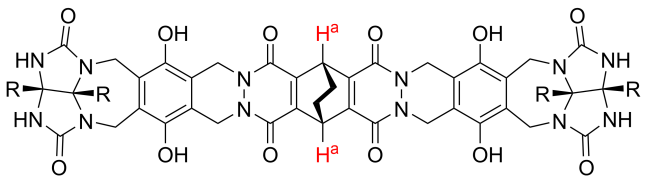
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

A Z $\mathbf{1}_2$kapszulába zárásának egyensúlyi állandója a következő:

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

Egy molekula kapszulába záródása NMR spektroszkópiával követhető. Például C_6D_6-os oldatban vizsgálva az $\mathbf{1}_2$ eltérő jeleket ad a ^{1}H-NMR spektrumban CH_4hozzáadása előtt és után.

A **2** vegyület szintén egy merev és nagyobb kapszuladimert tud képezni ($\mathbf{2}_2$). A $\mathbf{2}_2$ vegyület ^{1}H-NMR spektrumát felvették C_6D_6, C_6D_5F és C_6D_6/C_6D_5F keverék oldószerben is, miközben minden más körülmény ugyanaz volt. Ezen oldószerekben mérve a **2** vegyület H^a protonjának kémiai eltolódásai alább láthatóak. A **2** vegyület H^a protonjai kizárólag csak a listában lévő jeleket adták. Feltételezhetjük, hogy a kapszula belseje mindig a lehetséges legtöbb oldószer molekulát tartalmazza, és minden eltolódás érték megfeleltethető a teli kapszula egy bizonyos típusának.



2

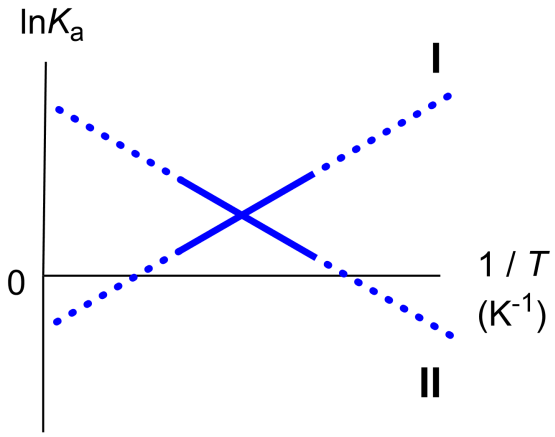
oldószer	δ (ppm) - H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

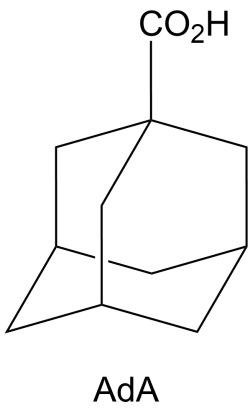
A.4 **Add meg**, hogy hány darab C_6D_6, illetve C_6D_5F molekula van a $\mathbf{2}_2$ kapszulába zárva a megadott H^ajelekhez tartozó specieszekben? 3pt

A C_6D_6-ban végzett ^{1}H-NMR mérések azt mutatták, hogy a $\mathbf{2}_2$ egy molekula adamantán-1-karbonsavat (AdA) tud befogadni. Az alábbi stabilitási állandót (K_a) több hőmérsékleten is meghatározták. A [solvent@$\mathbf{2}_2$] egy olyan specieszt jelöl, ami egy vagy több oldószer molekulát tartalmaz.

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

Az előbbihez hasonlóan a CH_4-re és az $\mathbf{1}_2$-re vonatkozó K_a-kat (lásd (2) egyenlet) is meghatározták különböző hőmérsékleteken C_6D_6-ban végzett ^{1}H-NMR mérésekkel. A két komplexképződési állandó hőmérsékletfüggésének grafikonját (ln K_a az 1/T függvényében) alább láthatod.





Az $\mathbf{1}_2$ nem zár a kapszulájába C_6D_6molekulát.

A.5 A **II** egyenes esetében a ΔS entrópia változás ...(1)... és a ΔH entalpia változás ...(2)..., ami azt mutatja, hogy a kapszulába zárás hajtóereje a **II** egyenes esetében az ...(3)... . Tehát, az **I** egyenes a ...(4)... egyensúlyához, míg a **II** egyenes a ...(5)... egyensúlyához tartozik. 3pt

<u>Válaszd ki</u> a fenti bekezdés ...(1)...–...(5)...-tel jelölt pozícióiba illő helyes választ (A vagy B)!

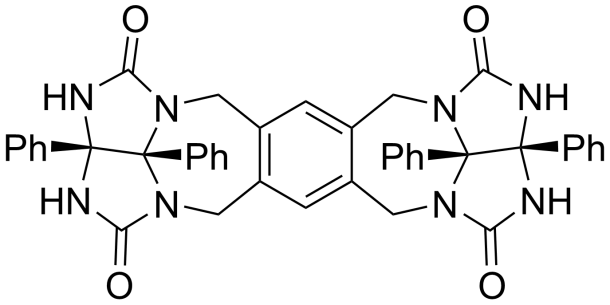
	A	B
...(1)...	pozitív	negatív
...(2)...	pozitív	negatív
...(3)...	ΔS	ΔH
...(4)...	$\mathbf{1}_2$ és CH_4	$\mathbf{2}_2$ és AdA
...(5)...	$\mathbf{1}_2$ és CH_4	$\mathbf{2}_2$ és AdA

Egy kapszula vonzalmai és ellenszenvei

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) - H^a	C_6D_6 molekulák száma	C_6D_5F molekulák száma
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____