IChO
General instructions
Cover sheet

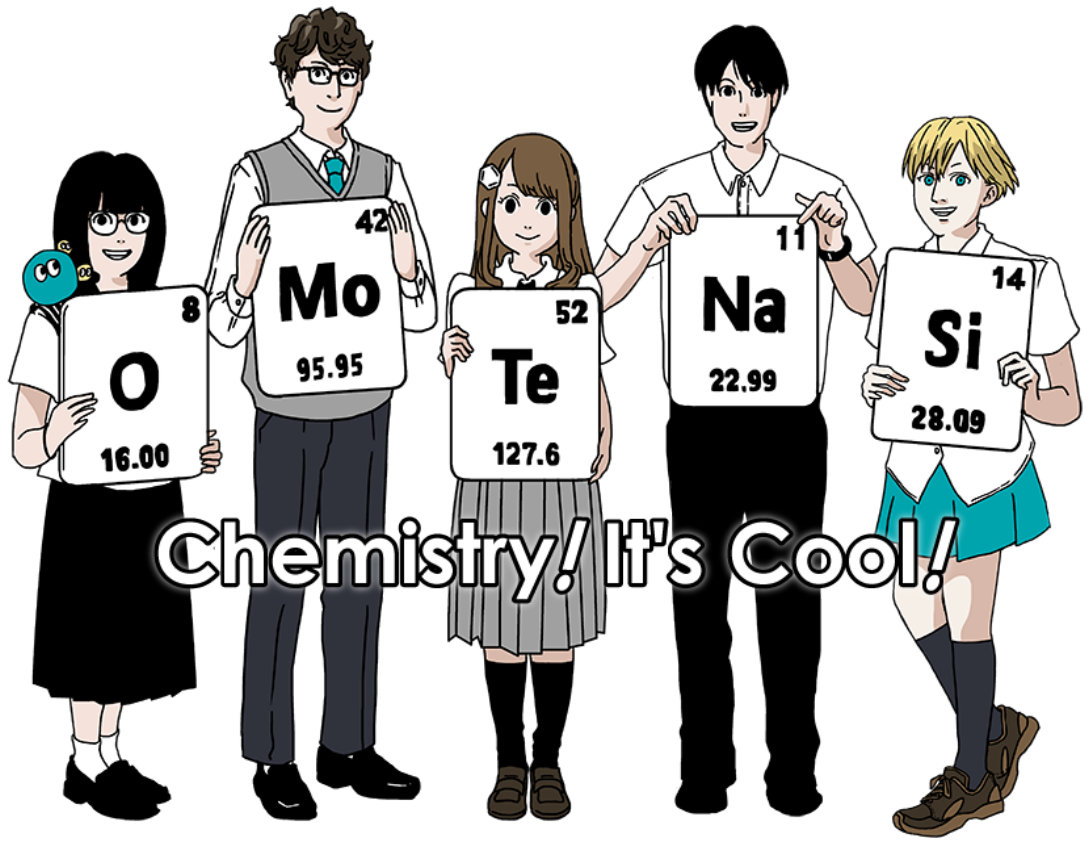
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

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

Equations

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

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

G0-6

English (Official)

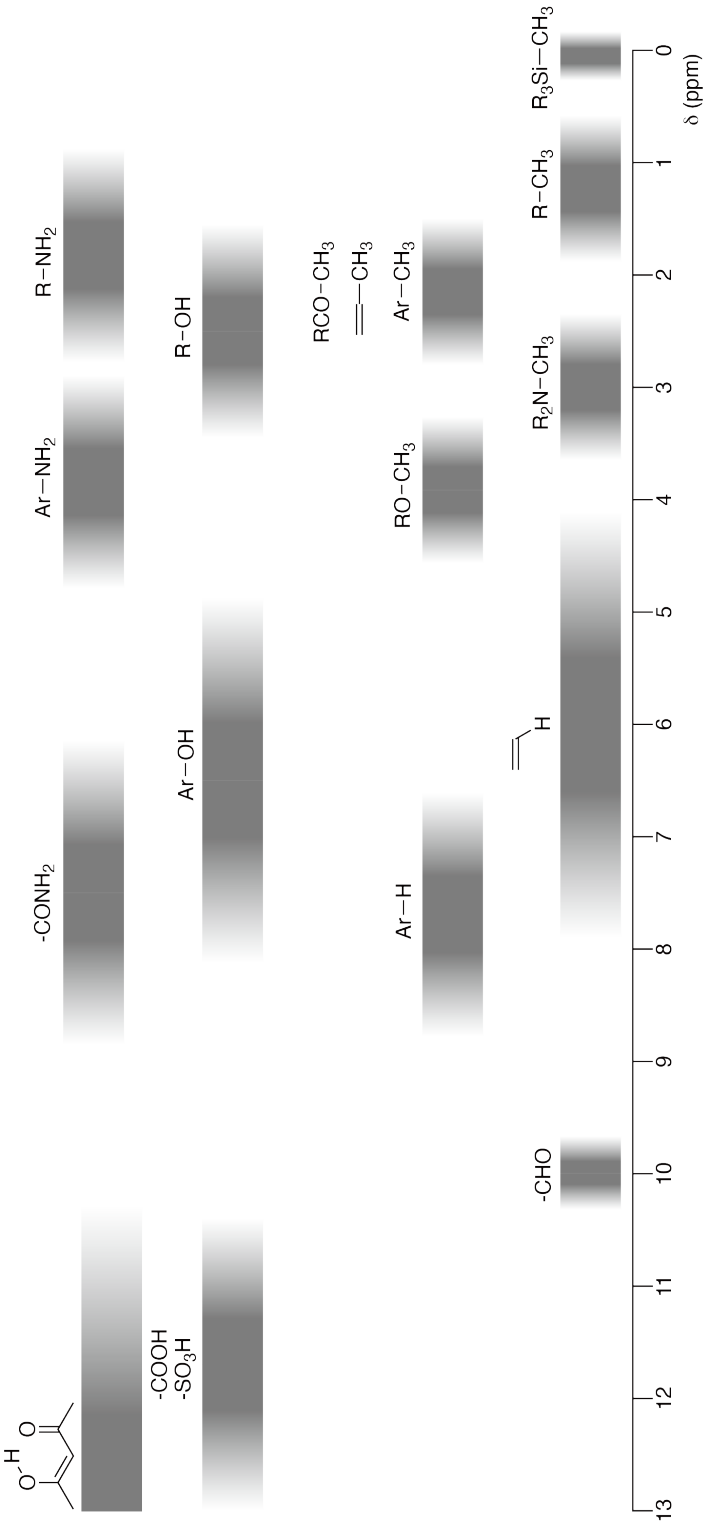
Periodic Table

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 Chemical Shifts



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

G0-1

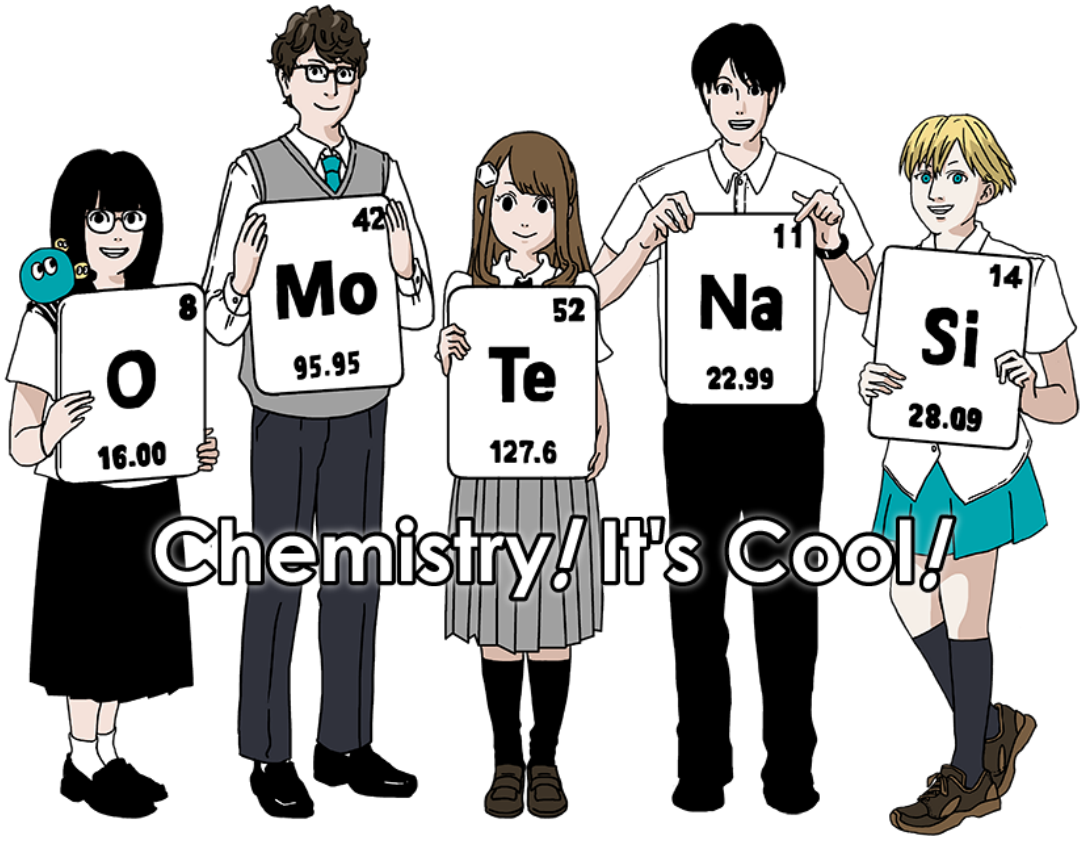
persian (Iran)

المپیاد بین‌المللی شیمی 2021 ژاپن

دوره پنجاه‌وسوم، IChO2021 ژاپن

25 جولای تا 2 آگوست 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

persian (Iran)

دستورالعمل عمومی

- برای نوشتن پاسخ‌ها فقط مجازید از خودکار استفاده کنید.
- ماشین‌حساب شما باید از نوع غیر قابل برنامه‌ریزی باشد.
- این آزمون شامل **۹ مساله** است.
- می‌توانید مسائل را با هر ترتیبی حل کنید.
- برای حل مسائل **۵ ساعت** زمان دارید.
- پس از داده شدن دستور **شروع** می‌توانید **شروع** به کار کنید.
- تمام نتایج باید با خودکار در کادرهای مشخص‌شده در **برگه‌های پاسخ‌نامه** نوشته شود. می‌توانید از پشت برگه‌های سؤال به‌عنوان چرکنویس استفاده کنید. توجه کنید که به جواب‌های نوشته‌شده در خارج از کادرهای مشخص، نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد.
- هر جا که لازم است محاسبات مربوط به پاسخ‌ها را هم در کادرها بنویسید. برای گرفتن نمره کامل علاوه بر نوشتن پاسخِ درست باید نشان دهید که روی سؤال کار کرده‌اید.
- مراقب آزمون **۳۰ دقیقه** قبل از دستورِ **توقف**، اخطار خواهد داد.
- وقتی دستور **توقف** داده شده **باید** کار را **متوقف کنید**. اگر از نوشتن دست برندارید برای آزمون شما نمره صفر منظور خواهد شد.
- نسخه رسمی دفترچه آزمون به زبان انگلیس بنا به درخواست شما و فقط برای رفع ابهام در اختیارتان قرار خواهد گرفت.
- شما مجاز نیستید بدون گرفتن اجازه صندلی خود را ترک کنید. اگر به کمک نیاز داشتید (مشکل ماشین حساب، نیاز به استفاده از سرویس بهداشتی، ...)، دست خود را بالا ببرید و منتظر مراقب بمانید.

موفق باشید!

مسائل و بارم‌ها

شماره مسأله	عنوان	نمره کل سؤال	درصد در نمره کل
1	هیدروژن در سطح یک فلز	**24**	**11**
2	کپسول زمان ایزوتوپی	**35**	**11**
3	قانون لامبرت- بیر؟	**22**	**8**
4	شیمی اکسایش- کاهش روی	**32**	**11**
5	سیلیسیم مرموز	**60**	**12**
6	شیمی حالت جامد فلزات واسطه	**45**	**13**
7	بازی با آروماتیسیته غیر بنزوئیدی	**36**	**13**
8	مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیه آن‌ها	**26**	**11**
9	چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد	**23**	**10**
جمع کل			**100**

G0-3

persian (Iran)

ثابت‌های فیزیکی و معادله‌ها

ثابت‌ها

سرعت نور در خلأ	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
ثابت پلانک	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
بار بنیادی	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
جرم الکترون	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
ثابت الکتریک (گذردهی خلأ)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
ثابت آووگادرو	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
ثابت بولتسمان	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
ثابت فارادی	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
ثابت گازها	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
واحد جرم اتمی	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
فشار استاندارد	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
فشار اتمسفری	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
صفر درجه سلسیوس	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
آنگستروم	$1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
پیکومتر	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
الکترون ولت	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
جزء در میلیون	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
جزء در بیلیون	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
جزء در تریلیون	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
عدد پی	$\pi = 3.141592653589793$
پایه لگاریتم طبیعی (عدد اویلر)	$e = 2.718281828459045$

G0-4

persian (Iran)

م‌ع‌ادل‌ه‌ا

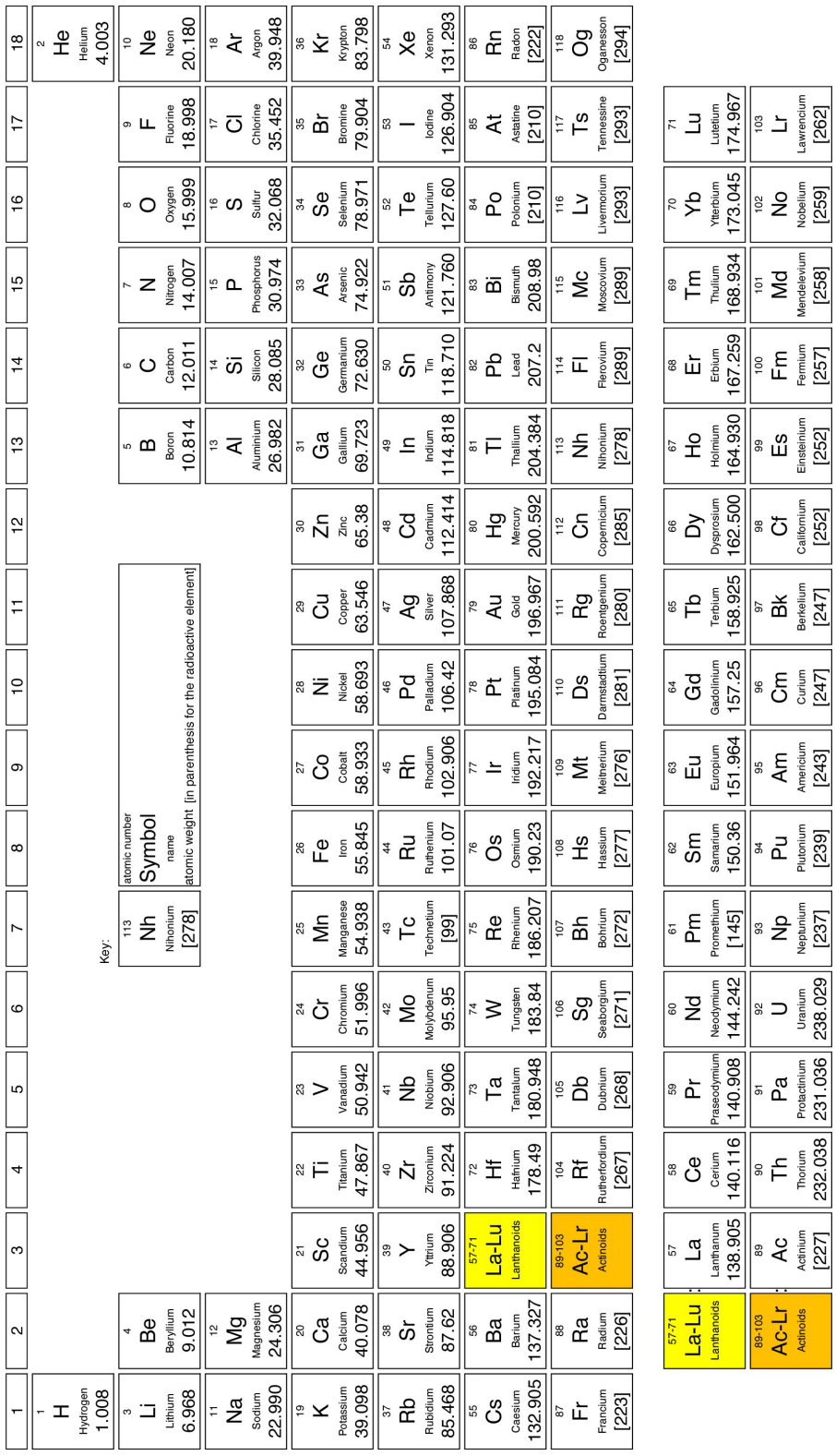
قانون گاز ایده‌ال	$PV = nRT$ که P فشار، V حجم، n مقدار ماده و T دمای مطلق گاز ایده‌ال است.
قانون کولن	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ که F نیروی الکترواستاتیکی، $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ ثابت کولن، q_1 و q_2 مقادیر بارها و r فاصله بین بارهاست.
قانون اول ترمودینامیک	$\Delta U = q + w$ که ΔU تغییر انرژی درونی، q گرمای داده‌شده و w کار انجام‌شده است.
آنتالپی H	$H = U + PV$
آنتروپی بر مبنای اصل بولتسمان S	$S = k_\mathrm{B}\ln W$ که W تعداد ریزحالت‌هاست.
تغییر آنتروپی ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$ که q_rev گرمای مربوط به فرایند برگشت‌پذیر است.
انرژی آزاد گیبس G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -RT\ln K = -zFE^\circ$ که K ثابت تعادل، z تعداد الکترون‌ها و E° پتانسیل استاندارد الکترود است.
خارج قسمت واکنش Q	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln Q$ برای واکنشِ $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ که [A] غلظت A است.

تغییر گرما Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ که c_{m} ظرفیت گرمایی مولیِ مستقل از دماست.
معادله نرنست برای واکنش‌های اکسایش- کاهش	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ که C_{ox} غلظت ماده‌ی اکسیدشده و C_{red} غلظت ماده‌ی احیاشده است.
معادله آرنیوس	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ که k ثابت سرعت، A ضریب پیش‌نمایی و E_a انرژی فعالسازی است. $\exp(x) = e^x$
قانون لامبرت- بیر	$A = \varepsilon lc$ که A میزان جذب، ε ضریب جذب مولی، l طول مسیر نور و c غلظت محلول است.
معادله هندرسون- هسل‌باخ	برای یک تعادلِ $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + A^-}$ که ثابت تعادل برابر K_{a} باشد، $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
انرژی یک فوتون	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ که ν فرکانس و λ طول موج نور است.
مجموع یک سری هندسی	وقتی $x \neq 1$، $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$
معادله تقریبی که می‌توان برای حل مسائل به کار برد	وقتی که $x \ll 1$، $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

persian (Iran)

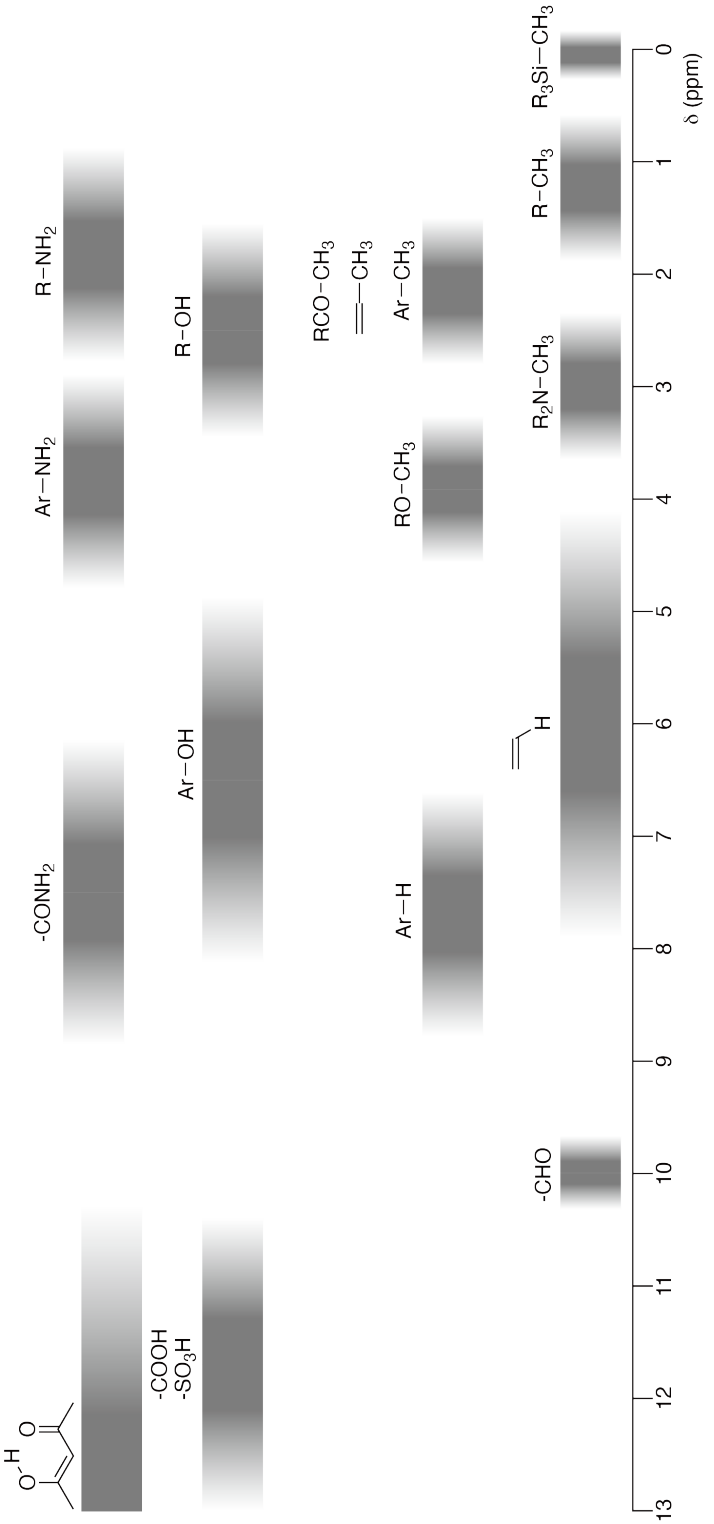
جدول تناوبی



G0-7

persian (Iran)

جابه‌جایی‌های شیمیایی پروتون NMR



$\Delta\delta$ برای یک استخلاف گروه آلکیل: تقریباً $+0.4\ ppm$

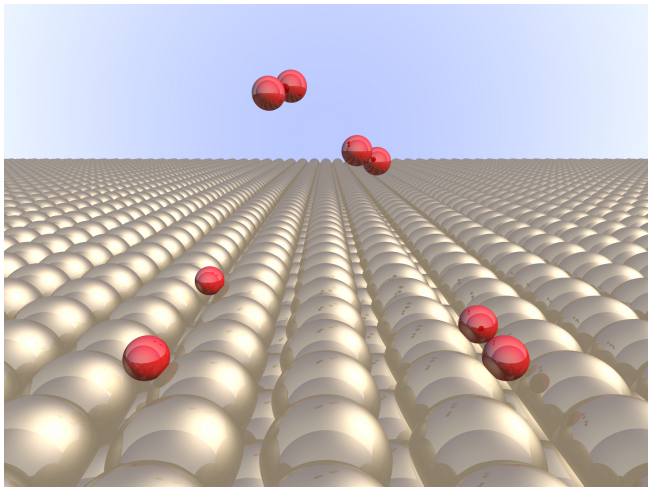
Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

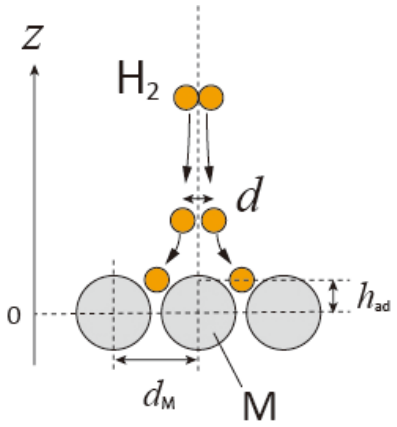


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

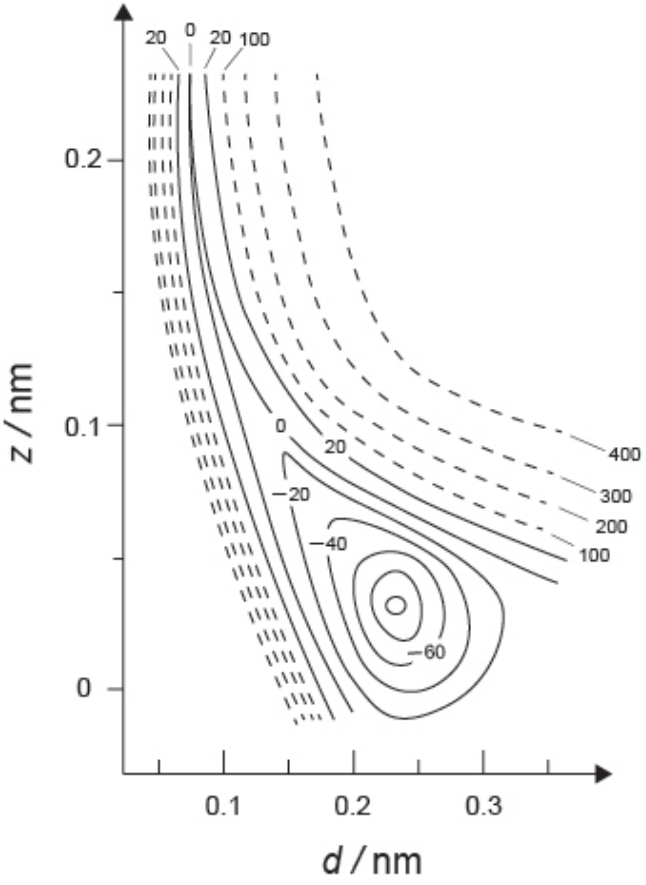


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

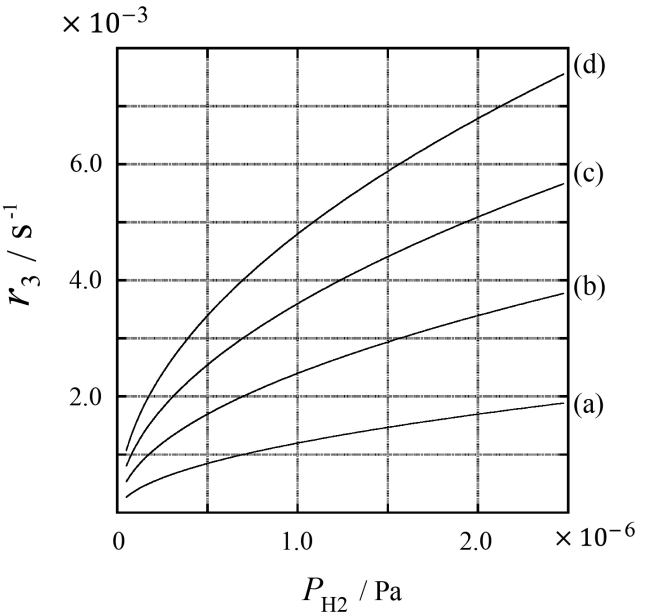
Express C using k_1 and k_2.

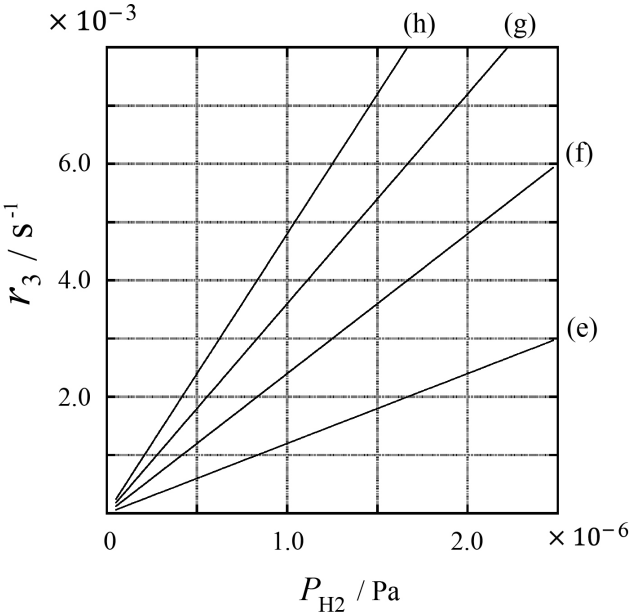
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

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



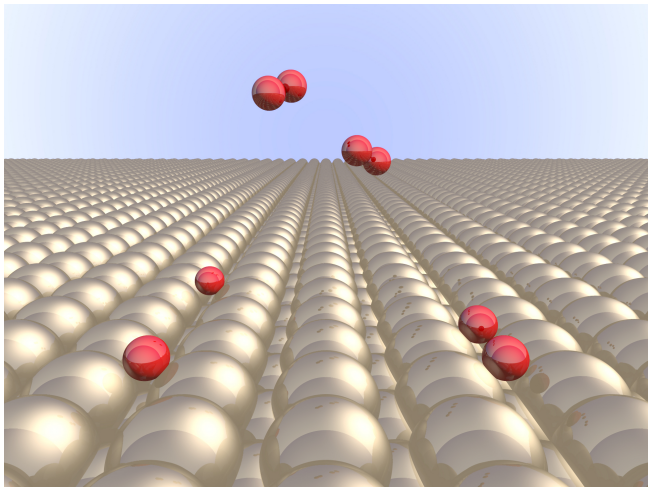


Q1-1

persian (Iran)

هیدروژن در سطح یک فلز

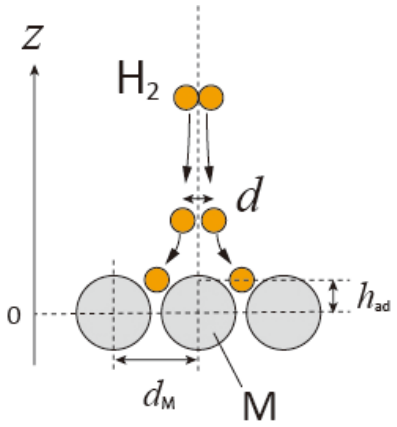
11% of the total							
Total	B.4	B.3	B.2	B.1	A.2	A.1	Question
24	3	3	3	5	4	6	Points
							Score



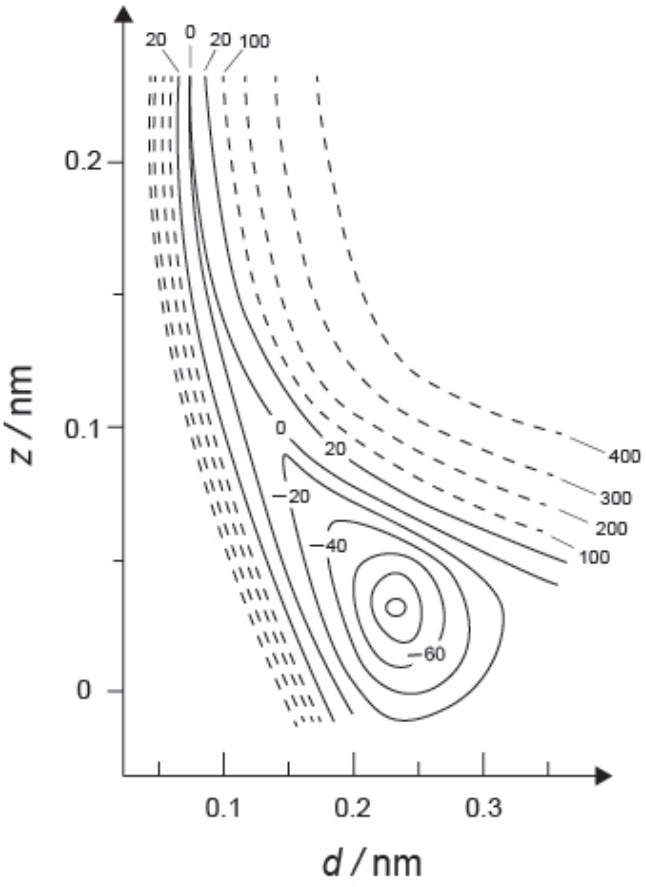
انتظار می‌رود که در آینده بتوان هیدروژن را به‌عنوان یک منبع انرژی استفاده کرد که به سوخت‌های فسیلی وابستگی ندارد. در این مسأله فرایند ذخیره‌سازی هیدروژن در یک فلز را بررسی می‌کنیم که به تکنولوژی ذخیره‌سازی انرژی و حمل و نقل بر پایه هیدروژن مربوط است.

قسمت A

از آنجا که هیدروژن از طریق سطحِ فلزات به درون آنها جذب می‌شود، در ابتدا فرایند جذب سطحی هیدروژن روی سطح فلز، $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$، را بررسی می‌کنیم. در این رابطه حالت‌های گازی و جذب‌شده‌ی هیدروژن به‌ترتیب با (g) و (ad) نشان داده شده است. مولکول‌های هیدروژن (H_2) که به سطح فلز (M) می‌رسند، روی سطح تفکیک و به‌صورتِ اتم‌های H جذبِ سطح می‌شوند (شکل 1). در اینجا انرژی پتانسیل H_2 با دو متغیر نشان داده می‌شود: فاصله بین‌اتمی (d) و ارتفاع نسبت به اتم سطحیِ فلز (z). فرض می‌شود محوری که دو اتم H را به هم متصل می‌کند با سطح فلز موازی است و مرکز گرانش همیشه روی خط عمودیِ نقطه‌چین در شکل 1 قرار دارد. شکل 2 نمودار کانتوری انرژی پتانسیل را برای تفکیک روی سطح نشان می‌دهد. مقادیر عددی انرژی پتانسیل را برحسب kJ بر مولِ H_2 نشان می‌دهند. فاصله بین خط‌های توپر $20\ \text{kJ mol}^{-1}$، فاصله بین خط‌های بریده $100\ \text{kJ mol}^{-1}$ و فاصله بین خط‌های توپر و بریده $80\ \text{kJ mol}^{-1}$ است. از انرژی نقطه صفر ارتعاشی صرفنظر می‌شود.



شکل 1. تعریف متغیرها. شکل با مقیاس‌های واقعی رسم نشده است.



شکل 2

Q1-3

persian (Iran)

A.1 6pt

برای هر یک از موارد (i) تا (iii) زیر، نزدیک‌ترین مقدار را از بین مقادیر A تا G **انتخاب کنید**.
(i) فاصله بین‌اتمی برای یک مولکول H_2 گازی شکل
(ii) فاصله بین‌اتمی بین اتم‌های فلز (d_M در شکل 1)
(iii) فاصله اتم‌های H جذب‌شده از سطح (h_{ad} در شکل 1)

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

A.2 4pt

برای هر یک از موارد (i) و (ii) زیر، نزدیک‌ترین مقدار را از بین مقادیر A تا H **انتخاب کنید**.
(i) انرژی مورد نیاز برای تفکیک H_2 گازی به H گازی

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$$

(ii) انرژی آزادشده طی جذب سطحی H_2 گازی

$$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$$

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}

قسمت B

همانطور که در واکنش‌های (1a) و (1b) نشان داده شده است، اتم‌های هیدروژنی که جذب سطح شده‌اند، در مرحله بعدی یا به درون فلز جذب می‌شوند یا دوباره با هم ترکیب می‌شوند و با واجذب، وارد فاز گازی می‌شوند. در این واکنش، H(ab) اتم هیدروژنی را نشان می‌دهد که به درون فلز جذب شده است.

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

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

سرعت واکنش‌های جذب سطحی (adsorption)، واجذب (desorption) و جذب (absorption) به‌ترتیب با $r_1[\mathrm{s^{-1}}]$، $r_2[\mathrm{s^{-1}}]$ و $r_3[\mathrm{s^{-1}}]$ برابر است. این سرعت‌ها را می‌توان چنین نوشت:

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

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

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

در این روابط $k_1\ [\mathrm{s^{-1}\ Pa^{-1}}]$، $k_2\ [\mathrm{s^{-1}}]$ و $k_3\ [\mathrm{s^{-1}}]$ ثابت‌های سرعت واکنش هستند و $P_{\mathrm{H_2}}$ فشار $\mathrm{H_2}$ را نشان می‌دهد. θ کسری از جایگاه‌های در دسترس روی سطح است که با اتم‌های H اشغال شده‌اند ($0 \le \theta \le 1$). فرض می‌شود که جذب سطحی (adsorption) و واجذب در مقایسه با جذب (absorption) سریع‌اند ($r_1, r_2 \gg r_3$) و θ ثابت می‌ماند.

B.1 5pt

r_3 را می‌توان چنین نوشت:

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

C را برحسب k_1 و k_2 **به‌دست آورید**.

Q1-5

persian (Iran)

نمونه‌ای از فلز با مساحت سطح $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 در ظرفی به حجم یک لیتر (1.0×10^{-3} m^3) شامل H_2 با فشار $P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa قرار داده شده است. دانسیته‌ی جایگاه‌های جذب سطحیِ اتم هیدروژن روی سطح فلز برابر است با $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. دمای سطح در $T = 400$ K ثابت نگه داشته شده است. با پیشرفت واکنش (1)، P_{H_2} با سرعت ثابتِ $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} کاهش می‌یابد. فرض کنید H_2 گازی ایده‌ال است و می‌توان از حجم نمونه فلز صرفنظر کرد.

B.2 3pt

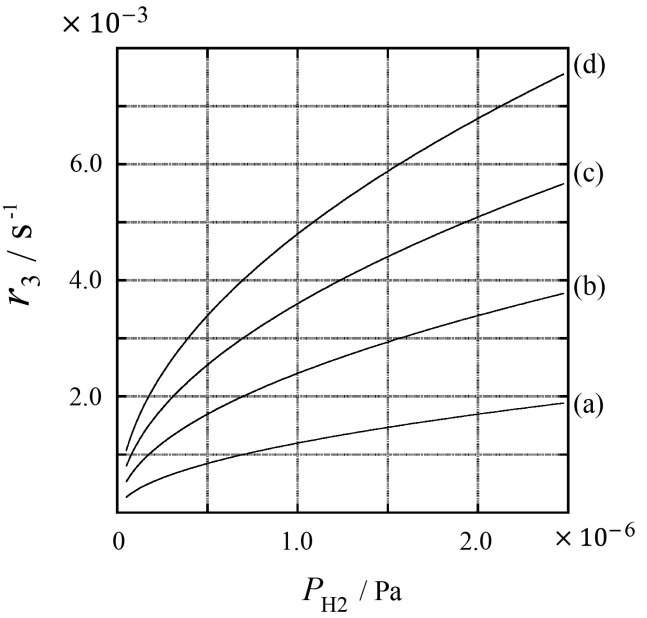
مقدار اتم‌های H جذب‌شده را برحسب مول، به‌ازای واحد مساحت سطح و به‌ازای واحد زمان، A [mol s^{-1} m^{-2}]، **محاسبه کنید**.

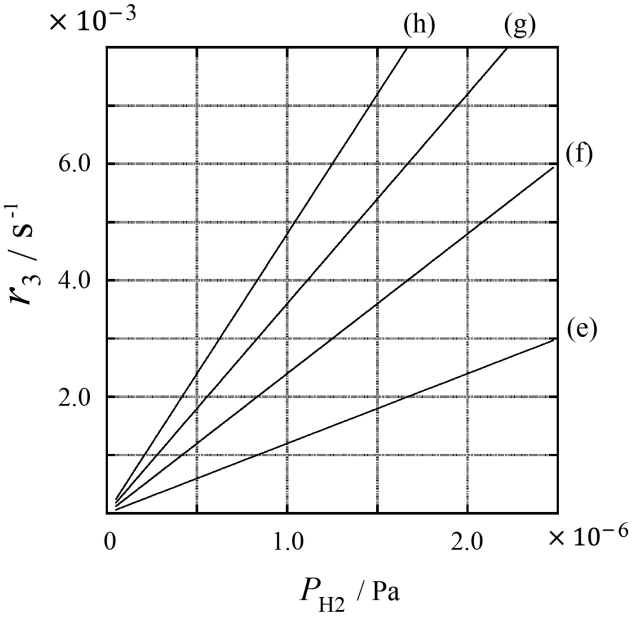
B.3 3pt

در دمای $T = 400$ K، C برابر است با 1.0×10^2 Pa^{-1}. مقدار k_3 را در 400 کلوین **محاسبه کنید**. اگر جوابِ قسمت **B.2** را به‌دست نیاورده‌اید، از مقدار $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} استفاده کنید.

B.4 3pt

در یک دمای T متفاوت، مقادیر $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} و $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} داده شده است. از بین منحنی‌های (a) تا (h) در دو نمودار زیر، منحنی درست را **انتخاب کنید** که r_3 را به‌صورت تابعی از P_{H_2} در این دما نشان می‌دهد.





A1-1

persian (Iran)

هیدروژن در سطح یک فلز

قسمت A

(6 pt) **A.1**

(i)	(ii)	(iii)

(4 pt) **A.2**

(i)	(ii)

قسمت B

(5 pt) **B.1**

$C =$ _____

(3 pt) **B.2**

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

(3 pt) **B.3**

$k_3 =$ _____ s^{-1}

(3 pt) **B.4**

_____

Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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



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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Q2-1

persian (Iran)

کپسول زمان ایزوتوپی

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



مولکول‌هایی مانند CH_4 و CH_3D را که فقط در ترکیب ایزوتوپی با هم تفاوت دارند، ایزوتوپولوگ می‌نامند. خواص شیمیایی ایزوتوپولوگ‌ها یکسان در نظرگرفته می‌شود. با این حال، در طبیعت تفاوت‌های جزیی در خواص شیمیایی آنها وجود دارد.

فرض کنید تمام موادی که در این مساله مطرح شده‌اند، در فاز گازی هستند.

تعادل زیر را در نظر می‌گیریم:

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

آنتروپی (S) با افزایش تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن برای سیستم (W) افزایش می‌یابد:

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

برای $^{12}C^{16}O_2$ و $^{12}C^{18}O_2$، $W = 1$ است. در مقابل، برای یک مولکول $^{12}C^{16}O^{18}O$، $W = 2$ است، زیرا اتم‌های اکسیژن در این مولکول تمیزپذیرند. از آنجا که در سمت راست تعادل نشان داده‌شده در معادله (1)، دو مولکولِ $^{12}C^{16}O^{18}O$ وجود دارد، $W = 2^2 = 4$.

Q2-2

persian (Iran)

A.1 8pt

تغییر آنتالپی (ΔH) برای معادله (3) بدون توجه به دما مثبت است.

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

ثابت تعادل (K) را برای معادله (3) در دماهای بسیار پایین (در حد $T \to 0$) و دماهای بسیار بالا (در حد $T \to +\infty$) **محاسبه کنید**. فرض کنید واکنش در این دماها تغییر نمی‌کند و ΔH در دماهای بالا به مقداری ثابت همگرا می‌شود.

برای واکنش زیر، تغییر آنتالپی (ΔH) را می‌توان با ارتعاشات مولکولی توصیف کرد.

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

در دمای صفر کلوین، انرژی ارتعاشی یک مولکول دواتمی با فرکانس ارتعاشیِ ν [s^{-1}] عبارت است از:

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

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

در این رابطه k ثابت نیرو و μ جرم کاهش‌یافته است. جرم کاهش‌یافته را می‌توان بر اساس معادله زیر برحسب جرم اتم‌ها (m_1 و m_2) در مولکول دواتمی بیان کرد:

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

A.2 8pt

ارتعاش H_2 برحسب عدد موجی در 4161.0 cm^{-1} رخ می‌دهد. برای واکنش زیر، ΔH را در دمای صفر کلوین برحسب واحد J mol^{-1} **محاسبه کنید**.

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

فرض کنید:

- فقط انرژی ارتعاشی در ΔH سهم دارد.
- مقادیر k برای H_2، HD و D_2 یکسان است.
- جرم H برابر 1 دالتون (Da) و جرم D برابر 2 دالتون است.

نسبت مولی H_2، HD و D_2 در سیستمی که در تعادل باشد، به دما وابسته است. در اینجا Δ_{D_2} به‌صورت تغییر نسبت مولیِ D_2 تعریف می‌شود.

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

در این رابطه، R_{D_2} نشان‌دهنده‌ی $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ در نمونه است و $R^*_{D_2}$ به $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ در $T \to +\infty$ اشاره می‌کند. در اینجا لازم به ذکر است که در حد $T \to +\infty$، توزیع ایزوتوپ‌ها تصادفی می‌شود.

A.3 10pt

Δ_{D_2} را با استفاده از فراوانی طبیعیِ D ، در حالتی **محاسبه کنید** که تبادل ایزوتوپی در تعادل است و در دمای تعادل، ثابت تعادل (K) در معادله (4) با 0.300 برابر است. فرض کنید که فراوانی طبیعی D و H به‌ترتیب برابر 1.5576×10^{-4} و $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ است.

در حالت کلی، با کاهش دما نسبت مولی برای ایزوتوپولوگ‌های دواستخلافی (که دو اتم ایزوتوپ سنگین در یک مولکول دارند)، افزایش می‌یابد. نسبت مولی دو مولکول CO_2 با وزن‌های مولکولی 44 و 47 را در نظر می‌گیریم. این دو مولکول را در ادامه با $CO_2[44]$ و $CO_2[47]$ نشان می‌دهیم. کمیت Δ_{47} به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

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

R_{47} نشان‌دهنده‌ی $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ در نمونه است و R^*_{47} به $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ در $T \to +\infty$ اشاره می‌کند. فراوانی طبیعی اتم‌های کربن و اکسیژن در جدول زیر آمده است. از ایزوتوپ‌هایی که در اینجا نشان داده نشده‌اند، صرفنظر کنید.

^{13}C	^{12}C	
0.011112	0.988888	فراوانی طبیعی

^{18}O	^{17}O	^{16}O	
0.0020000	0.0003790	0.997621	فراوانی طبیعی

وابستگی دمایی Δ_{47} از معادله زیر تعیین می‌شود که T دمای مطلق برحسب واحد کلوین است:

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

A.4 9pt

برای یک پلانکتون فسیل‌شده که از بستر دریای قطب جنوب به‌دست آمده R_{47} برابر با 4.50865×10^{-5} است. با استفاده از این R_{47}، دما را **تخمین بزنید**. این دما را برابر با دمای هوا در دوران زندگی آن پلانکتون در نظر می‌گیرند. فقط متداول‌ترین ایزوتوپولوگِ $CO_2[47]$ را در محاسبه در نظر بگیرید.

کپسول زمان ایزوتوپی

(8 pt) **A.1**

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

(8 pt) **A.2**

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

(10 pt) **A.3**

Δ_{D_2} = _____

(9 pt) **A.4**

$T =$ _____ K

Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

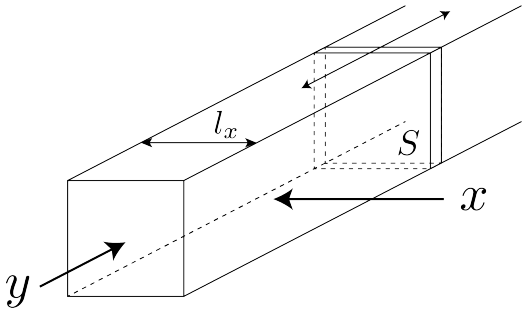
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Q3-1

persian (Iran)

قانون لامبرت- بیر؟

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

در این مسأله، از جذب‌های سل و حلال صرفنظر کنید. دمای تمام محلول‌ها و گازها در 25 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شده است.

قسمت A

محلول آبیِ **X** با استفاده از HA و NaA تهیه شده است. غلظت‌های $[A^-]$، $[HA]$ و $[H^+]$ در محلولِ **X** به‌ترتیب برابرند با 1.00×10^{-2} mol L^{-1}، 1.00×10^{-3} mol L^{-1} و 1.00×10^{-4} mol L^{-1}. این غلظت‌ها از طریق تعادل اسید-باز زیر با هم ارتباط دارند:

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

طول مسیر نور در قسمت A این مسأله برابر l است. از تغییر دانسیته بر اثر رقیق شدن صرفنظر کنید. فرض کنید هیچ واکنش شیمیایی دیگری به جز معادله (1) رخ نمی‌دهد.

A.1 10pt

جذب محلول **X** در طول موج λ_1 برابر A_1 اندازه‌گیری می‌شود. سپس محلول **X** با استفاده از هیدروکلریک اسید با pH = 2.500 تا دو برابرِ حجم اولیه‌اش رقیق می‌شود. پس از رقیق‌سازی، جذب در λ_1 هنوز برابر A_1 است. نسبت $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ را **تعیین کنید** (ε_{HA} و ε_{A^-} به‌ترتیب ضرایب جذبِ HA و A^- را در λ_1 نشان می‌دهند).

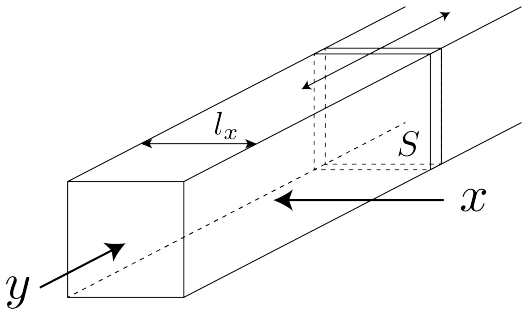
Q3-2

قسمت B

تعادل زیر را در فاز گازی در نظر بگیرید.

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

محفظه‌ای به شکل مکعب مستطیل با گاز خالصِ D با فشار P پر می‌شود. در این محفظه دیوار متحرک شفافی وجود دارد که مساحت سطح مقطع آن S است (شکل زیر را ببینید). در حالی که فشار کل در P ثابت نگه داشته شده است، تعادل برقرار می‌شود. جذب گاز برابر است با $A = \varepsilon(n/V)l$ که ε، n، V و l به‌ترتیب ضریب جذب، مقدار گاز برحسب مول، حجم گاز و طول مسیر نور را نشان می‌دهند. فرض کنید که تمام اجزای مخلوط گازی مانند گاز ایده‌ال رفتار می‌کنند.



در صورت لزوم از تعریف‌های زیر استفاده کنید.

	حالت اولیه		بعد از تعادل	
	D	M	D	M
فشار جزیی	P	0	p_D	p_M
مقدار بر حسب مول	n_0	0	n_D	n_M
حجم	V_0		V	

B.1 6pt

جذب گاز در λ_{B1} که از جهت x ($l = l_x$) اندازه‌گیری شده است، هم در حالت اولیه و هم پس از تعادل، برابر A_{B1} است. نسبت $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ را در λ_{B1} **تعیین کنید**. ε_D و ε_M به‌ترتیب ضرایب جذبِ D و M را نشان می‌دهند.

B.2 6pt

جذب گاز در λ_{B2} که از جهت y اندازه‌گیری شده است، هم در حالت اولیه ($l = l_{y0}$) و هم پس از تعادل ($l = l_y$)، برابر A_{B2} است. نسبت $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ را در λ_{B2} **تعیین کنید.**

قانون لامبرت-بیر؟

قسمت A

(10 pt) **A.1**

(ادامه در صفحه بعد)

(cont.) A.1

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

قسمت B

(6 pt) **B.1**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

(6 pt) **B.2**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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



Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

Q4-1

persian (Iran)

شیمی اکسایش- کاهش روی

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



از مدت‌ها قبل از روی در آلیاژهای برنج و استیل استفاده شده است. به منظور سم‌زداییِ آب، روی (Zn) موجود در پساب‌های صنعتی با استفاده از روش ته‌نشینی جدا می‌شود. رسوباتی که به دست می‌آید احیا می‌شود تا روی فلزی بازیابی و دوباره استفاده شود.

قسمت A

تعادل انحلالِ روی هیدروکسید $Zn(OH)_2(s)$ در 25 °C و ثابت‌های تعادل مربوطه در معادلات 1 تا 4 داده شده است.

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

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

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

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

حلالیت (S) روی (غلظت روی در یک محلول آبی اشباع‌شده) در معادله (5) داده شده است.

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

A.1 6pt

هنگامی که تعادل‌های معادلات (1) تا (4) برقرار می‌شود، محدوده‌ای از pH را **محاسبه کنید** که در آن، در بین غلظت‌های تعادلیِ $[Zn^{2+}(aq)]$، $[Zn(OH)_2(aq)]$ و $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$، بزرگ‌ترین مقدار مربوط به $[Zn(OH)_2(aq)]$ باشد.

A.2 5pt

محلول آبی اشباع‌شده‌ای از $Zn(OH)_2(s)$ با pH = 7.00 تهیه و صاف می‌شود. به محلولِ زیر صافی NaOH اضافه می‌شود تا pH آن تا 12.00 افزایش یابد. درصد مولی‌ای از روی را **محاسبه کنید** که در اثر افزایشِ pH از 7.00 تا 12.00 رسوب می‌کند. از تغییرات حجم و دما صرفنظر کنید.

قسمت B

در مرحله بعدی، روی هیدروکسیدِ بازیابی‌شده حرارت داده می‌شود تا بر اساس واکنش زیر، روی اکسید به دست آید:

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

سپس روی اکسید در واکنش با هیدروژن به رویِ فلزی احیا می‌شود:

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

B.1 4pt

برای آنکه واکنش (7) در شرایطِ فشار ثابت هیدروژن در 1 بار (bar) پیش برود، لازم است فشار جزییِ بخار آبی که تولید می‌شود، کم شود. حد بالایی فشار جزیی بخار آب را برای آنکه واکنش (7) بتواند در دمای 300 درجه سانتی‌گراد پیش برود، **محاسبه کنید**. در اینجا انرژی‌های تشکیل گیبس برای روی اکسید و بخار آب در دمای 300 درجه سانتی‌گراد و فشار 1 بار برای تمام گونه‌های گازی عبارتند از:

$\Delta G_{ZnO}(300^\circ C) = -2.90 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$

و

$\Delta G_{H_2O}(300^\circ C) = -2.20 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$

از رویِ فلزی برای ساختن الکترود منفی (آند) در باتری‌های فلز-هوا استفاده می‌شود. این الکترود از Zn و ZnO تشکیل شده است و از واکنش اکسایش- کاهش زیر برای تولید جریان الکتریکی استفاده می‌کند. نیروی محرکه الکتریکی (e.m.f.) یا E° این واکنش در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و فشار 1 بار داده شده است.

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

B.2 3pt

یک باتری روی-هوا با جریان 20 میلی‌آمپر در مدت 24 ساعت تخلیه می‌شود. تغییر جرم الکترود منفی (آند) این باتری را **محاسبه کنید**.



کوه فوجی

B.3 5pt

تغییر e.m.f. یک باتری روی-هوا را در اثرِ تغییرات محیطی در نظر بگیرید. e.m.f. را در قله کوه فوجی **محاسبه کنید**، اگر در این قله دما $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (در ماه فوریه) و ارتفاع 3776 متر باشد. فشار اتمسفری در ارتفاعِ $h\,[\mathrm{m}]$ و دمای $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ با معادله زیر نشان داده می‌شود:

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

نسبت مولی اکسیژن در اتمسفر 21% است. تغییر انرژی گیبس برای واکنش (8) در دمای $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ و فشار 1 بار برابر است با $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^{2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

B.4 9pt

تغییر انرژی گیبس را برای واکنش (6) در $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ **محاسبه کنید**. توجه کنید که پتانسیل‌های کاهش استاندارد $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ و $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ در $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ و $1\ bar$ به‌ترتیب در معادله‌های (10) و (11) داده شده است.

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

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

شیمی اکسایش- کاهش روی

قسمت A

A.1 (6 pt)

< pH <

(5 pt) **A.2**

_____ %

قسمت B

(4 pt) **B.1**

$p_{H_2O=}$ _____ bar

(3 pt) **B.2**

_____ g

(5 pt) **B.3**

V

(9 pt) **B.4**

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

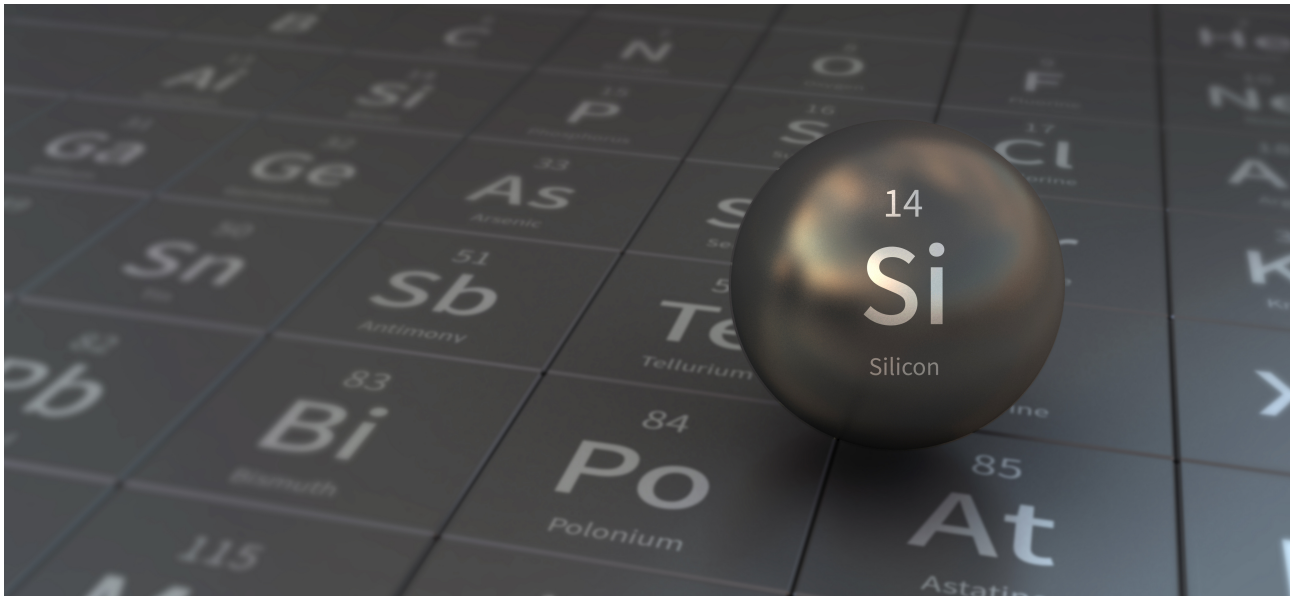
Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

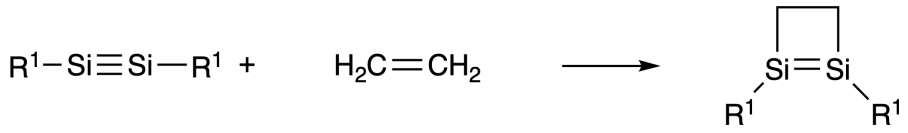
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



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

Part A

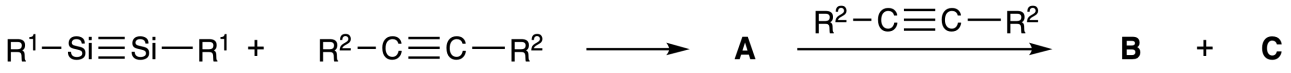
Unlike the carbon–carbon triple bond, the silicon–silicon triple bond in a compound formulated as R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



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

Q5-2

English (Official)



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

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

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

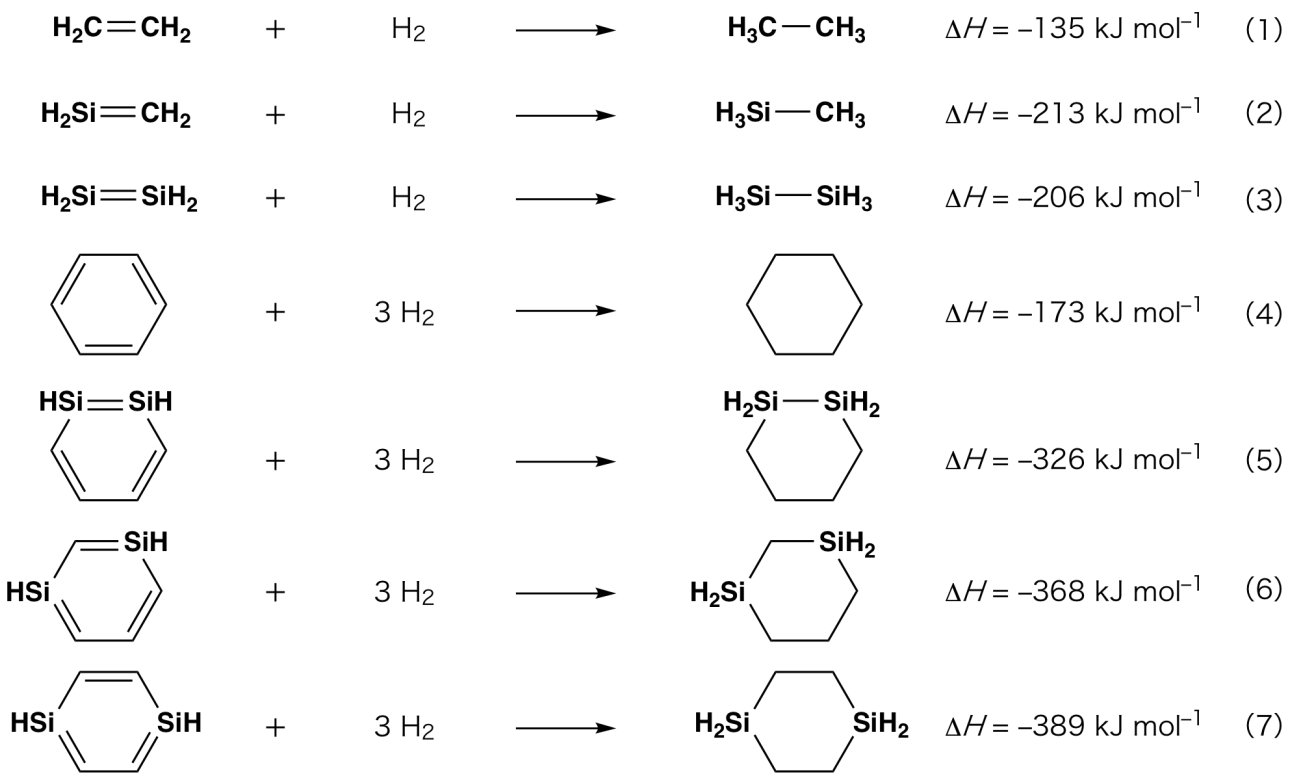


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

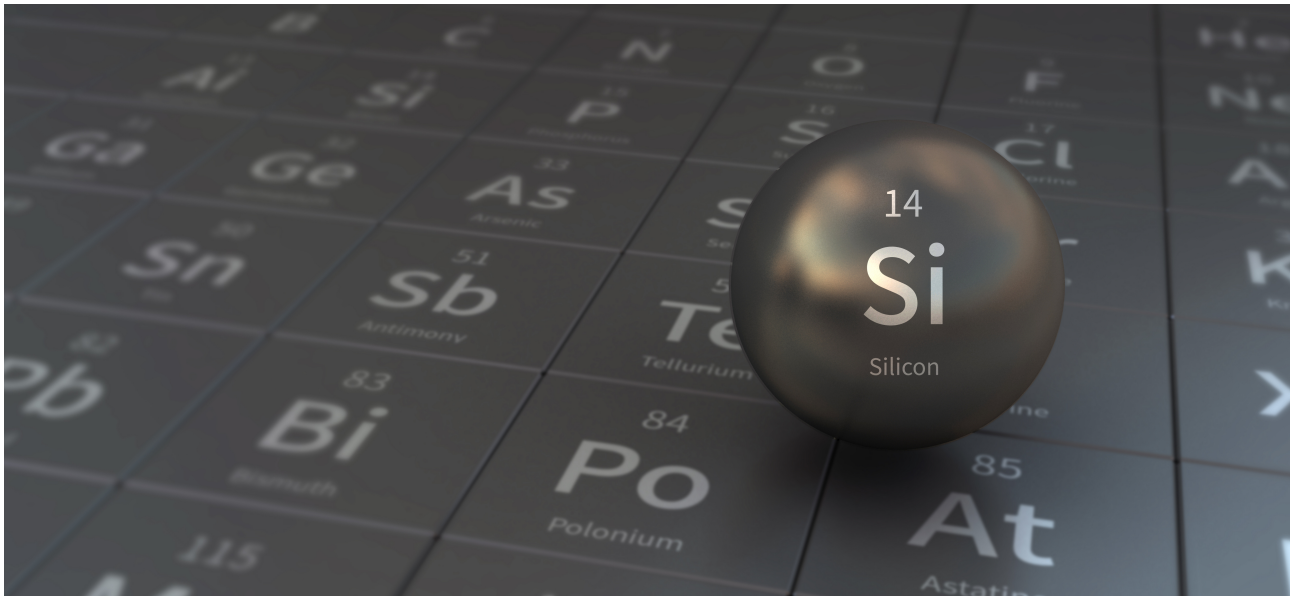
B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Q5-1

persian (Iran)

سیلیسیم مرموز

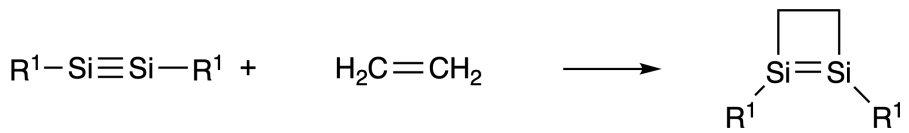
12% of the total								
Total	B.3	B.2	B.1	A.4	A.3	A.2	A.1	Question
60	8	15	5	10	6	7	9	Points
								Score



اگرچه سیلیسیم مانند کربن در گروه 14 است، خواصش به طور قابل ملاحظه‌ای فرق دارد.

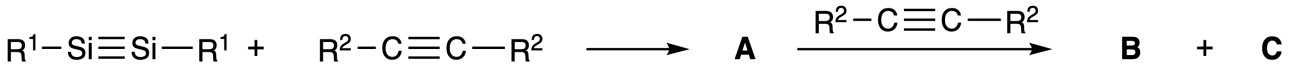
قسمت A

برخلاف پیوند سه گانه کربن-کربن، پیوند سه گانه سیلیسیم -سیلیسیم در ترکیبی با فرمول $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: استخلاف آلی) کاملا فعال است. به عنوان مثال، با اتیلن واکنش می‌دهد و یک محصول حلقوی تشکیل می‌دهد که یک حلقه چهارعضوی دارد.



وقتی $R^1–Si \equiv Si–R^1$ با یک آلکین ($R^2–C \equiv C–R^2$) واکنش می‌دهد، ترکیب **A** که حلقه چهار عضوی دارد به عنوان یک حدواسط اولیه تشکیل می‌شود. واکنش بیشترِ یک مولکول دیگر $R^2–C \equiv C–R^2$ با ترکیب **A** ایزومرهای **B** و **C** را می‌دهد که هر دوی آن‌ها ساختارهای مزدوج حلقوی شبیه بنزن دارند و‘disilabenzenes’ نامیده می‌شوند. هر دوی آنها شامل یک حلقه شش عضوی هستند و می‌توان فرمول آنها را به صورت $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$ نشان داد.

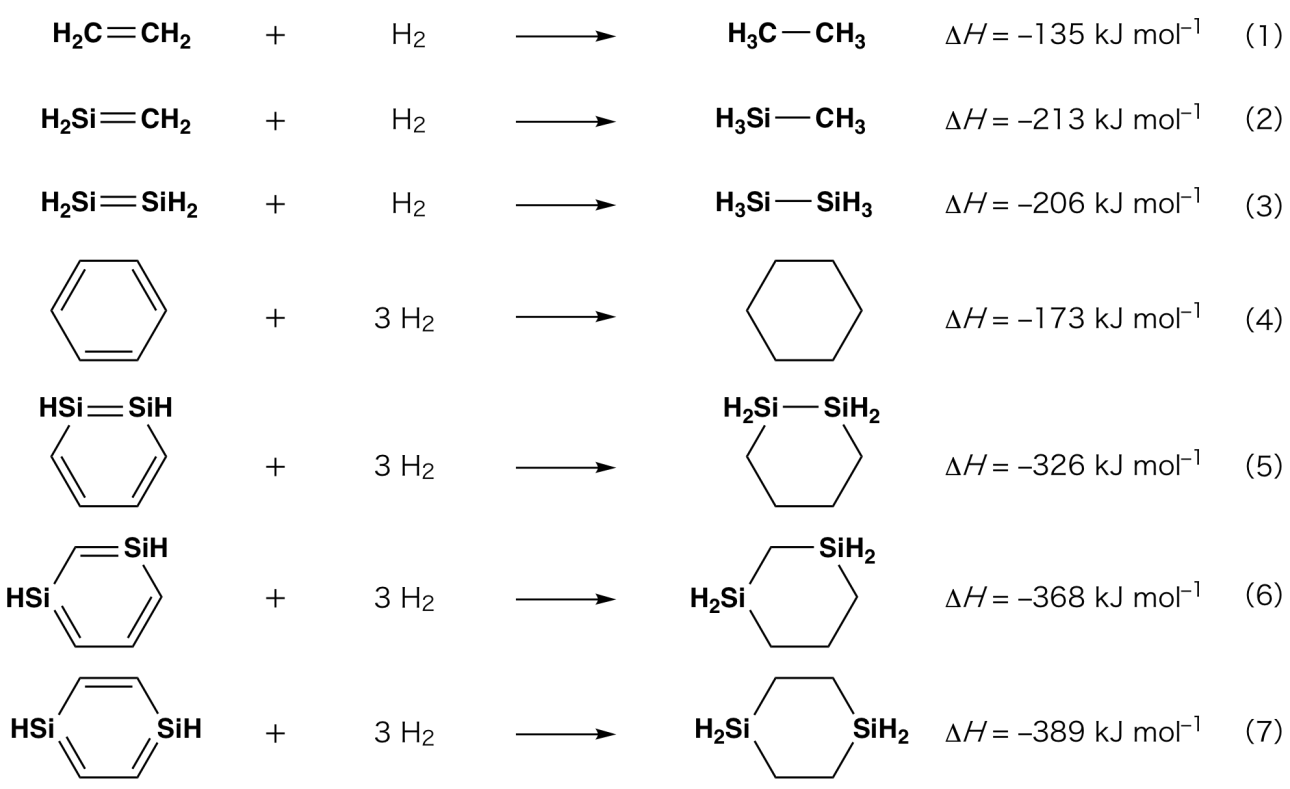
Q5-2



طیف ^{13}C NMR برای اسکلت های ساختاری Si_2C_4 با حلقه شش عضوی در **B** و **C** ، دو سیگنال برای **B** و یک سیگنال برای **C** نشان می‌دهد.

A.1 9pt فرمول های ساختاری **A** ، **B** و **C** را با استفاده از R^1، R^2، Si و C در یکی از فرم‌های رزونانسی محتمل **رسم کنید**.

A.2 7pt با استفاده از تغییر آنتالپی در برخی از واکنشهای هیدروژن‌دار شدن سیستم های غیر اشباع که در پایین (شکل 1) داده شده است، انرژی پایداری آروماتیک (ASE) را برای بنزن و ترکیب **C** ($R^1 = R^2 = H$) به صورت مقادیر مثبت **محاسبه کنید**.



شکل 1

Q5-3

وقتی محلول **C** در زایلن حرارت داده می‌شود، دچار ایزومری می‌شود و یک مخلوط تعادلی از ترکیبات **D** و **E** بدست می‌آید. نسبت مولی **D** به **E** در دمای 50.0 درجه سلسیوس معادل 1 به 40.0 و نسبت مولی **D** به **E** در دمای 120.0 درجه سلسیوس معادل 1 به 20.0 است.

A.3 ΔH را برای تبدیل **D** به **E** **محاسبه کنید**. فرض کنید ΔH به دما بستگی ندارد. 6pt

ایزومری شدن **C** به **D** و به **E** با تبدیل پیوندهای π به پیوندهای σ و بدون شکسته شدن پیوندهای σ انجام می‌شود. آنالیز ^{13}C NMR برای اسکلت ساختاری Si_2C_4 از **D** یک سیگنال و برای اسکلت ساختاری Si_2C_4 از **E** دو سیگنال می‌دهد. در ساختار **D** حلقه سه عضوی وجود ندارد در حالیکه **E** دو حلقه سه عضوی دارد که در یک ضلع مشترک هستند.

A.4 فرمول ساختاری **D** و **E** را با استفاده از R^1 ، R^2 ، Si و C **رسم کنید**. 10pt

قسمت B

سیلیسیم می‌تواند با عناصر الکترونگاتیو مانند فلوئور ترکیباتی با کئوردیناسیون بالا (با بیشتر از چهار استخلاف) تشکیل دهد. شبیه فلوئوریدهای فلزی که اغلب به عنوان واکنشگرهای فلوئوردار کردن مورد استفاده قرار می گیرند ، فلوئوریدهای سیلیسیومی با کئوردیناسیون بالا نیز به عنوان واکنشگرهای فلوئوردار کردن عمل می‌کنند.

واکنش فلوئوردارکردن CCl_4 با استفاده از Na_2SiF_6 به صورت زیر انجام شد.

- **استاندارد کردن محلول Na_2SiF_6**

· تهیه

محلول آبی **F** : مقدار 0.855 گرم از Na_2SiF_6 (188.053 گرم بر مول) در آب حل شد (حجم کل : 200 میلی لیتر).

محلول آبی **G** : مقدار 6.86 گرم از $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 گرم بر مول) در آب حل شد (حجم کل : 200 میلی لیتر).

· دستورالعمل

تیتراسیون رسوبی 50.0 میلی لیتر از محلول **F** از طریق قطره قطره اضافه کردن محلول **G** ، در حضور شناساگر orange xylenol انجام می‌شود که با Ce^{3+} کئوردینه می‌شود. بعد از اضافه کردن 18.8 میلی لیتر محلول **G** ، رنگ محلول از زرد به سرخابی تغییر می‌کند. رسوب تولید شده یک ترکیب دوتایی و شامل Ce^{3+} است و تنها ترکیب سیلیسیومی حاصل ، $Si(OH)_4$ است.

B.1 برای واکنش Na_2SiF_6 با $Ce_2(SO_4)_3$ معادله موازنه شده **بنویسید**. 5pt

- واکنش **CCl_4 با Na_2SiF_6**

(از دست رفتن مواد مثلا در اثر تبخیر شدن در حین انجام دستورالعمل زیر، قابل صرف نظر است.)

مقدار x گرم از Na_2SiF_6 به 500.0 گرم CCl_4 اضافه شده و در یک ظرف واکنش در بسته و مقاوم در برابر فشار تا 300 درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس Na_2SiF_6 واکنش نداده و NaCl تولید شده به کمک صاف کردن جدا شدند. زیر صافی با CCl_4 تا حجم 1.00 لیتر رقیق شد (محلول **H**). طیف های ^{29}Si NMR و ^{19}F NMR محلول **H** ، SiF_4 را به عنوان تنها ترکیب سیلیسیومی نشان داد. در طیف ^{19}F NMR علاوه بر SiF_4 سیگنال های مربوط به $CFCl_3$ ، CF_2Cl_2 ، CF_3Cl و CF_4 مشاهده شدند (جدول 1) نسبت های انتگرالی طیف ^{19}F NMR متناسب با تعداد هسته های فلوئور است.

جدول 1

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

SiF_4 مطابق معادله (8) هیدرولیز شده و H_2SiF_6 تشکیل می‌شود.

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

مقدار 10 میلی لیتر از محلول **H** به مقدار اضافی آب افزوده شد که منجر به هیدرولیز کامل SiF_4 گردید. H_2SiF_6 تولید شده در اثر هیدرولیز در محلول آبی ، پس از جداسازی خنثی شده و کاملا به Na_2SiF_6 تبدیل شد (محلول آبی **J**)

رسوب واکنش نداده از Na_2SiF_6 و همچنین NaCl که از طریق صاف کردن در مرحله ابتدایی جدا شده بودند (در متن زیر آن خط کشیده شده است)، به طور کامل در آب حل شدند تا یک محلول آبی بدست آید (10.0 لیتر محلول**K**)

سپس تیتراسیون های رسوبی دیگری با استفاده از محلول **G** انجام شد و نقاط پایانی تیتراسیون با **G** به صورت زیر بود:

برای محلول **J** (مقدار کامل آن) برابر شد با: 61.6 میلی لیتر

برای 100 میلی لیتر از محلول **K** برابر شد با: 44.4 میلی لیتر

لازم به ذکر است ، حضور همزمان NaCl یا SiO_2 تاثیری بر تیتراسیون رسوبی نداشت.

B.2 جرم NaCl تولید شده در ظرف واکنش را **محاسبه کنید** (اطلاعاتی که زیر آن خط کشیده شده بود). جرم x بر حسب گرم مربوط به Na_2SiF_6 که به عنوان ماده اولیه استفاده شد را **محاسبه کنید**. 15pt

B.3 77.8 درصد از CCl_4 که به عنوان ماده اولیه استفاده شد واکنش نداد. جرم CF_3Cl تولید شده را **محاسبه کنید**. 8pt

A5-1

persian (Iran)

سیلیسیم مرموز

قسمت A

(9 pt) **A.1**

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

(7 pt) **A.2**

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

(6 pt) **A.3**

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

(10 pt) **A.4**

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

قسمت B

(5 pt) **B.1**

(15 pt) **B.2**

(ادامه در صفحه)

(cont.) B.2

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

(8 pt) **B.3**

CF_3Cl : _____ g

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

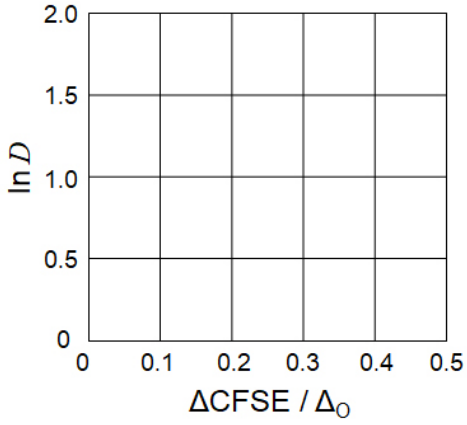
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

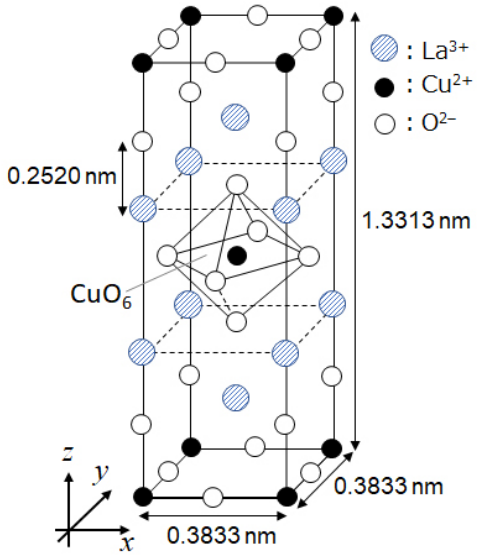


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

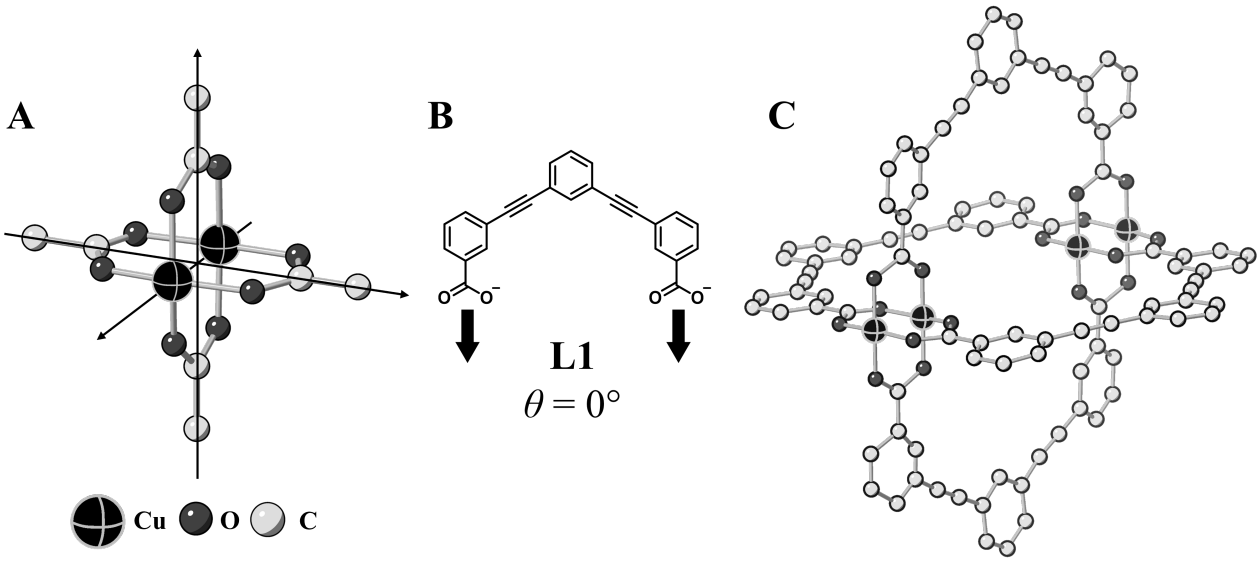
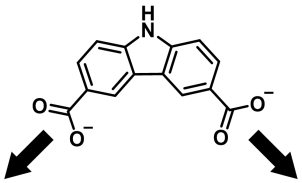


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

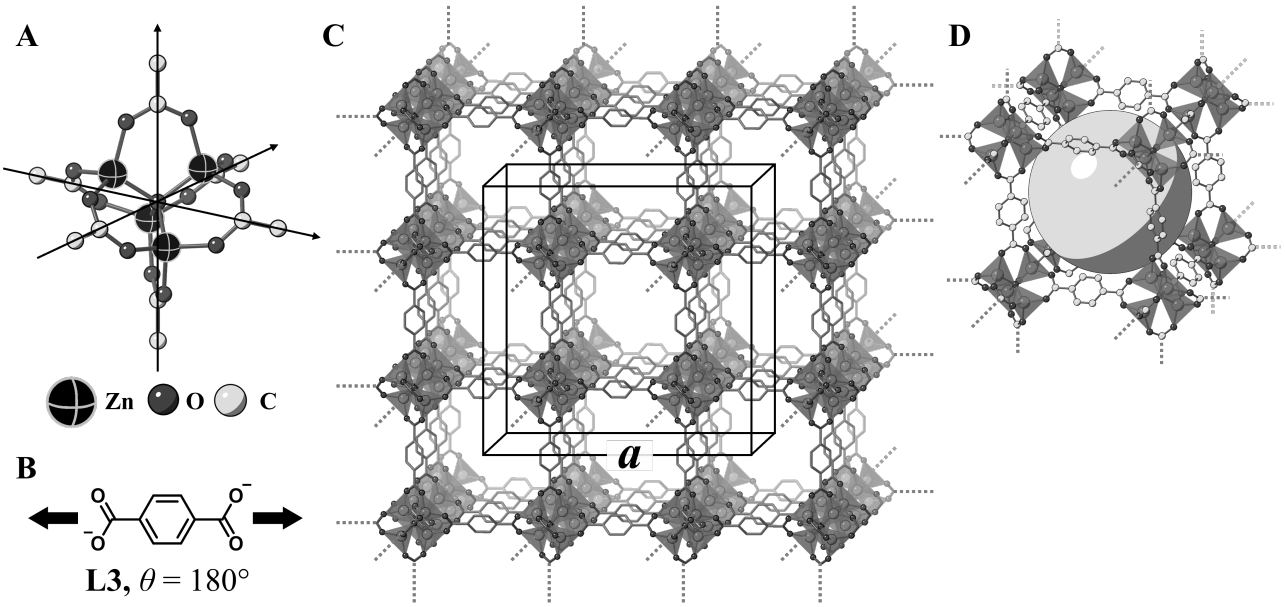


Fig. 3

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

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

Q6-1

persian (Iran)

شیمی حالت جامد فلزات واسطه

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



آتشفشانی در جزیره ساکوراجیما

قسمت A

ژاپن یکی از کشورهایی است که بالاترین تعداد آتشفشان‌ها را در جهان دارد. هنگامی که کانی‌های سیلیکاتیِ موجود در مواد مذاب آتشفشانی (ماگما) کریستالی می‌شوند، بخشی از یون‌های فلزات واسطه (M^{n+}) در ماگما واردِ کانی‌های سیلیکاتی می‌شوند. یون M^{n+} مورد مطالعه در این مساله با یون‌های اکسید (O^{2-}) کئوردینه می‌شود. ساختار هندسی اطراف یون فلز در ماگما به‌صورت چهار کئوردیناسیونی و چهاروجهی (T_d) و در کانی‌های سیلیکاتی به‌صورت شش کئوردیناسیونی و هشت‌وجهی (O_h) است که هر دو حالت آرایش الکترونی پراسپین (high-spin) دارند. ضریب توزیع M^{n+} بین کانی‌های سیلیکاتی و ماگما (D) را می‌توان چنین نوشت:

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

در این رابطه $[M]_s$ و $[M]_l$ به‌ترتیب غلظت M^{n+} را در کانی‌های سیلیکاتی و ماگما نشان می‌دهند. در جدول زیر مقادیر D برای Cr^{2+} و Mn^{2+} به‌عنوان نمونه داده شده است.

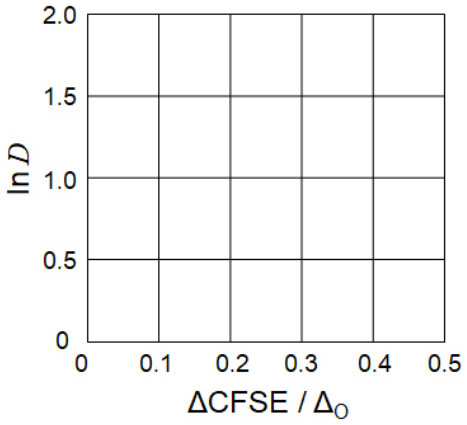
	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Q6-2

فرض کنید Δ_O فاصله‌ی انرژی اوربیتال‌های d یون M^{n+} و $CFSE^O$ انرژی پایداری میدان بلور در یک میدانِ O_h باشد. همچنین Δ_T و $CFSE^T$ را همین کمیت‌ها در یک میدانِ T_d در نظر بگیرید.

A.1 6pt فرض $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ را برحسب Δ_O برای یون‌های Cr^{2+}، Mn^{2+} و Co^{2+} **محاسبه کنید**. فرض کنید $\Delta_T = 4/9\Delta_O$

A.2 3pt با رسم $\ln D$ در برابر $\Delta CFSE/\Delta_O$ در سیستم مختصات دکارتی زیر، رابطه‌ای خطی مشاهده می‌شود. مقدار D را برای Co^{2+} **تخمین بزنید**.



اکسیدهای فلزیِ MO (که M می‌تواند Ca، Ti، V، Mn یا Co باشد) در ساختارِ نمک طعام (NaCl) کریستالی می‌شوند که در آن M^{n+} ساختار هندسی O_h با آرایش الکترونی پراسپین (high-spin) به خود می‌گیرد. آنتالپی شبکه این اکسیدها را عمدتاً برهم‌کنش‌های کولنی تعیین می‌کند. این برهم‌کنش‌ها با شعاع و بار یون‌ها تعیین می‌شود. همچنین CFSE مربوط به M^{n+} در میدان O_h هم سهم‌هایی در آنتالپی شبکه دارد.

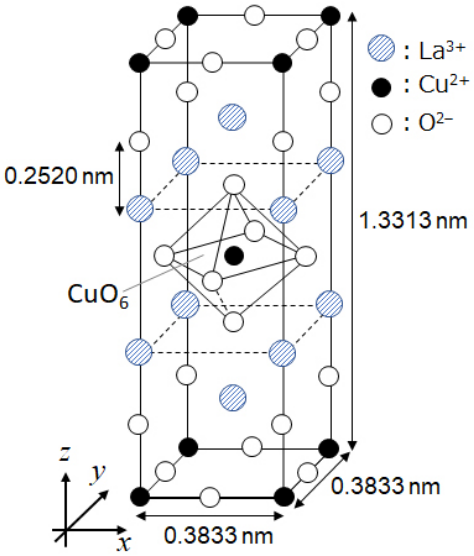
A.3 3pt از بین گزینه‌های (a) تا (f) در جدول زیر، مجموعه مناسب از آنتالپی‌های شبکه [$kJ\ mol^{-1}$] را **انتخاب کنید**.

	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

قسمت B

یک اکسید مخلوط (**A**) که شامل یون‌های La^{3+} و Cu^{2+} است، در سلول واحد چهارگوشه‌ایِ نشان داده شده در شکل 1 کریستالی می‌شود. در هشت‌وجهیِ $[CuO_6]$ طول پیوندهای Cu-O در امتداد محور z (l_z) بلندتر از طول پیوندهای در امتداد محور x (l_x) است و $[CuO_6]$ نسبت به ساختار هندسی O_h منظم، منحرف می‌شود. این انحراف باعث از بین رفتن چندحالتیِ اوربیتال‌های e_g ($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) می‌شود.



شکل 1

A را می‌توان با تجزیه حرارتی (پیرولیز) کمپلکس **B** سنتز کرد. کمپلکس **B** با مخلوط کردن کلریدهای فلزی در محلول آبی آمونیاک رقیق (شامل اسکواریک اسید با فرمول $C_4H_2O_4$ که یک دی‌اسید است) تشکیل می‌شود. با پیرولیزِ **B** در هوای خشک، تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد کاهش وزنِ 29.1 درصدی مشاهده می‌شود که ناشی از دست رفتن آب بلوری است. به دنبال آن، تا دمای 700 درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن دیگری هم به دلیل آزاد شدن CO_2 رخ می‌دهد. کاهش وزن کلی طی فرایند تشکیل **A** از **B** برابر 63.6 درصد است. توجه کنید که طی واکنش پیرولیز فقط آب و CO_2 آزاد می‌شود.

B.1	فرمول‌های شیمیایی **A** و **B** را **بنویسید**.	6pt
B.2	با استفاده از شکل 1، l_x و l_z را **محاسبه کنید**.	4pt
B.3	برای Cu^{2+} در هشت‌وجهی انحراف‌یافته‌ی $[CuO_6]$ در ساختار **A** (شکل 1)، نام اوربیتال‌های e_g شکافته‌شده ($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) را در قسمت‌های (i) و (ii) پاسخ‌نامه **بنویسید** و آرایش الکترونی را در کادر خط‌چین پاسخ‌نامه **رسم کنید**.	4pt

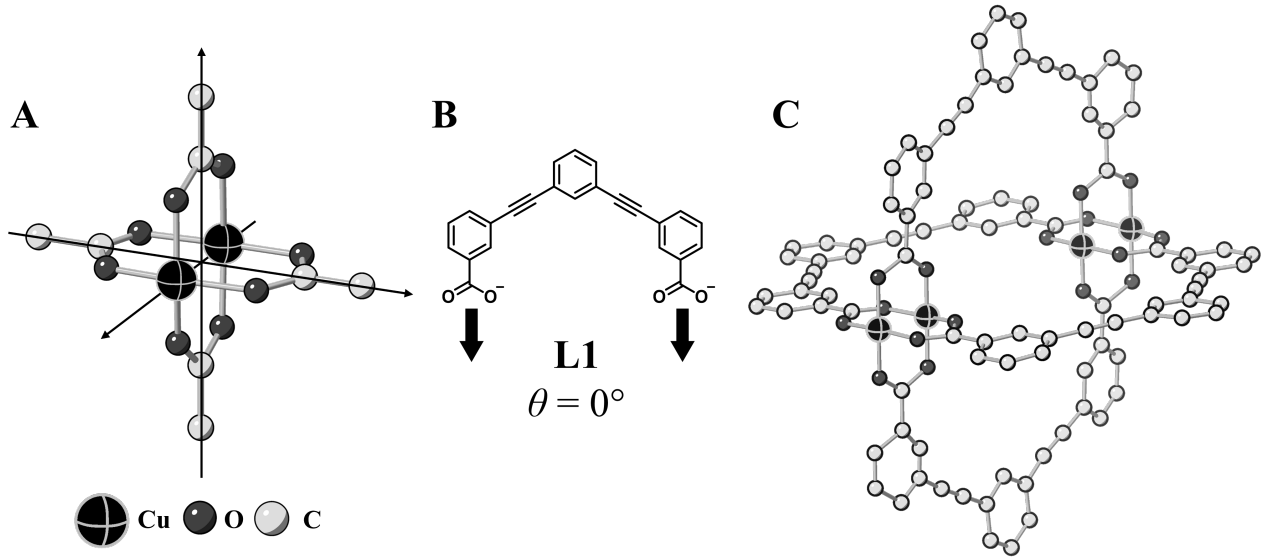
Q6-4

A یک عایق است. هنگامی که یک یون La^{3+} جایش را به یک Sr^{2+} می‌دهد، در شبکه کریستالی حفره‌ای ایجاد می‌شود که می‌تواند جریان الکتریکی را هدایت کند. در نتیجه، ساختار **A** دوپ‌شده با Sr^{2+} در دمای کمتر از 38 کلوین، خاصیت ابررسانایی نشان می‌دهد. هنگامی که واکنش جایگزینی برای **A** رخ می‌دهد، در هر متر مکعب تعداد 2.05×10^{27} حفره ایجاد می‌شود.

B.4 درصد یون‌های Sr^{2+} که جایگزینِ La^{3+} شده‌اند را بر اساس نسبت‌های مولیِ واکنش جایگزینی **محاسبه کنید**. توجه کنید که والانسِ بقیه‌ی یون‌های تشکیل‌دهنده‌ی کریستال و ساختار کریستالی در اثر واکنش جایگزینی تغییر نمی‌کند. 4pt

قسمت C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ از چهار یون $CH_3CO_2^-$ تشکیل شده است که به دو یون Cu^{2+} کئوردینه شده‌اند (شکل 2A). ترکیب $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ تقارن ساختاری بالایی نشان می‌دهد. در این ساختار دو محور از اتم‌های کربنِ چهار گروه $CH_3CO_2^-$ عبور می‌کنند و یک محور از دو یون Cu^{2+} می‌گذرد. تمام این شش محور در وضعیت عمود بر هم جهت‌گیری کرده‌اند. هنگامی که به جای $CH_3CO_2^-$ از یک لیگاند دی‌کربوکسیلات استفاده شود، یک «کمپلکس قفسی» تشکیل می‌شود. کمپلکس قفسیِ $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ از دی‌کربوکسیلاتِ مسطحِ **L1** (شکل 2B) و Cu^{2+} تشکیل شده است (شکل 2C). زاویه θ بین جهت‌های کئورینه شدنِ دو گروه کربوکسیلات، که در شکل 2B با دو علامت پیکان نشان داده شده‌اند، ساختار کمپلکس قفسی را تعیین می‌کند. برای **L1** زاویه θ برابر با صفر درجه است. توجه کنید که اتم‌های هیدروژن در شکل 2 نشان داده نشده‌اند.



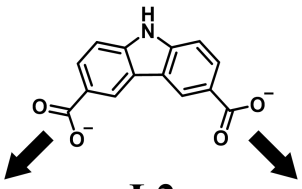
شکل 2

Q6-5

persian (Iran)

C.1 5pt

برای دی‌کربوکسیلات مسطحِ **L2** (شکل زیر) زاویه θ در مقدار 90 درجه تثبیت شده است. اگر ترکیب شیمیاییِ کمپلکس قفسیِ تشکیل‌شده از **L2** و Cu^{2+} به‌صورت $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ باشد، کوچک‌ترین مقادیر صحیح n و m را **بنویسید**. فرض کنید که فقط گروه‌های CO_2^- در **L2** با یون‌های Cu^{2+} پیوند کئوردیناسیونی تشکیل می‌دهند.



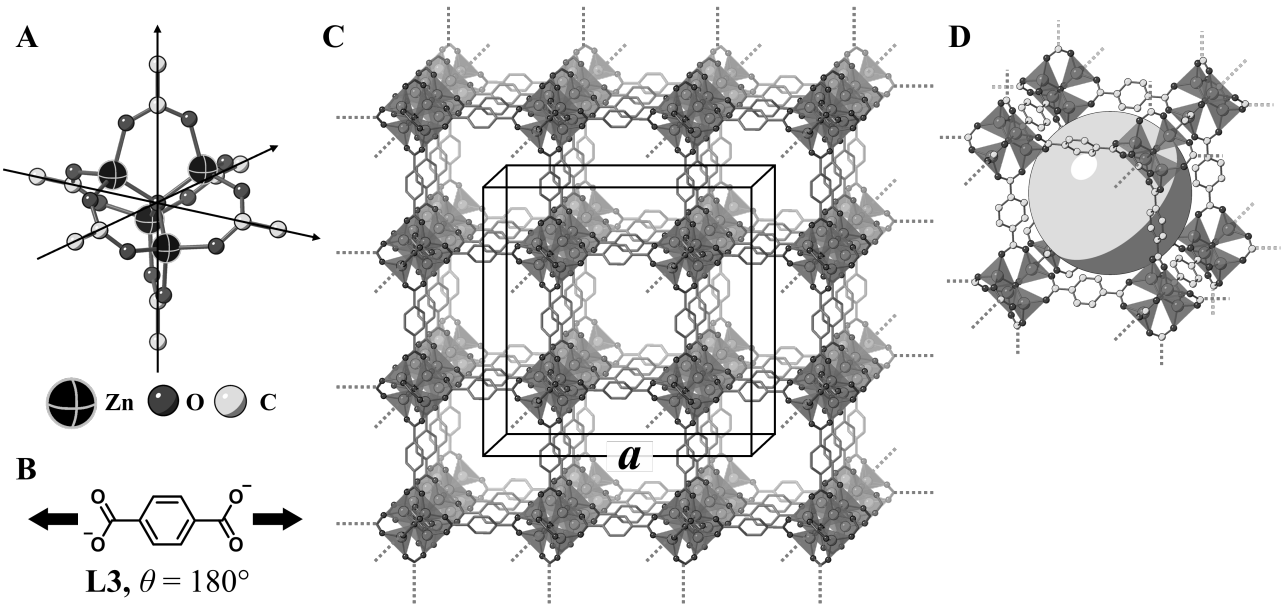
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

persian (Iran)

کمپلکسی از روی با فرمول $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ شامل چهار یون Zn^{2+} چهاروجهی، شش $CH_3CO_2^-$ و یک O^{2-} است (شکل 3A). در این کمپلکس O^{2-} در مبدأ قرار دارد و سه محوری که از اتم‌های کربنِ $CH_3CO_2^-$ می‌گذرند، بر هم عمودند. هنگامی که به‌جای $CH_3CO_2^-$ از پارا-بنزن‌دی‌کربوکسیلات (شکل 3B، ساختار **L3**، با θ = 180°) استفاده شود، کلاسترهای Zn^{2+} به یکدیگر متصل می‌شوند و یک جامد کریستالی (**X**) تشکیل می‌شود که نوعی «پلیمر کئوردیناسیونی متخلخل» است (شکل 3C). ترکیب **X** به‌صورت $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ است و یک ساختار کریستالی مکعبی همراه با حفره‌هایی در اندازه‌ی نانو دارد. در شکل 3D یکی از این حفره‌ها با یک کره نشان داده شده است. همچنین در شکل‌های 3C و 3D ، کلاسترهای چهاروجهیِ Zn^{2+} با شکل‌های چندوجهی به رنگ خاکستری تیره نشان داده شده‌اند. توجه کنید که اتم‌های هیدروژن در شکل 3 نشان داده نشده‌اند.



شکل 3

C.2 5pt

ترکیب **X** یک سلول واحد مکعبی با طول لبه a و چگالی $0.592\ g\ cm^{-3}$ دارد (شکل 3C). a را برحسب cm **محاسبه کنید**.

C.3 5pt

ترکیب **X** تعداد قابل توجهی حفره دارد و یک گرم از **X** می‌تواند در فشار 1 بار و دمای 25 درجه سانتی‌گراد، مقدار 3.0×10^2 میلی‌لیتر گاز CO_2 را در حفره‌هایش جای دهد. میانگین تعداد مولکول‌های CO_2 در هر حفره را **محاسبه کنید**.

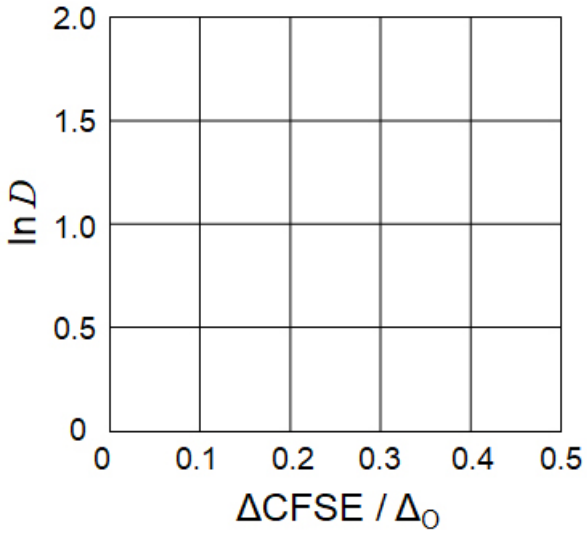
شیمی حالت جامد فلزات واسطه

قسمت A

(6 pt) **A.1**

$\Delta_O Co^{2+}$: _____ , $\Delta_O Mn^{2+}$: _____ ,$\Delta_O Cr^{2+}$: _____

(3 pt) **A.2**



D : _____

(3 pt) **A.3**

_____

قسمت B

(6 pt) **B.1**

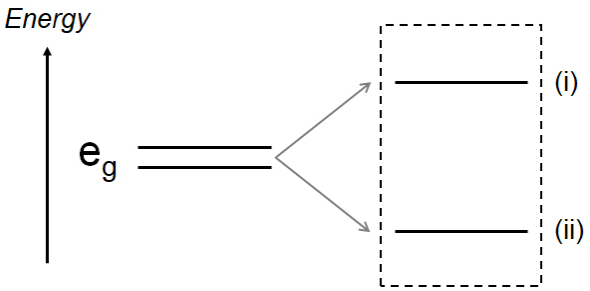
B : _____ ,A : _____

(4 pt) **B.2**

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

(4 pt) **B.3**

(ii) : _____ ,(i) : _____



(4 pt) **B.4**

_____ %

قسمت C

(5 pt) **C.1**

$m =$ _____ ,$n =$ _____

(5 pt) **C.2**

$a =$ _____ cm

(5 pt) **C.3**

IRN-1 C-7 C
Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



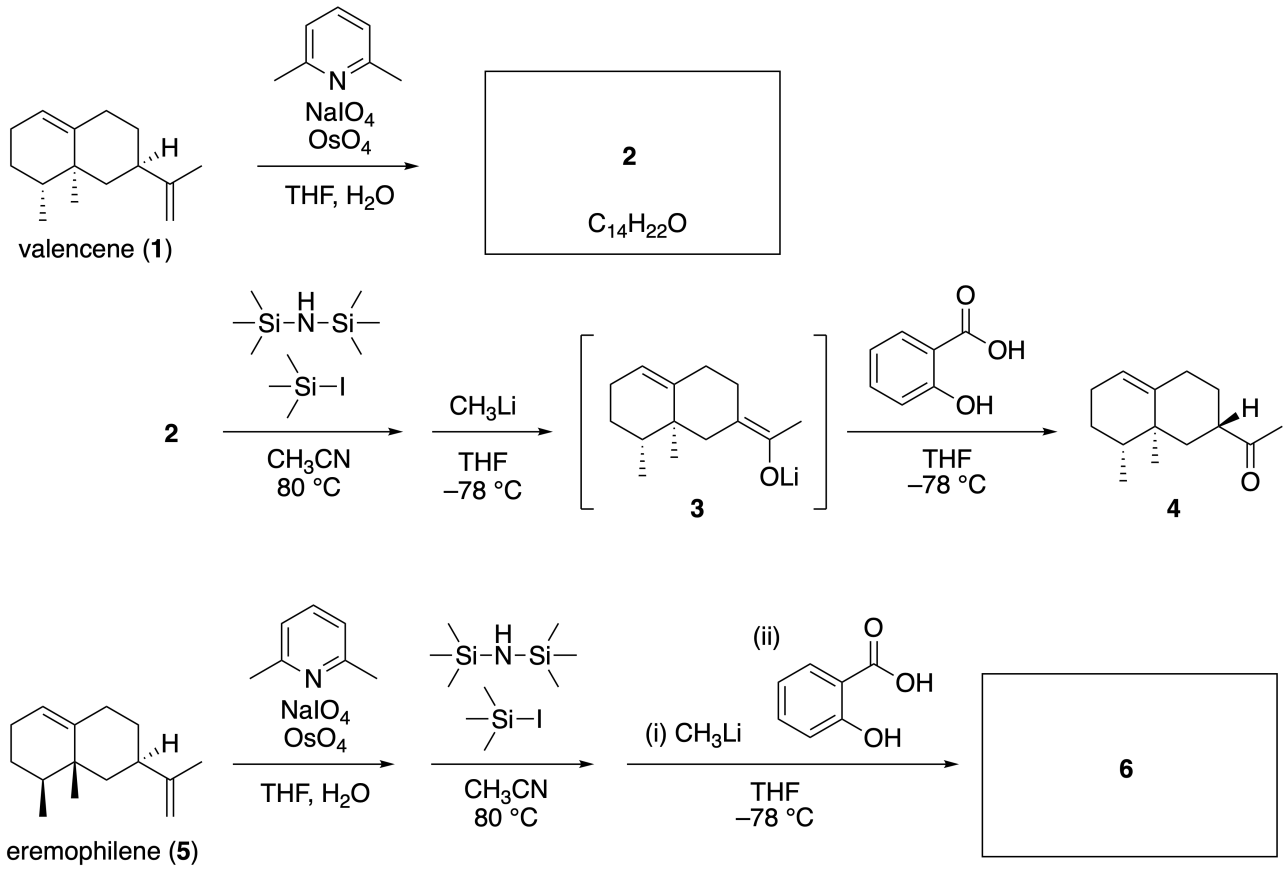
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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



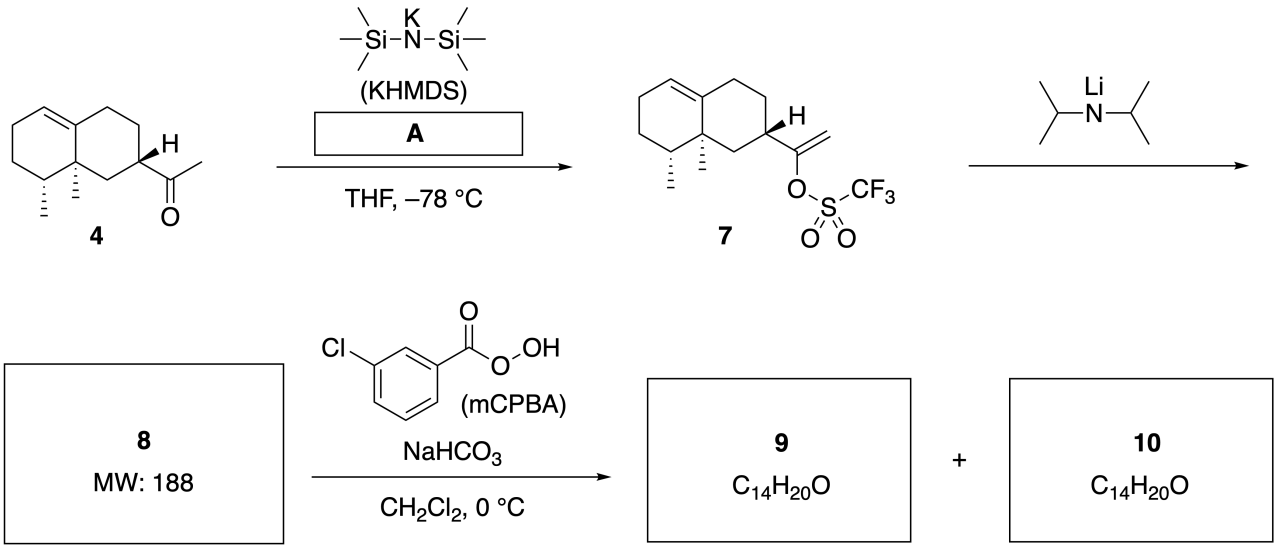
Inula linariifolia

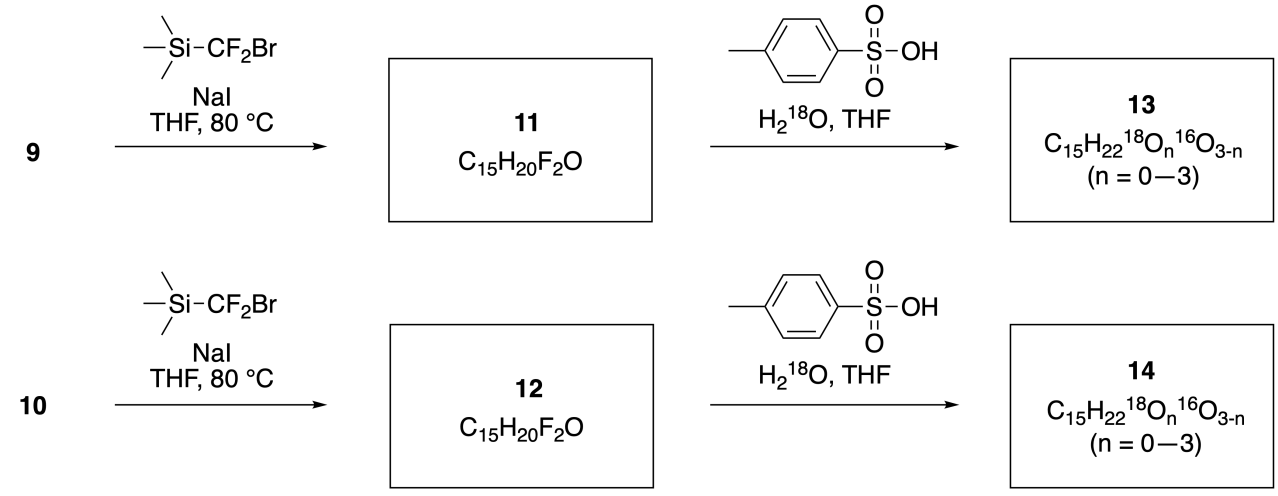


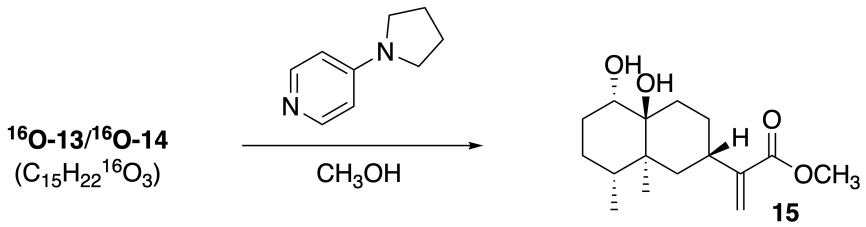
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

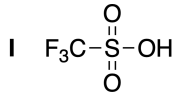
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

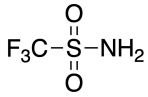


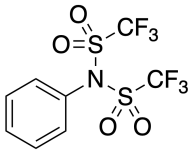


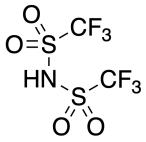


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

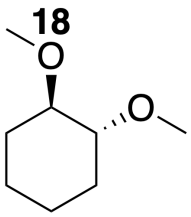
I 

II 

III 

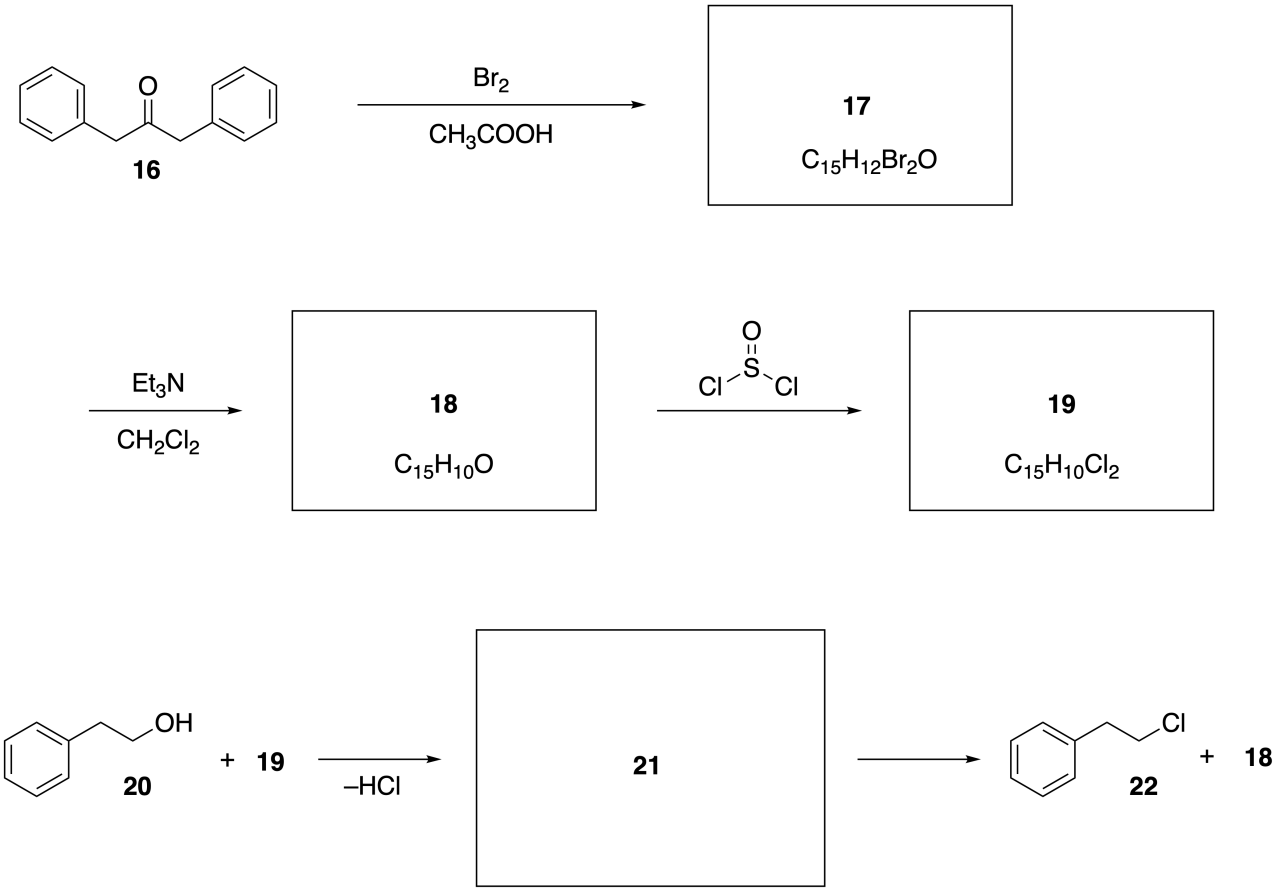
IV 

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



Part B

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



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

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

Q7-1

persian (Iran)

بازی با آروماتیسیته غیر بنزنوئیدی

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

پروفسور نوزو (۱۹۰۲–۱۹۹۶) زمینه تحقیقاتی ترکیبات آروماتیک غیر بنزنوئیدی را افتتاح کرد که هم اکنون در همه جا در شیمی آلی وجود دارد.



قسمت A

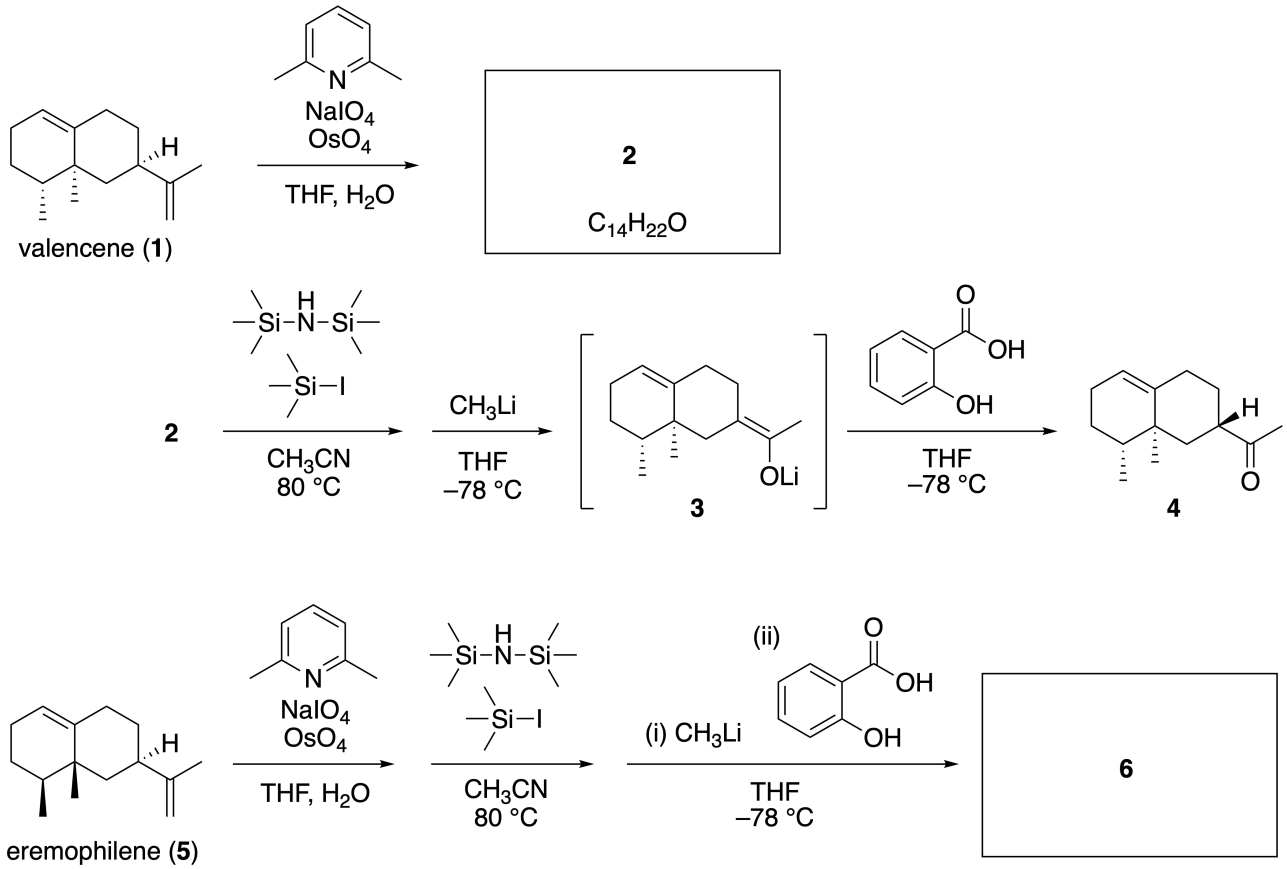
Linearііfolianone یک محصول طبیعی با ساختار منحصر به فرد است، که از گیاه linariifolia Inula گرفته می‌شود. ترکیب valencene (**1**) ، طی یک واکنش تک مرحله‌ای به ترکیب **2** تبدیل می‌شود. ترکیب **2** نیز طی سه مرحله واکنش که با تشکیل **3** همراه است به کتون **4** تبدیل می شود. ترکیب Eremophilene (**5**) با انجام همان چهار مرحله سنتز، به **6** تبدیل می شود.



گیاه linariifolia Inula

Q7-2

persian (Iran)

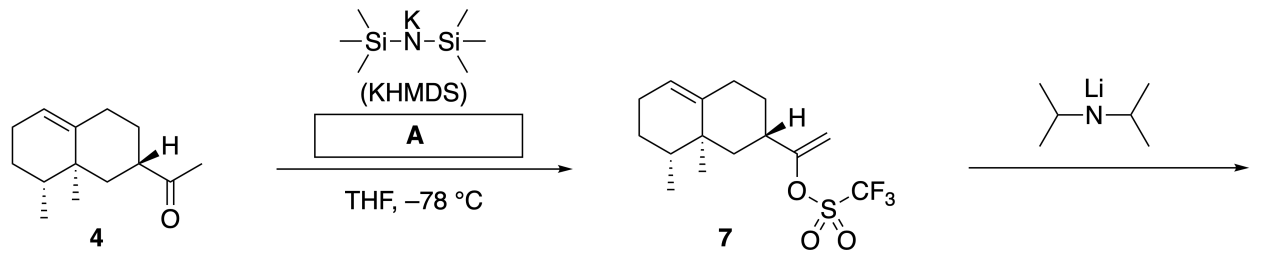


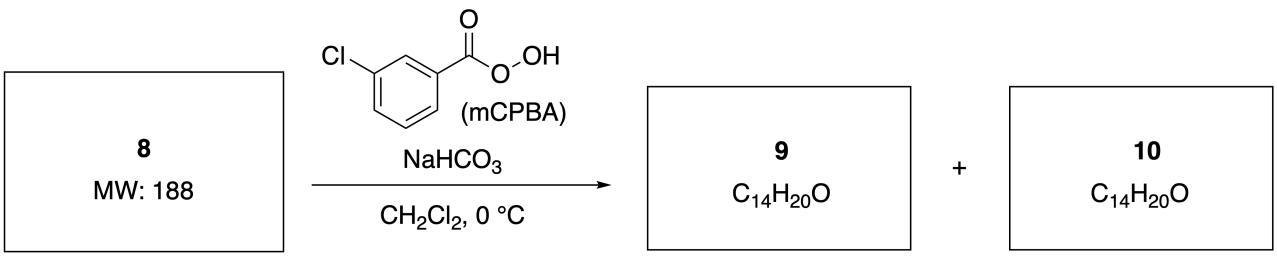
A.1	ساختارهای **2** و **6** را **رسم کنید** و هرجا لازم است شیمی فضایی را به طور واضح نمایش دهید.	5pt

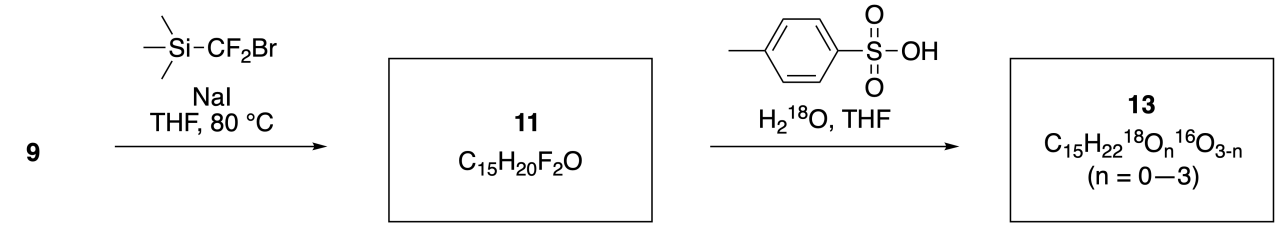
سپس کتون **4** به استر **15** تبدیل می‌شود. تمام مراکز فضایی **7** در ترکیب **8** که وزن مولکولی آن 188 است، حفظ می‌شود. ترکیبات **9** و **10** دارای پنج مرکز فضایی هستند و پیوند دوگانه کربن-کربن ندارند. فرض کنید از $H_2{}^{18}O$ به جای $H_2{}^{16}O$ برای سنتز لینریفولینون‌های **13** و **14** علامت‌گذاری شده با ^{18}O ، به ترتیب از **11** و **12** استفاده شود. ترکیبات **13** و **14** ایزوتوپومرهای علامت‌گذاری شده با ^{18}O هستند. اگر علامت‌گذاری ایزوتوپی را در نظر نگیریم هر دو ترکیب **13** و **14** ترکیب **15** را با شیمی فضایی یکسان بدست می‌دهند.

Q7-3

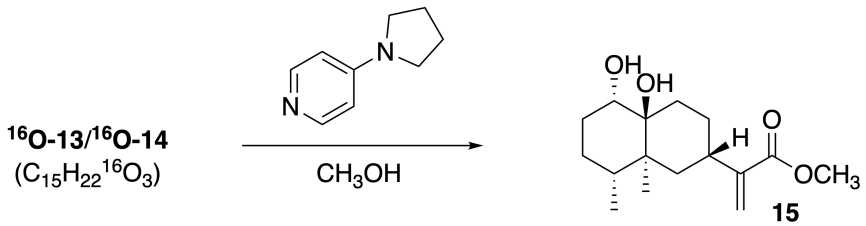
persian (Iran)





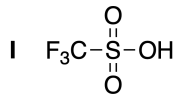




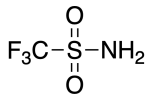


A.2 ساختار مناسبی برای **A** **انتخاب کنید**. 2pt

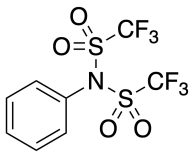
I



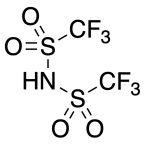
II



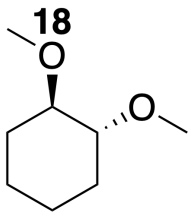
III



IV

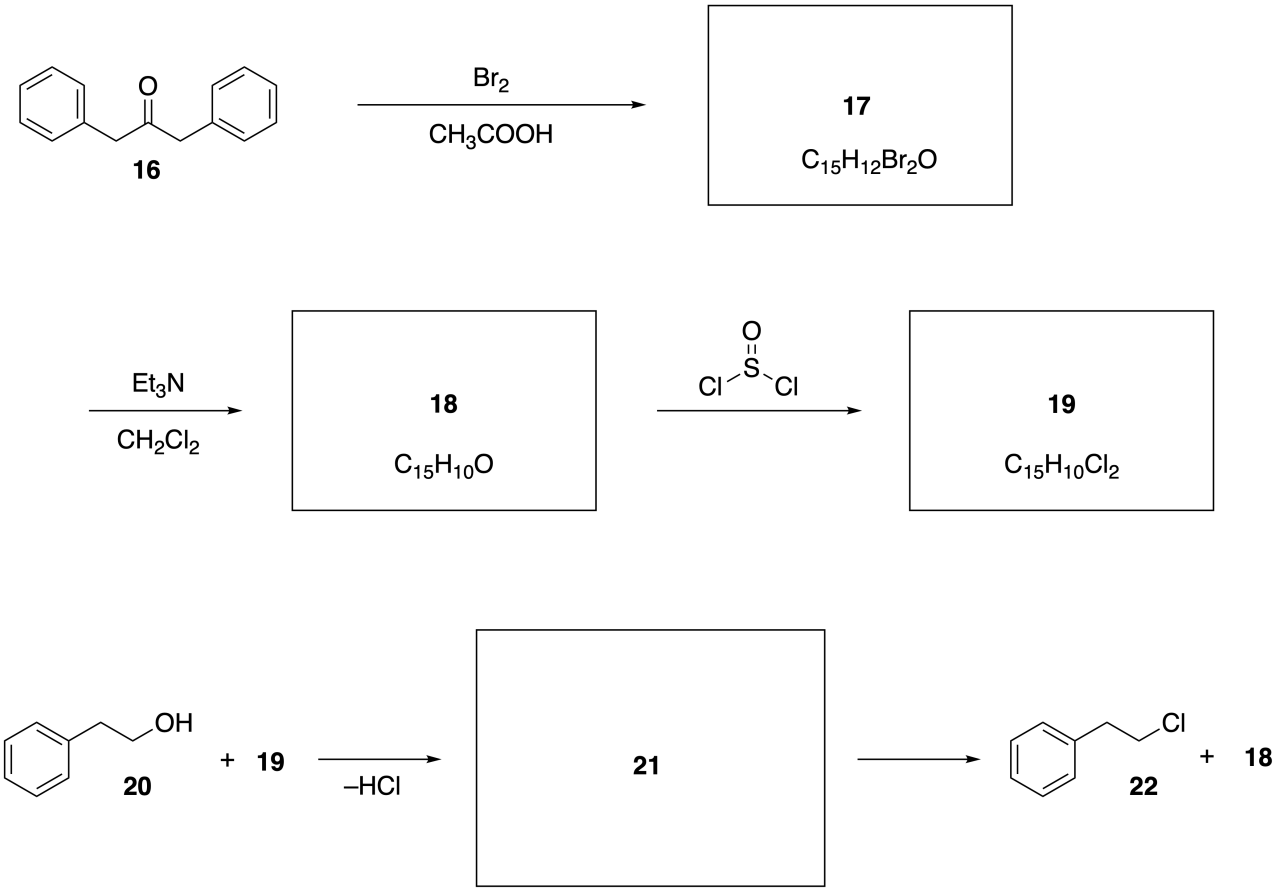


A.3 ساختارهای ترکیبات **8–14** را **رسم کنید** و هر جا لازم است شیمی فضایی را به طور واضح نمایش دهید. 19pt
اتم‌های ^{18}O را در ترکیبات **13** و **14** مانند مثال زیر **نشان دهید**.



قسمت B

ترکیب **19** به صورت زیر سنتز می‌شود. در رابطه با آروماتیسیته غیر بنزنوئیدی، از ترکیب **19** می‌توان به عنوان فعال‌کننده الکل‌ها استفاده کرد، و از همین طریق ترکیب **20** از طریق حدواسط جفت یونی **21** به **22** تبدیل می‌شود. **21** که تشکیل آن به کمک NMR تایید شده است بتدریج تجزیه شده و به **18** و **22** تبدیل می‌شود.



^{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	ساختارهای **17**–**19** و **21** را **رسم کنید**. نمایش شیمی فضایی ضروری نیست.	10pt

بازی با آروماتیسیته غیر بنزوئیدی

قسمت A

A.1 (5 pt)

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

A.2 (2 pt)

(19 pt) **A.3**

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

قسمت B

(10 pt) **B.1**

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

Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

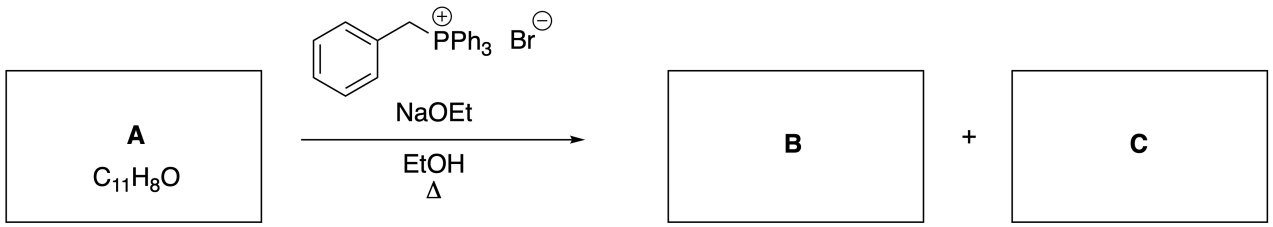
English (Official)

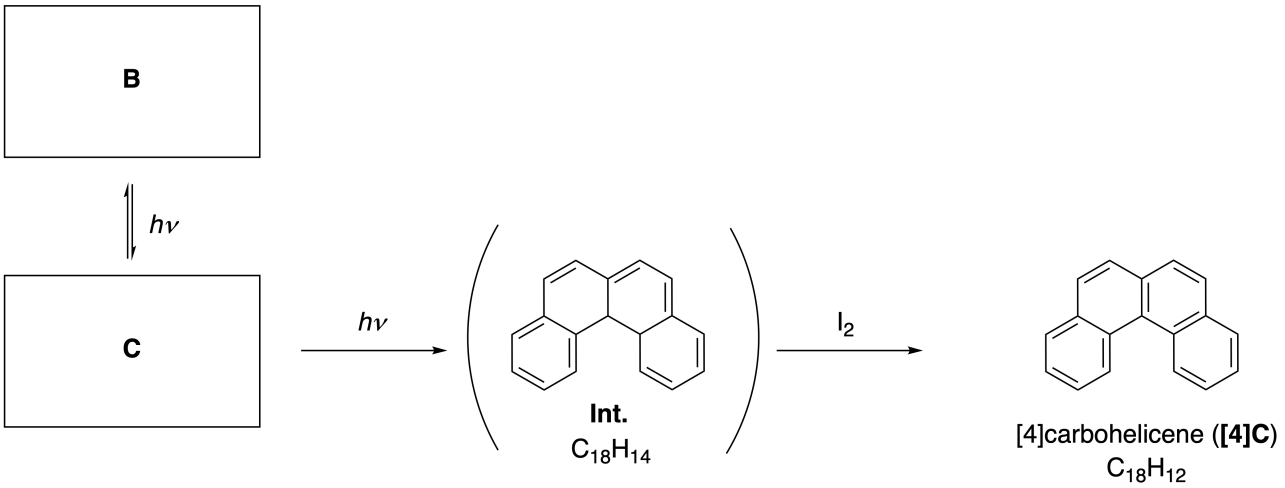
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

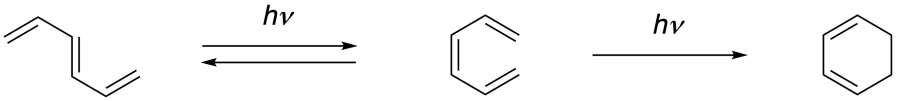
Part A

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





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

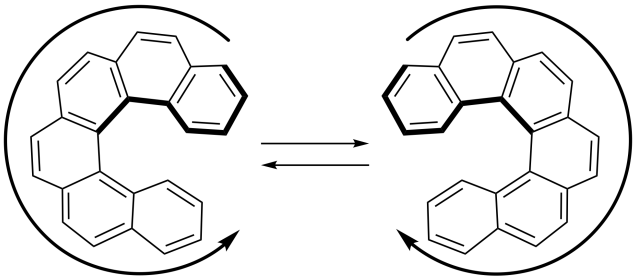


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



(*M*) (*P*)

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

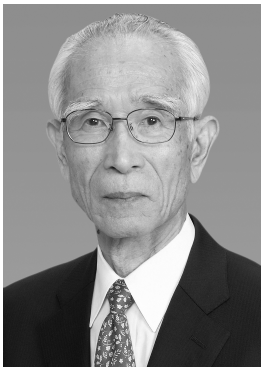
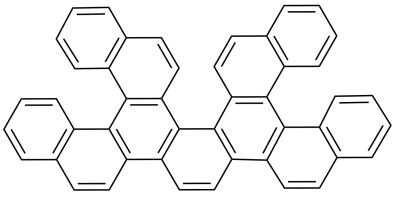


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

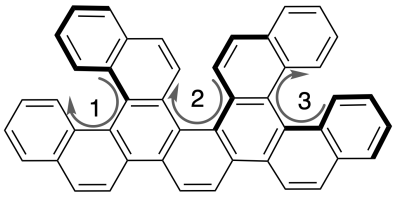
Q8-3

English (Official)

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

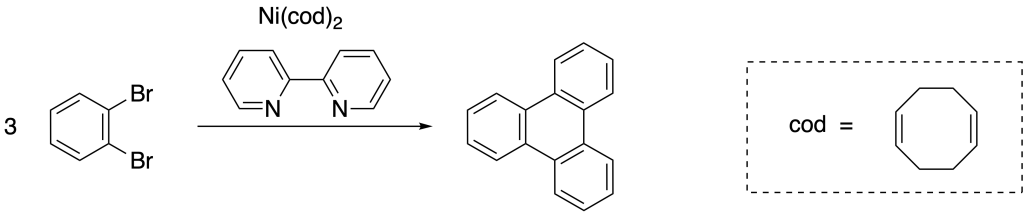


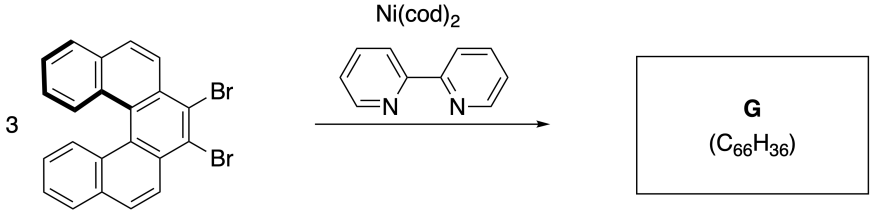
E



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

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

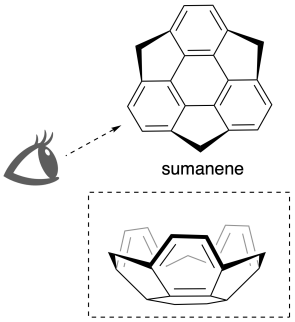




(*P*)-**F**

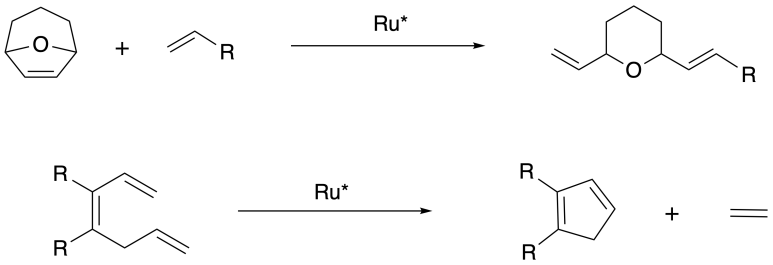
Part B

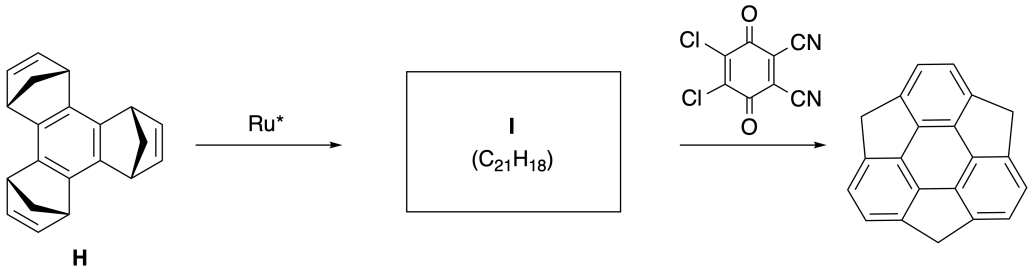
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



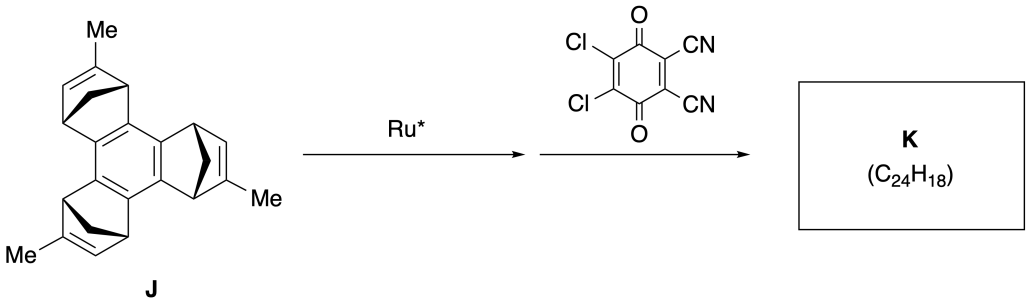


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

IRN-1 C-8 Q-1

Q8-1

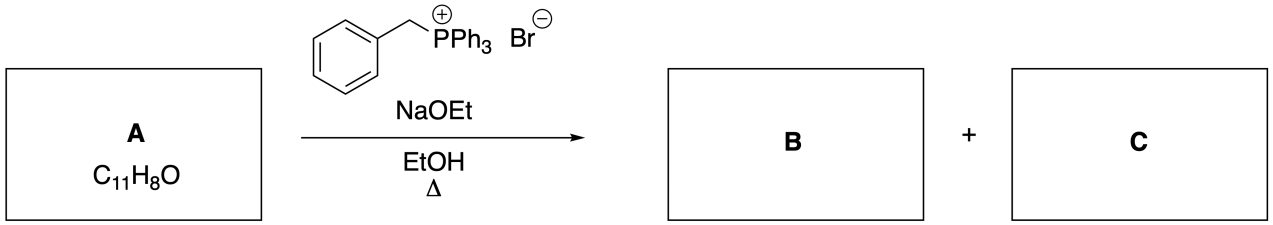
persian (Iran)

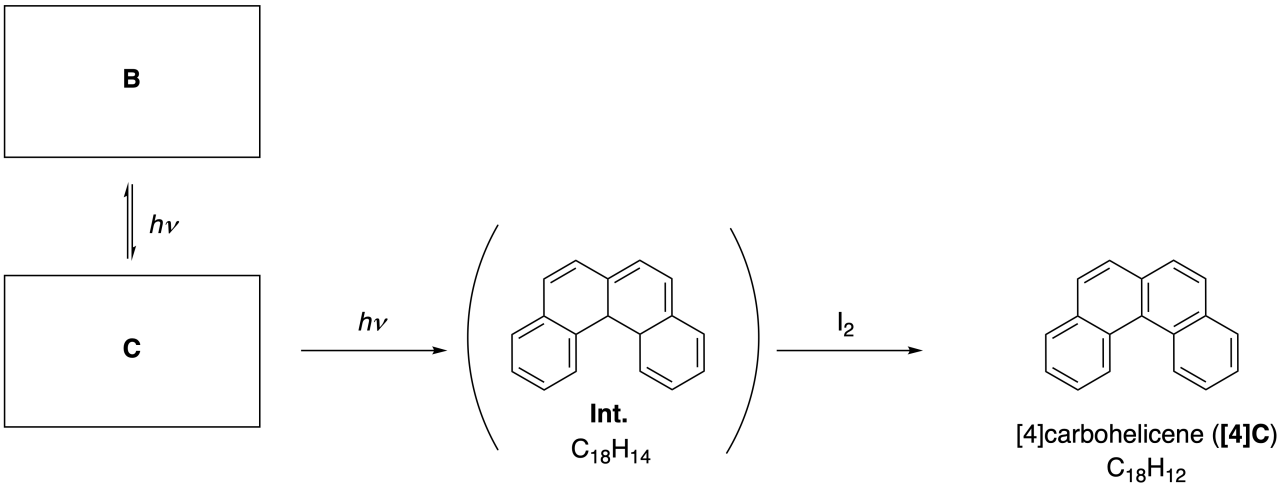
مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیته آن‌ها

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

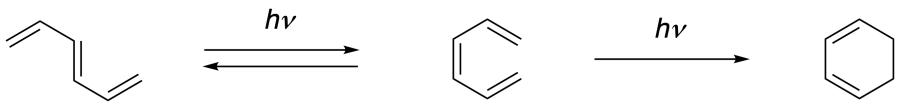
قسمت A

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای که حلقه‌های آن‌ها به طور متوالی و به شکل ارتو به هم متصل می‌شوند، [n] کاربوهلیسین نامیده می‌شوند. n) در اینجا تعداد حلقه‌های شش عضوی را نشان می‌دهد) (شکل پایین را ببینید). در یک روش، [4] کاربوهلیسین (**[4]C**) به کمک یک واکنش نوری که در پایین نشان داده شده است با کارایی بالا از طریق تشکیل یک حدواسط (**Int**) تهیه می‌شود که این حدواسط به‌راحتی به کمک ید اکسید می‌شود.





واکنش نوری فوق به شیوه‌ای شبیه واکنش زیر انجام می‌شود.



Q8-2

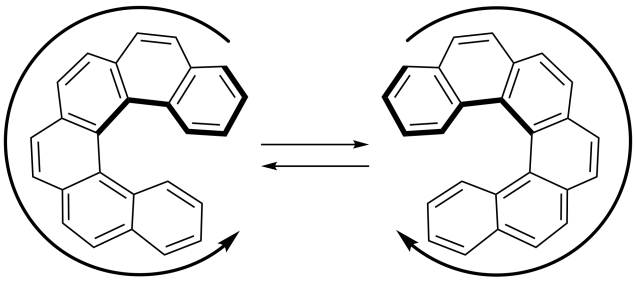
persian (Iran)

توجه : در پاسخ‌های خود در تمام بخش‌های سوال 8 ، پیوندهای ساده و دوگانه متناوب را به صورتی که برای مثال‌های کاربوهلیسین نمایش داده شده است رسم کنید. برای سیستم‌های مزدوج π از علامت دایره استفاده نکنید.

A.1	ساختارهای **A–C** را رسم کنید. در ساختارهای رسم شده ایزمرهای فضایی باید قابل تشخیص باشند.	9pt

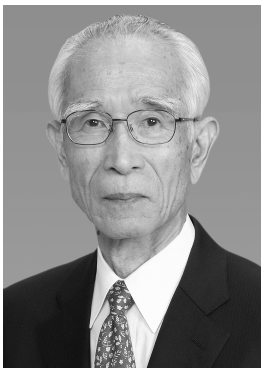
A.2	تلاش ها برای سنتز [5] کاربوهلیسین از همان نمک فسفونیوم و ماده اولیه مناسب فقط منجر به تشکیل مقدار بسیار کمی از [5] کاربوهلیسین شد و در عوض محصول **D** که وزن مولکولی آن 2 دالتون (Da) کمتر از [5] کاربوهلیسین است به‌دست آمد. جابجایی‌های شیمیایی پروتون NMR برای **D** در پایین داده شده است. ساختار **D** را **رسم کنید**. [**D** (δδ, ppm in CS2CS2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]	3pt

[5] کاربوهلیسین و [n] کاربوهلیسین‌های بزرگتر، کایرالیته مارپیچی دارند و به هم تبدیل شدن انانتیومرها در این مارپیچ‌ها در دمای اتاق خیلی آهسته است. کایرالیته [n] کاربوهلیسین‌ها به صورت (M) یا (P) مانند شکل زیر نمایش داده می‌شود.



(*M*) (*P*)

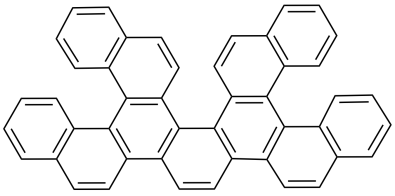
انانتیومرهای [n] کاربوهلیسین‌ها با n بزرگتر از 4 را می‌توان به کمک کروماتوگرافی ستونی کایرال از هم جدا کرد که بوسیله پروفسور Yoshio Okamoto توسعه داده شد.



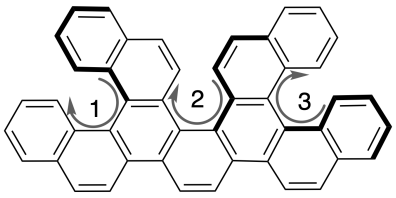
Q8-3

persian (Iran)

هلیسین‌های چند تایی مولکول‌هایی شامل دو یا چند ساختار شبه مارپیچ هستند. با در نظر گرفتن کایرالیته مارپیچی ، برای یک هلیسین چند تایی چندین ایزومر فضایی وجود دارد. به عنوان مثال ، ترکیب **E** ، شامل سه بخش شبه [5] کاربوهلیسین در یک مولکول است. یکی از ایزومرهای فضایی آن که به صورت(P,P,P) نام‌گذاری شده در پایین نمایش داده شده است.



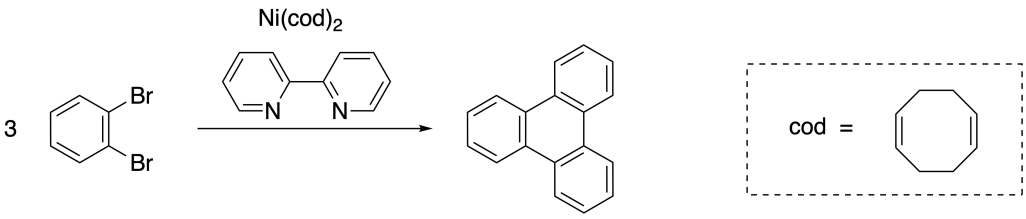
E

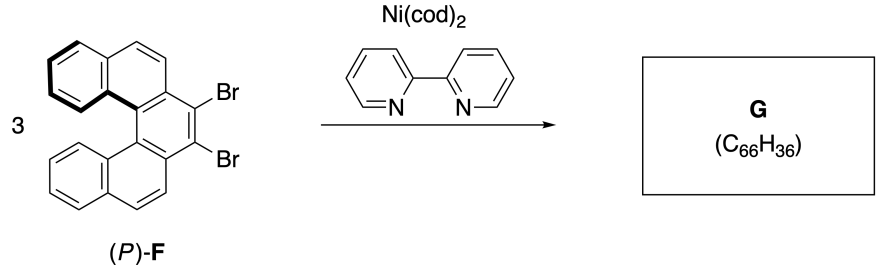


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 7pt

از تری‌مریزه شدن 2،1-دی برومو بنزن در مجاورت نیکل، تریفنیلن تولید می‌شود. وقتی همین واکنش روی یک انانتیومر (P) از ترکیب**F** انجام شود هلیسین چند تایی **G** با فرمول بسته $C_{66}H_{36}$ بدست می‌آید. با در نظر گرفتن اینکه تبدیل ایزومرهای فضایی به همدیگر در حین انجام واکنش اتفاق نمی‌افتد، **تمام** ایزومرهای فضایی محتمل برای **G** که در این فرایند تولید می‌شوند را بدون تکرار **شناسایی کنید.** به عنوان مرجع ، یک ایزومر را به طور کامل رسم کنید و کایرالیته را مانند مثال بالا و با به‌کارگیری علامت‌های عددی، تعیین کنید. بقیه ایزومرهای فضایی باید با استفاده از همان اعداد که برای نمایش موقعیت‌ها استفاده شد و علامت‌های M و P لیست شوند. به عنوان مثال، سایر ایزومرهای فضایی **E** باید به صورت زیر لیست شوند:
(1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, P), (M, P, P), and (M, P, M)





(*P*)-**F**

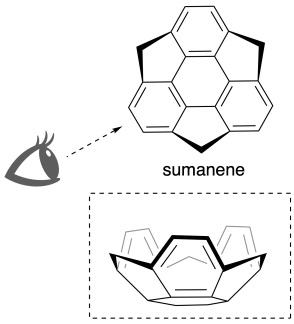
Q8-4

persian (Iran)

قسمت B

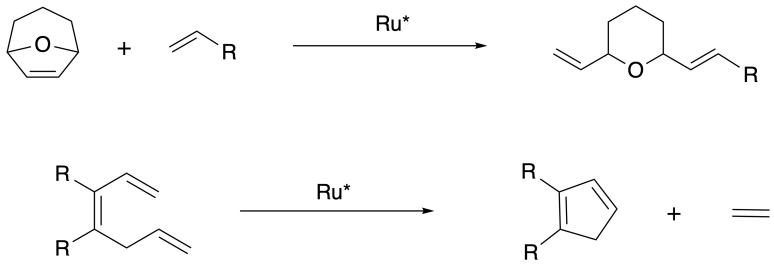
سومانن یک هیدروکربن کاسه‌ای شکل است که برای اولین بار در سال 2003 در ژاپن گزارش شد. نام "sumanene" برگرفته از یک کلمه سانسکریت-هندی "سومان" است که به معنی آفتابگردان است.

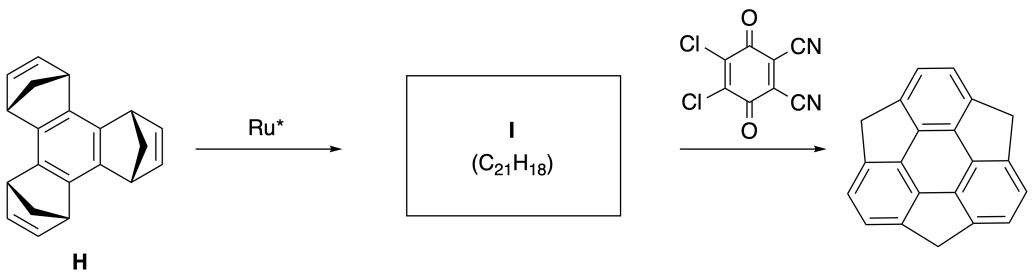
سنتز سومانن به کمک یک توالی از واکنش‌ها انجام شد که شامل یک مرحله واکنش متاتزیز همراه با باز شدن حلقه و یک مرحله واکنش متاتزیز همراه با بسته شدن حلقه است.





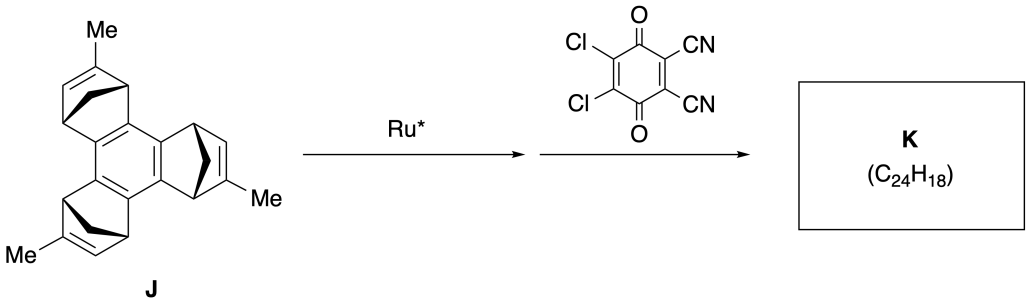
نمونه‌هایی از واکنش‌های متاتزیز که به کمک کاتالیزور روتنیوم (Ru*) انجام می‌شوند در پایین نشان داده شده‌اند.





B.1	ساختار حدواسط **I** را **رسم کنید**. (نیازی به نمایش شیمی فضایی نیست)	3pt

Q8-5



B.2 4pt

با شروع از پیش‌ماده فعال نوری **J**، و با استفاده از همان توالی واکنش ، مشتق فعال نوری سومانن **K** بدست می‌آید. مراکز فضایی در **J** در حین واکنش متاتزیز دچار وارونگی نمی‌شوند. ساختار **K** را با در نظر گرفتن شیمی فضایی **رسم کنید**.

مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیته آن‌ها

قسمت A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

(7 pt) **A.3**

قسمت B

(3 pt) **B.1**

(4 pt) **B.2**

Seyed Mohammad Hossein Barakati

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

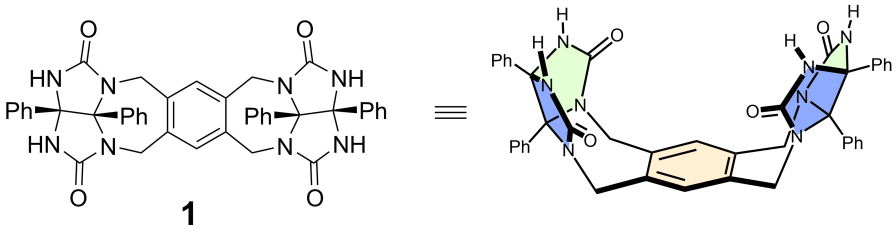
Likes and Dislikes of Capsule

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

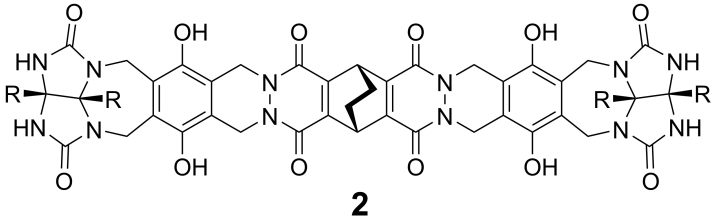
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



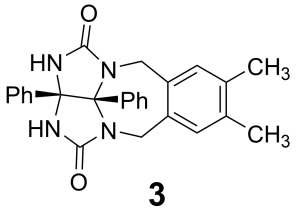
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

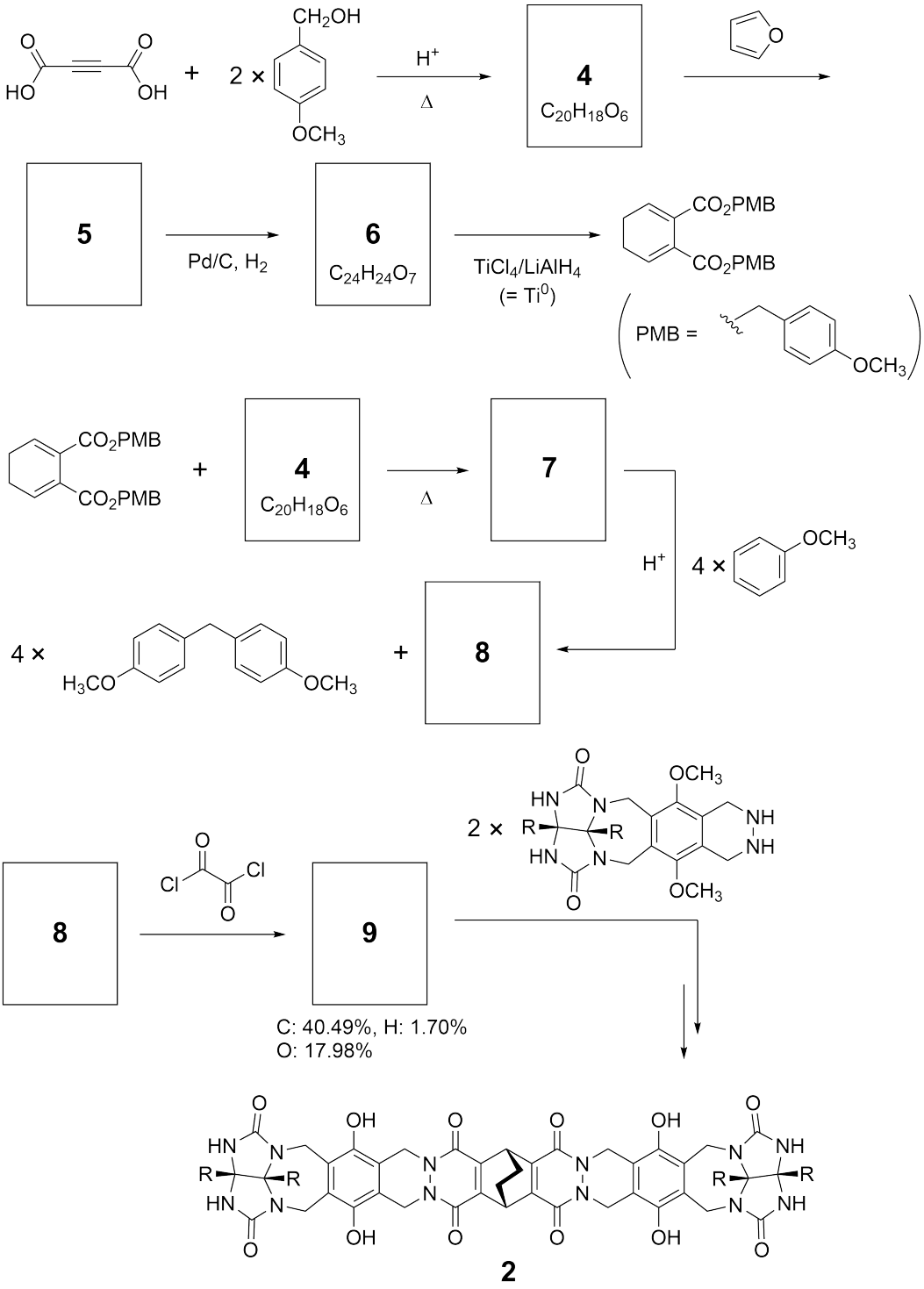


2



3

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



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

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

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

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

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

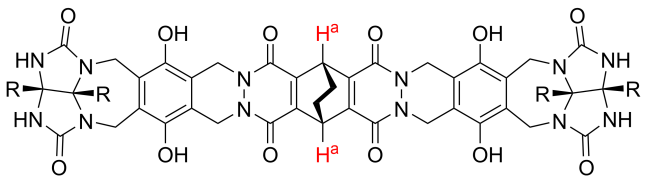
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

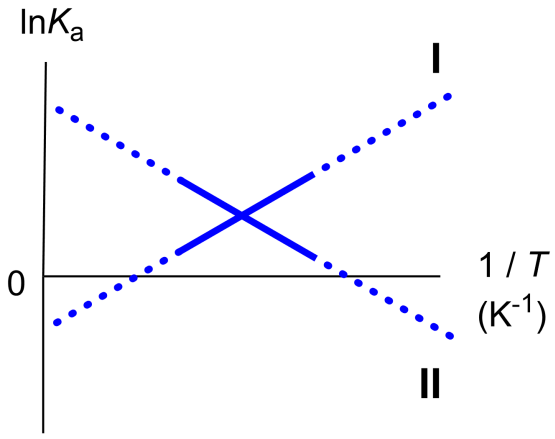
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

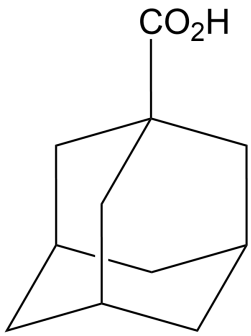
A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

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

Q9-1

persian (Iran)

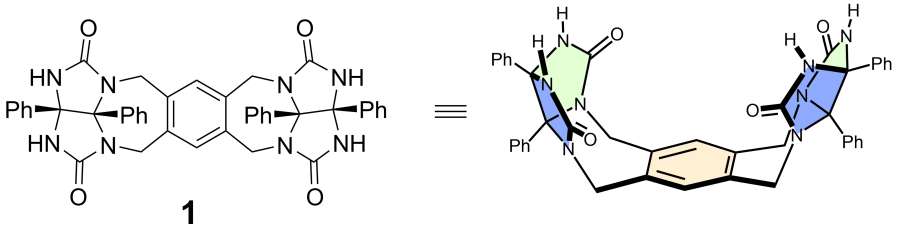
چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد

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

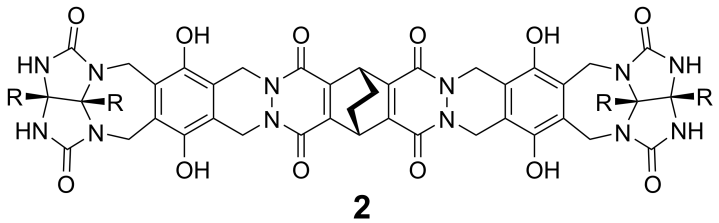
بچه‌های خوب این کار را نمی‌کنند، اما اگر توپ تنیس را باز کنید، می‌توانید آن را به دو قطعه U شکل تکه تکه کنید.



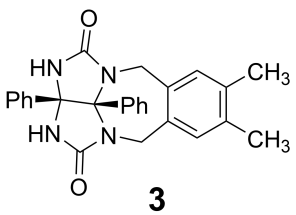
بر اساس این ایده، ترکیبات **1** و **2** به‌صورت مولکول‌های U شکل با اندازه‌های مختلف سنتز شدند. ترکیب **3** برای مقایسه با **1** تهیه شد و رفتار کپسول‌سازی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.



1



2



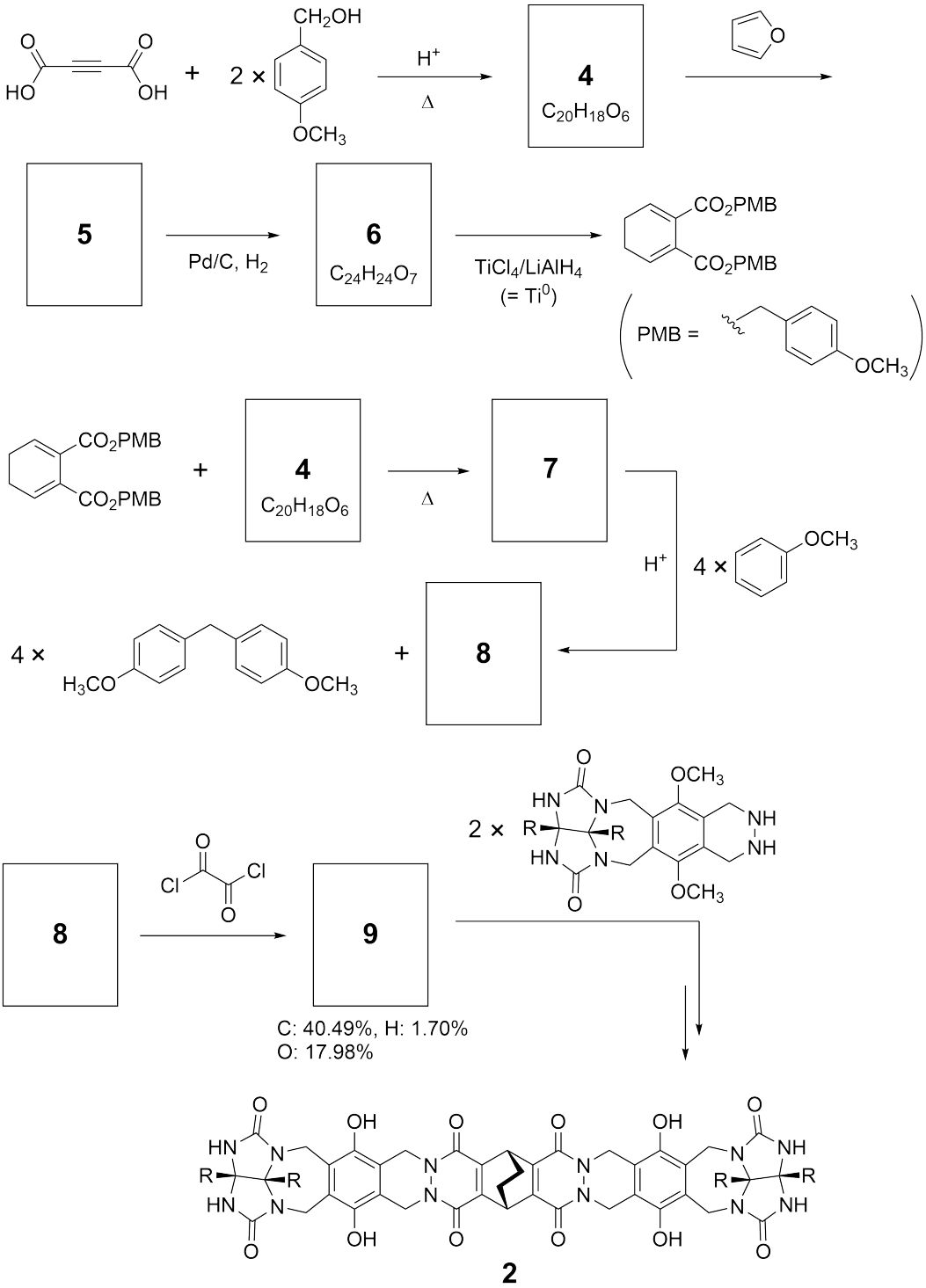
3

Q9-2

persian (Iran)

روش سنتز **2** در پایین نشان داده شده است. درصد جرمی عناصر در ترکیب **9** به صورت زیر است:

9: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98%



Q9-3

persian (Iran)

A.1 ساختارهای ترکیبات **4–9** را **رسم کنید**. می‌توانید از نمایش شیمی فضایی صرف‌نظر کنید. از "PMB" به جای رسم ساختار کامل گروه p-methoxybenzyl که در شمای بالا نشان داده شده استفاده کنید. 13pt

در طیف جرمی **1**، قله یونی مربوط به دیمر آن یعنی $\mathbf{1}_2$ به وضوح مشاهده شد، در حالی که قله یونی برای $\mathbf{3}_2$ در طیف **3** مشاهده نشد. در طیف پروتون NMR محلولی از $\mathbf{1}_2$، تمام پروتون های NH که از ترکیب **1** می‌آیند به صورت معادل شیمیایی مشاهده شدند و جابجایی شیمیایی آنها به طور قابل ملاحظه‌ای با پروتون‌های NH در ترکیب **3** متفاوت است. این داده‌ها نشان می‌دهد که پیوندهای هیدروژنی بین NH از ترکیب **1** و اتم‌های X از مولکول دیگر **1** ایجاد می‌شوند تا کپسول دیمری تشکیل شود.

A.2 دور همه اتم(های) مناسب X در **1** دایره **بکشید**. 2pt

A.3 تعداد پیوندهای هیدروژنی را در کپسول دیمری ($\mathbf{1}_2$) **تعیین کنید**. 2pt

کپسول دیمری **1** ($\mathbf{1}_2$) دارای یک فضای داخلی است که یک مولکول کوچک مناسب Z می‌تواند در آن محصور شود. این پدیده با معادله زیر بیان می‌شود:

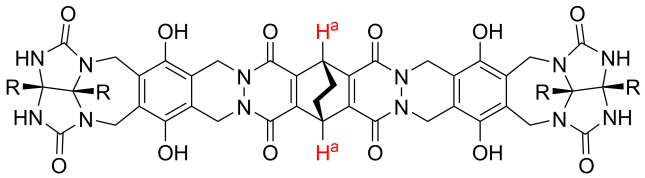
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

ثابت تعادل محصور شدن (کپسوله شدن) Z در $\mathbf{1}_2$ در پایین داده شده است:

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

محصور شدن (کپسوله شدن) یک مولکول در داخل کپسول را می‌توان به کمک طیف‌سنجی NMR دنبال کرد. به عنوان مثال، $\mathbf{1}_2$ در C_6D_6 سیگنال‌های مختلفی در طیف پروتون NMR در قبل و بعد از اضافه کردن CH_4 می‌دهد.

ترکیب **2** هم یک کپسول سخت و بزرگتر دیمری تشکیل می‌دهد ($\mathbf{2}_2$). طیف پروتون NMR برای $\mathbf{2}_2$ در C_6D_6 ، C_6D_5F، و مخلوط حلال‌های C_6D_6 / C_6D_5F با ثابت نگه داشتن سایر شرایط اندازه‌گیری شد. جابجایی‌های شیمیایی برای پروتون H^a از **2** در حلال‌های بالا در زیر خلاصه شده است، و هیچ سیگنال دیگری از H^a در **2**، به جز سیگنال‌های لیست شده مشاهده نمی‌شود. فرض کنید که فضای داخلی کپسول همیشه با بیشترین تعداد ممکن از مولکول‌های حلال پر می‌شود و هر سیگنال مربوط به یک گونه از کپسول پر شده است.



2

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

A.4 برای هر گونه $\mathbf{2}_2$ که یک سیگنال برای H^a می‌دهد تعداد مولکول‌های C_6D_6و C_6D_5F محصور شده در آن را تعیین کنید. 3pt

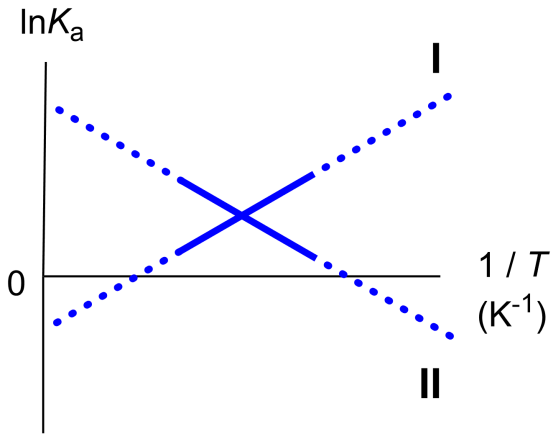
Q9-5

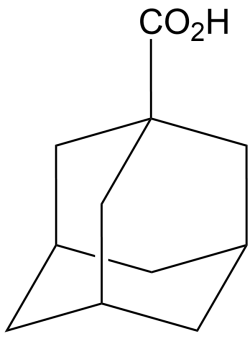
persian (Iran)

اندازه گیری‌های پروتون NMR در C_6D_6 نشان داد که $\mathbf{2}_2$ می‌تواند یک مولکول از 1-آدامانتان کربوکسیلیک اسید (AdA) را در خود جای دهد و ثابت‌های تجمع (K_a) که در پایین بیان شده در دماهای مختلف تعیین شدند. [solvent@$\mathbf{2}_2$] گونه‌ای شامل یک یا چند مولکول حلال را نشان می‌دهد.

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

به طور مشابه، مقادیر K_a برای CH_4 و $\mathbf{1}_2$ به صورتی که در معادله (2) داده شده است در دماهای مختلف در C_6D_6 به کمک اندازه‌گیری‌های پروتونNMR تعیین شدند. نمودارهای دو ثابت تجمع (به صورت $\ln K_a$ در مقابل 1 به روی T) در زیر نشان داده شده است.





AdA

A.5 3pt

گزینه صحیح (A یا B) را برای هر یک از موارد (1)–(5) در پاراگراف زیر **انتخاب کنید.**

هیچ مولکول C_6D_6 در $\mathbf{1}_2$ محصور نمی‌شود. در خط **II**، تغییر آنتروپی (ΔS) ، (1) است و تغییر آنتالپی (ΔH) ، (2) است ، که نشان می‌دهد در خط **II** نیروی پیش‌برنده برای کپسول‌سازی (3) است . بنابراین ، خط **I** مربوط به (4) و خط **II** مربوط به (5) است.

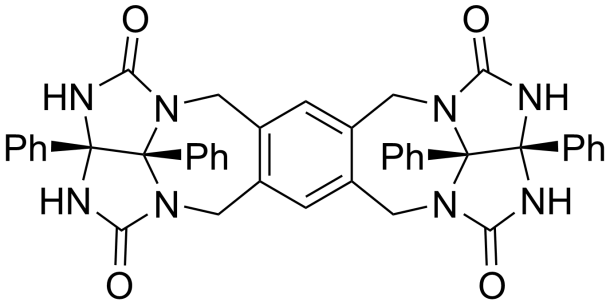
	A	B
(1)	مثبت	منفی
(2)	مثبت	منفی
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ و CH_4	$\mathbf{2}_2$ و AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ و CH_4	$\mathbf{2}_2$ و AdA

چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد

(13 pt) **A.1**

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

(2 pt) **A.2**



(2 pt) **A.3**

(3 pt) **A.4**

δ(ppm) of H^a	تعداد C_6D_6	تعداد C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

(3 pt) **A.5**

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

(4) : (5) :