

KOR-3 C-0 C-1

**KOR-3 C-0 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

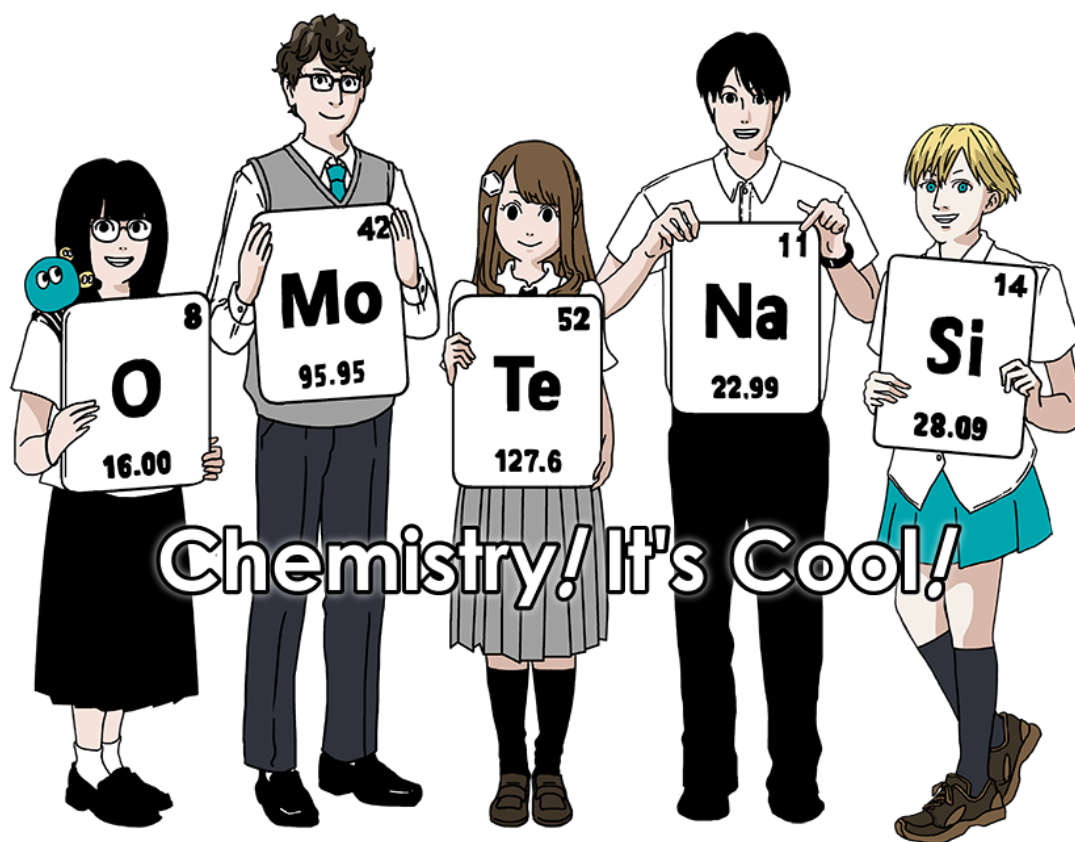
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





KOR-3 C-0 G-2

# G0-2

English (Official)

## 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

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

## Physical Constants and Equations

### Constants

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Electron mass	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro constant	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday constant	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unified atomic mass unit	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standard pressure	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero degree Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
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	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , where $F$ is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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 $\Delta U$ 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 $S$	$S = k_B \ln W$ , where $W$ is the number of microstates.
The change of entropy $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , where $q_{\text{rev}}$ is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , where $K$ is the equilibrium constant, $z$ is the number of electrons, $E^\circ$ is the standard electrode potential.
Reaction quotient $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , where $[A]$ is the concentration of A.

Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for re- dox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ 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, $\varepsilon$ is the molar absorption coefficient, $l$ is the optical path length, $c$ is the concentration of the solution.
Henderson-Hasselbalch equation	For an equilibrium $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , where equilibrium constant is $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , where $\nu$ is the frequency, $\lambda$ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

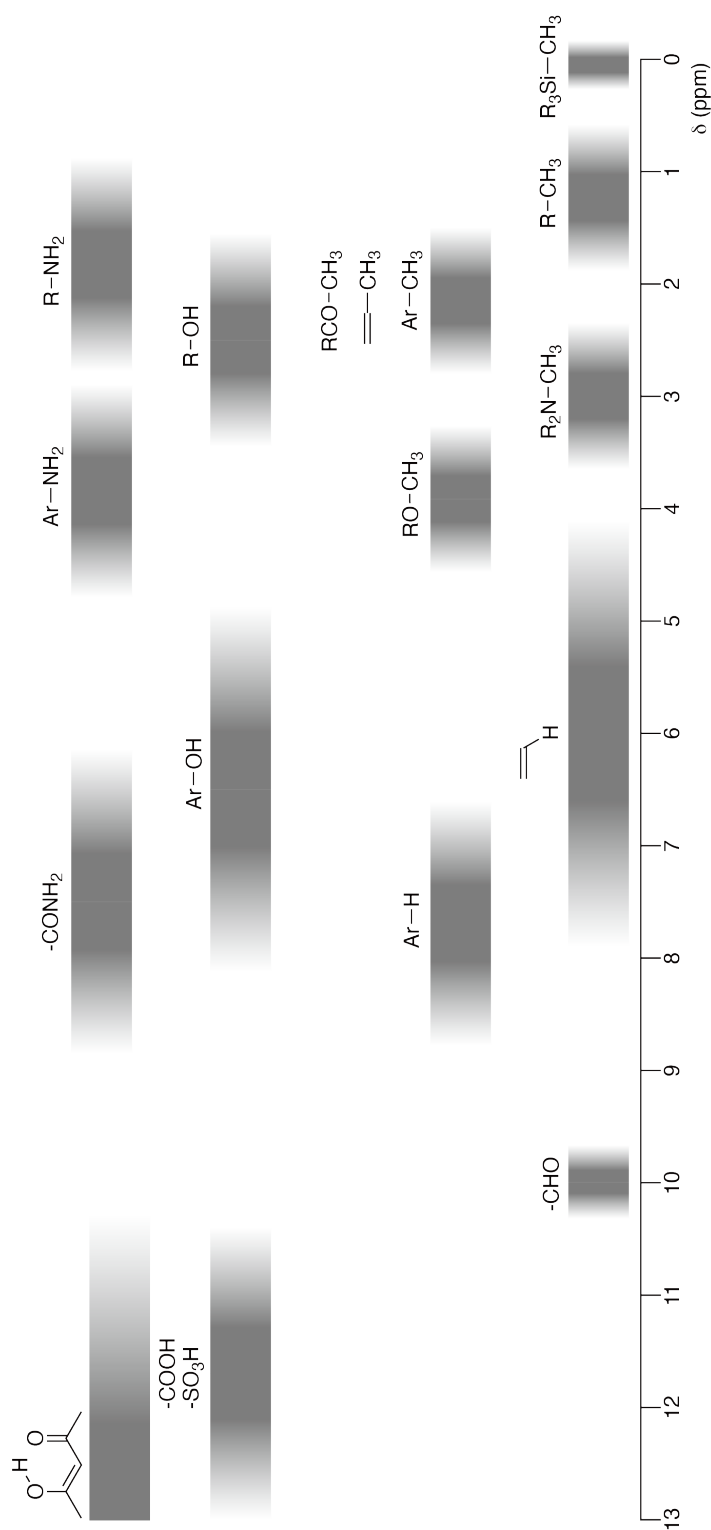
## Periodic Table

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															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
		89 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]	

Key:

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

**<sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts**



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





KOR-3 C-0 G-1

# G0-1

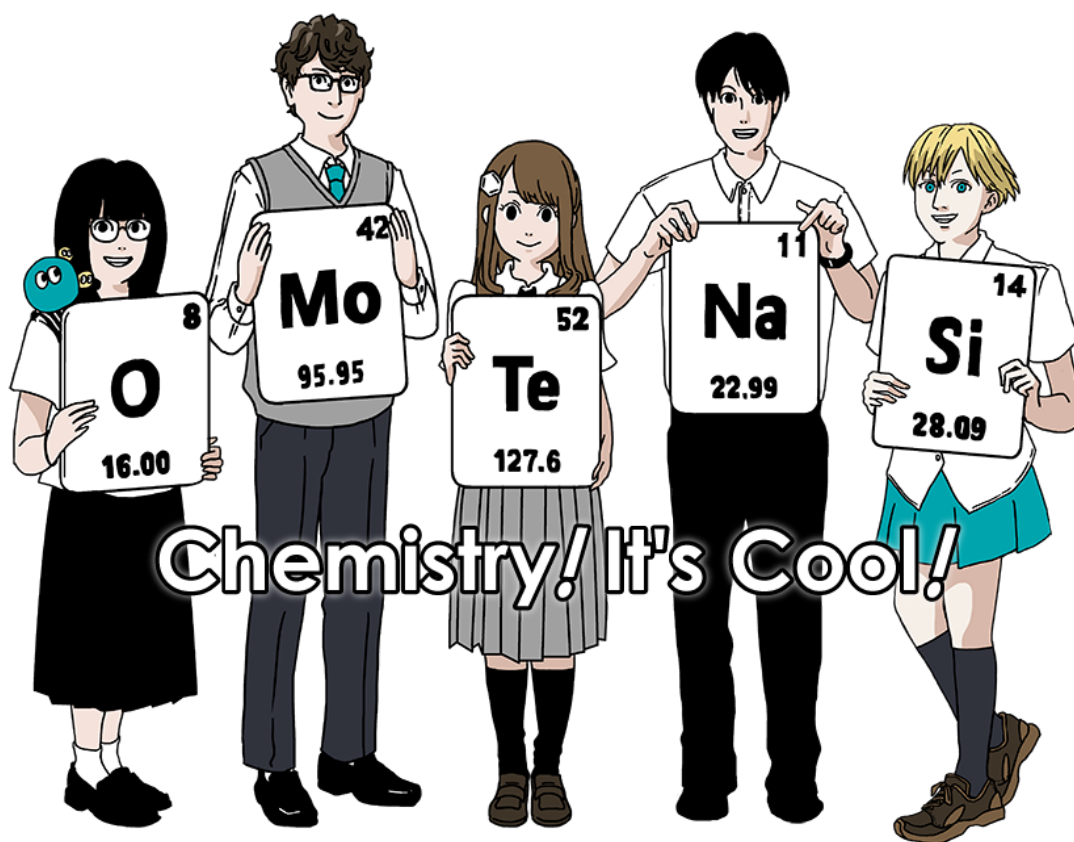
Korean (Korea)

2021년 국제화학올림피아드, 일본

제 53회 IChO2021, 일본

2021년 7월 25일 - 8월 2일

<https://www.icho2021.org>





## 지시사항

- 답안지는 펜으로만 쓰시오.
- 프로그램 불가능한 계산기만 사용하십시오.
- 이 시험은 **9 문제**로 이루어져 있다.
- 시험은 순서에 상관없이 풀 수 있다.
- 시험 시간은 **5 시간**이다.
- **시작하라**라는 지시가 있을 뒤 **시작하십시오**.
- 모든 결과는 **답안지**의 지정된 상자 안에 적절하게 펜으로 써야 한다. 연습지가 필요하다면 시험지의 뒷면을 사용하십시오. 답안지의 상자 밖에 쓰인 답은 채점하지 않는다는 점을 명심하십시오.
- 필요한 경우 관련된 계산을 적절한 상자 안에 쓰시오. 풀이가 있어야 정답에 대해 만점을 줄 수 있다.
- 감독관은 **시험 종료 30분 전**에 공지한다.
- 시험을 **중지하라**는 말을 들으면 즉시 **멈추어야** 한다. 멈추지 않으면 시험에서 실격한다.
- 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영어 버전을 요청하여 볼 수 있다.
- 허락없이 시험 장소를 떠날 수 없다. 도움이 필요한 경우 (계산기 고장, 화장실 사용 등) 손을 들고 감독관이 올 때까지 기다리시오.

행운을 빕니다!

## 문제와 배점 정보

	제목	배점	총점의 %
1	금속 표면 위의 수소	24	11
2	동위원소 타임 캡슐	35	11
3	Lambert-Beer 법칙	22	8
4	아연(Zn)의 산화환원 화학	32	11
5	신비한 규소	60	12
6	전이 금속의 고체 화학	45	13
7	비-벤젠류 방향족성 탐구하기	36	13
8	다이내믹한 유기 분자들의 카이랄성	26	11
9	캡슐을 좋아하는 것과 싫어하는 것	23	10
	<b>총점</b>		<b>100</b>



## 물리적 상수와 공식

### 상수

진공에서 빛의 속도	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
플랑크 상수	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
기본 전하량	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
전자 질량	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
전기 상수 (진공 유전율)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
아보가드로 수	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
볼츠만 상수	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
패러데이 상수	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
기체 상수	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
통합 원자 질량 단위	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
표준 압력	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
대기압	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
섭씨 0도	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
옹스트롬(Ångstrom)	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
피코미터	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
전자볼트	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
ppm	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
ppb	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
ppt	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
파이	$\pi = 3.141592653589793$
자연로그의 밑 (오일러 수)	$e = 2.718281828459045$

공식

이상기체 방정식	$PV = nRT$ 여기서 $P$ 는 압력, $V$ 는 부피, $n$ 는 물질의 양, $T$ 는 절대온도이다.
쿨롱의 법칙	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ 여기서 $F$ 는 정전기적 힘, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 는 쿨롱 상수, $q_1$ 과 $q_2$ 는 전하의 크기, $r$ 은 전하간 거리이다.
열역학 제 1법칙	$\Delta U = q + w$ 여기서 $\Delta U$ 는 내부에너지 변화, $q$ 는 공급된 열, $w$ 는 수행한 일이다.
엔탈피 $H$	$H = U + PV$
볼츠만 원리에 기초한 엔트로피 $S$	$S = k_B \ln W$ 여기서 $W$ 는 미세상태(microstates)의 개수이다.
엔트로피 변화 $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ 여기서 $q_{rev}$ 는 가역과정에서의 열이다.
깁스 자유에너지 $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ 여기서 $K$ 는 평형상수, $z$ 는 전자 수, $E^\circ$ 는 표준전극전위이다.
반응 지수 $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ 반응식 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 에서 $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ 여기서 $[A]$ 는 A의 농도.

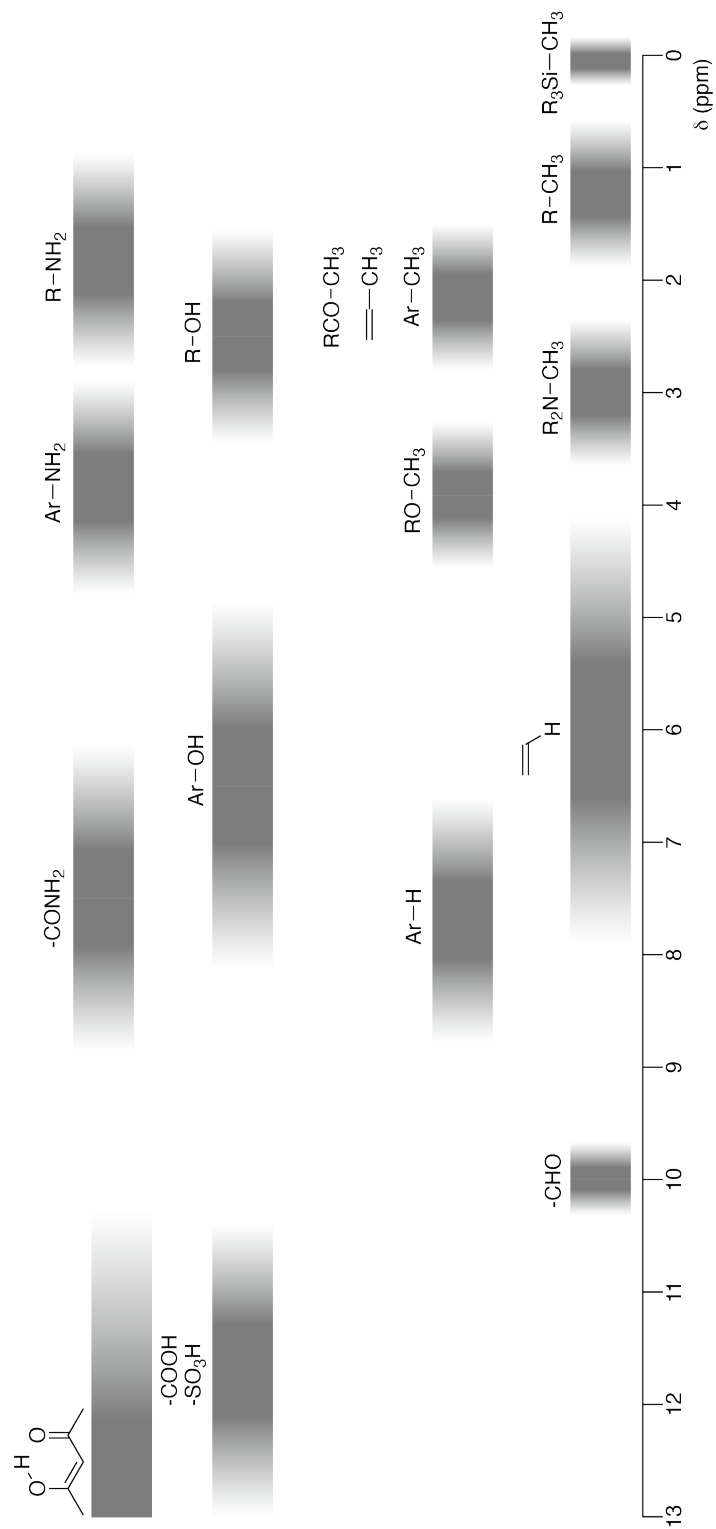
열 변화 $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ <p>여기서 <math>c_m</math>는 온도에 무관한 몰 열용량이다.</p>
산화환원 반응의 네른스트 식	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ <p>여기서 <math>C_{\text{ox}}</math>는 산화된 물질의 농도, <math>C_{\text{red}}</math>는 환원된 물질의 농도이다.</p>
아레니우스 식	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ <p><math>\exp(x) = e^x</math> 여기서 <math>k</math>는 속도상수, <math>A</math>는 지수앞인자(pre-exponential factor), <math>E_a</math>는 활성화에너지이다.</p>
Lambert-Beer 식	$A = \epsilon lc$ <p>여기서 <math>A</math>는 흡광도, <math>\epsilon</math>는 몰흡광계수, <math>l</math>은 광 경로길이, <math>c</math>는 용액의 농도이다.</p>
Henderson-Hasselbalch 식	<p>산해리 반응 <math>\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-</math>에서 평형상수가 <math>K_a</math>일 때,</p> $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
광자의 에너지	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ <p>여기서 <math>\nu</math>는 빛의 진동수, <math>\lambda</math>는 빛의 파장이다.</p>
기하 급수의 합	$x \neq 1 \text{ 일 때, } 1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
문제를 풀 때 사용할 수 있는 근사식	$x \ll 1 \text{ 일 때, } \frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

주기율 표

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

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

**<sup>1</sup>H NMR 화학적 이동값**





KOR-3 C-0 G-8

**G0-8**  
Korean (Korea)

---

1개의 알킬기 치환에 의한 화학적 이동값( $\Delta\delta$ ) : 약 +0.4 ppm



KOR-3 C-1 C-1

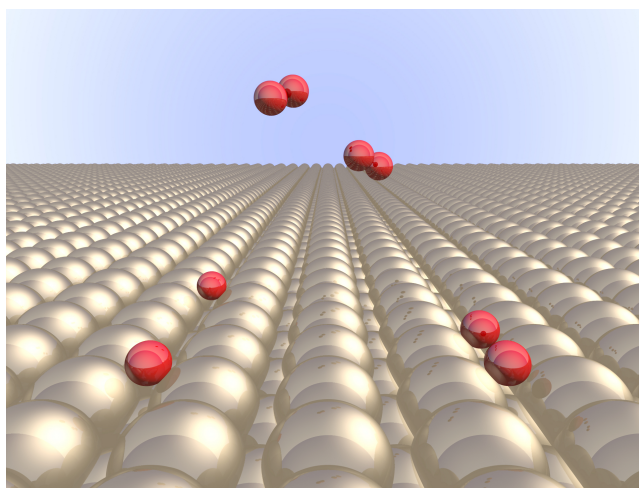
**KOR-3 C-1 C**  
Myeongjin Shin

**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	<b>24</b>
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,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules ( $\text{H}_2$ ) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ . The solid line spacing is  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

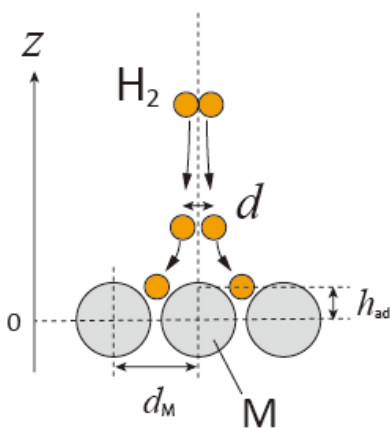


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

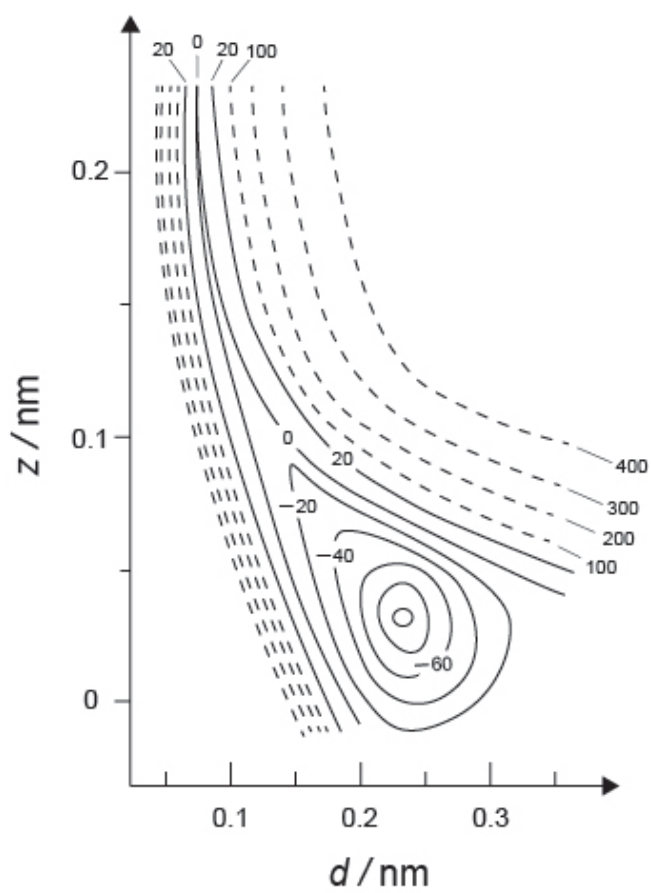


Fig.2

- 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> to gaseous H [H<sub>2</sub>(g) → 2H(g)]
  - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>(g) → 2H(ad)]

A. 20 kJ mol <sup>-1</sup>	B. 40 kJ mol <sup>-1</sup>	C. 60 kJ mol <sup>-1</sup>	D. 100 kJ mol <sup>-1</sup>
E. 150 kJ mol <sup>-1</sup>	F. 200 kJ mol <sup>-1</sup>	G. 300 kJ mol <sup>-1</sup>	H. 400 kJ mol <sup>-1</sup>

## 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.



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

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

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

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

where  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  and  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  are the reaction rate constants and  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) 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  $\theta$  remains constant.

**B.1**  $r_3$  can be expressed as:

5pt

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

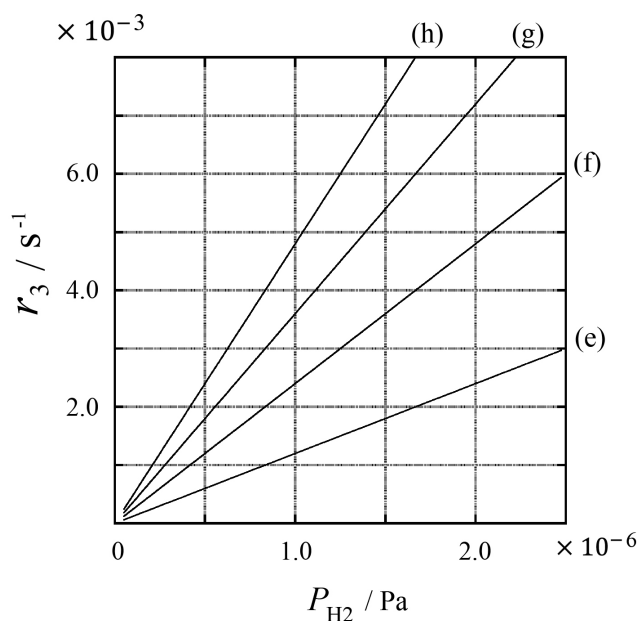
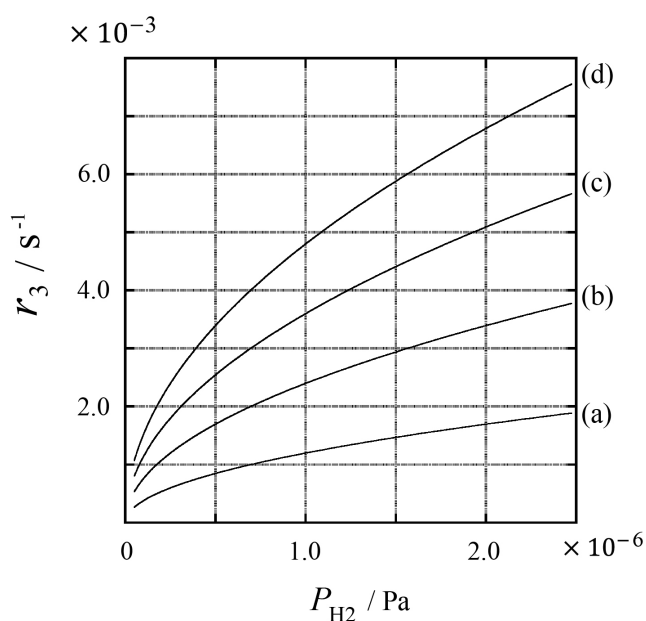
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

A metal sample with a surface area of  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  was placed in a container ( $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) with  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . The surface temperature was kept at  $T = 400 \text{ K}$ . As the reaction (1) proceeded,  $P_{\text{H}_2}$  decreased at a constant rate of  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Assume that  $\text{H}_2$  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,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

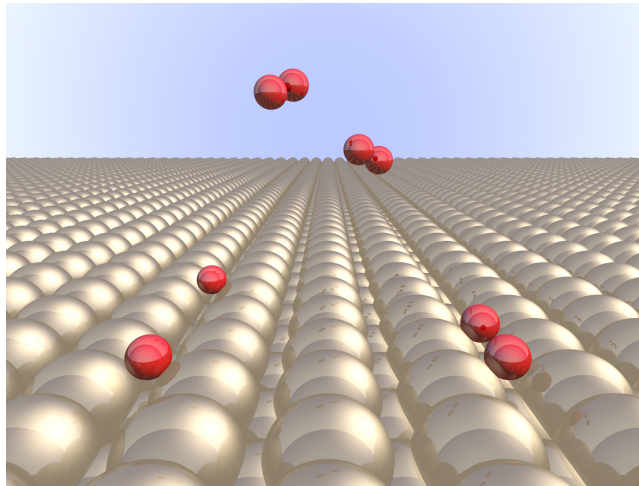
**B.3** At  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equals  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculate the value of  $k_3$  at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** At a different  $T$ ,  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  and  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  are given. For  $r_3$  as a function of  $P_{\text{H}_2}$  at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt



## 금속 표면 위의 수소

총점의 11%							
문제	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	합계
배점	6	4	5	3	3	3	24
점수							



수소는 화석 연료에 의존하지 않는 미래의 에너지원으로 기대된다. 여기서 우리는 금속에 수소를 저장하는 과정에 대해 생각해 볼 것인데, 이것은 수소 운반 및 저장 기술과 관련이 있다.

### 파트 A

수소가 금속 표면을 통해 금속의 벌크(bulk, 표면이 아닌 금속의 나머지 대부분)에 흡수될 때, 수소가 금속 표면에 흡착되는 과정  $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ 을 먼저 생각해 보자. 여기서 기체 상태와 흡착 상태의 수소는 각각 (g)와 (ad)로 나타낸다. 금속 표면(M)에 도달한 수소 분자( $H_2$ )는 표면에서 분해되어 H 원자 상태로 흡착된다 (그림 1). 여기서  $H_2$ 의 퍼텐셜 에너지는 두 가지 변수, 원자간 거리  $d$ 와 표면 금속 원자에 대한 높이  $z$ 로 나타낸다. 두 H 원자 사이를 연결하는 축은 표면에 평행하고 무게 중심은 항상 그림 1의 수직 점선 위에 있는 것으로 가정한다. 그림 2는 표면에서 분해되는 과정의 퍼텐셜 에너지 등고선을 보여준다. 숫자 값들은 퍼텐셜 에너지를  $H_2$  몰 당 kJ 단위로 나타낸다. 실선의 간격은  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 파선의 간격은  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 실선과 파선 사이의 간격은  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다. 영점 진동 에너지는 무시한다.

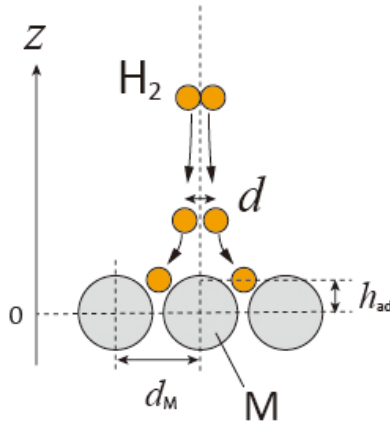


그림 1. 변수들의 정의. 그림은 비례에 맞게 그리지 않았다.

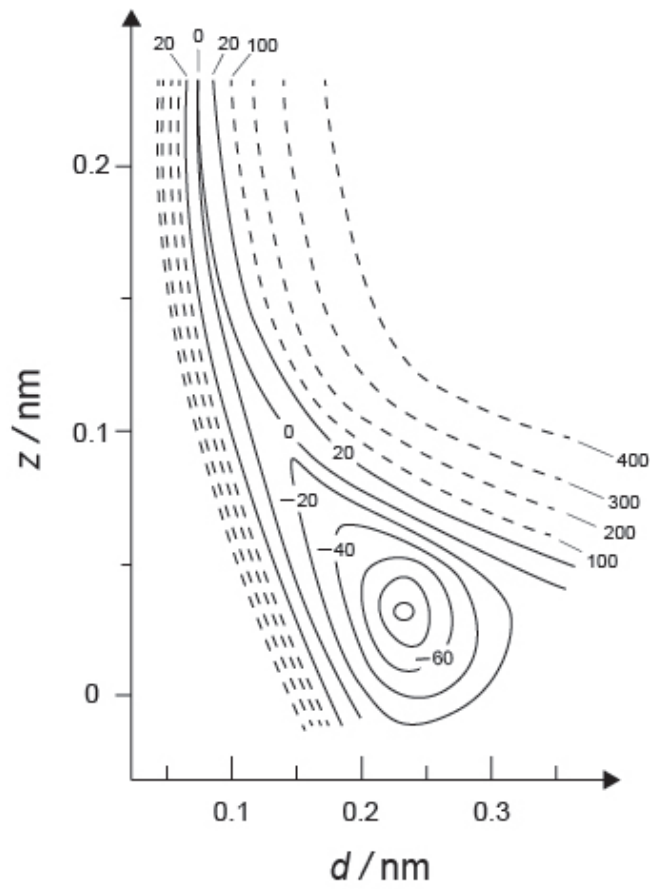


그림 2.



**A.1** 아래 각 (i)–(iii)에 가장 가까운 값을 A-G 중에서 고르시오.

6pt

- (i) 기체상  $\text{H}_2$  분자에서 원자간 거리
- (ii) 금속 원자에서 원자간 거리 (그림 1의  $d_M$ )
- (iii) 흡착된 H 원자와 표면 사이의 거리 (그림 1의  $h_{ad}$ )

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** 아래 각 (i)–(ii)에 가장 가까운 값을 A-H 중에서 고르시오.

4pt

- (i) 기체상  $\text{H}_2$ 에서 기체상 H로 분해되는데 필요한 에너지 [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]
- (ii) 기체상  $\text{H}_2$ 가 흡착되면서 방출되는 에너지 [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

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

## 파트 B

반응 (1a)와 (1b)에 나타난 것처럼, 흡착된 수소 원자들은 벌크로 흡수되거나, 재결합하여 기체상으로 탈착한다. H(ab)는 벌크로 흡수된 수소 원자를 나타낸다.



표면 위치 하나 당 흡착, 탈착, 흡수되는 반응 속도는 각각  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_3[\text{s}^{-1}]$ 이고, 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

여기서  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$ ,  $k_3 [\text{s}^{-1}]$ 는 반응 속도 상수이고,  $P_{\text{H}_2}$ 는  $\text{H}_2$ 의 압력이다. 표면에서 이용가능한 위치 중에서,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ )는 H 원자들이 차지하는 분율이다. 흡착과 탈착은 흡수에 비해 빠르고 ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ),  $\theta$ 는 일정하다고 가정한다.

**B.1**  $r_3$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

5pt

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

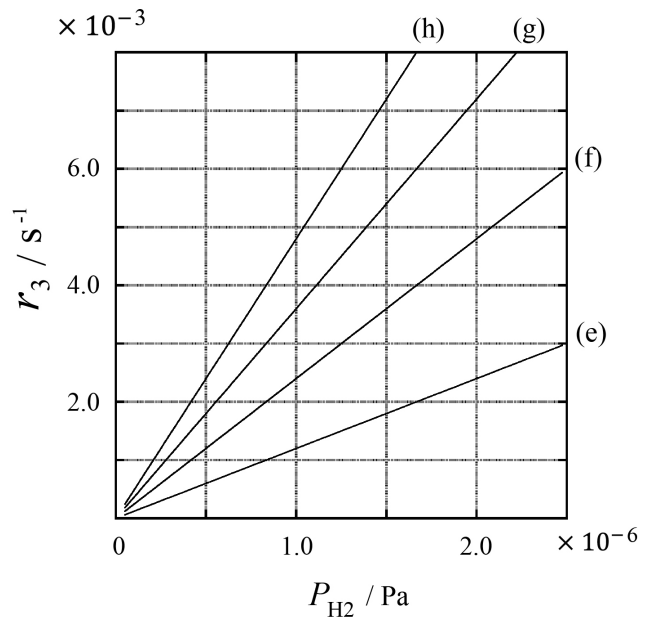
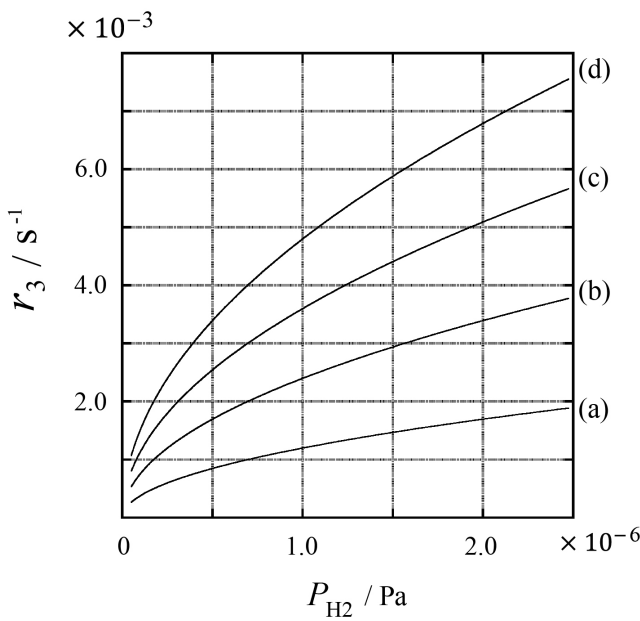
$C$ 를  $k_1$ 과  $k_2$ 를 사용하여 표현하십시오.

표면적  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 인 금속 샘플을  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ )가 들어 있는 용기 ( $1 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ )에 집어 넣었다. 표면에서 수소 원자 흡착 위치의 밀도는  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 이다. 표면 온도  $T = 400 \text{ K}$ 로 유지하였다. 반응 (1)이 진행됨에 따라,  $P_{\text{H}_2}$ 가  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ 의 일정한 속도로 감소하였다.  $\text{H}_2$ 는 이상 기체이고, 금속 샘플의 부피는 무시할 수 있다고 가정하시오.

**B.2** 표면의 단위 면적 당 단위 시간 동안 흡수된 H 원자의 양인  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]를 계산하시오. 3pt

**B.3**  $T = 400 \text{ K}$ 에서,  $C = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ 이다.  $400 \text{ K}$ 에서  $k_3$ 의 값을 계산하시오. B.2의 답을 구하지 못했으면,  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 를 사용하시오. 3pt

**B.4** 다른 온도  $T$ 에서,  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ 와  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 가 주어졌다. 이 온도에서  $r_3$ 를  $P_{\text{H}_2}$ 의 함수로 나타냈을 때, 올바른 그래프를 (a)-(h) 중에서 고르시오. 3pt





KOR-3 C-1 A-1

**A1-1**  
Korean (Korea)

## 금속 표면 위의 수소

### 파트 A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



KOR-3 C-1 A-2

**A1-2**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_



KOR-3 C-1 A-3

**A1-3**  
Korean (Korea)

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $\text{s}^{-1}$



KOR-3 C-1 A-4

**A1-4**  
Korean (Korea)

**B.4** (3 pt)

---

KOR-3 C-2 C-1

**KOR-3 C-2 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**Problem 2**  
Cover sheet

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



## Isotope Time Capsule

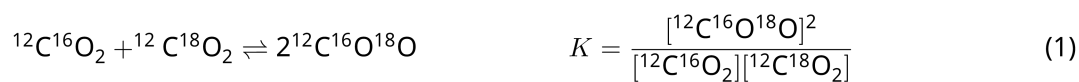
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , 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:



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

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

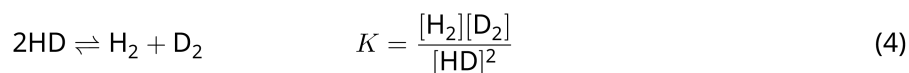
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecules,  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** The enthalpy change,  $\Delta H$ , of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt



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

The  $\Delta H$  of the following process can be explained by molecular vibrations.



At  $T = 0$  K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] 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  $\mu$  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  $\text{H}_2$  is at  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  when reported as a wavenumber. 8pt  
**Calculate** the  $\Delta H$  of the following equation at  $T = 0$  K in units of  $\text{J mol}^{-1}$ .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the  $\Delta H$ .
- the  $k$  values for  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of  $\text{H}_2$ , HD, and  $\text{D}_2$  depends on the temperature in a system in equilibrium. Here,  $\Delta_{\text{D}_2}$  is defined as the change of the molar ratio of  $\text{D}_2$ .

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

Here,  $R_{\text{D}_2}$  refers to  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  in the sample and  $R_{\text{D}_2}^*$  to  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  at  $T \rightarrow +\infty$ . It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3 Calculate**  $\Delta_{\text{D}_2}$  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  $1.5576 \times 10^{-4}$  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<sub>2</sub> molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO<sub>2</sub>[44] and CO<sub>2</sub>[47] below. The quantity  $\Delta_{47}$  is defined as:

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

$R_{47}$  refers to  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  in the sample and  $R_{47}^*$  to  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  at  $T \rightarrow +\infty$ . The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C
natural abundance	0.988888	0.011112

	<sup>16</sup> O	<sup>17</sup> O	<sup>18</sup> O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

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

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

**A.4** The  $R_{47}$  of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **9pt**  
**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<sub>2</sub>[47] for the calculation.

**동위원소 타임 캡슐**

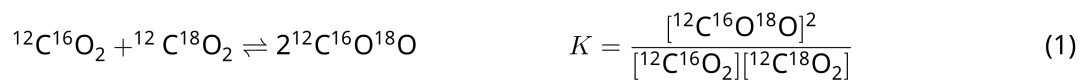
총점의 11%					
문제	A.1	A.2	A.3	A.4	합계
배점	8	8	10	9	<b>35</b>
점수					



CH<sub>4</sub>와 CH<sub>3</sub>D처럼 동위원소의 구성만 다른 분자들을 아이소토폴로그(isotopologue)라고 부른다. 아이소토폴로그는 화학적 성질이 같은 것으로 간주한다. 하지만 자연에서는 미세한 차이가 있다.

이 문제에서 나오는 모든 물질은 기체 상태라고 가정하시오.

다음 평형을 생각해 보자:



엔트로피  $S$ 는 시스템의 가능한 미시적 상태 개수  $W$ 가 증가함에 따라 증가한다:

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

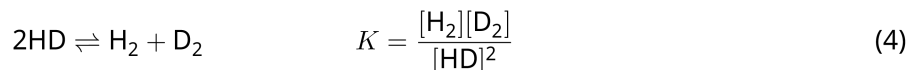
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 와  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 에 대해서  $W = 1$ 이다. 반면에,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  분자에 대해서는 이 분자에서 산소 원자들이 구별 가능하기 때문에  $W = 2$ 이다. 반응식 (1)에 보인 평형의 우변에 2 개의  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  분자들이 있기 때문에,  $W = 2^2 = 4$ 이다.

**A.1** 반응식 (3)의 엔탈피 변화  $\Delta H$ 는 온도에 관계없이 양의 값을 가진다. 8pt



반응식 (3)의 평형 상수  $K$ 를 아주 낮은 온도( $T \rightarrow 0$ 이라고 생각하자)와 아주 높은 온도( $T \rightarrow +\infty$ 라고 생각하자)에서 **계산하시오**.  
이 온도들에서 반응은 변하지 않고, 높은 온도에서  $\Delta H$ 는 일정한 값으로 수렴한다고 가정하시오.

다음 과정의  $\Delta H$ 는 분자 진동으로 설명할 수 있다.



$T = 0$  K에서, 진동 주파수가  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ]인 이원자 분자의 진동 에너지는 다음과 같이 표현된다:

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

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

여기서  $k$ 는 힘 상수이고, 환산 질량  $\mu$ 는 이원자 분자의 두 원자의 질량  $m_1$ 과  $m_2$ 를 사용하여 다음과 같이 표현된다:

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

**A.2**  $\text{H}_2$ 의 진동은 파수로 나타내었을 때  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$ 이다.  $T = 0$  K에서 다음 반응식의  $\Delta H$ 를  $8\text{pt}$   
 $\text{J mol}^{-1}$  단위로 **계산하시오**.



다음과 같이 가정하시오:

- 진동 에너지만  $\Delta H$ 에 기여한다.
- $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ 의  $k$  값들은 동일하다.
- H의 질량은  $1 \text{ Da}$ 이고 D의 질량은  $2 \text{ Da}$ 이다.



평형인 시스템에서  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$ 의 몰비는 온도에 의존한다. 여기서,  $\Delta_{D_2}$ 는  $D_2$ 의 몰비의 변화로 정의한다.

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

여기서,  $R_{D_2}$ 는 샘플에서의  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  이고,  $R_{D_2}^*$ 는  $T \rightarrow +\infty$ 에서의  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ 이다.  $T \rightarrow +\infty$ 에서 동위원소의 분포는 무작위적 (random)이 된다는 것을 주목해야 한다.

- A.3** 반응식 (4)의  $K$ 가 0.300인 온도에서 동위원소 교환이 평형 상태일 때, D의 자연적 존재비를 10pt 이용하여  $\Delta_{D_2}$ 를 **계산하십시오**.  
D와 H의 자연적 존재비는 각각  $1.5576 \times 10^{-4}$ 과  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ 이라고 가정하십시오.

일반적으로, 온도가 감소하면 이중 치환 아이소토폴로그(한 분자 안에 두 개의 무거운 동위원소 원자들을 가지고 있는 것)의 몰비는 증가한다. 분자량이 44와 47인  $\text{CO}_2$  (아래에  $\text{CO}_2[44]$ 와  $\text{CO}_2[47]$ 로 나타내었다) 분자들의 몰비를 생각해 보자.  $\Delta_{47}$ 은 다음과 같이 정의한다:

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

여기서  $R_{47}$ 은 샘플에서의  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ 이고,  $R_{47}^*$ 은  $T \rightarrow +\infty$ 일 때의  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ 이다. 탄소와 산소 원자들의 자연적 존재 비는 아래와 같고, 여기에 나오지 않은 동위원소들은 무시한다.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
자연적 존재비	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
자연적 존재비	0.997621	0.0003790	0.0020000

$\Delta_{47}$ 의 온도 의존성이 다음과 같이 측정되었다. 여기서  $T$ 는 K 단위의 절대온도이다:

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

- A.4** 남극 해저에서 얻은 화석 플랑크톤의  $R_{47}$ 이  $4.50865 \times 10^{-5}$ 이었다. 이  $R_{47}$ 을 이용하여 9pt 온도를 **유추하시오.**  
 이 온도는 플랑크톤이 살았던 시기의 대기 온도라고 해석한다. 계산할 때  $\text{CO}_2[47]$ 의 가장 존재비가 큰 아이소토폴로그만을 고려하시오.





KOR-3 C-2 A-1

**A2-1**  
Korean (Korea)

**동위원소 타임 캡슐**

**A.1** (8 pt)

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



KOR-3 C-2 A-2

**A2-2**  
Korean (Korea)

**A.2** (8 pt)

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



KOR-3 C-2 A-3

**A2-3**  
Korean (Korea)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



KOR-3 C-2 A-4

**A2-4**  
Korean (Korea)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_ K

KOR-3 C-3 C-1

**KOR-3 C-3 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**Problem 3**  
Cover sheet

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

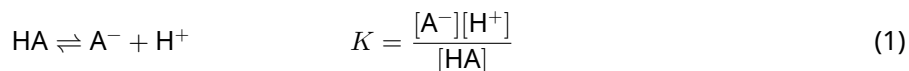
## Lambert-Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Points	10	6	6	<b>22</b>
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  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , and  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



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.

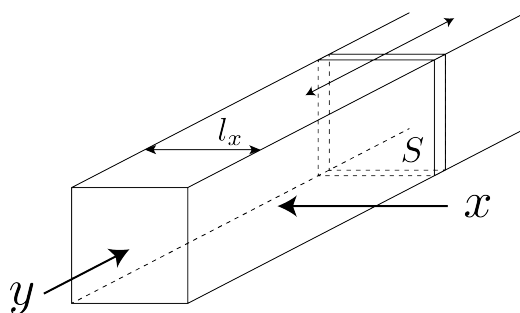
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$ . <b>Determine</b> the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , where $\varepsilon_{HA}$ and $\varepsilon_{A^-}$ represent the absorption coefficients of HA and of $A^-$ , respectively, at $\lambda_1$ . | 10pt |
|------------|---|------|

**Part B**

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , 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  $\lambda_{B1}$  measured from direction  $x$  ( $l = l_x$ ) was  $A_{B1}$  both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  at  $\lambda_{B1}$ , where  $\varepsilon_D$  and  $\varepsilon_M$  represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

**B.2** The absorbance of the gas at  $\lambda_{B2}$  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  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  at  $\lambda_{B2}$ . 6pt

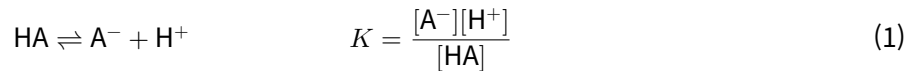
## Lambert-Beer 법칙

총점의 8%				
문제	A.1	B.1	B.2	합계
배점	10	6	6	22
점수				

이 문제에서 광학 셀과 용매에 의한 흡수는 무시한다. 모든 용액과 기체는 25 °C로 일정하게 유지된다.

### 파트 A

HA와 NaA를 이용하여 수용액 **X**를 준비한다. 수용액 **X**에서  $[A^-]$ ,  $[HA]$ ,  $[H^+]$ 의 농도는 각각  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 이다. 이 농도들 사이의 관계는 다음 산염기 평형식을 만족한다.



파트 A에서 광경로 길이(optical path length)는  $l$ 이다. 희석 과정에서 밀도 변화는 무시한다. 식 (1)을 제외한 다른 화학 반응은 일어나지 않는다고 가정한다.

- A.1** 파장  $\lambda_1$ 에서 수용액 **X**의 흡광도는  $A_1$ 이다. pH = 2.500인 염산(HCl)으로 용액 **X**를 2배 묽혀 희석된 용액을 만든다. 묽힌 후에도 파장  $\lambda_1$ 에서의 흡광도는 여전히  $A_1$ 이다.  $\lambda_1$ 에서 HA와  $A^-$ 의 몰흡광계수가 각각  $\epsilon_{HA}$ 와  $\epsilon_{A^-}$ 일 때, 몰흡광계수 비  $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ 를 구하시오. 10pt



**파트 B**

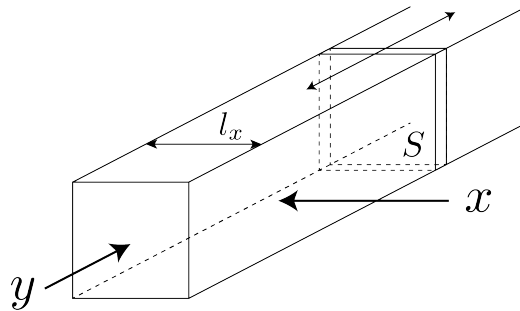
기체 상태에서 다음 평형 반응에 대해 고려해 보자.



단면적이  $S$ 인 투명한 움직일 수 있는 면을 가진 직육면체형 용기가 있다.(아래 그림 참고) 직육면체형 용기에 순수한 기체  $D$ 를 채워 압력  $P$ 인 상태를 만들면 총 압력은  $P$ 로 유지되면서 평형에 도달한다.

기체의 흡광도  $A = \epsilon(n/V)l$  이다.

여기서  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $V$ ,  $l$ 은 각각 몰흡광계수, 기체의 몰수, 기체 부피, 광경로 길이이다. 기체 혼합물을 구성하는 모든 기체는 이상기체로 가정한다.



필요한 경우 다음 정의를 사용하시오.

	초기 상태		평형 후	
	D	M	D	M
부분압력	$P$	0	$p_D$	$p_M$
몰수	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
부피	$V_0$		$V$	

**B.1** 파장  $\lambda_{B1}$ 에서 초기 상태와 평형 후에  $x$  방향 ( $l = l_x$ )에서 측정한 기체의 흡광도는 모두  $A_{B1}$ 이다.  $\lambda_{B1}$ 에서  $D$ 와  $M$ 의 몰흡광계수  $\epsilon_D$ 와  $\epsilon_M$ 의 비,  $\epsilon_D/\epsilon_M$ 를 구하시오. 6pt

**B.2** 초기 상태  $y$  방향 ( $l = l_{y0}$ )에서 측정한 기체 흡광도와 평형에 도달한 후  $y$  방향( $l = l_y$ )에서 측정한 기체 흡광도는 파장  $\lambda_{B2}$ 에서 모두  $A_{B2}$ 이다.  $\lambda_{B2}$ 에서  $\epsilon_D/\epsilon_M$ 를 구하시오. 6pt



KOR-3 C-3 A-1

**A3-1**  
Korean (Korea)

## Lambert-Beer 법칙

### 파트 A

**A.1** (10 pt)

(다음 페이지에 계속)



KOR-3 C-3 A-2

**A3-2**  
Korean (Korea)

A.1 (cont.)

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



KOR-3 C-3 A-3

**A3-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



KOR-3 C-3 A-4

**A3-4**  
Korean (Korea)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_

KOR-3 C-4 C-1

**KOR-3 C-4 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

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

## The Redox Chemistry of Zinc

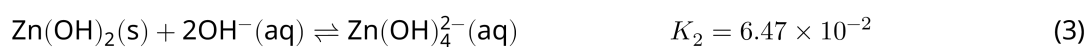
11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Points	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Score							



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  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1-4.



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

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

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

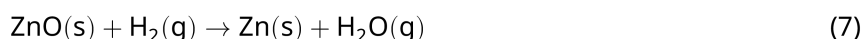
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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

## Part B

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

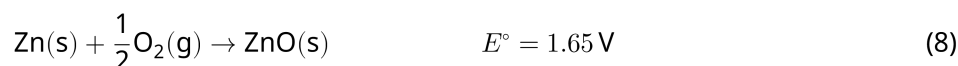


The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:



**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  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 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,  $E^\circ$ .



**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





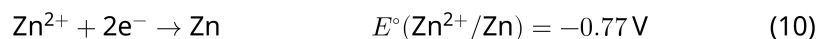
Mt. Fuji

- 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  $-38^\circ\text{C}$  (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

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

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

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at  $25^\circ\text{C}$ . Note that the standard reduction potentials,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  and  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  at  $25^\circ\text{C}$  and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



## 아연(Zn)의 산화환원 화학

총점의 11 %							
문제	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	합계
배점	6	5	4	3	5	9	32
점수							



아연은 오랜 기간 황동 및 강철 합금 재료로 사용되고 있다. 산업폐수에 존재하는 아연을 정화하기 위해 아연은 침전 반응을 이용하여 분리한다. 얻어진 침전물은 다시 환원시켜 아연 금속 형태로 회수하여 재사용한다.

### 파트 A

25 °C에서 수산화 아연  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ 의 해리 평형반응식과 평형상수는 식 (1)–(4)에 주어져 있다.



아연의 용해도  $S$  (포화 수용액에 있는 아연의 농도)는 식 (5)에 주어져 있다.

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

**A.1** 식 (1)-(4)에 주어진 반응이 평형에 도달했을 때,  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$  중에서  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ 가 가장 큰 값을 가지는 pH 범위를 구하십시오. 6pt

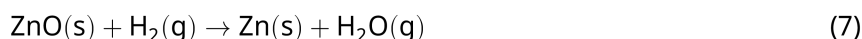
**A.2** pH = 7.00인  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  포화 수용액을 준비하고 여과하였다. 이 여과액에 NaOH를 첨가하여 pH를 12.00로 증가시켰다. pH를 7.00에서 12.00으로 증가시킬 때 침전된 아연의 몰 퍼센트(molar percentage)를 계산하십시오. 단, 부피와 온도 변화는 무시한다. 5pt

## 파트 B

아래 식과 같이 회수한 수산화 아연을 가열하여 산화 아연을 얻는다.

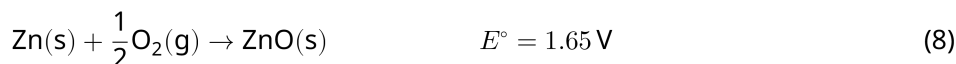


그리고 산화 아연을 수소 기체로 환원시켜 금속 아연을 얻는다.



**B.1** 수소 기체의 압력을 1 bar로 유지하면서 반응 (7)을 진행시키기 위해서는 생성된 수증기의 부분압력을 감소시켜야 한다. 300 °C에서 반응 (7)이 진행될 수 있는 수증기의 최대 부분압력을 구하십시오. 4pt  
여기서, 300 °C 에서 모든 기체들이 1 bar일 때 산화 아연과 수증기의 깁스 생성 에너지(Gibbs formation energy)는 각각  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다.

금속 아연은 금속-공기 배터리의 음극(anode) 물질로 사용된다. 이 전극은 Zn와 ZnO로 구성되어 있다. 이 전지는 다음 산화환원 반응을 이용하여 전기를 생성하며, 25 °C, 1 bar에서  $E^\circ$ 의 기전력(electromotive force, e.m.f.)을 가진다.



**B.2** 아연-공기 배터리를 20 mA에서 24시간 동안 방전시켰다. 배터리의 음극(anode)의 질량 변화를 구하십시오. 3pt



후지산

- B.3** 주위 환경에 따른 아연-공기 배터리의 e.m.f. 변화를 고려해 보자. 후지산 정상 의 온도와 높이가 각각  $-38^{\circ}\text{C}$  (2월), 3776 m일 때, 후지산 정상에서의 기전력(e.m.f.)를 구하시오. 5pt

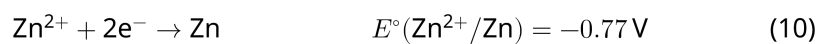
단, 높이  $h$  [m]와 온도  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]에서의 대기압은 다음 식과 같다.

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

대기 중 산소의 몰 비율은 21%이다.  $-38^{\circ}\text{C}$ , 1 bar에서 반응식 (8)의 깁스 에너지 변화는  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다.

- B.4**  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 반응식 (6)의 깁스 에너지 변화를 구하시오. 9pt

단,  $25^{\circ}\text{C}$ , 1 bar에서 표준 환원 전위,  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 와  $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 는 각각 식 (10), (11)에 주어져 있다.





KOR-3 C-4 A-1

**A4-1**  
Korean (Korea)

## 아연(Zn)의 산화환원 화학

### 파트 A

**A.1** (6 pt)

< pH <



KOR-3 C-4 A-2

**A4-2**  
Korean (Korea)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



KOR-3 C-4 A-3

**A4-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ bar



KOR-3 C-4 A-4

**A4-4**  
Korean (Korea)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V





KOR-3 C-4 A-5

**A4-5**  
Korean (Korea)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

KOR-3 C-5 C-1

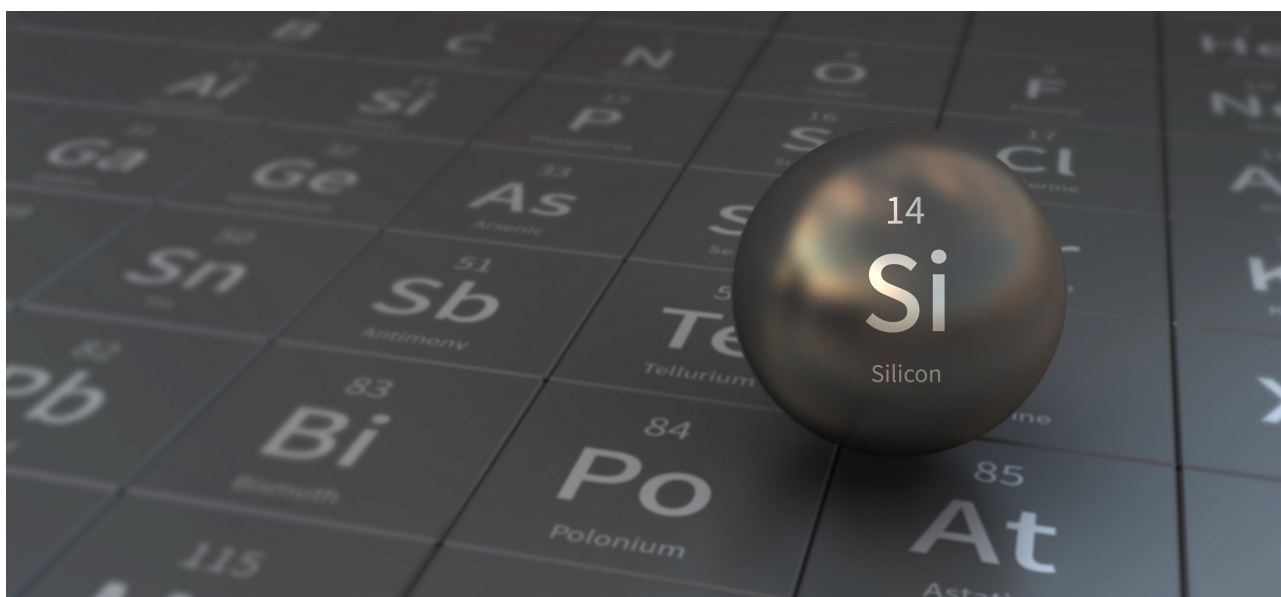
**KOR-3 C-5 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Mysterious Silicon

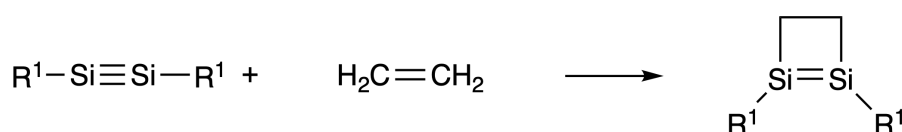
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



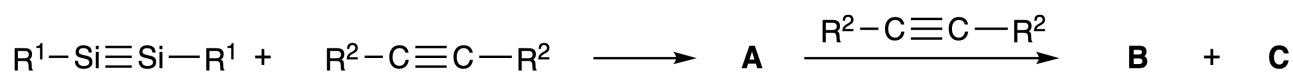
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



When  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  is treated with an alkyne ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of  $R^2-C \equiv C-R^2$  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  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



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

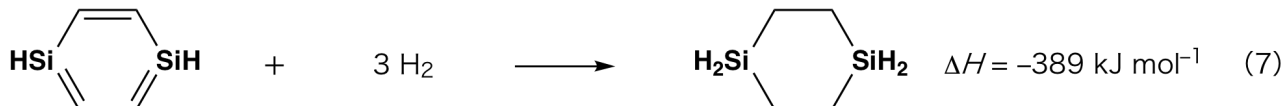
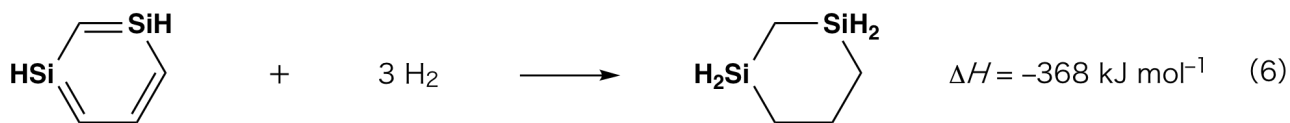
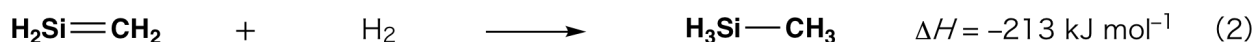


Fig. 1

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**  $\Delta H$  for the transformation of **D** to **E**. Assume that  $\Delta H$  does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 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  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

- **Standardization of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solution :**

- Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Ce}^{3+}$ , and the only resulting silicon compound is  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1 Write** the balanced equation for the reaction of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  with  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reaction of  $\text{CCl}_4$  with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). The  $^{29}\text{Si}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of solution **H** showed  $\text{SiF}_4$  as the only silicon compound. In the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum, in addition to  $\text{SiF}_4$ , signals corresponding to  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_4$  were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

$^{19}\text{F}$ NMR data	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0



$\text{SiF}_4$  is hydrolyzed to form  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  according to the following eq. 8:



Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of  $\text{SiF}_4$ . After separation, the  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , 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.

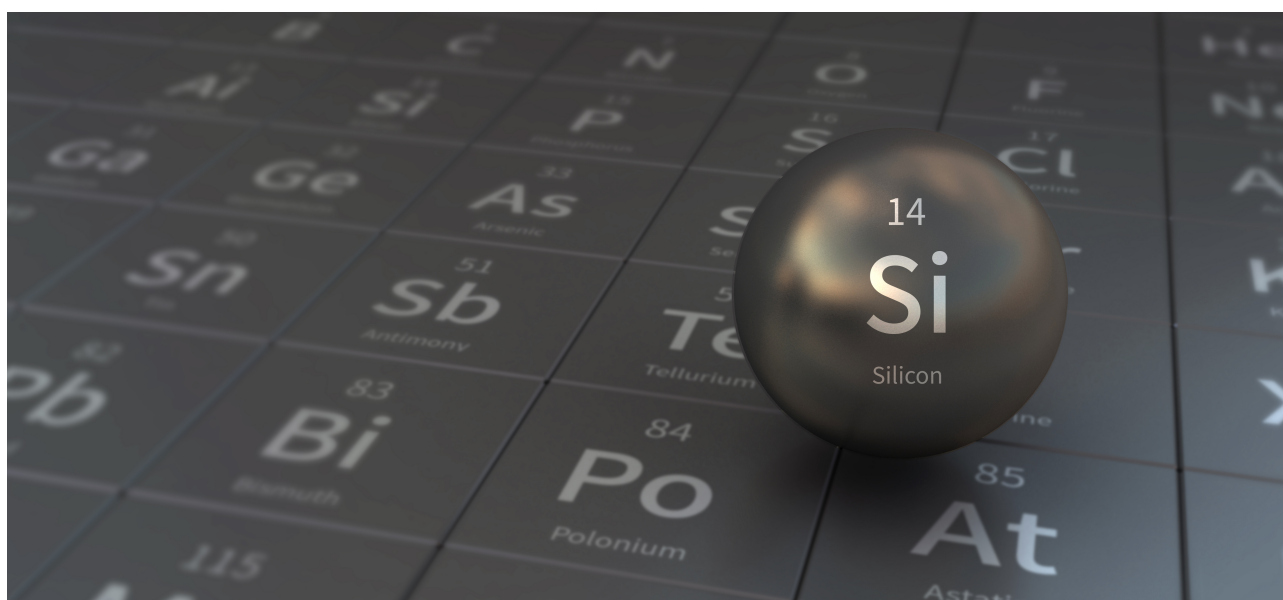
It should be noted here that the coexistence of  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

**B.2** **Calculate** the mass of the  $\text{NaCl}$  produced in the reaction vessel (information underlined), and **calculate** the mass ( $x$  [g]) of the  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  used as a starting material. 15pt

**B.3** 77.8% of the  $\text{CCl}_4$  used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of  $\text{CF}_3\text{Cl}$  generated. 8pt

## 신비한 규소

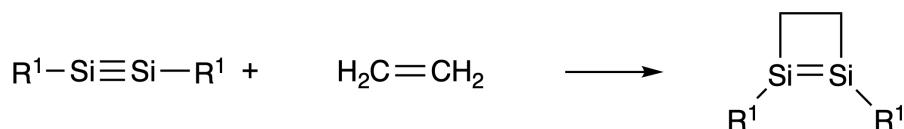
총점의 12%								
문제	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	합계
배점	9	7	6	10	5	15	8	60
점수								



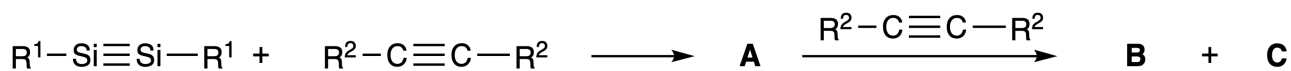
규소는 탄소와 같은 14족 원소이지만, 이들의 특성은 크게 다르다.

### 파트 A

탄소-탄소 삼중 결합과 달리,  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  ( $R$ : 유기 치환체) 규소-규소 삼중 결합은 반응성이 매우 크다. 예를 들어, 이 화합물은 에틸렌과 반응하여 사각 고리(four-membered ring)를 가진 고리형 생성물을 형성한다.



$R^1-Si \equiv Si-R^1$ 을 알카인( $R^2-C \equiv C-R^2$ )과 반응하면, 사각 고리화합물 **A**가 초기 중간체로 생성된다. **A**를 다른 알카인( $R^2-C \equiv C-R^2$ ) 분자와 추가로 반응시키면 이성질체인 **B**와 **C**가 생성된다. 이 두 화합물은 모두 벤젠류 고리형 콘쥬게이션 구조이며, '다이실라벤젠(disilabenzene)'이라 한다. 이 다이실라벤젠(disilabenzene)은 육각 고리(six-membered ring)를 가지며,  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ 로 나타낼 수 있다.



$^{13}C$  NMR 분석 결과, 육각 고리 골격에 있는  $Si_2C_4$ 에 해당하는 시그널은 **B**의 경우에는 2개, **C**의 경우에는 1개가 관찰된다.

**A.1**  $R^1, R^2, Si$ 와  $C$ 를 표기하면서 **A, B, C** 구조를 그리시오. 가능한 공명 구조 중 하나만 그리면 9pt  
된다.

**A.2** 아래 그림 1의 불포화 시스템의 수소화 반응 엔탈피 변화 ( $\Delta H$ )를 고려하여 벤젠과 **C** ( $R^1 = R^2 = H$ 인 경우)의 방향족 안정화 에너지(aromatic stabilization energy, ASE) 절대값을 구하시오. 7pt

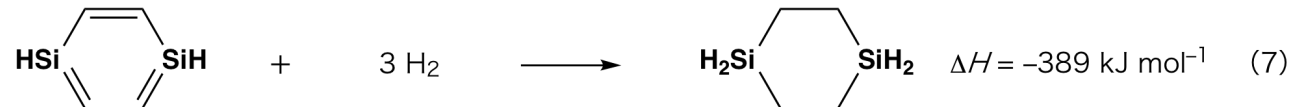
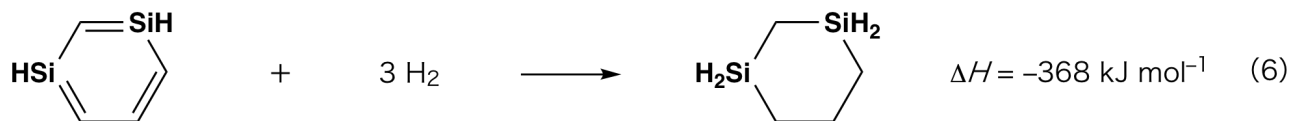
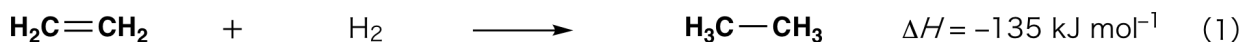


그림 1



C의 자일렌 용액을 가열하면, 이성질화(isomerization)되어 D와 E의 평형 혼합물이 생성된다. 물비는 50.0 °C에서 D : E = 1 : 40.0 이고, 120.0 °C에서 D : E = 1 : 20.0 이다.

**A.3** D가 E로 변환하는 과정의  $\Delta H$ 를 계산하시오. 6pt  
단,  $\Delta H$ 는 온도에 의존하지 않는다고 가정한다.

C에서 D와 E로의 이성질화 반응은  $\sigma$ -결합은 끊어지지 않고,  $\pi$ -결합이  $\sigma$ -결합으로 변하면서 진행된다.  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 결과, D와 E의  $\text{Si}_2\text{C}_4$  골격에 해당하는 시그널은 D의 경우에는 1개, E의 경우에는 2개가 관찰된다. D의  $\text{Si}_2\text{C}_4$  골격에는 삼각 고리는 없지만, E는 한 개의 변을 공유하는 2개의 삼각 고리를 가진다.

**A.4**  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si와 C를 표기하면서 D와 E의 구조를 그리시오. 10pt

## 파트 B

규소는 플루오린(F)처럼 전기음성도가 큰 원소와 함께 배위수가 큰 화합물(> 4개의 치환체)을 형성할 수 있다. 플루오린화 금속 화합물(metal fluorides)이 플루오린화 반응(fluorination) 시약으로 자주 사용되는 것처럼 배위수가 큰 플루오린화 규소 화합물(silicon fluorides)도 플루오린화 반응 시약으로 사용된다.

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 을 이용한  $\text{CCl}_4$ 의 플루오린화 반응은 다음과 같이 진행된다.

### • $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 용액의 표준화:

· 준비물

**F** 수용액: 0.855 g의  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ )가 녹아있는 수용액(전체 부피: 200 mL).

**G** 수용액: 6.86 g의  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ )가 녹아있는 수용액(전체 부피: 200 mL).

· 실험과정

수용액 **F**(50.0 mL)에 **G** 용액을 한 방울씩 떨어뜨리면서 침전 적정을 수행한다. 이때 지시약으로  $\text{Ce}^{3+}$ 와 결합할 수 있는 자일렌 오렌지 지시약을 사용한다. 수용액 **G**(18.8 mL)를 가했을 때, 용액의 색은 노란색에서 자홍색으로 변한다. 생성된 침전물은  $\text{Ce}^{3+}$  이온을 포함하는 이성분 화합물이고, 생성된 규소 화합물은  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 가 유일하다.

**B.1** 여기서,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 사이의 균형 반응식을 쓰시오. 5pt

•  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{CCl}_4$ 의 반응 :

(아래 과정에서 증발 등에 의한 물질의 손실은 무시한다.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $x$  [g])를  $\text{CCl}_4$  (500.0 g)에 첨가하고 밀폐된 내압 반응 용기에서  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하였다.

반응하지 않은  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와 생성된  $\text{NaCl}$ 은 여과하여 제거하였다. 여과액을  $\text{CCl}_4$ 로 희석하여 총 부피가 1.00 L가 되도록 하였다(용액 H). 용액 H의  $^{29}\text{Si}$ 과  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼은  $\text{SiF}_4$ 가 유일한 규소 화합물임을 보였다.  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼에는  $\text{SiF}_4$  외에도  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  및  $\text{CF}_4$ 에 해당하는 시그널이 관찰되었다(표 1 참조).  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼에서 적분비는 플루오린 핵의 수에 비례한다.

표 1

$^{19}\text{F}$ NMR 데이터	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
적분 비	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$ 는 식(8)과 같이 가수분해되어  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 를 형성한다.



용액 H(10 mL)를 과량의 물에 가하여  $\text{SiF}_4$ 를 완전히 가수분해시켰다. 물 층을 분리한 후, 가수분해되어 생성된  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 를 중화시켜 완전히  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ (용액 J)로 전환하였다.

반응 초기 단계에서 여과에 의해 제거된 미반응  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{NaCl}$ 의 침전물(밀줄 친 부분)을 물에 완전히 용해시켜 수용액(용액 K; 10.0 L)을 얻었다.

그런 다음 용액 G를 사용하여 추가로 침전 적정을 수행하였고, 적정 결과 적정의 종말점까지 소모된 용액 G의 양은 아래와 같다:

·용액 J 전체: 61.6 mL.

·용액 K 100 mL: 44.4 mL.

여기서  $\text{NaCl}$ 과  $\text{SiO}_2$ 의 공존하더라도 침전 적정에는 영향을 미치지 않는다.

**B.2** 반응 용기에서 생성된  $\text{NaCl}$ 의 질량(밀줄 친 정보)을 구하고, 출발 물질로 사용된  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 질량 ( $x$  [g])을 계산하시오. 15pt

**B.3** 출발 물질로 사용된  $\text{CCl}_4$ 의 77.8%가 반응하지 않았다. 생성된  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 의 질량을 계산하시오. 8pt



KOR-3 C-5 A-1

**A5-1**  
Korean (Korea)

## 신비한 규소

### 파트 A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

$\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** :

$\text{kJ mol}^{-1}$



KOR-3 C-5 A-2

**A5-2**  
Korean (Korea)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



KOR-3 C-5 A-3

**A5-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (5 pt)

---



KOR-3 C-5 A-4

**A5-4**  
Korean (Korea)

**B.2** (15 pt)

(다음 페이지에 계속)



KOR-3 C-5 A-5

**A5-5**  
Korean (Korea)

B.2 (cont.)

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



KOR-3 C-5 A-6

**A5-6**  
Korean (Korea)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g



KOR-3 C-6 C-1

**KOR-3 C-6 C**  
Myeongjin Shin

**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	<b>45</b>
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:

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

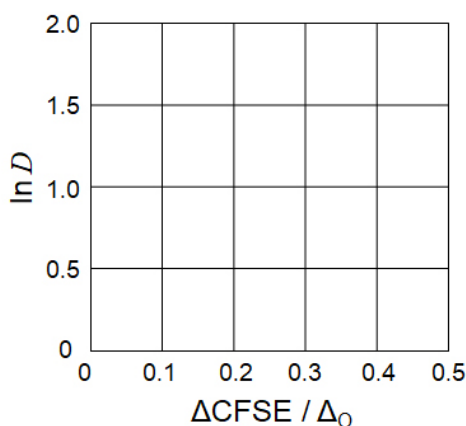
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

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

Let  $\Delta_o$  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  $\Delta_T$  and  $CFSE^T$  be those in a  $T_d$  field.

**A.1 Calculate**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  in terms of  $\Delta_o$  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  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the  $[\text{CuO}_6]$  octahedron, the Cu–O length along the z-axis ( $l_z$ ) is longer than that of the x-axis ( $l_x$ ), and  $[\text{CuO}_6]$  is distorted from the regular  $O_h$  geometry. This distortion removes the degeneracy of the  $e_g$  orbitals ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ).

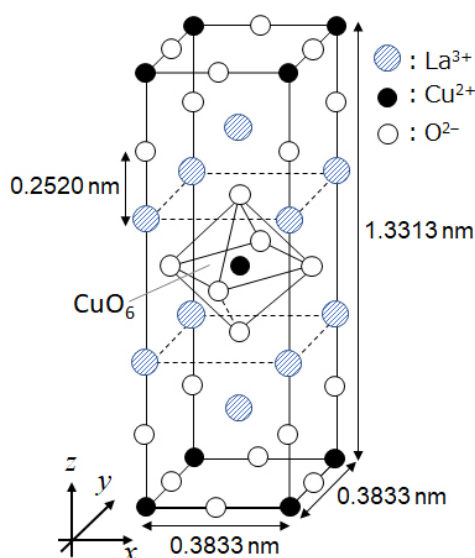


Fig. 1

**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  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , 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  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  are released in the pyrolysis reaction.

<b>B.1</b>	<b>Write</b> the chemical formulae for <b>A</b> and <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calculate</b> $l_x$ and $l_z$ using Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	For $\text{Cu}^{2+}$ in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in <b>A</b> of Fig. 1, <b>write</b> the names of the split $e_g$ orbitals ( $d_{x^2-y^2}$ and $d_{z^2}$ ) in (i) and (ii), and <b>draw</b> the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

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

**B.4 Calculate** the percentage of  $\text{Sr}^{2+}$  substituted for  $\text{La}^{3+}$  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

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  is composed of four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinated to two  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and an axis passing through the two  $\text{Cu}^{2+}$ , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a "cage complex" is formed. The cage complex  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). The angle  $\theta$  between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The  $\theta$  is  $0^\circ$  for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

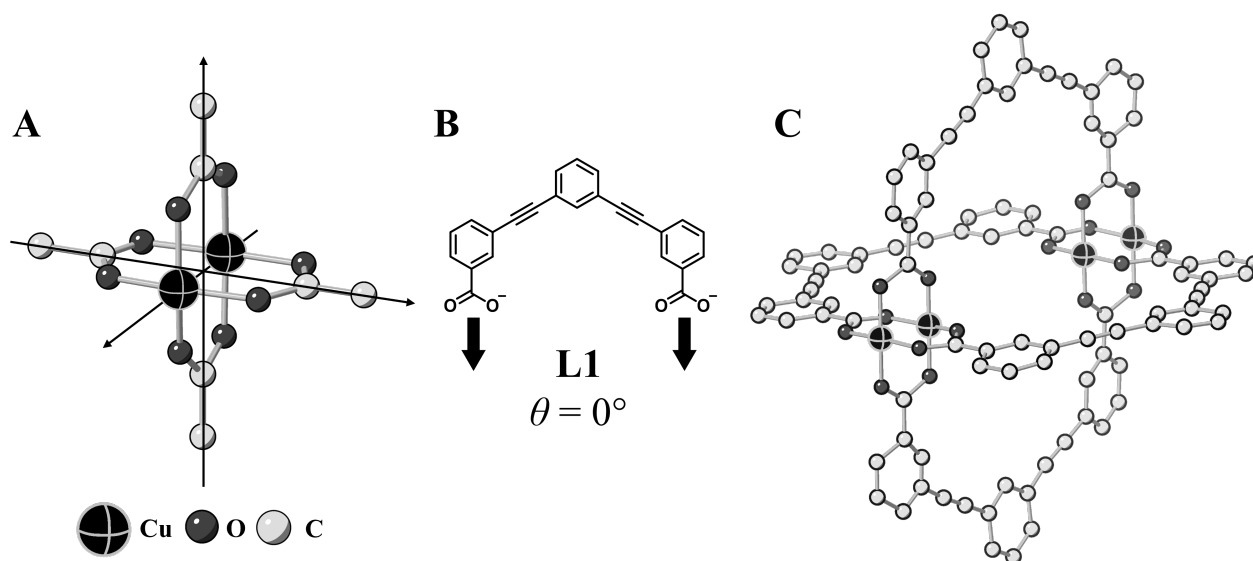
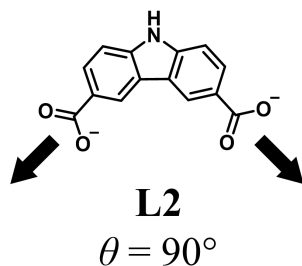


Fig. 2

- C.1** The  $\theta$  of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to  $90^\circ$ . If the composition of the cage complex formed from **L2** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **give** the smallest integer combination of  $n$  and  $m$ . Assume that only the  $\text{CO}_2^-$  groups of **L2** form a coordination bond to  $\text{Cu}^{2+}$  ions. 5pt



A zinc complex,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contains four tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$ , six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , and one  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). In  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , the  $\text{O}^{2-}$  is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the  $\text{Zn}^{2+}$  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  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$  cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

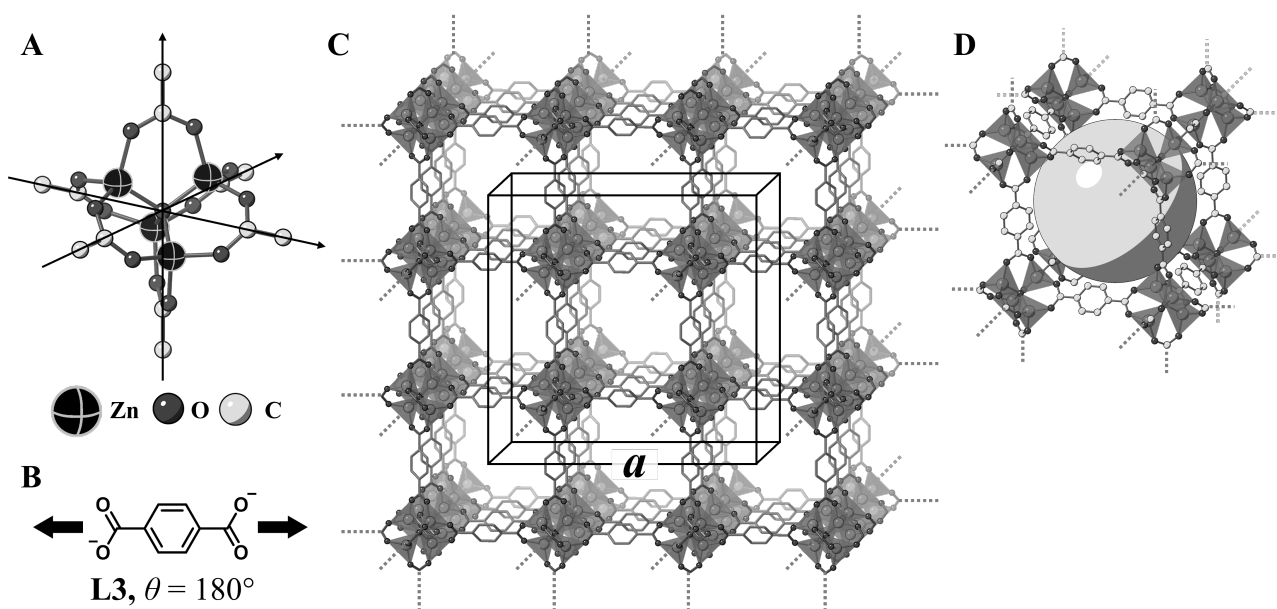


Fig. 3

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

**C.3** **X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  of  $\text{CO}_2$  gas in the pores at 1 bar and  $25^\circ\text{C}$ . **Calculate** the average number of  $\text{CO}_2$  molecules per pore. 5pt

## 전이 금속의 고체 화학

총점의 13%											
문제	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	합계
배점	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
점수											



사쿠라지마 섬의 화산

### 파트 A

일본은 전 세계적으로 화산이 가장 많은 국가 중 하나이다. 규산염 광물이 마그마로부터 결정화할 때, 마그마에 있는 전이 금속 이온( $M^{n+}$ ) 중 일부는 규산염 광물에 포함된다.  $M^{n+}$ 는 산소 이온( $O^{2-}$ )과 배위 결합하여 마그마에서는 4 배위의 정사면체( $T_d$ ) 구조를 가지며, 규산염 광물에서는 6 배위의 정팔면체( $O_h$ ) 구조를 가진다. 이 두 가지는 모두 고스핀 전자 배치를 가진다. 규산염 광물과 마그마 사이의  $M^{n+}$ 의 분포 계수(distribution coefficient)  $D$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

여기서  $[M]_s$ 과  $[M]_l$ 는 각각 규산염 광물과 마그마에 존재하는  $M^{n+}$ 의 농도이다. 아래의 표는  $Cr^{2+}$ 와  $Mn^{2+}$ 의  $D$  값을 나타낸 것이다.

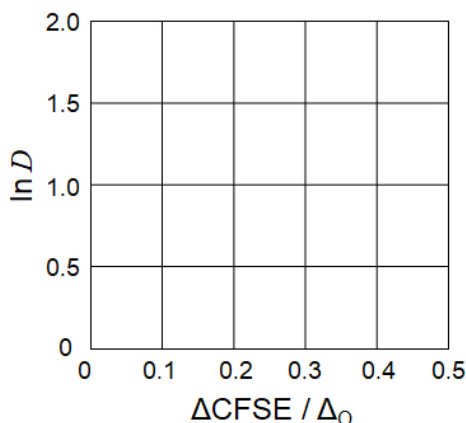
	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1



$O_h$ 장에서  $M^{n+}$ 의 d 오비탈의 에너지 분리와 결정장 안정화 에너지(crystal-field stabilization energy)를 각각  $\Delta_o$ 와  $CFSE^O$ 라 하자.  $T_d$ 장에서는 각각  $\Delta_T$ 와  $CFSE^T$ 라 하자.

**A.1**  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ 의  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ 를  $\Delta_o$  단위로 계산하시오: 6pt  
 $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ 로 가정한다.

**A.2** 아래에 나타낸 직교 좌표계에  $\Delta CFSE / \Delta_o$ 에 대한  $\ln D$ 를 표시하면 선형 관계가 관찰된다. 3pt  
 $Co^{2+}$ 의  $D$ 를 구하시오.



금속 산화물 MO(M: Ca, Ti, V, Mn 및 Co)는 암염(rock-salt) 구조로 결정화하는데, 여기서  $M^{n+}$ 는  $O_h$ 기하 구조의 고스핀 전자 배치를 가진다. 이러한 산화물의 격자 엔탈피는 이온의 반지름과 전하량에 기반한 쿨롱 상호작용에 의해 주로 결정되고,  $O_h$ 장에서 생기는  $M^{n+}$ 의 CFSE의 영향도 일부 받는다.

**A.3** 아래 (a)-(f)중에서 격자 엔탈피 [ $kJ mol^{-1}$ ] 조합으로 가장 적절한 것 하나를 고르시오. 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

## 파트 B

$\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 를 모두 포함하는 혼합 산화물 **A**는 그림 1에 나타난 것처럼 정방정계(tetragonal) 단위 세포로 결정화한다. 팔면체  $[\text{CuO}_6]$ 에서, Cu-O의 z축 결합 길이( $l_z$ )는 x-축 결합 길이( $l_x$ )보다 길고,  $[\text{CuO}_6]$ 는 정상적인  $O_h$  기하 구조로부터 뒤틀려있다. 이러한 뒤틀림은  $e_g$  오비탈( $d_{x^2-y^2}$  및  $d_{z^2}$ )의 축퇴(미분화, degeneracy)를 없애준다.

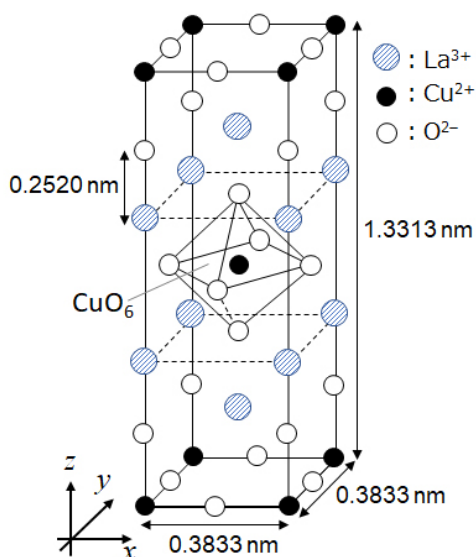


그림 1.

이가산(diacid)인 스퀘아르 산( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , squaric acid)을 포함하는 묽은 암모니아 수용액에 금속 염화물을 섞으면 착물 **B**가 생성된다. 착물 **B**를 열분해 하면 **A**를 합성할 수 있다. 건조한 상태에서 **B**의 열분해 과정은  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 결정수(crystallization water)의 방출로 인하여 29.1%의 중량 손실(weight loss)을 보이고,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 까지  $\text{CO}_2$ 의 방출로 인해 추가적인 중량 손실을 나타낸다. **B**에서 **A**가 형성되는 동안의 총 중량 손실은 63.6%이다. 이 열분해 과정에서는 물과  $\text{CO}_2$ 만 방출된다.

<b>B.1</b>	<b>A와 B의 화학식을 쓰시오.</b>	6pt
<b>B.2</b>	그림 1을 이용하여 $l_x$ 와 $l_z$ 를 계산하시오.	4pt
<b>B.3</b>	그림 1에서 뒤틀린 $[\text{CuO}_6]$ 팔면체 내부의 $\text{Cu}^{2+}$ 에 대하여 답안지에 있는 점선으로 된 상자에 전자 배치를 <b>그리고</b> , (i)과 (ii)에 해당되는 $e_g$ 오비탈( $d_{x^2-y^2}$ 과 $d_{z^2}$ )의 이름을 각각 <b>쓰시오</b> .	4pt

**A**는 절연체이다. 한 개의  $\text{La}^{3+}$ 이  $\text{Sr}^{2+}$ 로 치환되면, 결정 격자에 한 개의 정공이 생성되어 전기 전도성이 생긴다. 그 결과,  $\text{Sr}^{2+}$ 가 도핑된 **A**는 38 K 이하에서 초전도성을 나타낸다. **A**의 치환 반응이 일어날 때,  $2.05 \times 10^{27}$  holes  $\text{m}^{-3}$  만큼의 정공이 생성되었다.

**B.4** 이 치환 반응에서 몰비 기준으로  $\text{La}^{3+}$  대비 치환된  $\text{Sr}^{2+}$ 의 퍼센트를 계산하시오. 구성 이온 4pt  
의 결합 수와 결정 구조는 치환 반응에 의해 변하지 않는다.

**파트 C**

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 는 2개의  $\text{Cu}^{2+}$ 에 배위된 4개의  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 로 구성되어 있다(그림 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 는 4개의  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 의 탄소 원자들을 통과하는 2개의 축과 2개의  $\text{Cu}^{2+}$ 를 통과하는 한 개의 축을 가지며, 이들은 서로 수직이고 높은 수준의 구조적 대칭성을 보인다.  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  대신 다이카복실레이트 리간드를 사용하면 "케이지 착물"이 형성된다. 케이지 착물  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ 는 평면형 다이카복실레이트 **L1**(그림 2B)과  $\text{Cu}^{2+}$ 로 구성된다(그림 2C). 그림 2B에서 화살표로 표시된 2개의 카복실레이트의 배위 방향 사이의 각도  $\theta$ 는 케이지 착물의 구조를 결정한다. **L1**의  $\theta$ 는  $0^\circ$ 이다. 그림 2에는 수소 원자가 표시되어 있지 않다.

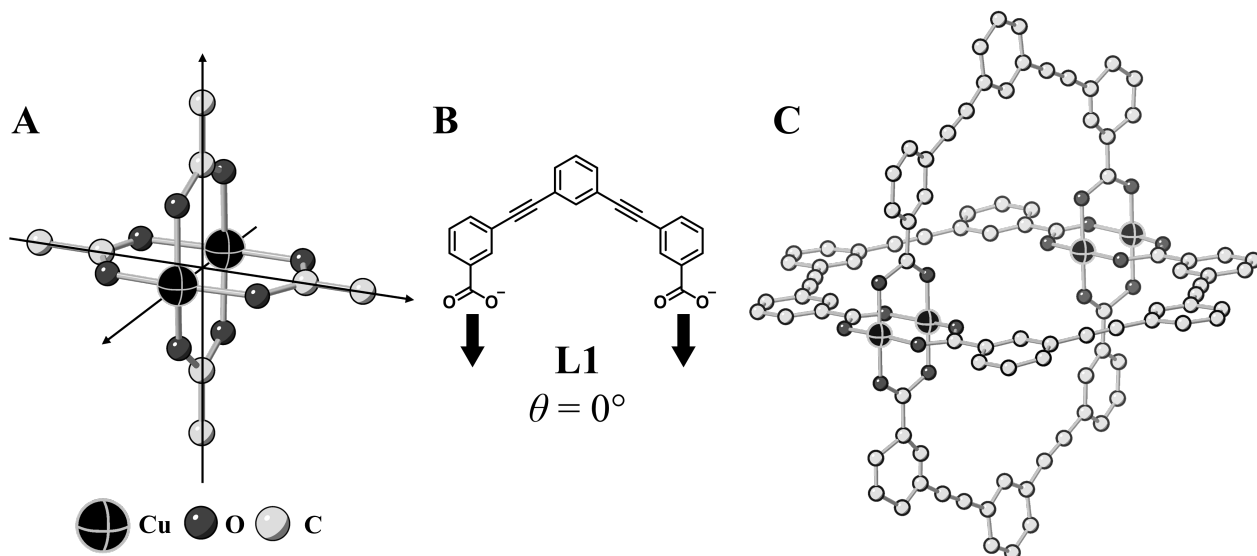
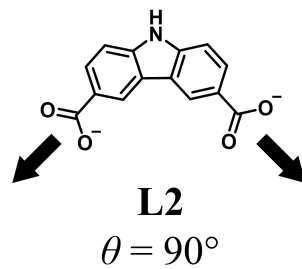


그림 2

- C.1 아래 구조의 평면형 다이카복실레이트 **L2**의  $\theta$ 는  $90^\circ$ 로 고정되어 있다. **L2**와  $\text{Cu}^{2+}$ 로 구성된 케이지 착물의 조성이  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ 일 때,  $n$ 과  $m$ 의 가장 작은 정수 조합을 구하십시오. 5pt  
**L2**의  $\text{CO}_2^-$ 그룹만이  $\text{Cu}^{2+}$ 이온과 배위 결합을 한다.



아연 착물  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ 는 4개의 사면체(tetrahedral)  $Zn^{2+}$ , 6개의  $CH_3CO_2^-$  및 1개의  $O^{2-}$ 를 포함한다(그림 3A).  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ 에서  $O^{2-}$ 는 중심에 위치하며,  $CH_3CO_2^-$ 의 탄소 원자들을 통과하는 세 개의 축은 서로 수직이다.  $CH_3CO_2^-$  대신 p-벤젠다이카복실레이트(그림 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ )를 사용하면,  $Zn^{2+}$  클러스터(cluster)가 서로 연결되어 "다공성 배위 고분자"라고 불리는 결정성 고체(**X**)를 형성한다(그림 3C). **X**는 조성이  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ 이며, 나노 크기의 구멍을 갖는 입방 결정 구조이다. 하나의 구멍은 그림 3D에서 구로 표시되고, 각 사면체  $Zn^{2+}$  클러스터는 그림 3C와 3D에서 진한 회색의 다면체(polyhedron)로 표시되었다. 그림 3에서 수소 원자들은 생략하였다.

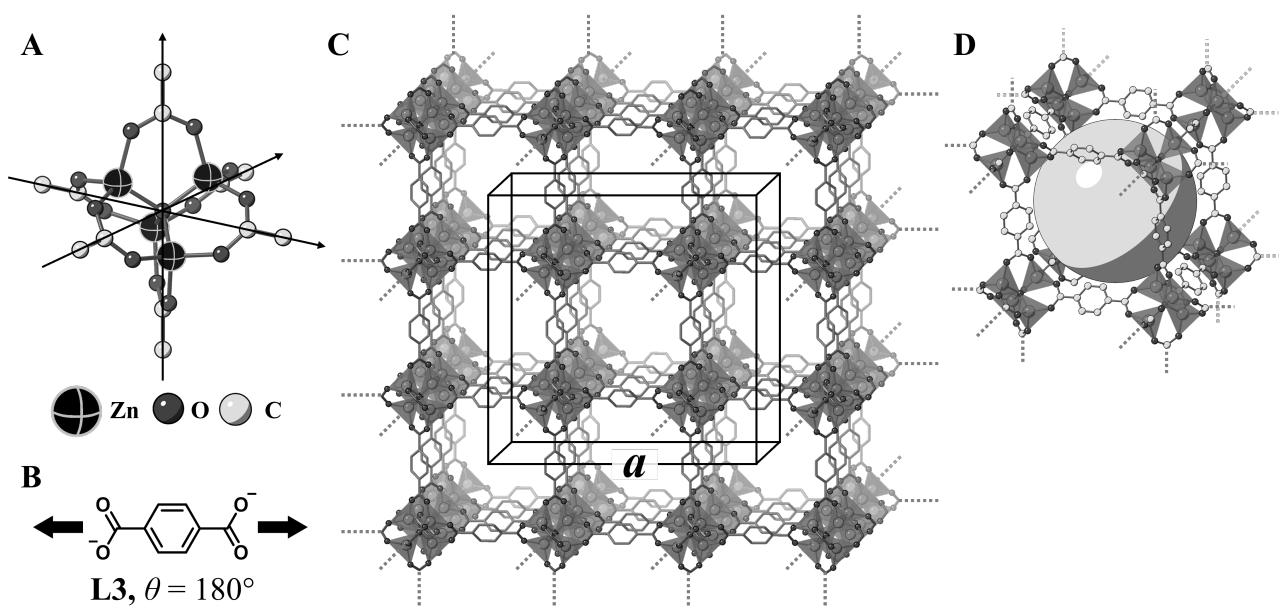


그림 3

**C.2** **X**는 한 변의 길이가  $a$ 이고, 밀도가  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ 인 입방 단위 세포를 가진다(그림 3c).  $a$ 를 5pt  
[cm] 단위로 계산하시오.

**C.3** **X**는 상당한 수의 구멍을 포함하고 있으며 1 bar,  $25^\circ\text{C}$ 에서 1 g의 **X**는 구멍에  $3.0 \times 10^2$  5pt  
mL의  $\text{CO}_2$  가스를 수용할 수 있다. 구멍 한 개당 수용 가능한 평균  $\text{CO}_2$  분자 수를 구하시오.



KOR-3 C-6 A-1

**A6-1**  
Korean (Korea)

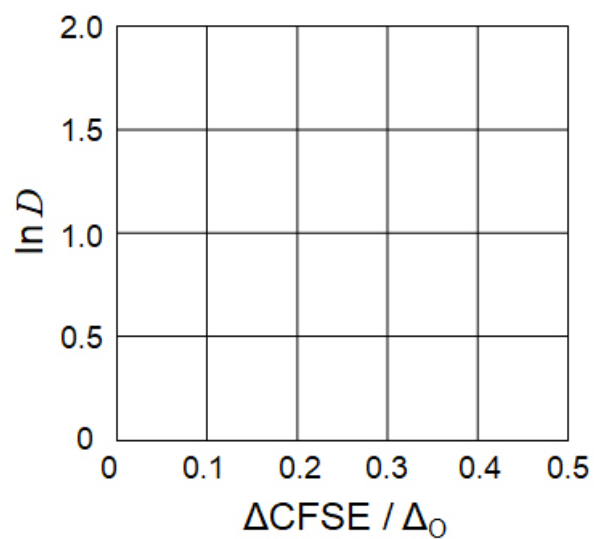
## 전이 금속의 고체 화학

### 파트 A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$

**A.2** (3 pt)



$D$  : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



KOR-3 C-6 A-3

**A6-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (6 pt)

A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

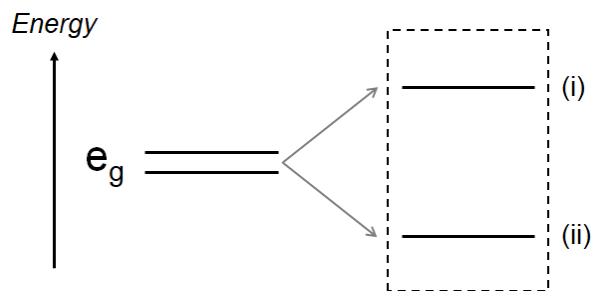
**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm



**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_, (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



KOR-3 C-6 A-5

**A6-5**  
Korean (Korea)

**파트 C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



KOR-3 C-6 A-6

**A6-6**  
Korean (Korea)

**C.3** (5 pt)

---

KOR-3 C-7 C-1

**KOR-3 C-7 C**  
Myeongjin Shin

**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	<b>36</b>
Score					

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



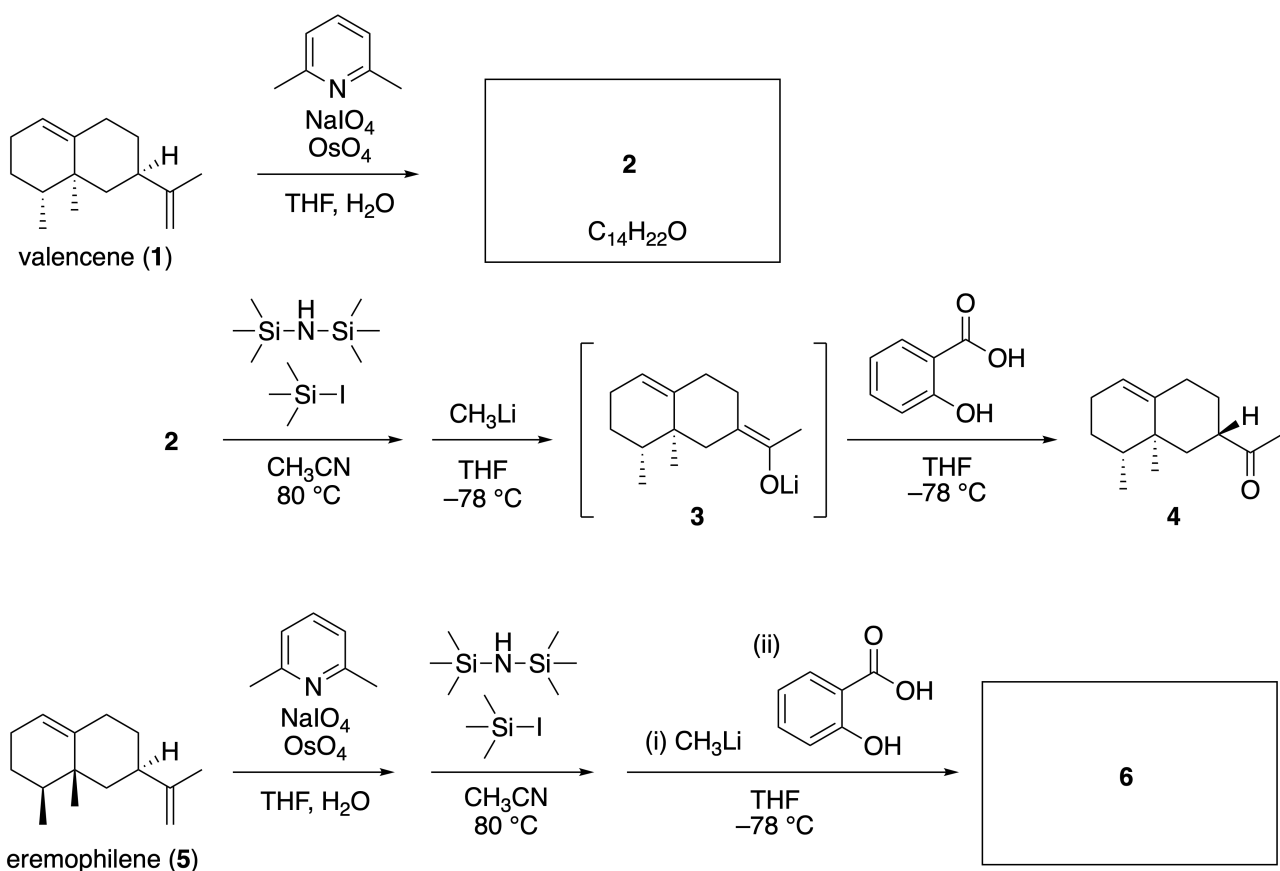
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### 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.



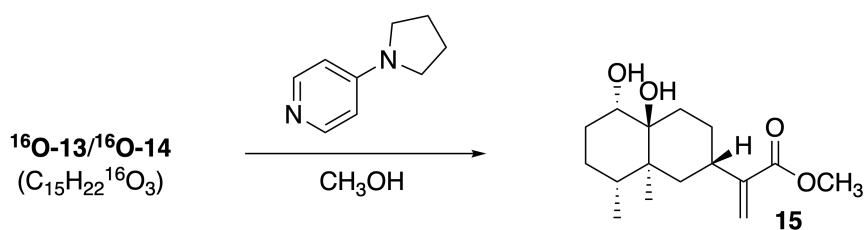
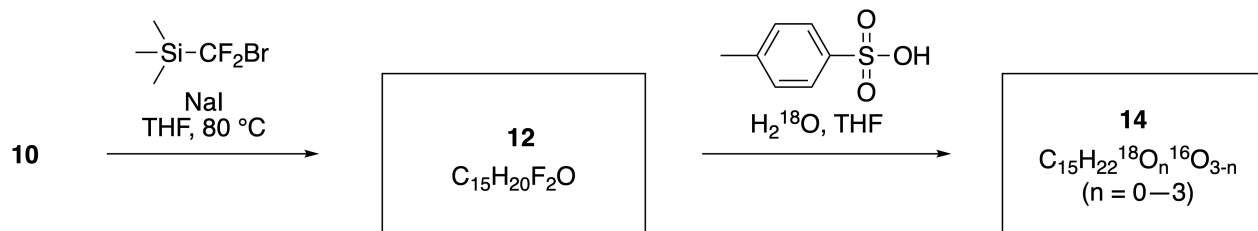
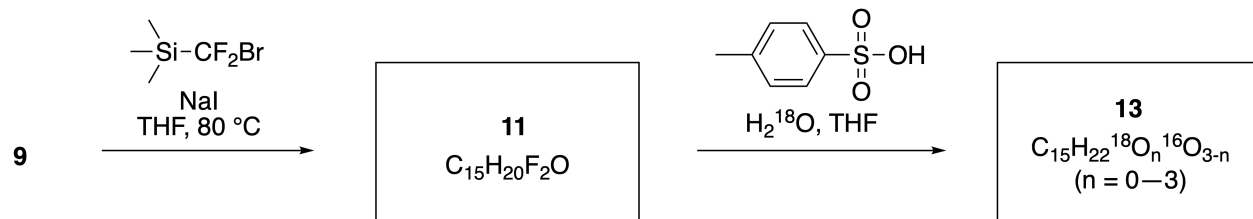
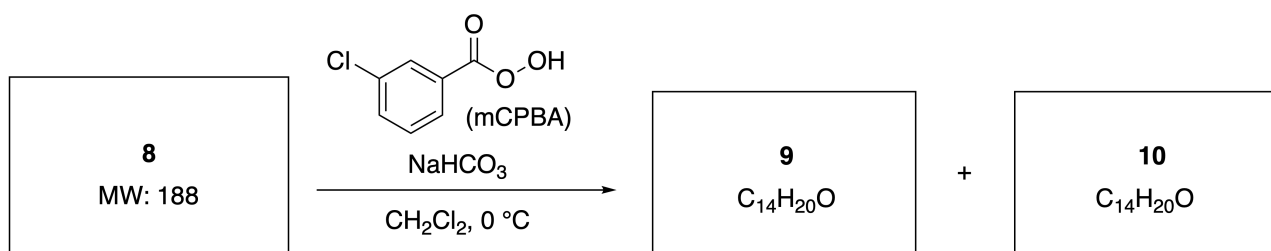
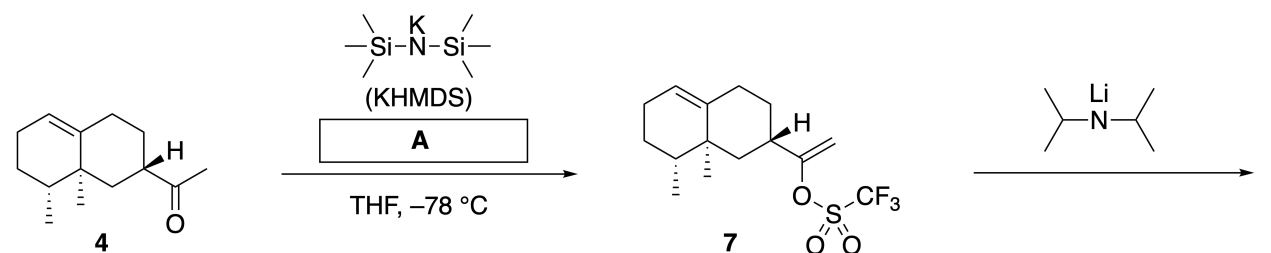
*Inula linariifolia*



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

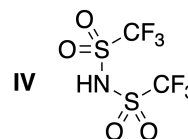
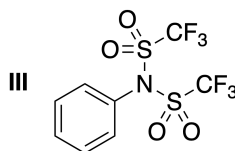
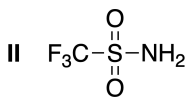
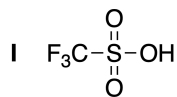
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  is used instead of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  for the synthesis of  $^{18}\text{O}$ -labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are  $^{18}\text{O}$ -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.



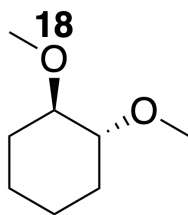
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



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

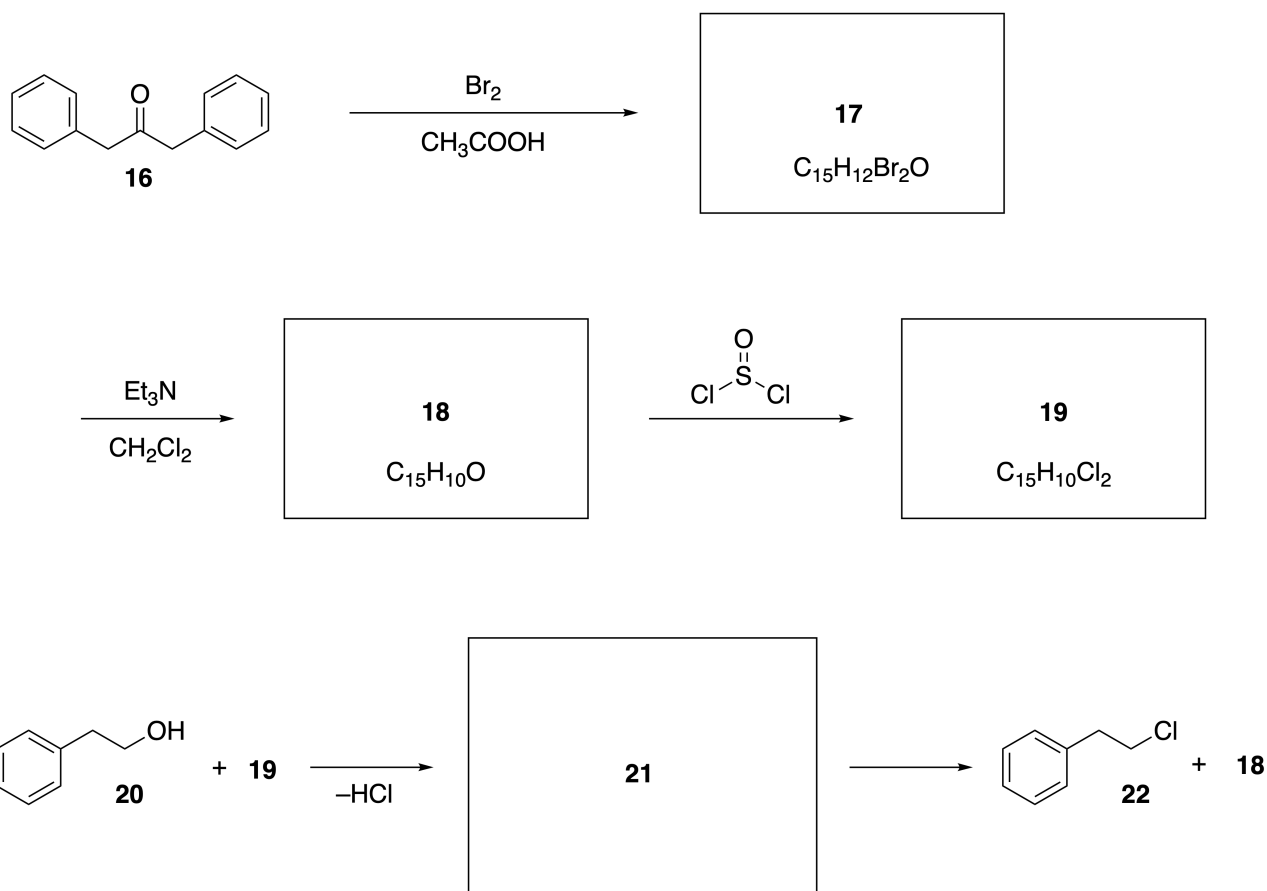
19pt





**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**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  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

## 비-벤젠류 방향족성 탐구하기

총점의 13%					
배점	A.1	A.2	A.3	B.1	합계
점수	5	2	19	10	<b>36</b>
점수					

노조에 교수(1902–1996)는 지금은 유기화학에서 잘 알려진 비-벤젠류 방향족 화합물 연구 분야를 개척하였다.



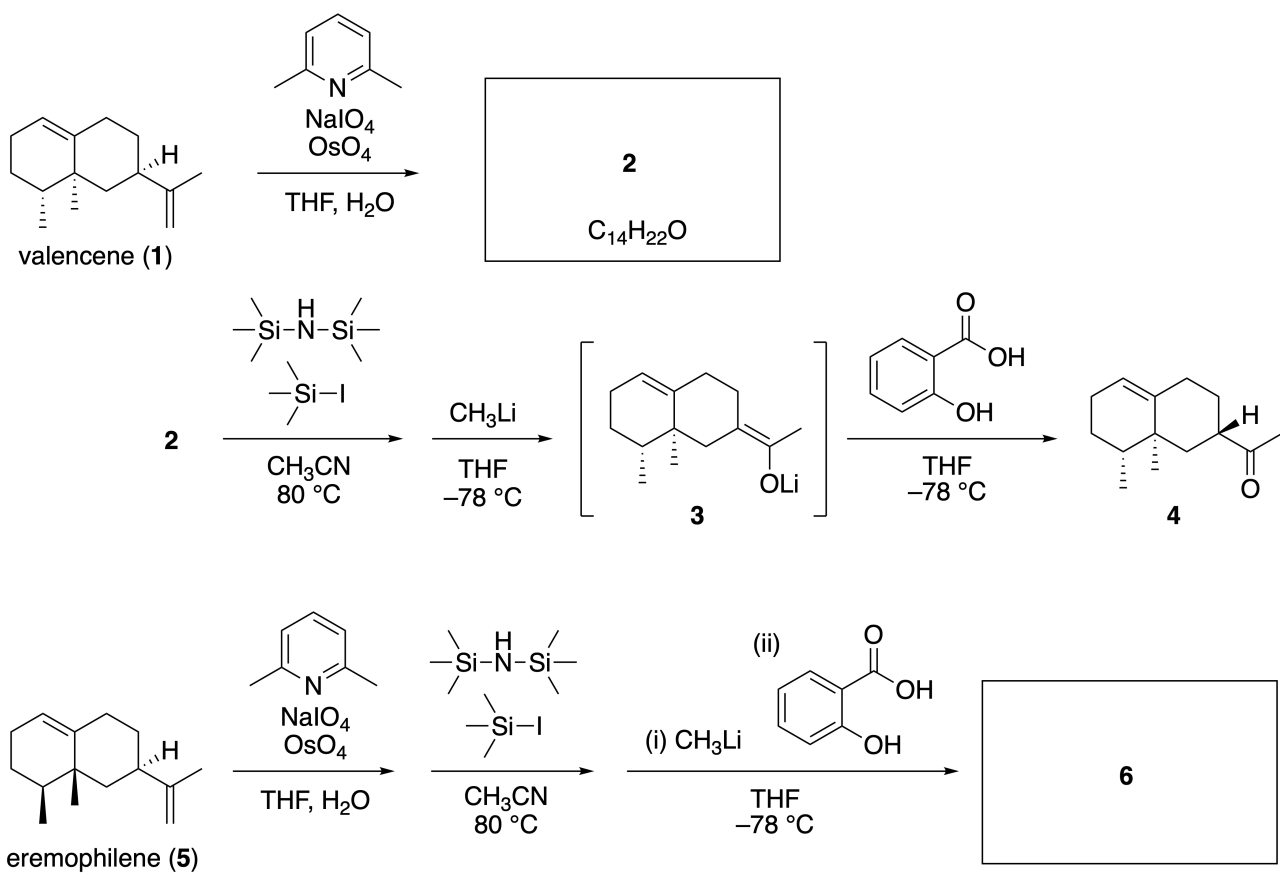
사진 제공: 토호쿠 대학

### 파트 A

리니아리이폴리아논(lineariifolianone)은 금불초(*Inula linariifolia*)에서 추출된 독특한 구조의 천연물이다. 발렌센[valencene (**1**)]에서 1단계 변환을 하면 **2**가 생기고, **3**을 중간체로 하는 3단계 변환을 통해 케톤 **4**를 얻는다. 에레모필렌[eremophilene (**5**)]은 이와 같은 4단계 변환을 통해 **6**으로 전환된다.



금불초(*Inula linariifolia*)



A.1 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 2와 6의 구조를 그려라.

5pt

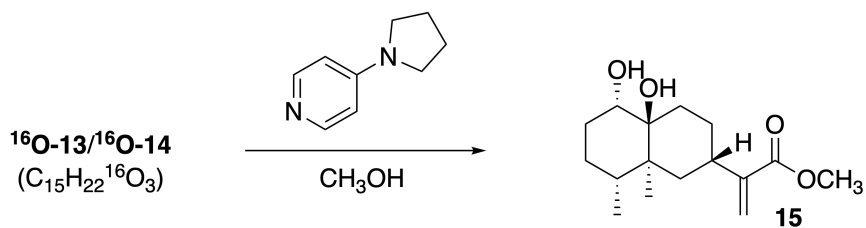
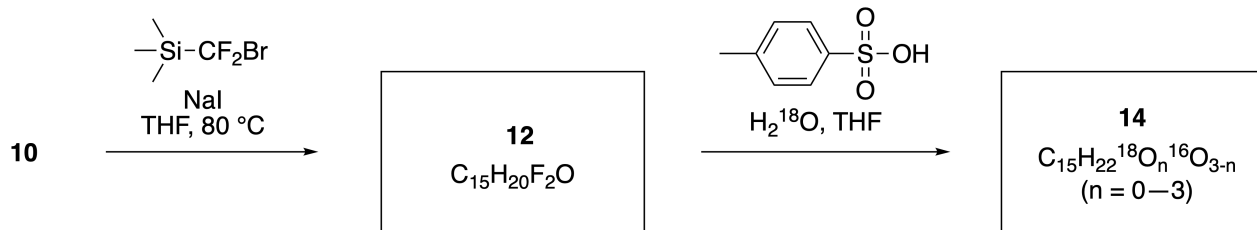
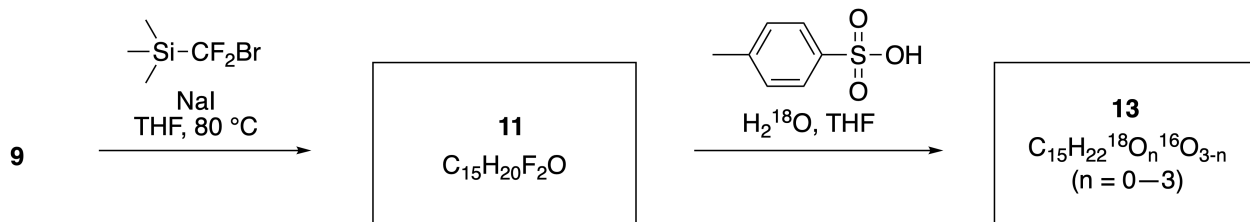
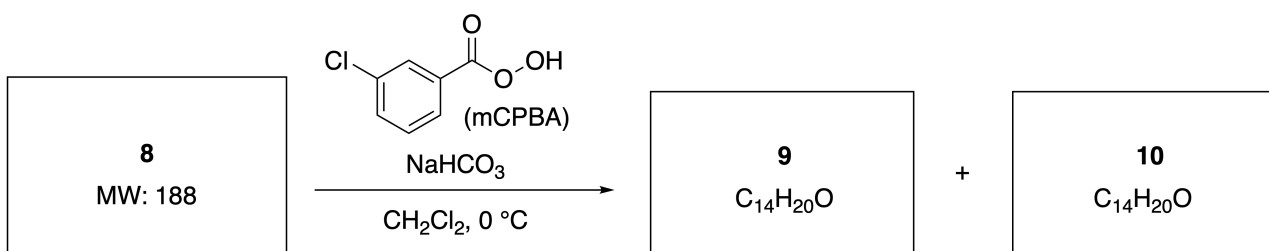
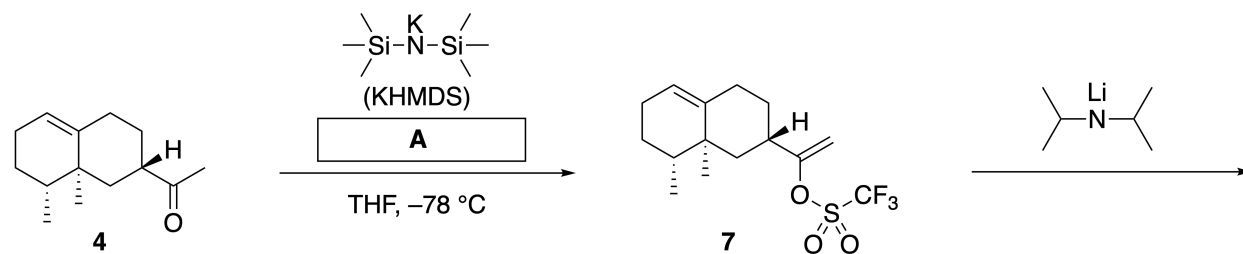


KOR-3 C-7 Q-3

# Q7-3

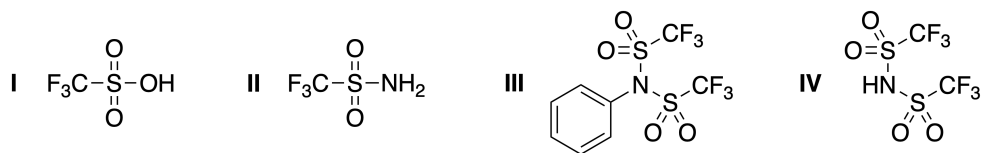
Korean (Korea)

다음은 케톤 **4**를 에스터 **15**로 바꾸는 과정이다. 화합물 **8**(분자량: 188)은 **7**에 있는 모든 입체중심(stereocenter)을 그대로 가지고 있다. 화합물 **9**와 **10**은 각각 다섯 개의 입체중심을 가지고 있고 탄소-탄소 이중 결합은 가지고 있지 않다.  $^{18}\text{O}$ 으로 표지된-리니아라이이폴리아논들 **13**과 **14**를 **11**과 **12**로부터 각각 합성할 때,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  대신  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 를 사용한다고 가정하자. 화합물 **13**과 **14**는 서로 동위원소 이성질체(isotopomer) 관계이다. 동위원소 표지를 무시하면, 화합물 **13**과 **14**는 모두 입체화학까지 동일한 화합물 **15**를 생성한다.

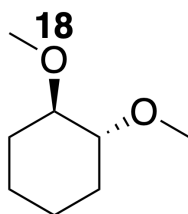


A.2 A에 해당하는 적합한 구조를 골라라.

2pt

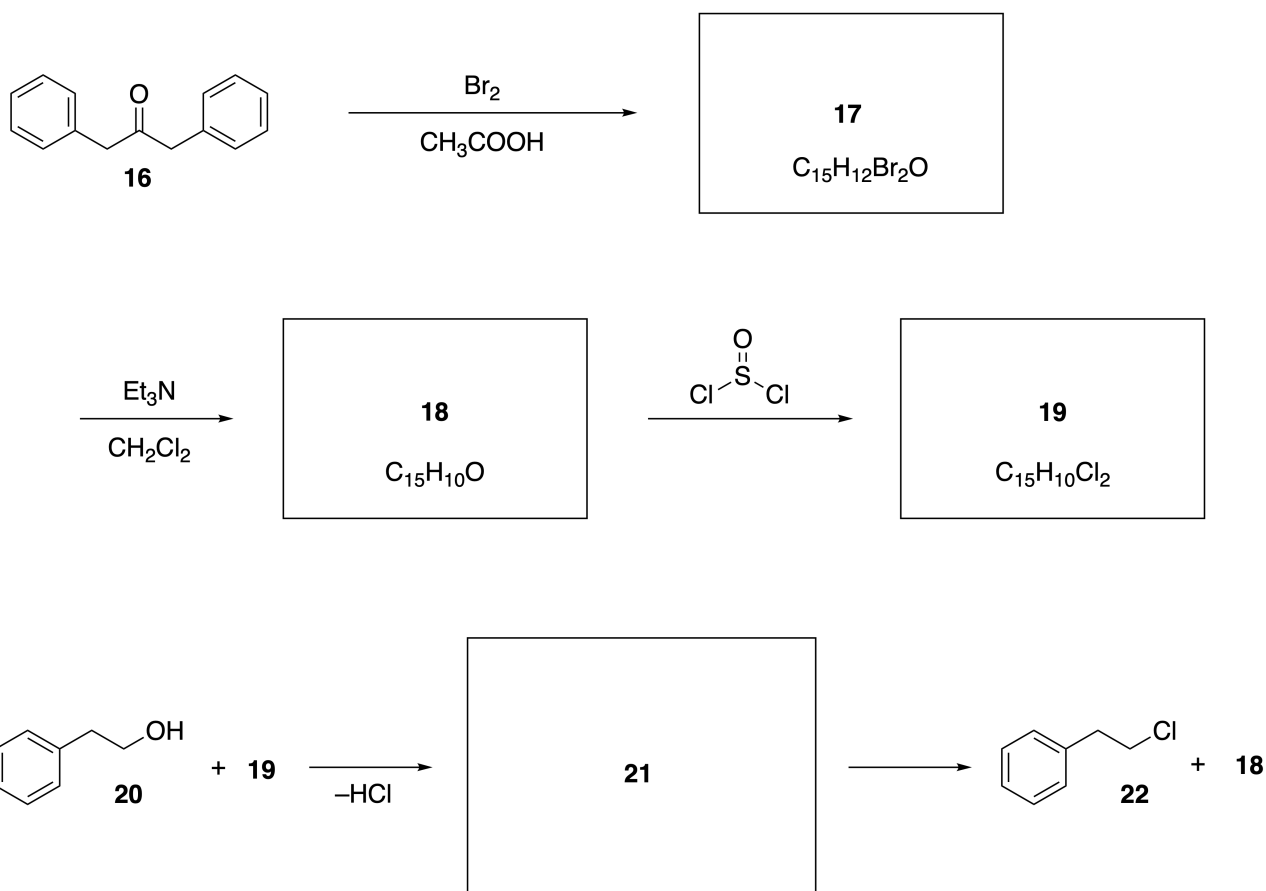


A.3 필요하다면 입체화학을 정확히 표시하면서 **8-14**의 구조를 그려라. 그리고 **13**과 **14**의 구조를 그릴 때, 도입된  $^{18}\text{O}$  원자들을 아래 예처럼 표시하여라. 19pt



**파트 B**

화합물 **19**는 아래와 같이 합성한다. 비-벤젠류 방향족성 성질로 인해 화합물 **19**는 알코올의 활성화제(activator)로 사용할 수 있는데, **20**은 이온-쌍(ion-pair) 중간체 **21**을 거쳐 **22**로 바뀐다. 비록 중간체 **21**이 생성되는 것은 NMR로 관찰할 수 있지만, 점차 분해되어 **18**과 **22**를 생성한다.



<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 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** **17-19**와 **21**의 구조를 그려라. 입체화학을 표시할 필요는 없다.

10pt



KOR-3 C-7 A-1

**A7-1**  
Korean (Korea)

## 비-벤젠류 방향족 탐구하기

### 파트 A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)





**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)



KOR-3 C-7 A-3

**A7-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

KOR-3 C-8 C-1

**KOR-3 C-8 C**  
Myeongjin Shin

**ICHO**  
**Problem 8**  
Cover sheet

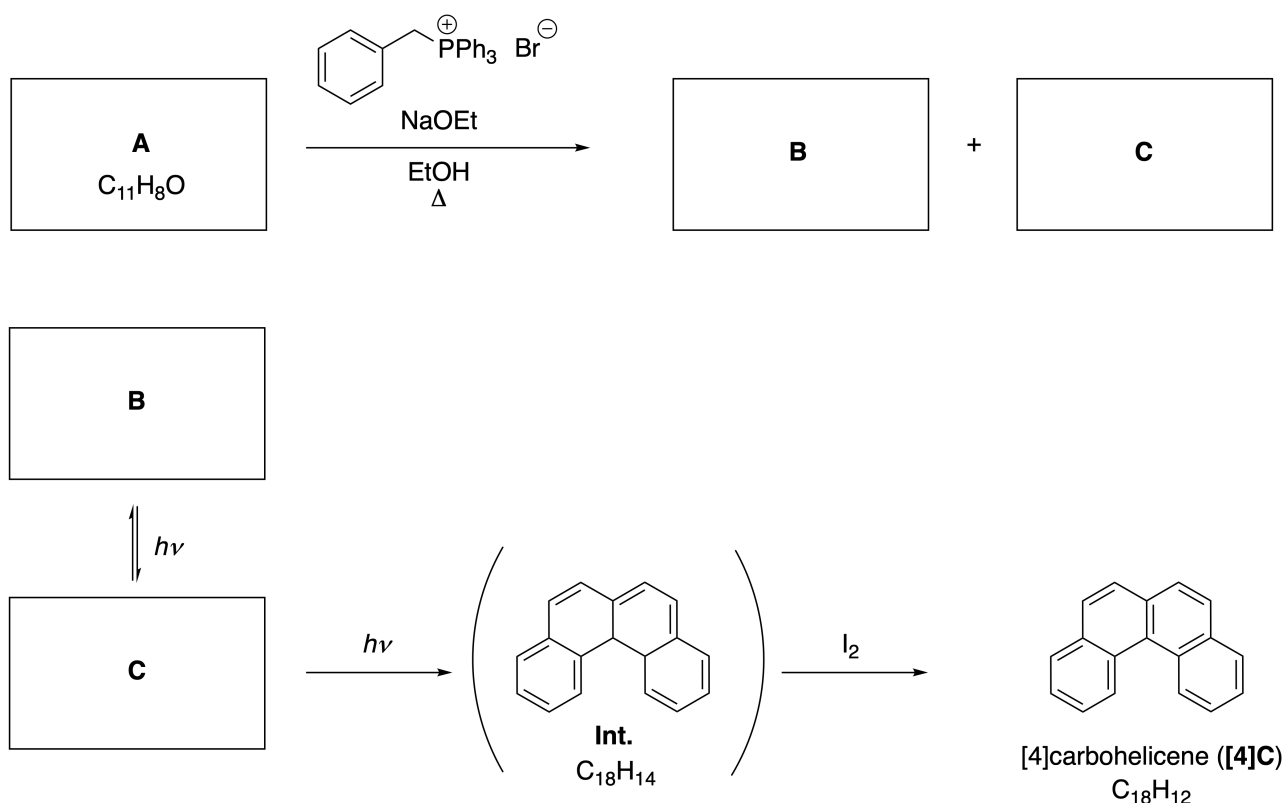
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

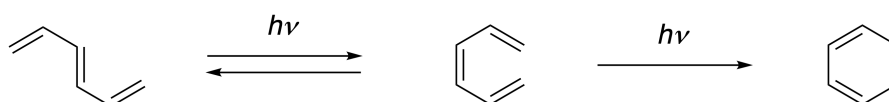
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	26
Score						

### 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.

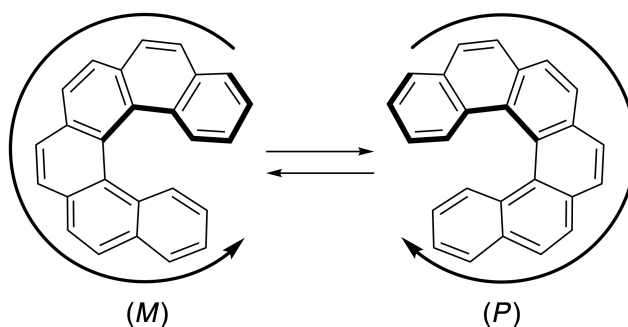


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

**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  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[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.



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

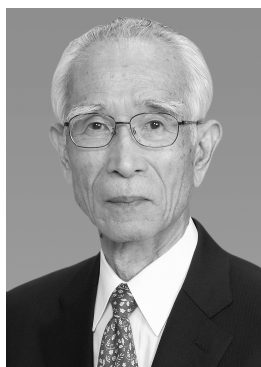
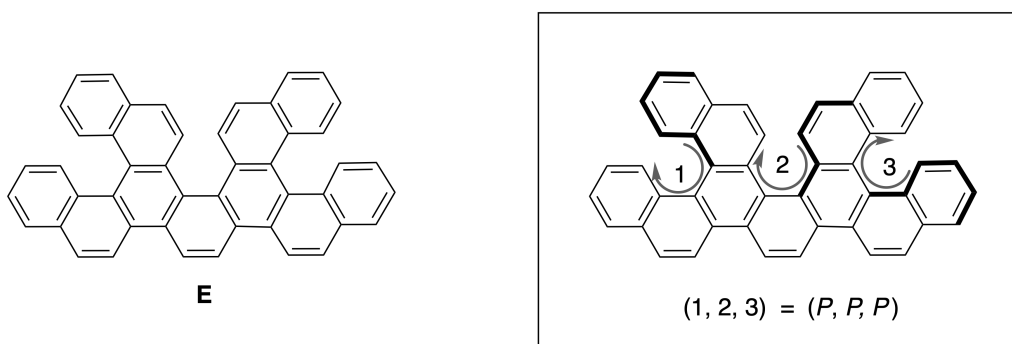
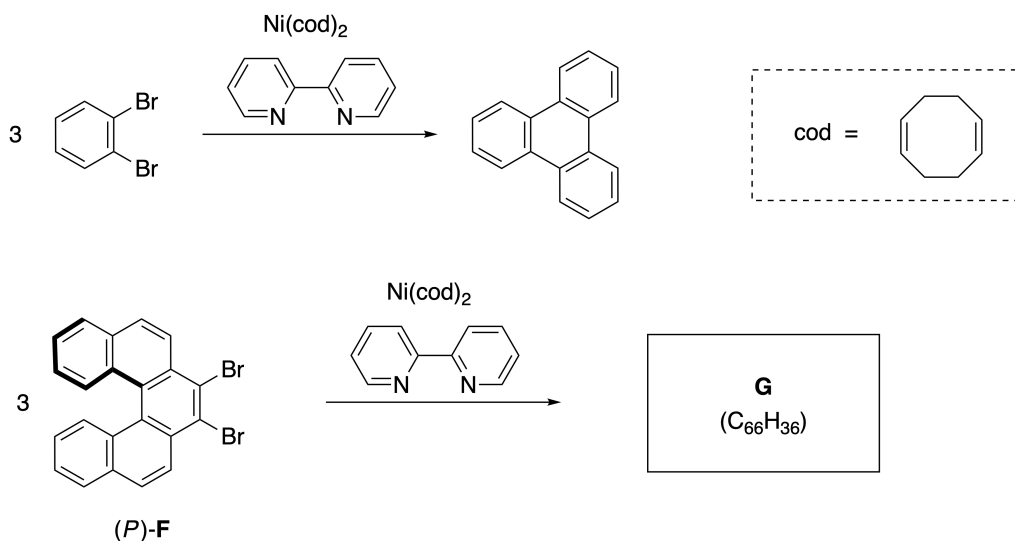


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

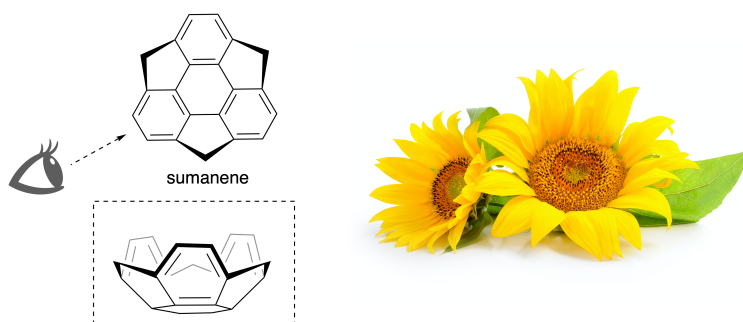


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **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

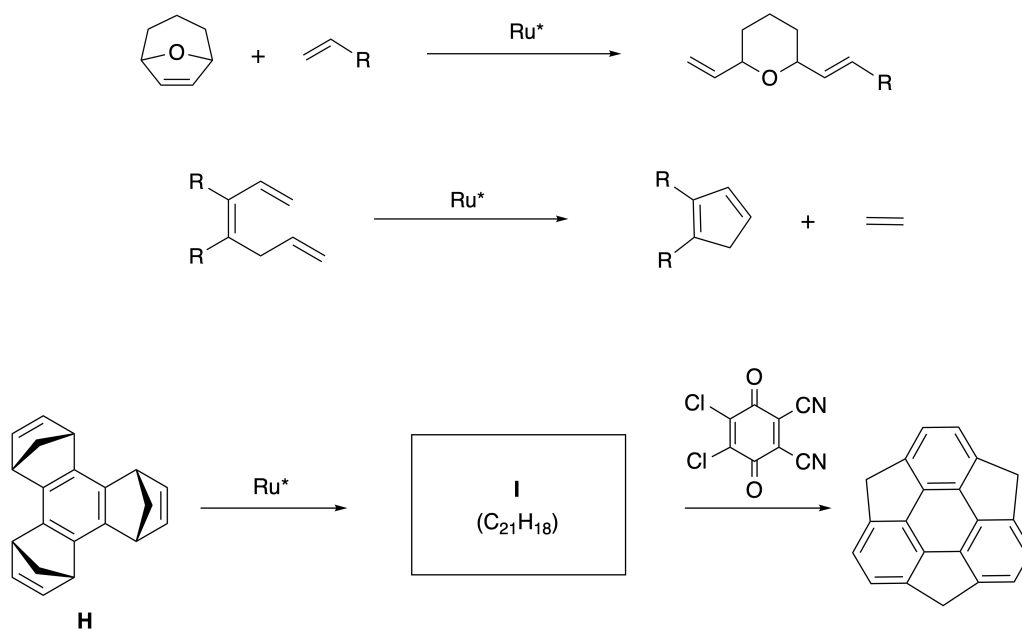


Part B

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.

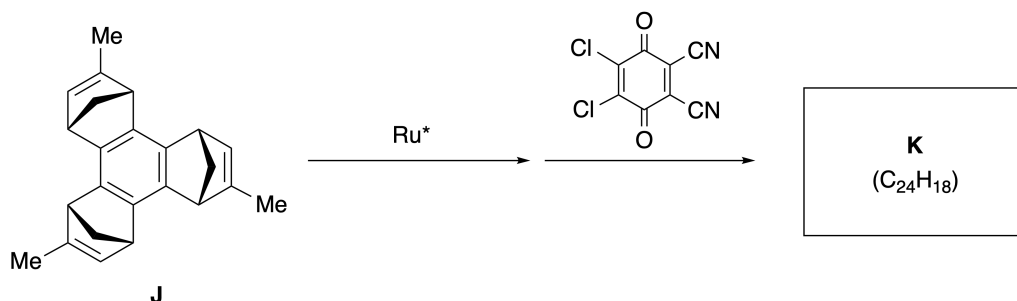


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt



- 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

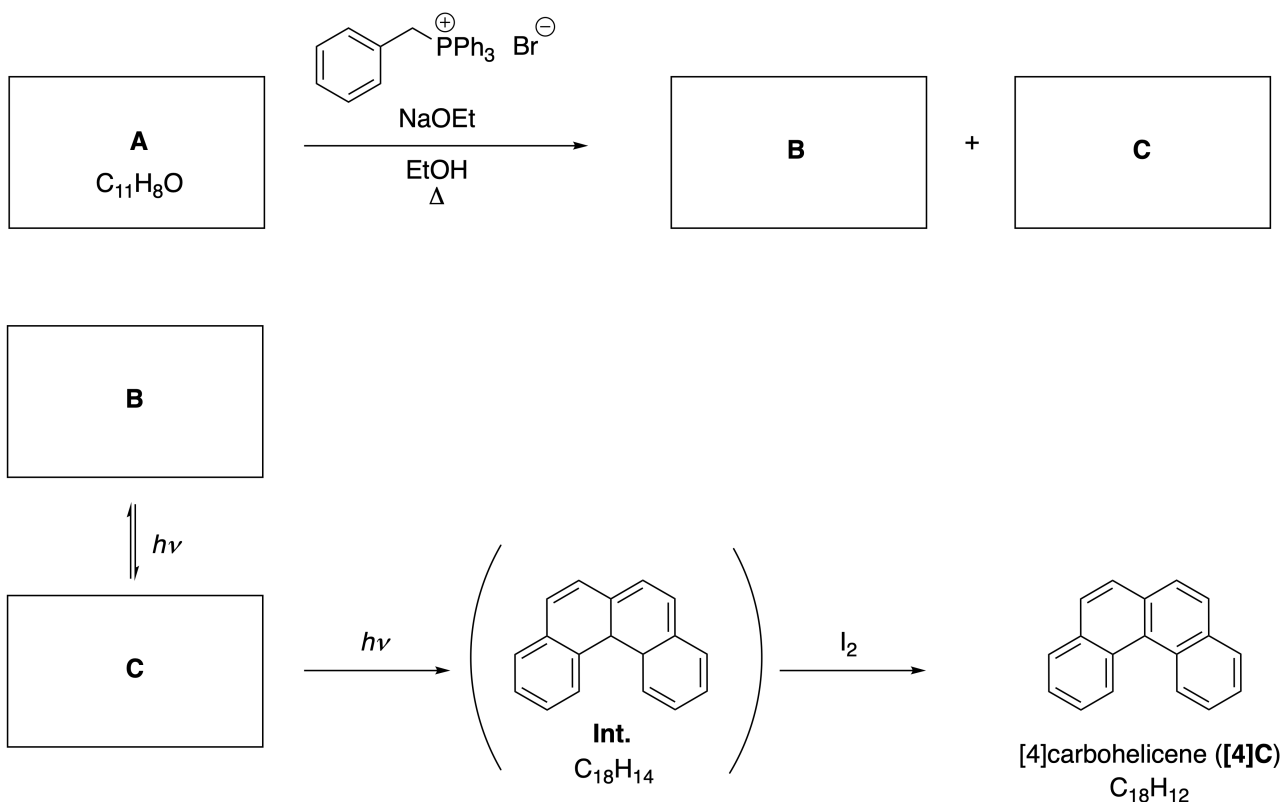


## 다이내믹한 유기 분자들의 카이랄성

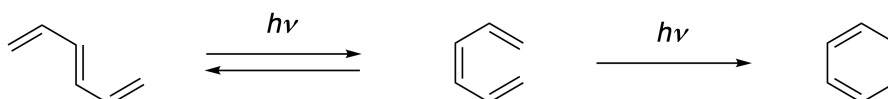
총점의 11%						
문제	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	합계
배점	9	3	7	3	4	26
점수						

### 파트 A

연속적인 오쏘-연결상태를 가진 다고리 방향족 탄화수소를 [n]카보헬리센([n]carbohelicenes)이라 한다(여기서 n은 육각고리의 개수를 나타낸다)(아래를 보시오). [4]카보헬리센([4]carbohelicene; **[4]C**)은 아래와 같이 광반응 경로를 통해 얻은 중간체(Int.)를 아이오딘으로 산화시킴으로써 효과적으로 얻을 수 있다.



이 광반응은 아래의 예와 유사하게 진행된다.

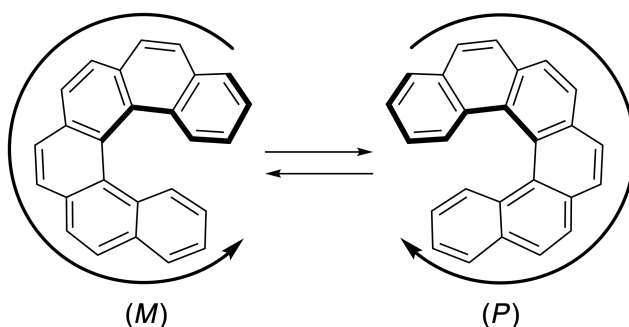


주의: 문제 8의 경우, 답안에 구조를 그릴 때 여기 문제에 그려진 카보헬리센(carbohelicene)의 예처럼 단일 결합과 이중 결합이 번갈아 있는 구조로 그리시오. 콘쥬게이션된  $\pi$  시스템을 고리 안 동그라미로 그리지 마시오.

**A.1** A-C의 구조를 그려라. 입체이성질체는 구분이 되게 그려야 한다. 9pt

**A.2** 같은 포스포늄 염과 적절한 시작 물질을 사용하여 [5]카보헬리센을 만들려고 했으나, [5]카보헬리센은 아주 소량만 생기고 [5]카보헬리센보다 분자량이 2 Da 작은 화합물 **D**가 생겼다. **D**의  $^1\text{H}$  NMR 화학적 이동값(chemical shift)이 아래 나열되어 있다. 화합물 **D**의 구조를 그려라.  
[**D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)] 3pt

[5]- 그리고 더 큰 [n]카보헬리센들은 나선형 카이랄성을 가지는데, 이 헬리센들의 거울상 이성질체 사이의 변환은 상온에서 매우 느리다. [n]카보헬리센들의 카이랄성은 아래 그림과 같이 (M) 또는 (P)로 정의된다.



n이 4보다 큰 [n]카보헬리센의 거울상 이성질체들은 요시오 오카모토 교수에 의해 개발된 카이랄 칼럼 크로마토그래피를 사용하여 분리해낼 수 있다.

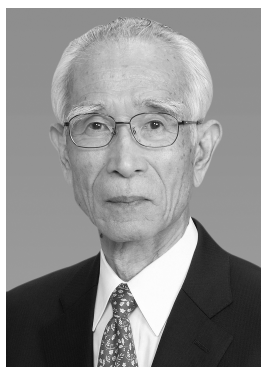
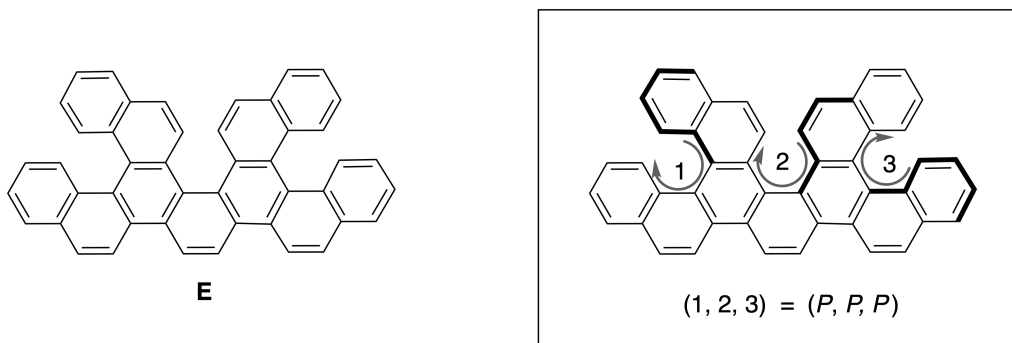
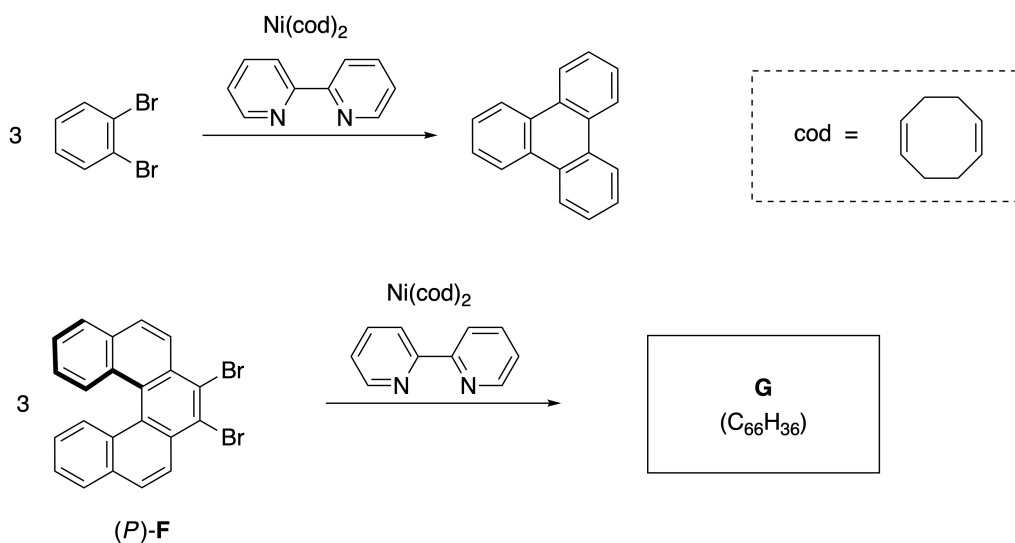


사진 제공: 일본 상 재단

다중 헬리센은 헬리센 유사 구조를 두 개 이상 지닌 분자들을 말한다. 다중 헬리센들의 나선형 카이랄성을 고려해보면, 여러 개의 입체이성질체가 존재함을 알 수 있다. 예를 들어, 화합물 **E**는 한 분자 안에 세 개의 [5]카보헬리센 유사 부분 구조를 가지고 있다. 그 입체이성질체 중의 하나를 아래와 같이 (P, P, P)로 표시할 수 있다.



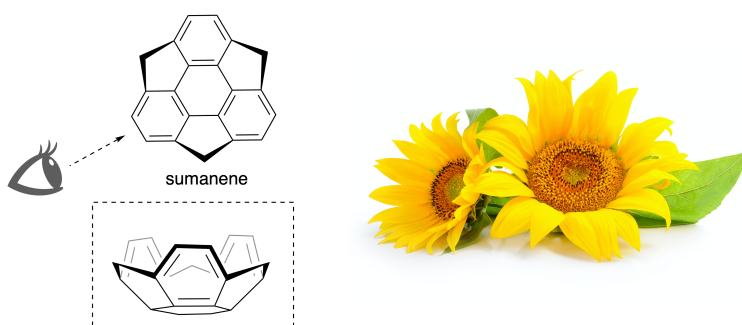
- A.3** 1,2-다이브로모벤젠을 니켈-중개 삼합체화 반응을 시키면 트라이페닐렌(triphenylene)이 생성된다. 같은 반응을 **F**의 거울상 이성질체 중의 하나인 (P)-**F**에 적용하면, 다중 헬리센 **G**( $C_{66}H_{36}$ )가 얻어진다. 이 반응이 일어나는 동안 입체이성질체 간의 변환은 일어나지 않는다고 가정하고, 생길 수 있는 **G**의 **모든** 입체이성질체들을 중복되지 않도록 주의하여 식별하라. 7pt
- 단, 위 상자 안의 예시에서 정의된 것처럼, 한 가지 이성질체는 본보기로 번호 표기와 함께 카이랄성을 표시한 구조 전체를 그려야 한다; 나머지 이성질체들은 위치 번호와 M 과 P 표기를 맞추면서 나열하면 된다. 예를 들어 **E**의 나머지 입체 이성질체들은 (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P), (M, P, M)로 나열할 수 있다.



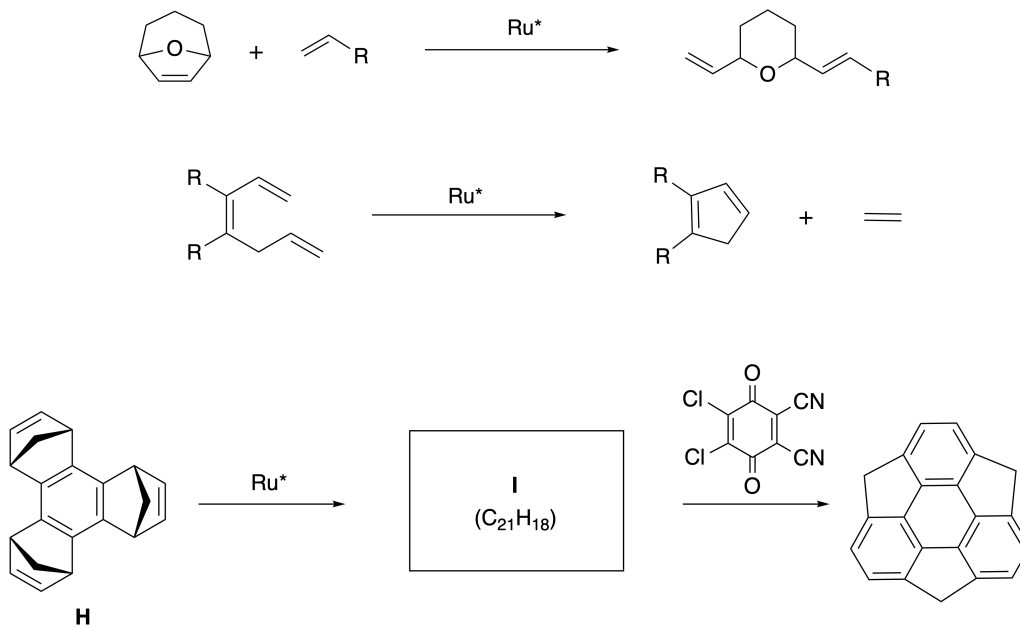
## Part B

수마넨(sumanene)은 2003년 일본에서 처음 보고된 그릇 모양의 탄화수소이다. "수마넨"이란 이름은 해바라기를 뜻하는 산스크리트-힌두어인 "수만(suman)"에서 유래되었다.

수마넨은 고리-열림과 고리-닫힘 복분해 반응으로 이루어진 일련의 반응으로 합성하였다.

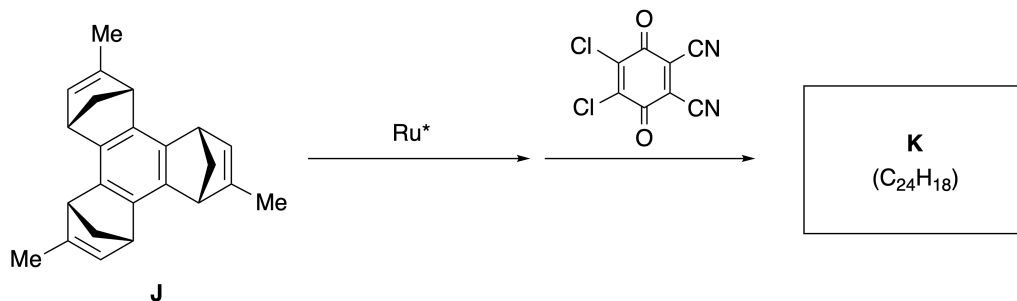


루테늄 촉매( $Ru^*$ )를 이용한 전형적인 복분해 반응은 아래와 같다.



**B.1** 중간체 I의 구조를 그려라 (입체화학을 표시할 필요는 없다).

3pt



- B.2** 광학활성이 있는 전구체 **J**에서 시작하여 같은 일련의 반응을 시키면 광학활성을 가진 수마넨 유도체 **K**가 얻어진다. **J**에 있는 입체중심은 이 복분해과정 동안에 뒤집히지 않고 유지된다. 입체화학을 잘 나타내면서 **K**의 구조를 그려라. 4pt



KOR-3 C-8 A-1

**A8-1**  
Korean (Korea)

## 다이내믹한 유기 분자의 카이랄성

### 파트 A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



KOR-3 C-8 A-2

**A8-2**  
Korean (Korea)

**A.3** (7 pt)



KOR-3 C-8 A-3

**A8-3**  
Korean (Korea)

**파트 B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)



KOR-3 C-9 C-1

**KOR-3 C-9 C**  
Myeongjin Shin

**IChO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

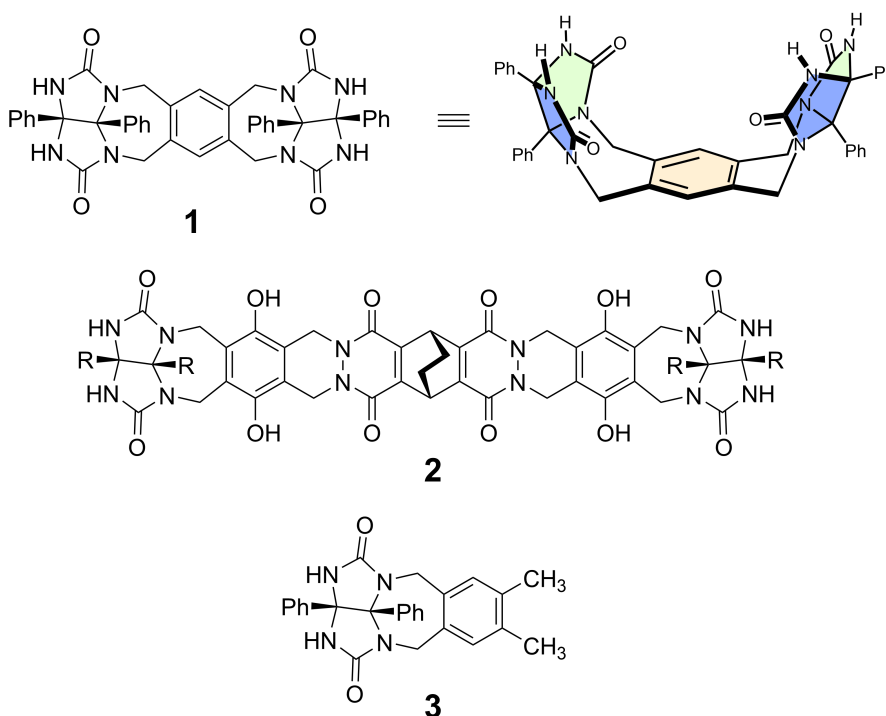
## Likes and Dislikes of Capsule

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

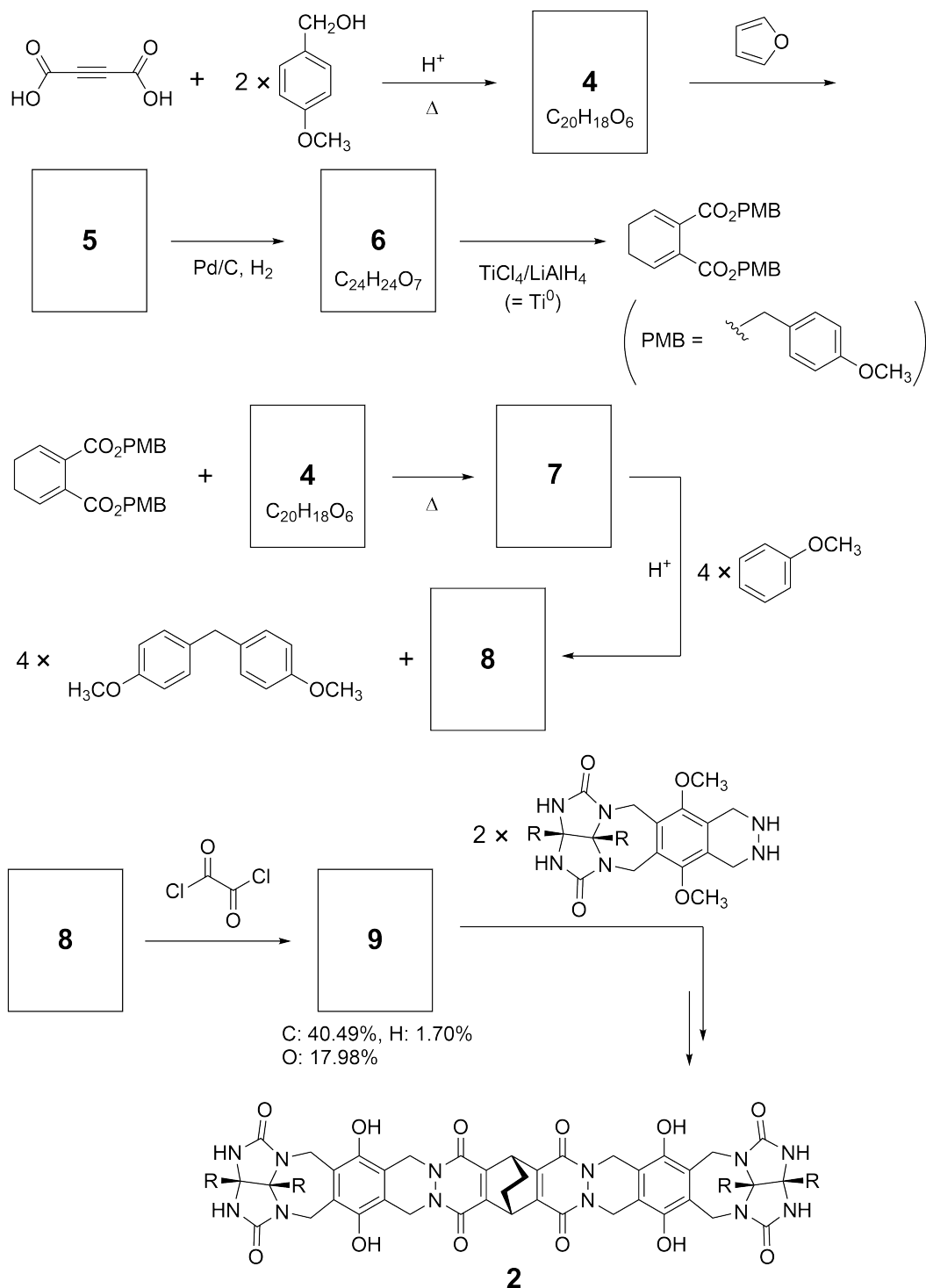
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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.



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 (**1<sub>2</sub>**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3<sub>2</sub>** was not observed in the spectrum of **3**. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of a solution of **1<sub>2</sub>**, 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 (**1<sub>2</sub>**). 2pt

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

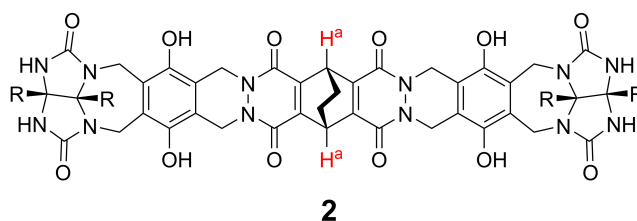


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

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

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule ( $2_2$ ). The  $^1H$  NMR spectrum of  $2_2$  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.



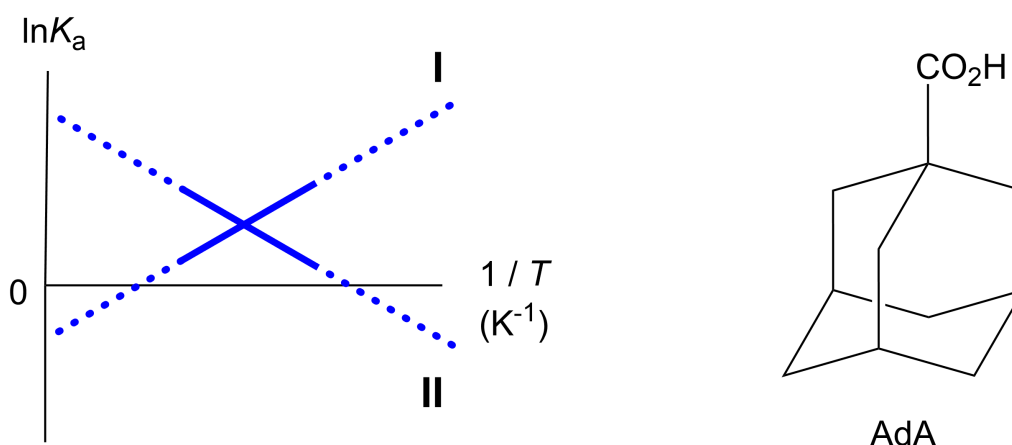
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  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.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

Similarly, the  $K_a$  values of  $\text{CH}_4$  and  $\mathbf{1}_2$  given as eq (2) at various temperatures in  $\text{C}_6\text{D}_6$  were also determined by  $^1\text{H}$  NMR measurements. The plots of the two association constants (as  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) are shown below.



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is ( 1 ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) 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 3pt and B.

	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA

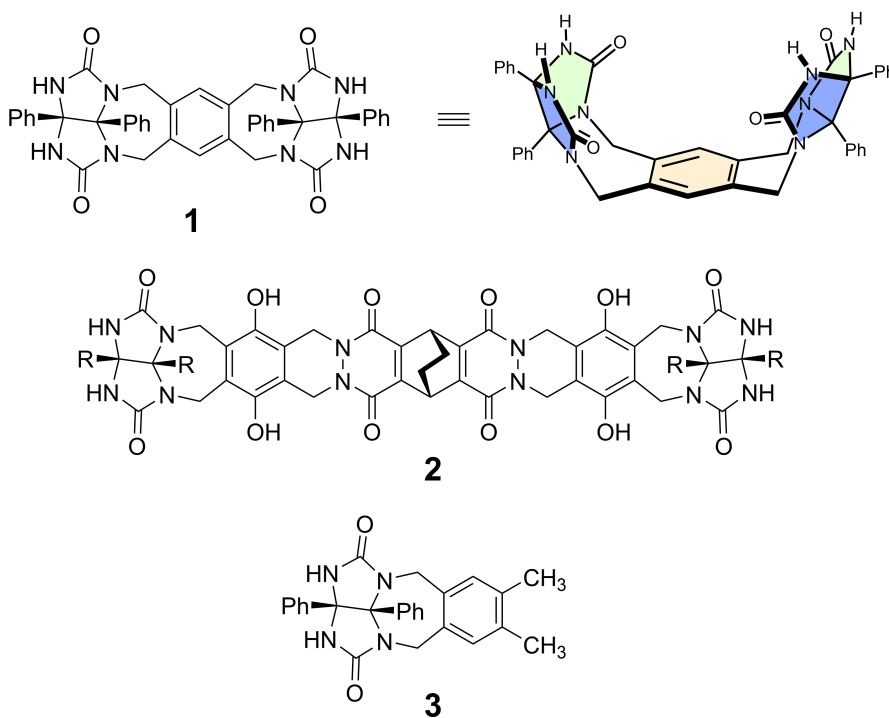
## 캡슐을 좋아하는 것과 싫어하는 것

총합의 10%						
문제	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	합계
배점	13	2	2	3	3	<b>23</b>
점수						

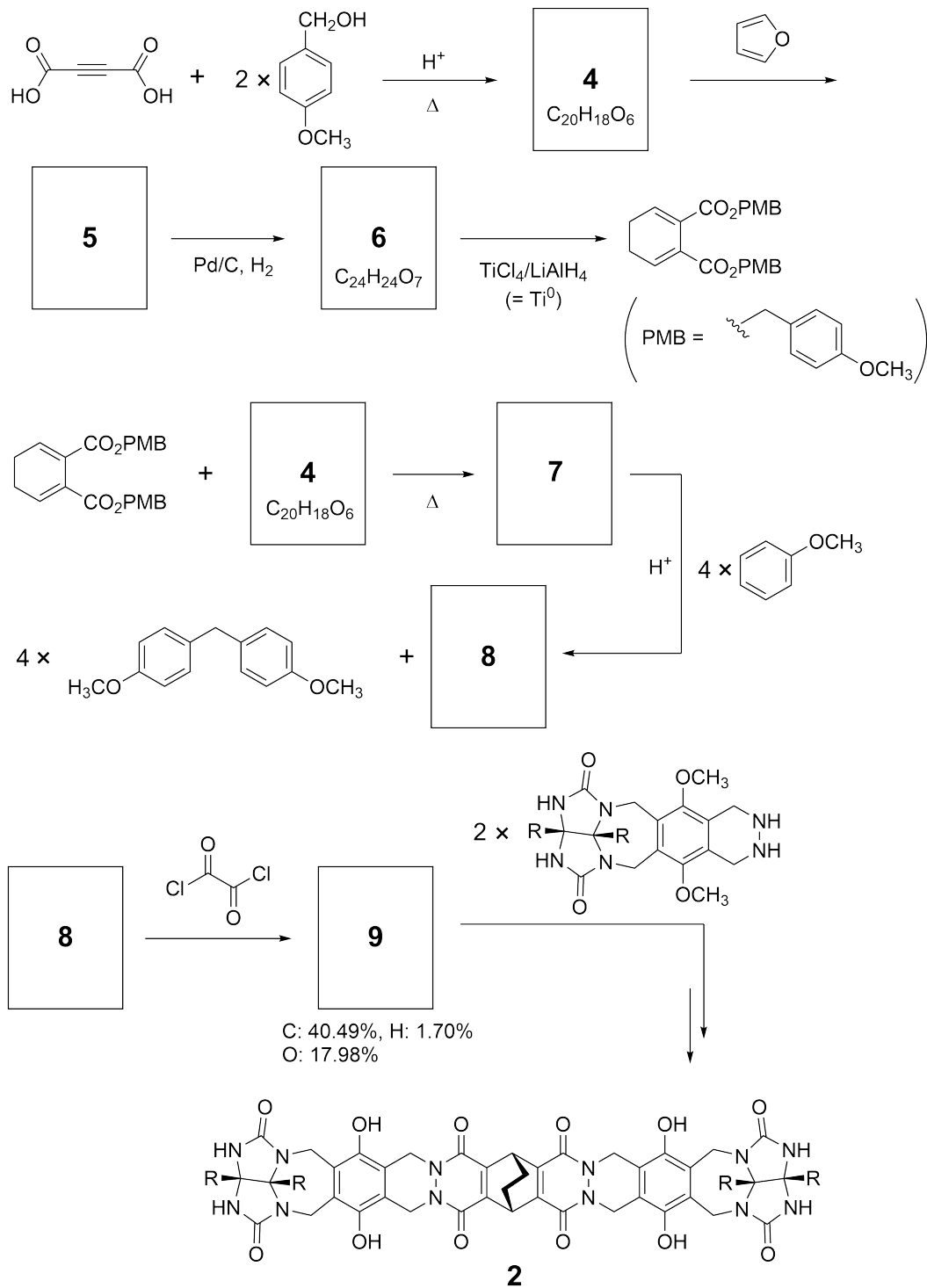
착한 아이라면 이런 장난을 치지 않겠지만, 테니스 공의 봉합 부분을 뜯어내면 두 개의 U-자 모양 조각으로 분리할 수 있다.



여기에 착안하여 서로 다른 크기의 U-모양 분자인 화합물 **1**과 **2**를 합성하였다. 화합물 **3**은 **1**의 대조군으로 만들었고, 이 화합물들의 캡슐화 거동을 조사하였다.



2의 합성 경로는 아래와 같다. 화합물 9의 원소 분석 조성은 질량비로 C; 40.49%, H; 1.70%, O; 17.98%이다.







KOR-3 C-9 Q-3

# Q9-3

Korean (Korea)

**A.1** 4-9의 구조를 그려라; 입체화학은 무시해도 된다. p-메톡시벤질기(p-methoxybenzyl)는 위의 반응식들에서 보이는 것처럼 전체 구조를 그리지 말고 치환기로 "PMB"라고 표기하라. 13pt

1의 질량 분석 스펙트럼에서는 이합체( $1_2$ )에 해당하는 이온 피크가 뚜렷하게 관찰되는 반면, 3의 질량 분석 스펙트럼에서  $3_2$ 에 해당하는 이온 피크는 관찰되지 않았다.  $1_2$  용액의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 통해 1에서 유래하는 모든 NH 양성자는 화학적으로 동등(chemically equivalent)한 것으로 관찰되었고, 그것들의 화학적 이동값(chemical shift)은 3의 NH 양성자의 화학적 이동값과 현저하게 다를 것을 알았다. 이 결과는 1에 있는 NH 부분들과 또 다른 1에 있는 원자 X들 사이에 수소 결합을 이루어 이합체 캡슐을 형성함을 보여준다.

**A.2** 1에 X로 적절한 모든 원자들에 동그라미를 치시오. 2pt

**A.3** 이합체 캡슐( $1_2$ )에 있는 수소 결합의 개수를 써라. 2pt

이합체 캡슐 **1** ( $1_2$ )에는 내부 공간이 있어서 적당한 소분자 Z를 그 안에 가둘 수 있다. 이 현상은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

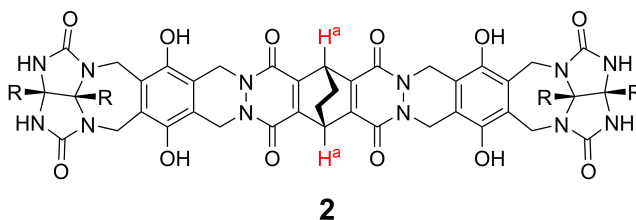


Z를  $1_2$  내부에 캡슐화하는 과정의 평형 상수는 아래와 같이 주어진다:

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

분자가 캡슐 내에 가두지는 현상은 NMR 분광학으로 모니터링할 수 있다. 예를 들어  $C_6D_6$ 에서 찍은  $1_2$ 의 NMR 스펙트럼 시그널은  $CH_4$ 를 넣기 전과 후가 다르다.

화합물 **2** 역시 견고하고 더 큰 이합체 캡슐( $2_2$ )을 형성한다. 다른 모든 조건들은 동일하게 하고, 세 가지 용매 ( $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$ , 및  $C_6D_6/C_6D_5F$  혼합 용매)에서  $2_2$ 의  $^1H$  NMR 스펙트럼을 측정하였다. 이들 각 용매에서 **2**의  $H^a$  양성자에 해당하는 화학적 이동값들이 아래에 정리되어 있고, 이 값들 이외에 **2**의  $H^a$ 에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 캡슐 내부에는 가능한 최대 개수의 용매 분자가 항상 가두어져 있고, 채워진 캡슐의 종류에 따라 각각 다른 피크를 나타낸다고 가정하라.



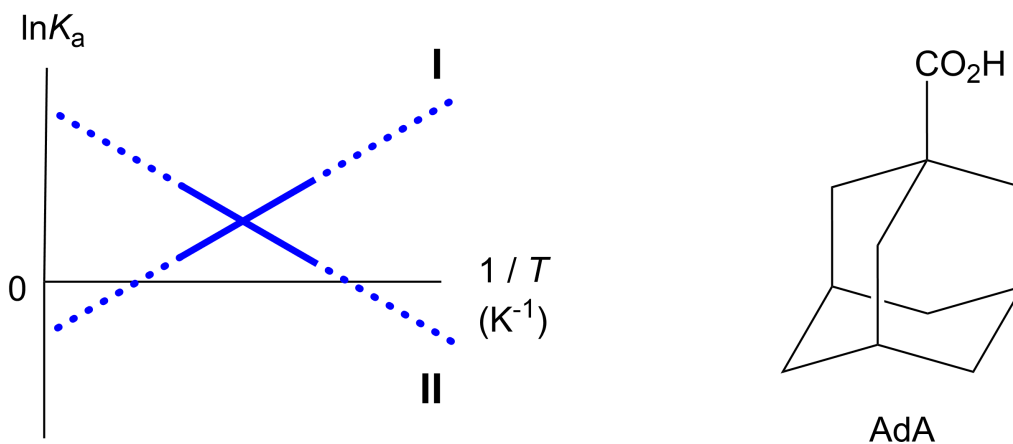
용매	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** 각  $H^a$  피크를 나타내는  $2_2$  캡슐들에 가두어진  $C_6D_6$ 와  $C_6D_5F$  분자들의 개수를 쓰시오. 3pt

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 용매에서 측정된 <sup>1</sup>H NMR로부터 2<sub>2</sub> 안에 1-아다만테인카복실산(AdA) 한 분자가 가둬질 수 있음을 알았고, 아래와 같이 표현된 회합 상수(K<sub>a</sub>)는 여러 온도에서 측정되었다. 여기서 [solvent@2<sub>2</sub>]는 한 개 또는 그 이상의 용매 (solvent) 분자들을 가둔 캡슐의 농도를 의미한다.

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

이와 비슷하게, 여러 온도에서 식(2)에 주어진 CH<sub>4</sub>와 1<sub>2</sub> 사이의 회합 상수 K<sub>a</sub>들도 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 용매에서 <sup>1</sup>H NMR 측정을 통해 결정하였다. 이 두 가지 회합 상수들의 (ln K<sub>a</sub> 대 1/T) 그래프가 아래와 같다.



1<sub>2</sub>에는 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 분자가 갇혀있지 않다. 직선 II에서, 엔트로피 변화(ΔS)는 ( 1 )이고 엔탈피 변화(ΔH)는 ( 2 )이므로 직선 II가 나타내는 캡슐화과정의 원동력(driving force)은 ( 3 )이다. 따라서, 직선 I은 ( 4 )에 해당하며, 직선 II는 ( 5 )에 해당한다.

A.5 괄호 (1)-(5)에 들어갈 적합한 말들을 골라 답안지에 A와 B로 표시하십시오.

3pt

	A	B
(1)	양수	음수
(2)	양수	음수
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 <sub>2</sub> 와 CH <sub>4</sub>	2 <sub>2</sub> 와 AdA
(5)	1 <sub>2</sub> 와 CH <sub>4</sub>	2 <sub>2</sub> 와 AdA



KOR-3 C-9 A-1

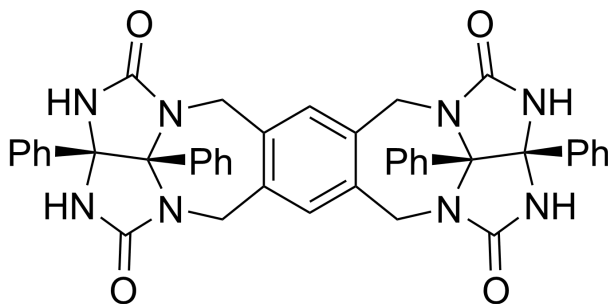
**A9-1**  
Korean (Korea)

**캡슐을 좋아하는 것과 싫어하는 것**

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pt)	<b>5</b> (3 pt)
<b>6</b> (2 pt)	<b>7</b> (2 pt)
<b>8</b> (2 pt)	<b>9</b> (2 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) of H <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 의 개수	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F의 개수
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_