LTU-2 C-0 C
Povilas Dapsys

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

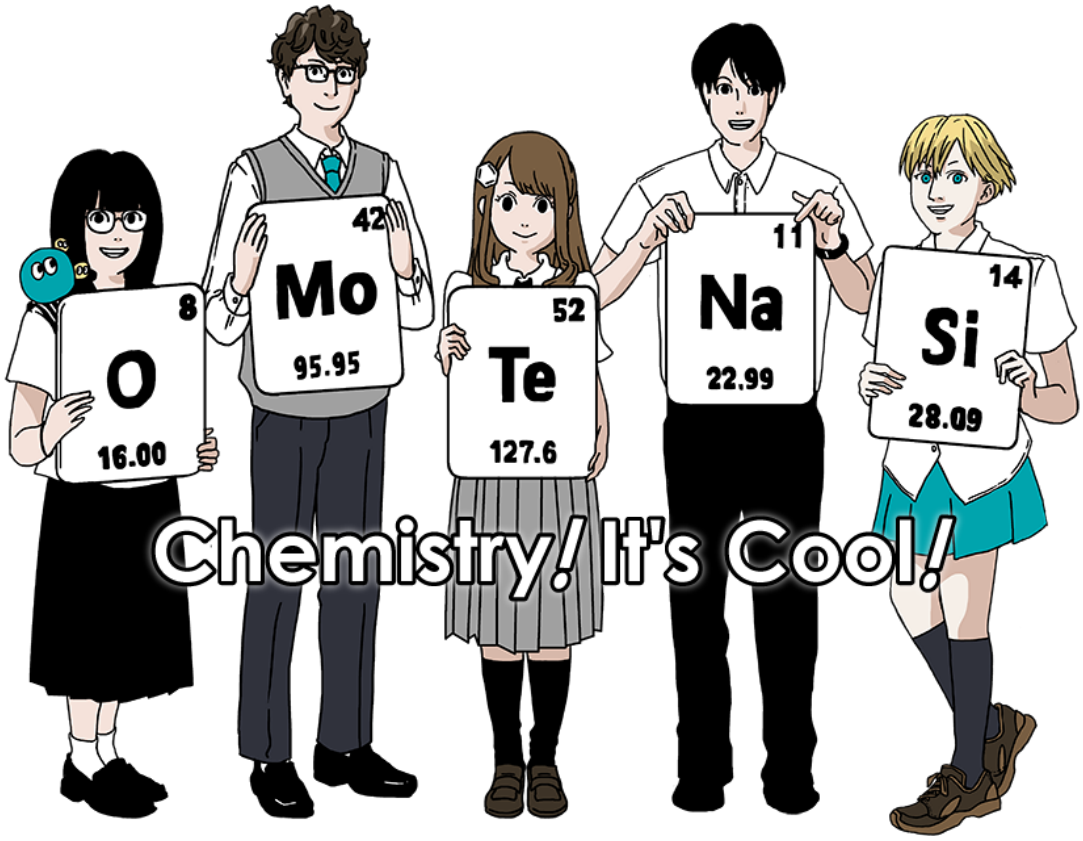
Lithuanian (Lithuania)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Lithuanian (Lithuania)

Bendrosios instrukcijos

- Atsakymus rašykite tik tušinuku arba parkeriu.
- Skaičiuotuvas, kurį naudojate, negali būti programuojamas.
- Šiame rinkinyje yra **9 užduotys**.
- Galite spręsti užduotis bet kokia tvarka.
- Užduočių sprendimui turite **5 valandas**.
- **Pradėkite** spręsti užduotis po komandos **START**.
- Sprendimus rašykite **atsakymų lapuose** tam skirtuose laukeliuose. Bus vertinama tik tai, kas parašyta sprendimams skirtuose laukeliuose. Juodraščiui galite naudoti klausimų lapų antrąsias puses.
- Jei užduočiai išspręsti reikia sprendimo, užrašykite jį. Maksimalų taškų skaičių už teisingą atsakymą gausite tik pateikę sprendimą.
- Likus **30-minučių** iki užduočių sprendimo pabaigos, prižiūrėtojas jums tai praneš.
- Išgirdus komandą **STOP** nedelsiant privalote baigti spręsti užduotis. Jei nepaklusite šiai komandai ir vis tiek toliau spręsite užduotis, būsite diskvalifikuoti.
- Pasitikslinimui visuomet galite paprašyti šio užduočių rinkinio oficialiosios angliškos versijos.
- Be leidimo negalite palikti savo darbo vietos. Jei prisireiks pagalbos (sulūš skaičiuotuvas, užsimanysite į tualetą ar pan.), pakelkite ranką ir prižiūrėtojas jums pagelbės visais šiais klausimais.

AŠTRAUS PROTO IR ŽVITRIŲ AKIŲ! SĖKMĖS!

Užduotys ir vertinimo informacija

	Pavadinimas	Mėlynieji taškai	Raudonieji taškai
1	Vandenilis metalo paviršiuje	**24**	**11**
2	Izotopų laiko kapsulė	**35**	**11**
3	Lambert–Beer dėsnis?	**22**	**8**
4	Cinko redokso chemija	**32**	**11**
5	Silicio paslaptys	**60**	**12**
6	Pereinamųjų metalų kietafazė chemija	**45**	**13**
7	Nebenzeninių aromatiškumų pasaulyje	**36**	**13**
8	Suk, suk ratelį, suk į vieną pusę	**26**	**11**
9	Molekulinės kapsulės	**23**	**10**
		Iš viso	**100**

Konstantos ir lygtys

Konstantos

Šviesos greitis vakuume	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck konstanta	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementarusis krūvis	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Elektrono masė	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektrinė konstanta (vakuumo dielektrinė skvarba)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro konstanta	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann konstanta	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday konstanta	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Universalioji dujų konstanta	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Atominis masės vienetas	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standartinis slėgis	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosferinis slėgis	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
0 laipsnių pagal Celsijų	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstremas	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometras	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvoltas	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Milijoninė dalis	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Milijardinė dalis	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Trilijoninė dalis	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Natūrinio logaritmo pagrindas (Euler'io skaičius)	$e = 2.718281828459045$

G0-4

Lithuanian (Lithuania)

Lygtys

Idealiųjų dujų lygtis	$PV = nRT$, kur P yra slėgis, V yra tūris, n yra medžiagos kiekis, T yra idealiųjų dujų absoliučioji temperatūra.
Kulono dėsnis	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, kur F yra elektrostatinė jėga, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ yra Kulono konstanta, q_1 ir q_2 yra elektros krūviai, ir r yra atstumas tarp tų krūvių.
Pirmasis termodinamikos dėsnis	$\Delta U = q + w$, kur ΔU yra vidinės energijos pokytis, q yra tiekiamas šilumos kiekis, w yra atliktas darbas.
Entalpija H	$H = U + PV$
Entropija pagal Boltzmann'ą S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, kur W yra mikrobūsenų skaičius.
Entropijos pokytis ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, kur q_rev yra grįžtamojo proceso šilumos kiekis.
Gibbs'o laisvoji energija G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, kur K yra pusiausvyros konstanta, z yra elektronų skaičius, E° yra standartinis elektrodo potencialas.
Reakcijos momentinė konstanta Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Reakcijai: $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, kur [A] yra medžiagos A koncentracija.

Šilumos kiekis Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, kur c_{m} yra nuo temperatūros nepriklausanti molinė šiluminė talpa.
Nernst'o lygtis redokso reakcijoms	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, kur C_{ox} yra oksiduotosios formos koncentracija, C_{red} yra redukuotosios formos koncentracija.
Arrhenius lygtis	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, kur k yra greičio konstanta, A yra priešeksponentinis faktorius, E_a yra aktyvacijos energija. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer lygtis	$A = \varepsilon l c$, kur A yra sugertis, ε yra molinis sugerties koeficientas, l yra optinio kelio ilgis, c yra tirpalo koncentracija.
Henderson–Hasselbalch lygtis	Pusiausvyrai: $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, kur pusiausvyros konstanta yra K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Fotono energija	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, kur ν yra dažnis, λ yra šviesos bangos ilgis.
Geometrinės progresijos suma	Kai $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Supaprastinimas, kurį galima naudoti sprendžiant užduotis	Kai $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

G0-6

Lithuanian (Lithuania)

Periodinė elementų lentelė

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

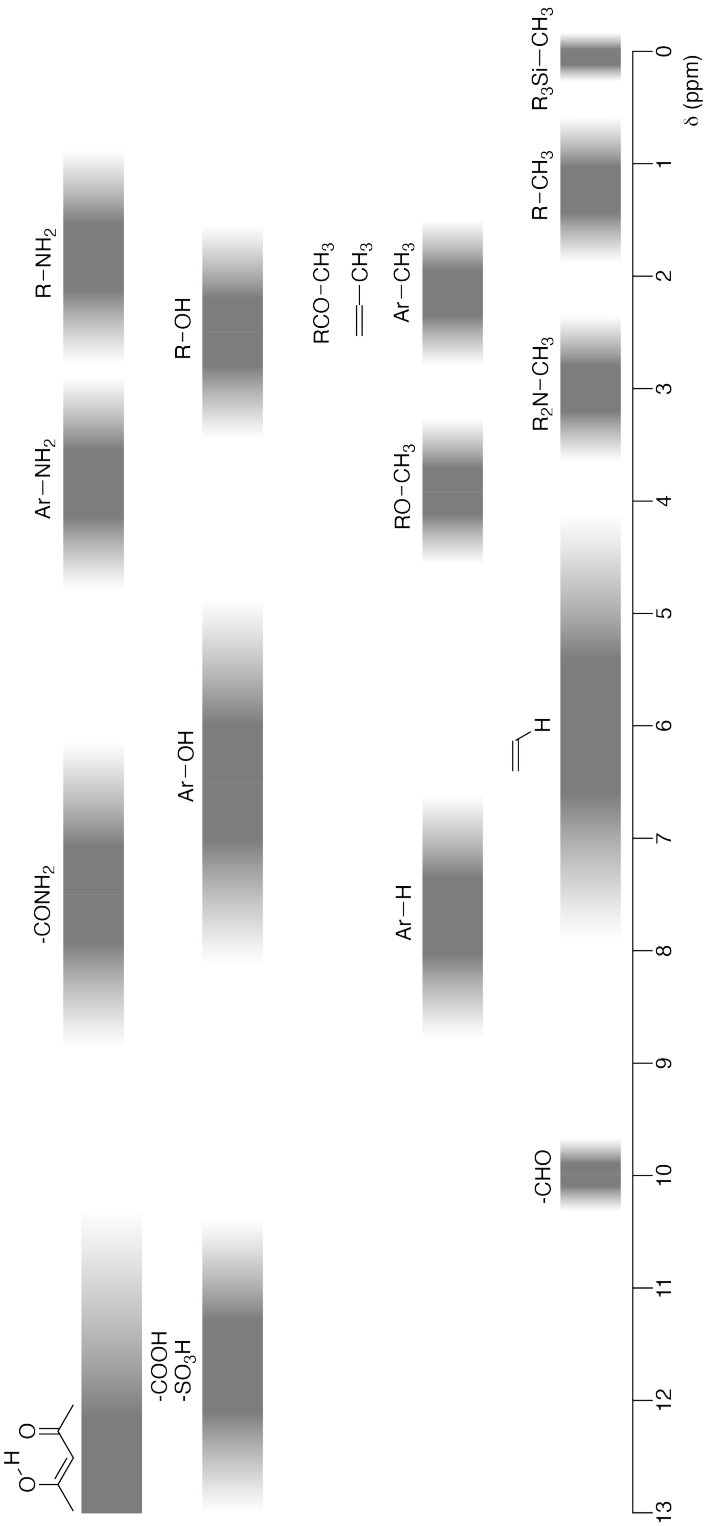
Key: 113 Nh Nihonium [278] — atomic number / Symbol / name / atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

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

G0-7

Lithuanian (Lithuania)

^{1}H BMR cheminiai poslinkiai



$\Delta\delta$ vienai papildomai alkilgrupei: apie +0.4 ppm

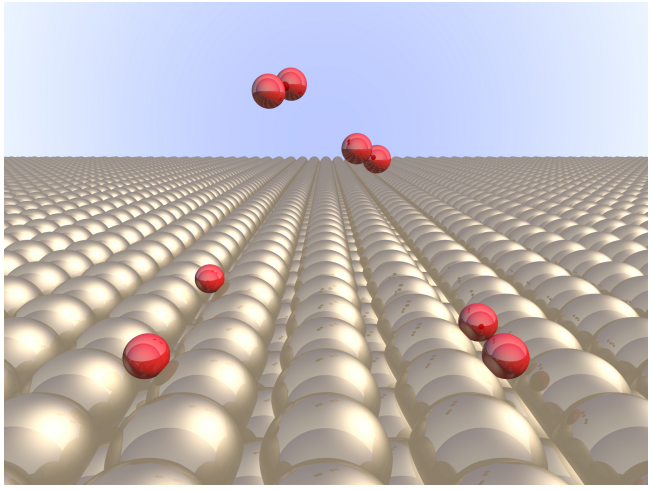
LTU-2 C-1 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Vandenilis metalo paviršiuje

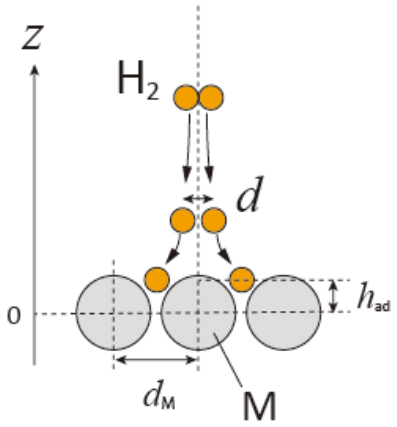
11 % visų taškų							
Klausimas	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Iš viso**
Taškai	6	4	5	3	3	3	**24**
Įvertinimas							



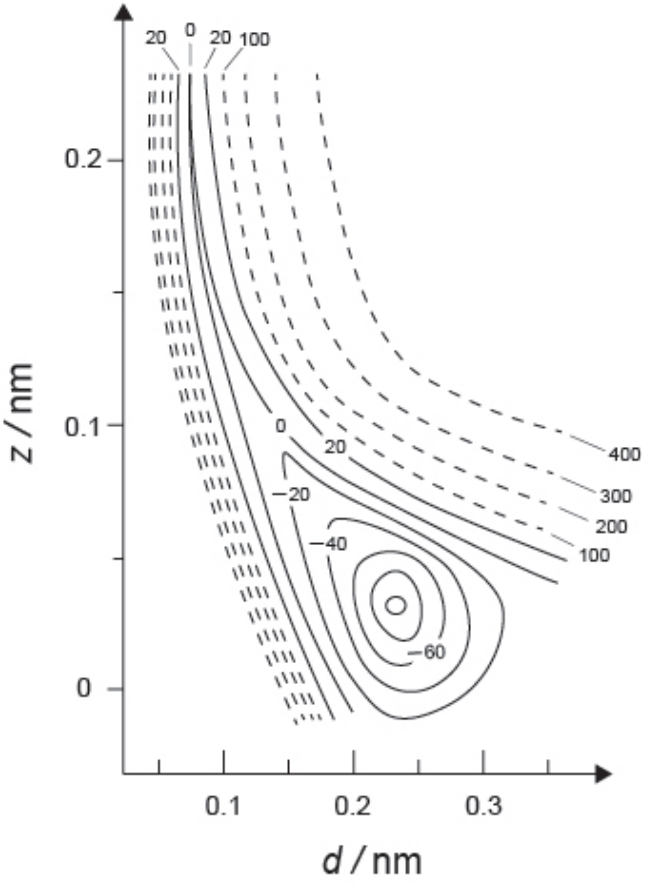
Iškastinį kurą galėtų pakeisti vandenilis. Šioje užduotyje nagrinėsime vandenilio saugojimo ir transportavimo problemas. Vandeniliui laikyti galima panaudoti metalus.

A dalis

Vandenilis pirmiausia adsorbuojamas metalo paviršiuje, o po to skverbiasi į metalo gilumą. Nagrinėsime metalo paviršiuje vykstančią reakciją: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, (čia (g) reiškia vandenilį dujų fazėje, o (ad) - adsorbuotą metalo paviršiuje). Metalo paviršių (M) pasiekusios vandenilio molekulės (H_2) disocijuoja. Todėl metalo paviršiuje yra adsorbuotų vandenilio atomų (1 pav.). H_2 molekulių potencinė energija susijusi su dviem kintamaisiais: tarpatominiu atstumu d ir aukščiu z , kuris matuojamas paviršinių metalo atomų centrų atžvilgiu. Laikykime, kad per dviejų H atomų centrus einanti ašis yra lygiagreti paviršiui, o gravitacija veikia vertikalios punktyrinės linijos (1 pav.) kryptimi. 2 pav. parodytos potencinės energijos kreivės. Skaitiniai duomenys rodo potencinę energiją, išreikštą kJ moliui H_2. Atstumai tarp ištisinių kreivių yra 20 kJ mol^{-1}, atstumai tarp punktyrinių kreivių yra 100 kJ mol^{-1}, o atstumai tarp ištisinių ir punktyrinių kreivių yra 80 kJ mol^{-1}. Spręsdami ignoruokime nulinio taško virpesių (zero-point vibration) energiją.



1 pav. Kintamųjų apibūdinimas. Paveikslas padarytas nesilaikant mastelio.



2 pav.

A.1 Kiekvienam atvejui ((i)–(iii)), **parinkite** artimiausiai tinkančią skaitinę vertę iš sąrašo nuo A iki G. 6pt

(i) Atstumas tarp atomų dujinėse H_2 molekulėse yra:
(ii) 1 pav. atstumas tarp metalo atomų d_M yra:
(iii) 1 pav. atstumas tarp adsorbuoto H atomo ir paviršiaus h_{ad} yra:

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 Kiekvienam atvejui ((i)–(ii)), **parinkite** artimiausiai tinkančią skaitinę vertę iš sąrašo nuo A iki H. 4pt

(i) Energija, reikalinga dujinėms H_2 molekulėms disocijuoti į dujinius H atomus [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$] yra:
(ii) dujinėms H_2 molekulėms adsorbuojantis metalo paviršiuje išsiskirianti energija [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$] yra:

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

B dalis

Adsorbuoti vandenilio atomai arba patenka į metalo gilumą ir tampa absorbuotais, arba rekombinuoja ir desorbuojasi nuo paviršiaus atgal į dujas (1a ir 1b reakcijų lygtys). H(ab) žymi absorbuotus, t.y. metalo gilumoje esančius atomus.

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

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

Adsorbcijos, desorbcijos ir absorbcijos reakcijų greičiai, išreikšti paviršiaus vietai, žymimi $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ ir $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$, atitinkamai. Šių greičių lygtys yra:

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

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

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

čia $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ ir $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ yra reakcijos greičio konstantos, o $P_{\mathrm{H_2}}$ yra $\mathrm{H_2}$ slėgis. θ yra H atomais užimtų paviršiaus adsorbcijos vietų dalis, šis dydis yra intervale ($0 \leq \theta \leq 1$). Daromos prielaidos, kad adsorbcija ir desorbcija yra daug greitesni už absorbciją procesai, t.y. $r_1, r_2 \gg r_3$, o θ išlieka pastovi.

B.1 greitis r_3 gali būti išreiškiamas lygtimi: 5pt

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

Susiekite (išveskite išraišką), kaip parametras C susijęs su k_1 ir k_2.

Q1-5

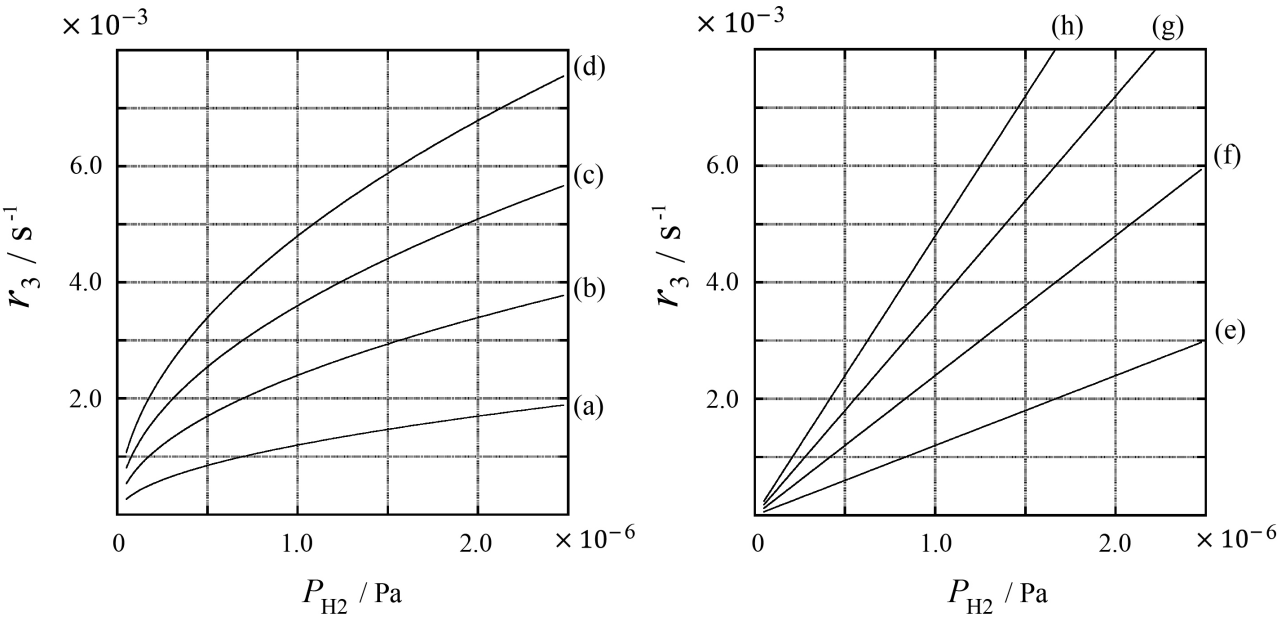
Lithuanian (Lithuania)

Į 1 litro (1L = 1.0×10^{-3} m^3) indą įdėtas metalo mėginys. Inde yra H_2, kurio slėgis $P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa . Vandenilio atomų adsorbcijos vietų tankis metalo paviršiuje yra $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Paviršiaus temperatūra palaikoma pastovi ir lygi $T = 400$ K. Vykstant 1a ir 1b reakcijoms slėgis P_{H_2} mažėja pastoviu greičiu, lygiu $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Laikykite, kad H_2 yra idealiosios dujos, o metalo mėginio tūris yra nykstamai mažas lyginant su indo tūriu.

B.2 **Apskaičiuokite** kiekį (moliais) H atomų, absorbuojamų per paviršiaus ploto vienetą per laiko vienetą, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 Kai $T = 400$ K, parametras C yra 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Apskaičiuokite** konstantą k_3 400 K temperatūroje. Jeigu nepavyko išspręsti **B.2** užduoties, laikykite, kad $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 Esant kitai temperatūrai T, parametras $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} o konstanta $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. **Nurodykite**, kuri kreivė (iš pažymėtų raidėmis (a)-(h)) šioje temperatūroje rodo r_3 kaip funkciją nuo P_{H_2}. 3pt



Vandenilis metalo paviršiuje

A dalis

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

B dalis

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

LTU-2 C-2 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Izotopų laiko kapsulė

11 % visų taškų					
Klausimas	A.1	A.2	A.3	A.4	**Iš viso**
Taškai	8	8	10	9	**35**
Įvertinimas					



Molekulinės dalelės gali skirtis izotopine sudėtimi, pavyzdžiui CH_4 ir CH_3D. Angliškai tokios dalelės vadinamos *isotopologues*. Paprastai laikoma, kad tokių dalelių cheminės savybės yra identiškos. Tačiau iš tikrųjų šios dalelės šiek tiek skiriasi savo savybėmis.

Laikykite, kad visos šioje užduotyje nagrinėjamos medžiagos yra dujinės būsenos.

Išnagrinėkime tokią pusiausvyrą:

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

Didėjant sistemos galimų mikrobūsenų skaičiui W, didėja entropija, S:

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

Molekulės $^{12}C^{16}O_2$ arba $^{12}C^{18}O_2$ $W = 1$. Tačiau molekulės $^{12}C^{16}O^{18}O$ dydis $W = 2$, nes skiriasi deguonies atomai. Kadangi lygties (1) dešinėje pusėje yra dvi $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekulės, tai $W = 2^2 = 4$.

A.1 Nepriklausomai nuo temperatūros (3) lygties entalpijos pokytis ΔH yra teigiamas. 8pt

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

Apskaičiuokite (3) lygties pusiausvyros konstantą K labai žemoje (laikykite, kad $T \to 0$) ir labai aukštoje temperatūroje (t.y. $T \to +\infty$). Laikykite, kad visose temperatūrose vyksta ta pati reakcija ir kad didėjant temperatūrai ΔH artėja prie pastovios reikšmės.

Žemiau parašyto proceso Δ*H* gali būti paaiškinamas remiantis molekulių virpesiais (vibracijomis).

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

Esant T = 0 K dviatomės molekulės, kurios virpesių dažnis ν [s^{-1}] , virpesių energija išreiškiama:

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

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

čia k yra jėgos konstanta, o μ redukuotoji masė, apskaičiuojama žinant dviatomės molekulės atomų mases m_1 ir m_2:

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

A.2 H_2 virpesių dažnis, išreikštas bangos skaičiumi yra 4161.0 cm^{-1}. **Apskaičiuokite** žemiau parašytos reakcijos ΔH (išreikštą J mol^{-1}) , kai T = 0 K. 8pt

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

Laikykite, kad:

- ΔH lemia tik virpesių energija.
- molekulių H_2, HD, ir D_2 jėgos konstantos k yra vienodos.
- H atomo masė yra 1 atominis vienetas , o D atomo 2 atominiai vienetai.

Pusiausvyroje esančios sistemos H_2, HD, ir D_2 molinis santykis priklauso nuo temperatūros. Ženklu Δ_{D_2} pažymėtas D_2 molinio santykio pokytis.

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

čia R_{D_2} yra $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ nagrinėjamajame mišinyje, o $R^*_{D_2}$ yra $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ kai $T \to +\infty$. Būtina paminėti, kad kai $T \to +\infty$ izotopų pasiskirstymas tampa atsitiktinis.

A.3 Laikykite, kad D ir H paplitimas gamtoje atitinkamai yra 1.5576×10^{-4} ir $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. **Apskaičiuokite** Δ_{D_2} esant gamtiniam D paplitimui, kai yra nusistovėjusi izotopų mainų pusiausvyra (4 lygtis), o temperatūra yra tokia, kurioje šios reakcijos K = 0.300. 10pt

Bendru atveju mažėjant temperatūrai didėja du sunkius izotopiškai pakeistus atomus turinčių molekulių molinė dalis. Panagrinėkime molinę dalį CO_2 molekulių, kurių santykinės masės yra 44 ir 47. Molekules žymėsime $CO_2[44]$ ir $CO_2[47]$. Dydis Δ_{47} apibrėžiamas taip:

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

R_{47} rodo $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ nagrinėjamajame mišinyje , o R^*_{47} rodo $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$, kai$T \to +\infty$. Gamtiniai izotopų paplitimai nurodyti žemiau. Izotopus, kurie šiose lentelėse nenurodyti, ignoruokite.

	^{12}C	^{13}C
gamtinis paplitimas	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
gamtinis paplitimas	0.997621	0.0003790	0.0020000

Žemiau nurodyta Δ_{47} priklausomybė nuo absoliučiosios temperatūros (kelvinais).

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

A.4 Ištyrus Antarkties jūros dugno iškastinio planktono mėginį nustatyta, kad R_{47}= 4.50865×10^{-5}. **Apskaičiuokite** temperatūrą (naudokite nurodytą R_{47}). Laikoma, kad tokia buvo oro temperatūra tada, kai planktonas buvo gyvas. Skaičiuodami atsižvelkite tik į pagrindinę izotopiškai pakeistą molekulę $CO_2[47]$. 9pt

Izotopų laiko kapsulė

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

LTU-2 C-3 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer dėsnis?

8 % visų taškų				
Klausimas	A.1	B.1	B.2	**Iš viso**
Taškai	10	6	6	**22**
Įvertinimas				

Šioje užduotyje ignoruokite tirpiklio ir celės sugertį. Visų tirpalų ir dujų temperatūra yra pastovi ir lygi 25 °C.

A dalis

Vandeninis tirpalas **X** pagamintas naudojant HA ir NaA. Tirpale **X** koncentracijos $[A^-]$, $[HA]$, ir $[H^+]$ atitinkamai yra 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1} ir1.00×10^{-4} mol L^{-1}. Jas lemia ši pusiausvyra:

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

A dalyje naudojamų celių optinis spindulio kelias yra l. Ignoruokite tankio pokyčius, atsirandančius dėl tirpalų skiedimo. Laikykite, kad nevyksta jokia kita reakcija, o tik (1) lygtyje nurodyta.

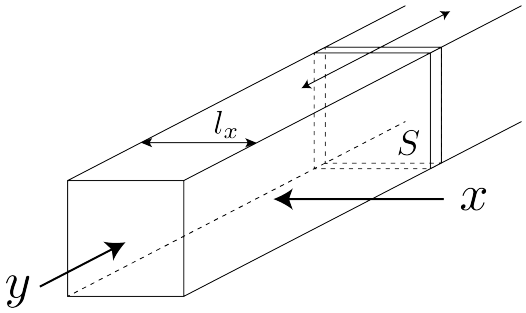
A.1 Pradinė tirpalo **X** sugertis yra A_1 , kai naudojamas bangos ilgis λ_1. Po to tirpalas praskiestas tiek, kad jo tūris padvigubėjo. Skiesta įpilant vandeninio HCl tirpalo, kurio pH= 2.500. Po skiedimo tirpalo sugertis liko tokia pati A_1 kai naudojamas bangos ilgis λ_1. **Nustatykite** santykį $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kur$\varepsilon_{HA}$ ir ε_{A^-} yra atitinkamai HA ir A^-, sugerties koeficientai esant λ_1. 10pt

B dalis

Išnagrinėkime dujų fazėje nusistovėjusią pusiausvyrą.

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

Grynos dujos D įleistos į stačiakampio gretasienio formos skaidrią celę, kurioje viena sienelė gali slankioti. Šios sienelės plotas yra S (žr. paveikslą žemiau). Dujų pradinis slėgis yra P ir dėl slankios sienelės jis nekinta. Dujų sugertis yra $A = \varepsilon(n/V)l$, kur ε, n, V, ir l atitinkamai yra sugerties koeficientas, dujų kiekis moliais, dujų tūris, ir optinio kelio ilgis. Laikykite, kad visos dujos yra idealiosios.



Galite naudoti tokius žymėjimus

	Pradinė būsena		Pusiausviroji būsena	
	D	M	D	M
Dalinis slėgis	P	0	p_D	p_M
Kiekis moliais	n_0	0	n_D	n_M
Tūris	V_0		V	

B.1 Kryptimi x (žr. pav.) išmatuota dujų sugertis yra A_{B1}, kai naudojamas bangos ilgis λ_{B1} . Sugertis buvo tokia pati ir pradiniu momentu, ir nusistovėjus pusiausvyrai. **Nustatykite** santykį $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ esant λ_{B1}, kur ε_D ir ε_M atitinkamai yra D ir M sugerties koeficientai. 6pt

B.2 Matuojant y kryptimi ir naudojant bangos ilgį λ_{B2}, sugertis buvo A_{B2} tiek pradžioje, kai $l = l_{y0}$, tiek nusistovėjus pusiausvyrai, kai $l = l_y$. **Nustatykite** santykį $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ esant λ_{B2}. 6pt

Lambert–Beer dėsnis?

A dalis

A.1 (10 pt)

(Tęsinys kitame lape)

A.1 (cont.)

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

B dalis

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

LTU-2 C-4 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Cinko redokso chemija

11 % visų taškų							
Klausimas	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Iš viso**
Taškai	6	5	4	3	5	9	**32**
Įvertinimas							



Jau labai daug metų, kaip cinkas naudojamas įvairių lydinių gamybai. Pramoninėse nuotekose esantis cinkas pašalinamas vykdant nusodinimo reakcijas. Taip išvalomas vanduo, o nuosėdos panaudojamos cinko regeneracijai.

A dalis

Cinko hidroksido $Zn(OH)_2(s)$ tirpinimas susijęs su pusiausvyromis (1)-(4). Konstantų vertės nurodytos 25 °C temperatūroje.

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

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

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

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

Cinko tirpumas (cinko turinčių dalelių bendra koncentracija sočiajame tirpale) S apibrėžiamas (5) lygtimi.

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

A.1	**Apskaičiuokite** pH intervalą, kuriame $[Zn(OH)_2(aq)]$ yra didžiausia iš $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ ir $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$ koncentracijų. Laikykite, kad yra nusistovėjusios visos (1)-(4) pusiausvyros.	6pt

A.2	Esant pH = 7.00 pagamintas sotusis Zn(OH)2 tirpalas. Tirpalas nufiltruotas. Tada į filtratą pridėta NaOH tiek, kad pH padidėtų iki 12.00. **Apskaičiuokite**, kiek molinių procentų cinko pasišalina nuosėdų pavidalu pakeitus pH nuo 7.00 iki 12.00. Ignoruokite tirpalo temperatūros ir tūrio pokyčius.	5pt

B dalis

Paskui susidariusios cinko hidroksido nuosėdos kaitinamos. Vyksta reakcija:

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

Galiausiai cinko oksidas redukuojamas vandeniliu:

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

B.1	Tam, kad vyktų (7) reakcija, kai vandenilio dujų slėgis palaikomas 1 bar, reikia sumažinti susidarančių vandens garų dalinį slėgį. **Apskaičiuokite** didžiausią vandens garų dalinį slėgį, kuriam esant dar vyksta (7) reakcija. Temperatūra 300 °C. Cinko oksido ir vandens garų Gibso susidarymo energijos kai temperatūra yra 300 °C , o kiekvienos dujinės medžiagos slėgis yra 1 bar:$\Delta G_{ZnO}(300°C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} ir$\Delta G_{H_2O}(300°C) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}.	4pt

Metalas-oras baterijose neigiamuoju elektrodu (anodu) naudojamas metalinis cinkas. Elektrodas sudarytas iš Zn ir ZnO. Ant jo vyksta žemiau parašyta redokso reakcija, dėl kurios gaminama elektros srovė. Elektrovaros jėga (evj) 25 °C temperatūroje ir 1 bar slėgyje, yra $E°$.

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

B.2	Cinko-oro baterija buvo iškrauta. Procesas vykdytas 24 valandas, srovės stipris visą laiką buvo 20 mA. **Apskaičiuokite** neigiamojo elektrodo (anodo) masės pokytį vykstant iškrovimo procesui.	3pt



Fuji kalnas

B.3 Panagrinėkime cinko-oro baterijos elektrovaros jėgos pokytį pasikeitus proceso sąlygoms. **Apskaičiuokite** elektrovaros jėgą Fuji viršukalnėje, jei temperatūra ten yra $-38\,^{\circ}$C (vasario mėn.). Kalno aukštis 3776 m. Oro slėgio priklausomybė nuo aukščio išreiškiama lygtimi: 5pt

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

Žymėjimai ir matai: aukštis $h\,[\text{m}]$ temperatūra $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Atmosferoje deguonies molinė dalis yra 21%. (8) reakcijos Gibso energijos pokytis $-38\,^{\circ}$C temperatūroje ir 1 bar slėgyje yra: $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ at $-38\,^{\circ}$C .

B.4 **Apskaičiuokite** (6) reakcijos Gibso energijos pokytį esant $25\,^{\circ}$C. Standartiniai redukcijos potencialai $E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ ir $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ ($25\,^{\circ}$C temperatūroje ir 1 bar slėgyje) duoti lygtyse (10) ir (11). 9pt

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

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

Cinko redokso chemija

A dalis

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

B dalis

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

LTU-2 C-5 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 5
Cover sheet

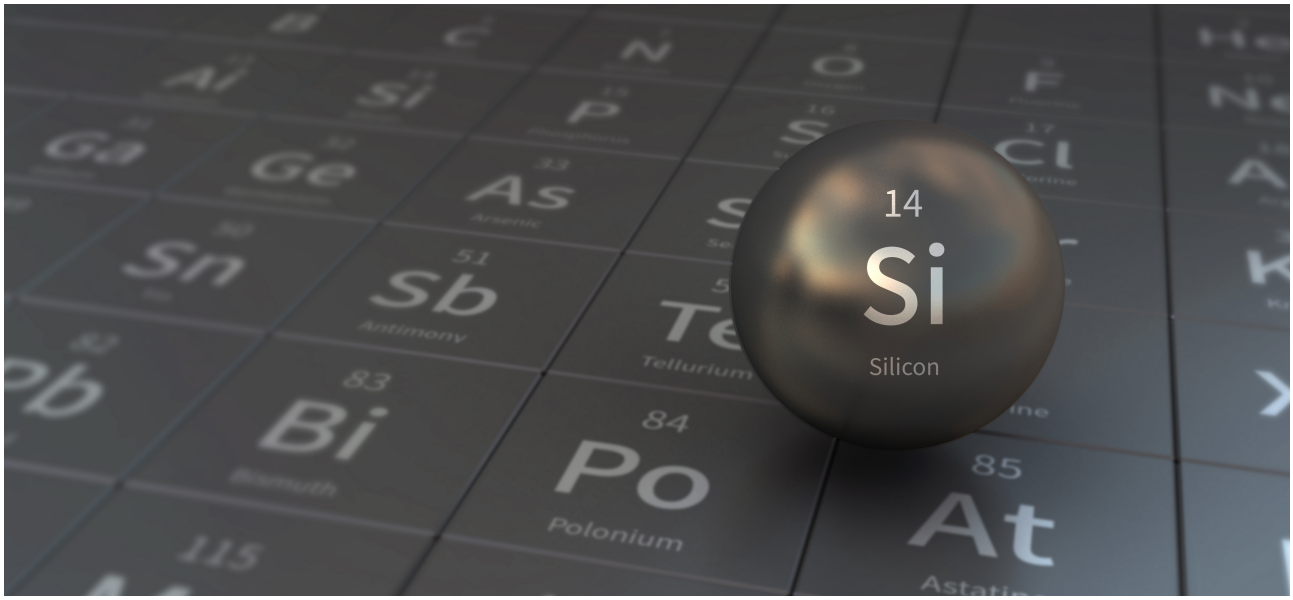
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Lithuanian (Lithuania)

Silicio paslaptys

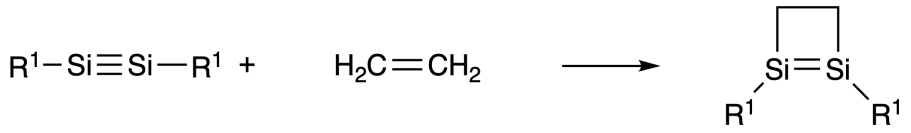
12 % visų taškų								
Klausimas	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Iš viso**
Taškai	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Įvertinimas								



Tiek anglis, tiek silicis yra cheminiai elementai, priklausantys 14 grupei, tačiau jų savybės smarkiai skiriasi.

A dalis

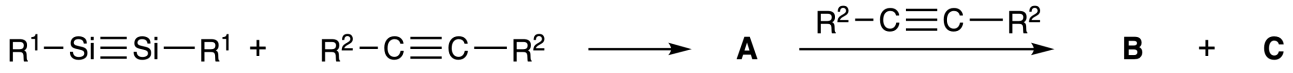
Palyginus su trigubuoju ryšiu tarp dviejų anglies atomų, panašiame junginyje $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: organinis pakaitas) esantis trigubasis ryšys tarp dviejų silicio atomų yra labai reaktingas. Pavyzdžiui toks trigubasis ryšys tarp dviejų silicio atomų reaguoja su etenu ir susidaro keturnaris ciklinis junginys.



Kuomet junginys $R^1–Si \equiv Si–R^1$ reaguoja su alkinu ($R^2–C \equiv C–R^2$), susidaro keturnaris ciklinis tarpinis junginys **A**. Toliau tarpiniam junginiui **A** reaguojant su dar viena alkino molekule $R^2–C \equiv C–R^2$ susidaro du izomerai **B** ir **C**. Šie abu izomerai yra disilabenzenai, nes jų struktūroje yra šešianaris konjuguotas ciklinis fragmentas (labai panašus į benzeno žiedą). Sutrumpintai šiuos abu izomerus galima žymėti $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

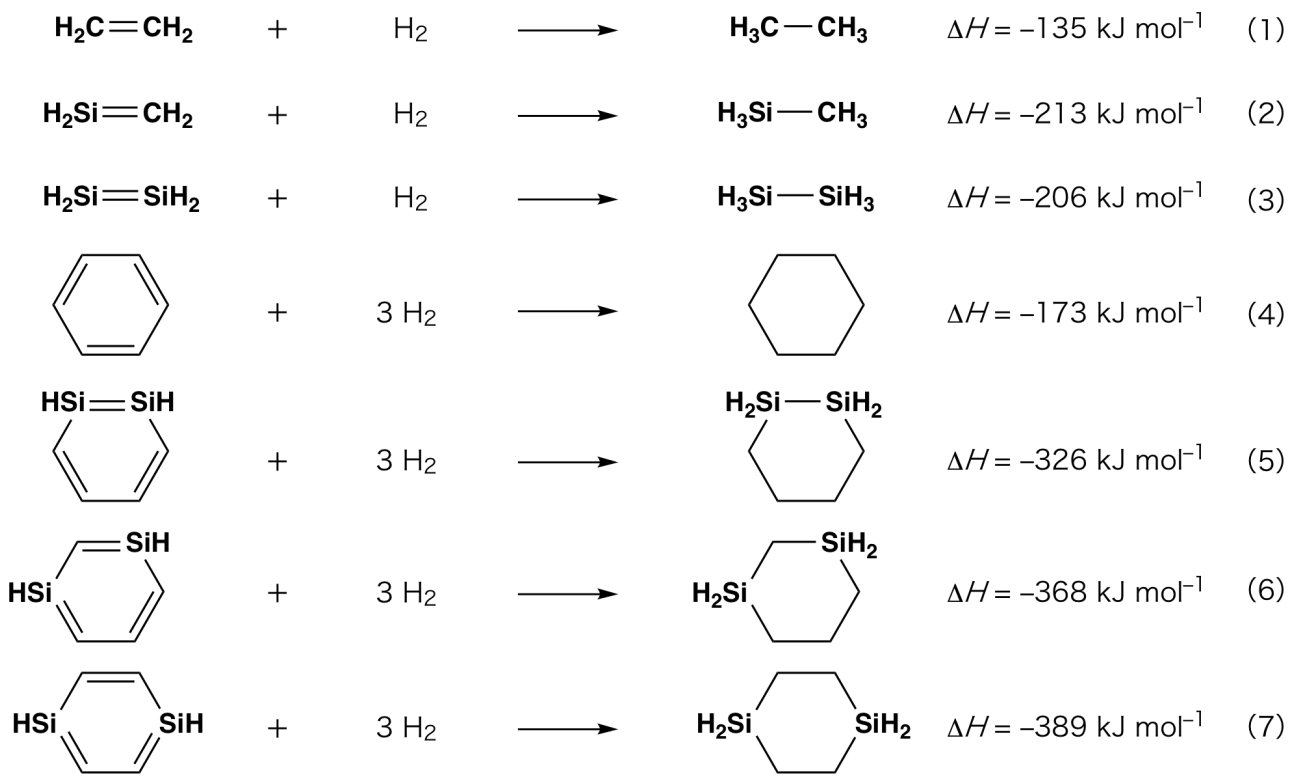
Lithuanian (Lithuania)



Buvo užrašyti abiejų izomerų **B** ir **C** ^{13}C BMR spektrai. Junginio **B** šešianaris žiedas Si_2C_4 spektre duoda du signalus, o junginio **C** šešianaris žiedas Si_2C_4 spektre duoda vieną signalą.

A.1 **Pavaizduokite** junginių **A**, **B** ir **C** struktūrines formules. Pavaizdavimui naudokite žymėjimus R^1, R^2, Si ir C. Pakanka pavaizduoti kiekvieno junginio vieną rezonansinę formą. 9pt

A.2 **Apskaičiuokite** benzeno ir junginio **C** aromatinės stabilizacijos energijas (ASE). Šiame klausime laikykite, kad $R^1 = R^2 = H$. Atsakymą pateikite teigiamu skaičiumi. Naudokitės nesočių junginių hidrinimo entalpijų pokyčiais, kurie nurodyti žemiau esančiame 1 paveiksle. 7pt



1 paveikslas

Ištirpinus ksilene Junginį **C** ir pakaitinus, jis izomerizuojasi ir susidaro junginių **D** ir **E** pusiausvyrinis mišinys. 50.0 °C temperatūroje izomerų molinis santykis **D** : **E** = 1 : 40.0, o 120.0 °C temperatūroje molinis santykis **D** : **E** = 1 : 20.0.

A.3 **Apskaičiuokite** virsmo iš **D** į **E** entalpijos pokytį ΔH. Laikykite, jog ΔH neprikauso nuo temperatūros. 6pt

Junginio **C** izomerizacija į junginius **D** ir **E** vyksta nutrūkstant π-ryšiams ir vietoje jų susidarant σ-ryšiams. Kiti junginio **C** struktūroje buvę σ-ryšiai izomerizacijos metu nenutrūksta. Junginio **D** ^{13}C BMR spektre Si_2C_4 fragmentas duoda vieną signalą, o junginio **E** ^{13}C BMR spektre Si_2C_4 fragmentas duoda du signalus. Junginio **D** struktūroje nėra trinarių ciklinių fragmentų. Junginio **E** struktūroje yra du trinariai ciklai, kurie turi vieną bendrą kraštinę.

A.4 **Pavaizduokite** junginių **D** ir **E** struktūrines formules. Naudokite žymėjimus R^1, R^2, Si ir C. 10pt

B dalis

Su elektroneigiamais elementais (pavyzdžiui fluoru) vienas silicio atomas gali sudaryti daug cheminių ryšių (> 4). Tokie junginiai vadinami hipervalentiniais. Metalų fluoridai dažnai naudojami kaip fluorinimo reagentai, hipervalentiniai silicio fluoridai taip pat gali būti naudojami kitų junginių fluorinimui.

Buvo atliekama CCl_4 fluorinimo reakcija panaudojant Na_2SiF_6.

- **Na_2SiF_6 tirpalo standartizavimas**:

· Tirpalų paruošimas

Vandeninis tirpalas **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (M=188.053 g mol^{-1}) ištirpinta vandenyje (bendras tūris: 200 mL).

Vandeninis tirpalas **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (M=568.424 g mol^{-1}) ištirpinta vandenyje (bendras tūris: 200 mL).

· Procedūra

Atliekamas tirpalo **F** (50.0 mL) titravimas į jį lašinant tirpalą **G**. Titravimo metu susidaro nuosėdos. Naudojamas ksilenolio oranžinis indikatorius, kuris sudaro kompleksinį junginį su Ce^{3+}. Sulašinus 18.8 mL tirpalo **G**, spalva pasikeitė iš geltonos į violetinę. Susidarę nuosėdos yra dvinaris junginys, sudarytas iš Ce^{3+} ir dar kažko. Po reakcijos susidaro vienintelis junginys, savo sudėtyje turintis silicio atomų, tas junginys yra $Si(OH)_4$.

B.1 **Užrašykite** išlygintą reakcijos lygtį, kuomet Na_2SiF_6 reaguoja su $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **CCl_4reakcija su Na_2SiF_6:**

(Laikykite, jog visuose tolimesniuose procesuose medžiagų nuostoliai (pavyzdžiui dėl garavimo) yra nežymūs.)

Na_2SiF_6 (x gramų) buvo sumaišytas su CCl_4 (500.0 g) ir sandariai uždarytame aukšto slėgio reaktoriuje pakaitintas iki 300 °C. Nesureagavęs Na_2SiF_6 ir reakcijos metu susidaręs NaCl buvo pašalinti juos nufiltruojant. Filtratas praskiestas CCl_4 iki bendro tūrio 1.00 L (gautas tirpalas **H**). Buvo užrašyti **H** tirpalo ^{29}Si ir ^{19}F BMR spektrai. Jie parodė, jog SiF_4 yra vienintelis junginys turintis silicio atomų. ^{19}F BMR spektre buvo matomas SiF_4 signalas. Be jo, dar papildomai buvo matomi signalai atitinkantys junginius $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl ir CF_4 (Lentelė 1). ^{19}F NMR spektre esančių signalų plotai yra tiesiogiai proporcingi fluoro atomų skaičiui.

Lentelė 1

^{19}F BMR duomenys	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Signalų plotai	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 hidrolizuojasi ir susidaro H_2SiF_6. Šis procesas užrašytas 8 lygtimi:

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

10 mL tirpalo **H** buvo įpilta į vandens perteklių. Visas tirpale **H** buvęs SiF_4 susihidrolizavo. Po hidrolizės reakcijos vandenyje susidaręs H_2SiF_6 buvo neutralizuotas ir pilnai paverstas Na_2SiF_6 (gautas vandeninis tirpalas **J**).

Nesureagavusio Na_2SiF_6 ir susidariusio NaCl nuosėdos, kurios ankstesnio proceso metu buvo atskirtos jas nufiltruojant (tekste ši vieta buvo pabraukta), buvo pilnai ištirpintos vandenyje ir gauta 10.0 L vandeninio tirpalo **K**.

Po to buvo atliekami dar du titravimai tirpalu **G** susidarant nuosėdoms. Titravimų ekvivalentiniai taškai tokie:

·Titruojant tirpalą **J** (visą kiekį): sunaudota 61.6 mL tirpalo **G**.

·Titruojant 100 mL tirpalo **K**: sunaudota 44.4 mL tirpalo **G**.

Svarbu paminėti, jog NaCl arba SiO_2 buvimas titruojamuose mišiniuose neturėjo jokios įtakos titravimo rezultatams.

B.2	**Apskaičiuokite** aukšto slėgio reaktoriuje susidariusio NaCl masę (tekste ši vieta buvo pabraukta) ir **apskaičiuokite** masę (x gramų) Na_2SiF_6, kuris buvo naudojamas kaip pradinis junginys.	15pt

B.3	77.8% CCl_4 (kuris buvo naudojamas kaip pradinis junginys) liko nesureagavę. **Apskaičiuokite** reakcijos metu susidariusio CF_3Cl masę.	8pt

Silicio paslaptys

A dalis

A.1 (9 pt)

A (3 taškai)	**B** (3 taškai)	**C** (3 taškai)

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 taškai)	**E** (5 taškai)

B dalis

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(Tęsinys kitame puspalyje)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

LTU-2 C-6 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Lithuanian (Lithuania)

Pereinamųjų metalų kietafazė chemija

13 % visų taškų											
Klausimas	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Iš viso**
Taškai	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Įvertinimas											



Sakurajimo salos ugnikalnis

A dalis

Japonija yra viena iš daugiausiai ugnikalnių turinčių šalių. Kristalizuojantis magmos silikatinėms uolienoms į jas gali pakliūti pereinamųjų metalų jonų M^{n+}. Šioje užduotyje nagrinėjami M^{n+} jonai, apsupti oksido jonais O^{2-}. Skystoje magmoje susidaro tetraedrinės koordinacijos T_d dariniai, o kristalinėse silikatinėse struktūrose oktaedriniai O_h dariniai. Abiem atvejais susidaro aukšto spino elektroninės struktūros. Pereinamojo metalo jonų M^{n+} pasiskirstymo koeficientas D apibrėžiamas:

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

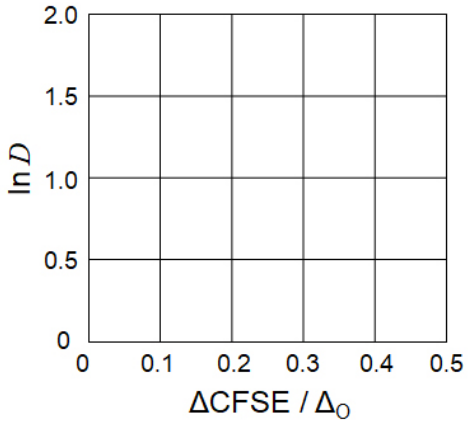
čia $[M]_s$ ir $[M]_l$ atitinkamai yra koncentracijos M^{n+} jonų silikatiniuose mineraluose ir magmoje. Kaip pavyzdys lentelėje pateikiamos Cr^{2+}ir Mn^{2+}koeficiento D vertės.

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

Δ_O yra M^{n+}d orbitalių skaidos energija, o $CFSE^O$ (crystal field stabilization energy) kristalinio lauko stabilizacijos energija O_h lauke. Atitinkamai tetraedriniame lauke T_d šie parametrai žymimi Δ_T ir $CFSE^T$.

A.1 **Apskaičiuokite** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ (išreikšdami per Δ_O). Skaičiavimus atlikite jonams Cr^{2+}, Mn^{2+}, ir Co^{2+}; tarkime, kad $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Stačiakampėje koordinačių sistemoje nubrėžus $\ln D$ priklausomybę nuo $\Delta CFSE / \Delta_O$, gaunama tiesinė priklausomybė.
Įvertinkite Co^{2+} jonų koeficientą D. 3pt



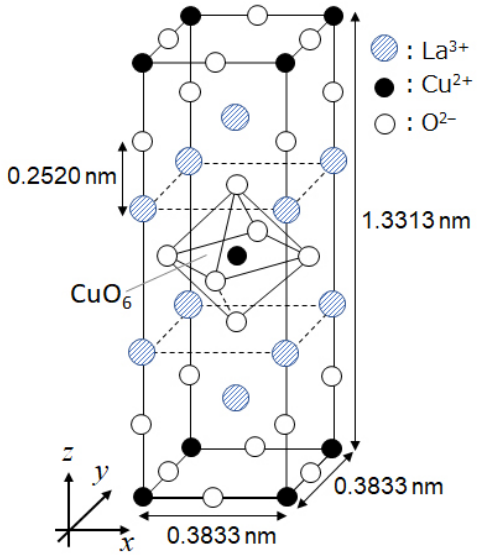
Metalų oksidai MO (kur M: Ca, Ti, V, Mn, arba Co) kristalizuojasi įgydami natrio chlorido kristalinę struktūrą. M^{n+} įgyja O_h geometriją su aukšto spino elektronų konfigūracija. Šių oksidų gardelės entalpiją daugiausia lemia elektrostatinė sąveika, priklausanti nuo jonų spindulio ir krūvio ir nedidele dalimi M^{n+} jonų CFSE oktaedriniame lauke O_h.

A.3 **Išrinkite** kuri eilutė (nuo a iki f) teisingai rodo duotų oksidų gardelės entalpijas [kJ mol^{-1}]. 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

B dalis

Mišrusis oksidas **A**, turintis La^{3+} ir Cu^{2+}, kristalizuojasi sudarydamas tetragoninį elementarųjį narvelį, parodyta 1 pav. Oktaedre $[CuO_6]$ *z*-ašies (l_z) kryptimi atstumas Cu–O yra didesnis, negu *x*-ašies (l_x) kryptimi. Oktaedras $[CuO_6]$ yra deformuotas lyginant su taisyklinga O_h geometrija. Ši deformacija panaikina e_g orbitalių ($d_{x^2-y^2}$ ir d_{z^2} orbitalių) išsigimimą.



1 pav.

A galima susintetinti termiškai skaidant kompleksą **B.** Kompleksas **B** gaunamas maišant amoniakiniame tirpale ištirpintus metalų chloridus su kvadrato rūgtimi $C_4H_2O_4$, kuri yra dikarboksirūgštis. Sausame ore iki 200 °C temperatūros kaitinamas **B** praranda 29.1% masės. Tai įvyksta dėl kristalizacinio vandens atskilimo. Kaitinant iki 700 °C medžiaga dar praranda masės, nes išsiskiria CO_2. Bendras masės sumažėjimas kol iš **B** gaunamas **A** yra 63.6%. Tai susiję tik su vandens ir CO_2 išsiskyrimu.

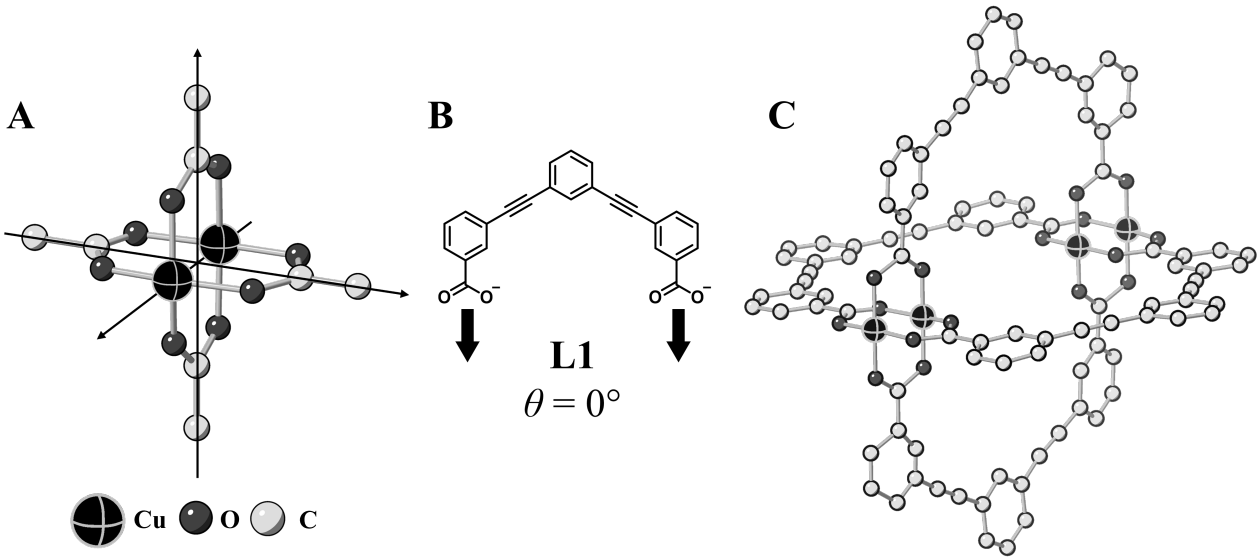
B.1	**Parašykite A** ir **B** chemines formules.	6pt
B.2	**Apskaičiuokite** l_x ir l_z (naudokitės 1 pav.).	4pt
B.3	**Parašykite** suskilusių e_g orbitalių tinkamus žymėjimus ($d_{x^2-y^2}$ ir d_{z^2}) Cu^{2+}jonams deformuotame $[CuO_6]$ oktaedre junginyje **A** (1 pav.). Rašykite vietose, kurios pažymėtos (i) ir (ii), bei punktyru apvestame atsakymų lapo laukelyje **nubrėžkite** elektroninę konfigūraciją rodančią diagramą.	4pt

A yra izoliatorius. Vieną La^{3+} pakeitus vienu Sr^{2+}, kristalinėje gardelėje susidaro viena skylė, kuri dalyvauja elektros laidume. Sr^{2+} jonais legiruotas junginys **A** žemiau 38 K temperatūros tampa superlaidžiu. Vykdant **A** junginio legiravimą susidarė 2.05×10^{27} skylių skaičiuojant į m^{-3} .

B.4	**Apskaičiuokite** La^{3+}pakeitimo Sr^{2+} jonais dalį procentais. Remkitės moliniu pakeitimo reakcijos santykiu. Nei kristalo struktūra, nei jonų valentingumai dėl pakeitimo reakcijos nepakinta.	4pt

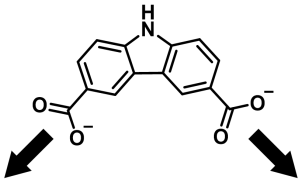
C dalis

2A paveiksle parodyta $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ sandara. Du Cu^{2+} jonai yra apsupti keturiais $CH_3CO_2^-$ jonais. $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ būdinga aukšta struktūros simetrija. Dvi simetrijos ašys eina per anglies atomus, esančius keturiuose $CH_3CO_2^-$ jonuose. Viena ašis eina per du Cu^{2+}. Visos šios ašys yra statmenos viena kitai. Jei vietoje acetato jonų naudojami dikarboksilato ligandai, susidaro narvo pavidalo kompleksas. Toks kompleksas $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ sudarytas iš plokščio dikarboksilato (žr. 2B pav.) **L** ir Cu^{2+} (2C pav.). Koordinacijos krypties kampas θ 2B pav. parodytas rodyklėmis. Nuo šio kampo priklauso narvo komplekso struktūra. Ligandui **L1** kampas θ = 0°. Pastebėkite, kad 2 pav. vandenilio atomai neparodyti.



2 pav.

C.1 Plokščio dikarboksilato **L2** kampas θ (žr. žemiau) yra 90˚. Iš Cu^{2+} ir ligandų **L2** susidaro narvo kompleksas $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Nurodykite** mažiausius sveikusius *n* ir *m*. Laikykite, kad tik ligando **L2** CO_2^- grupės sudaro koordinacinius ryšius Cu^{2+} jonais. 5pt



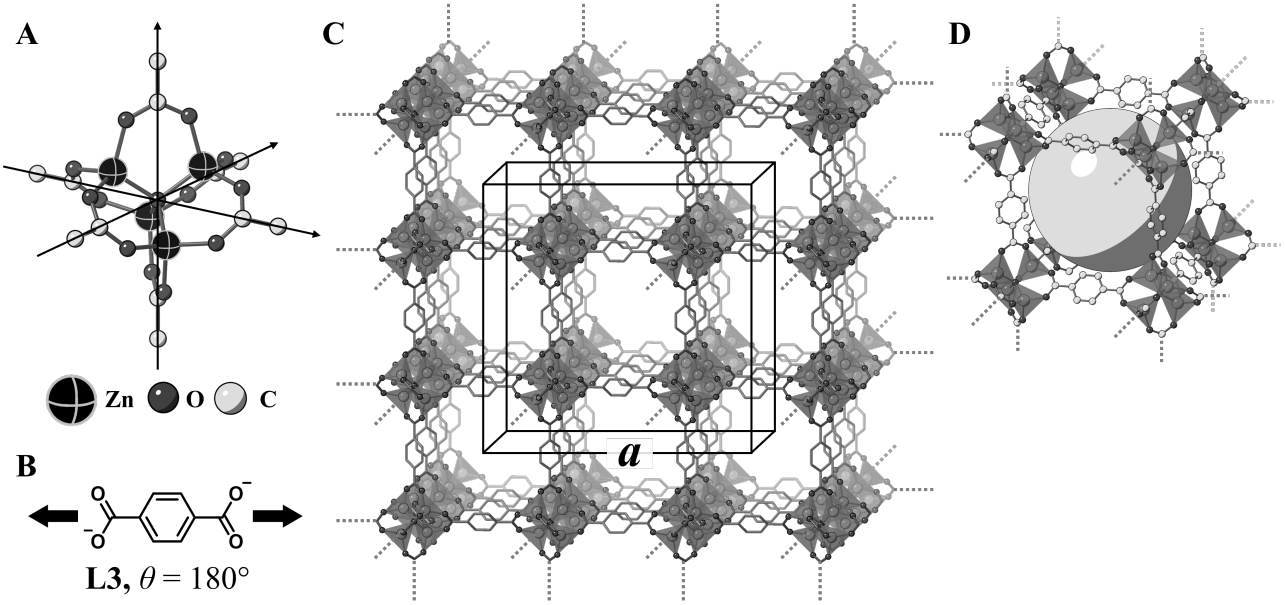
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Lithuanian (Lithuania)

Cinko komplekse $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, yra keturi tetraedriniai Zn^{2+}, šeši $CH_3CO_2^-$, ir vienas O^{2-} (3A pav.). O^{2-} yra trijų ašių susikirtime, o tos trys viena kitai statmenos ašys eina per $CH_3CO_2^-$ jonų anglies atomus. Kai vietoje acetato naudojamas *p*-benzendikarboksilatas (3B pav., ligandas **L3**, θ = 180°), Zn^{2+} klasteriai sujungiami tarpusavyje sudarydami kristalinę kietąją medžiaga **X,** kuri vadinama "akytuoju koordinaciniu polimeru" (3C pav.) **X** formulė yra $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$. Ši medžiaga yra kubinės kristalinės struktūros su nanometrinio dydžio akutėmis. Viena akutė, parodyta 3D paveiksle yra sferos formos. Kiekvienas tetraedrinis Zn^{2+} 3C ir 3D paveiksluose parodytas kaip tamsiai pilkas briaunainis. Vandenilio atomai paveiksluose neparodyti.



3 pav.

C.2	**X** junginio elementariojo kubinio narvelio briauna yra a (3C pav.) o tankis 0.592 g cm^{-3}. **Apskaičiuokite** a išreikštą [cm].	5pt

C.3	Junginys **X** turi daug akučių, todėl 1 g junginio **X** savo akutėse gali sugerti 3.0×10^2 mL CO_2 dujų (tūris nurodytas esant 1 bar ir 25 °C). **Apskaičiuokite** kiek vidutiniškai vienai akutei tenka CO_2 molekulių (jų skaičių).	5pt

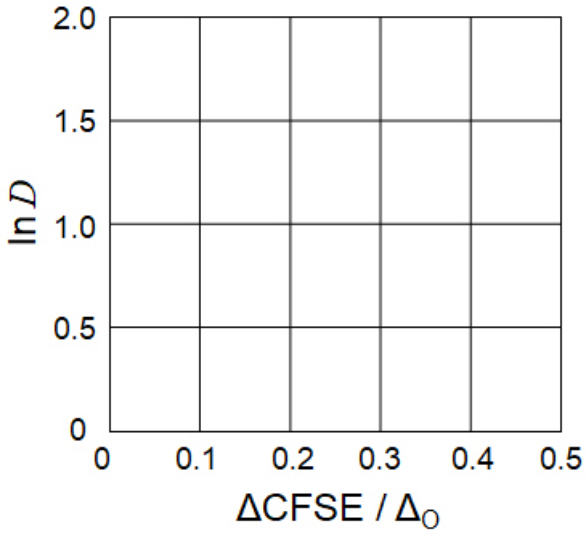
Pereinamųjų metalų kietafazė chemija

A dalis

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

B dalis

B.1 (6 pt)

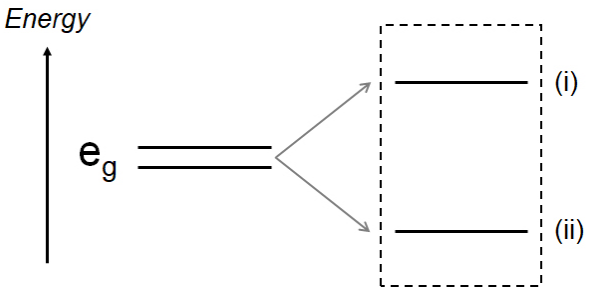
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

C dalis

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

LTU-2 C-7 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Nebenzeninių aromatiškumų pasaulyje

13 % visų taškų					
Klausimas	A.1	A.2	A.3	B.1	**iš viso**
Taškai	5	2	19	10	**36**
Įvertinimas					

Prof. Nozoe (1902–1996) pradėjo tyrinėti nebenzeninius aromatinius junginius. Mūsų dienomis ši organinės chemijos sritis labai išsamiai ir sparčiai tyrinėjama.



Nuotraukos autorinės teisės: Tohoku Universitetas

A dalis

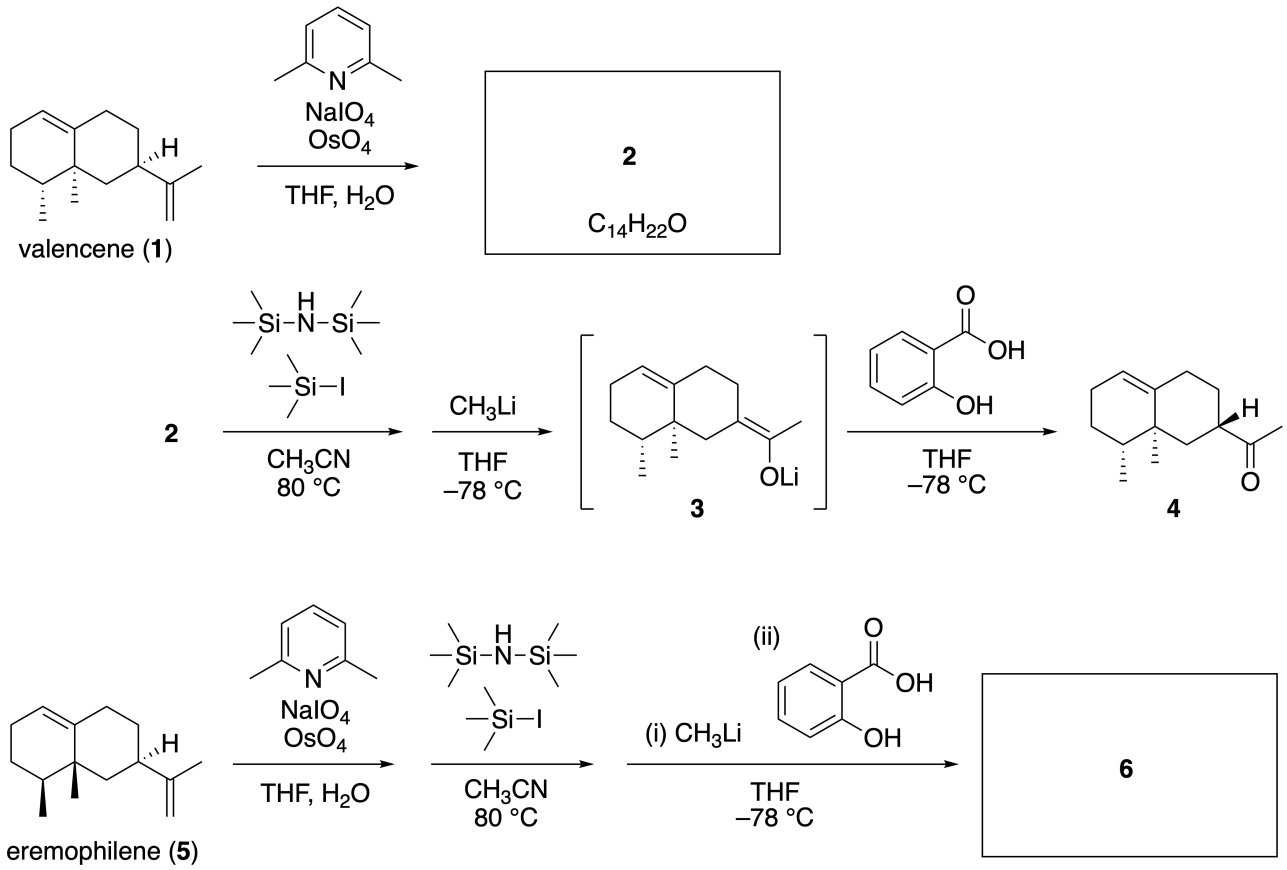
Lineariifolianonas pasižymi labai neįprasta struktūra ir yra gamtoje randamas junginys, išskirtas iš augalo *Inula linariifolia*. Junginys **2** yra gaunamas iš valenceno (**1**), po to, iš junginio **2** trimis žingsniais per tarpinį junginį **3** yra susintetinamas ketonas **4**. Iš eremofileno (**5**) tokių pačių reakcijų seka yra susintetinamas junginys **6**.

Q7-2

Lithuanian (Lithuania)



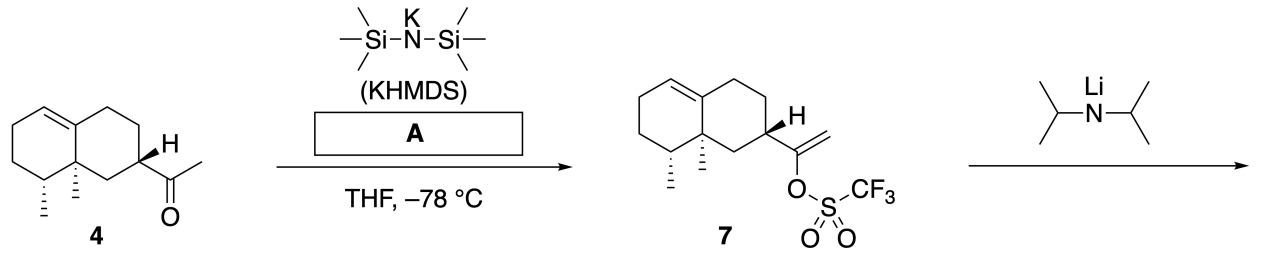
Inula linariifolia

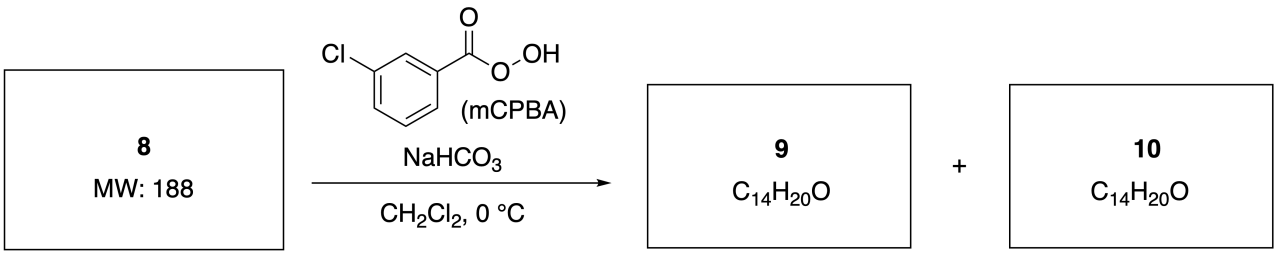


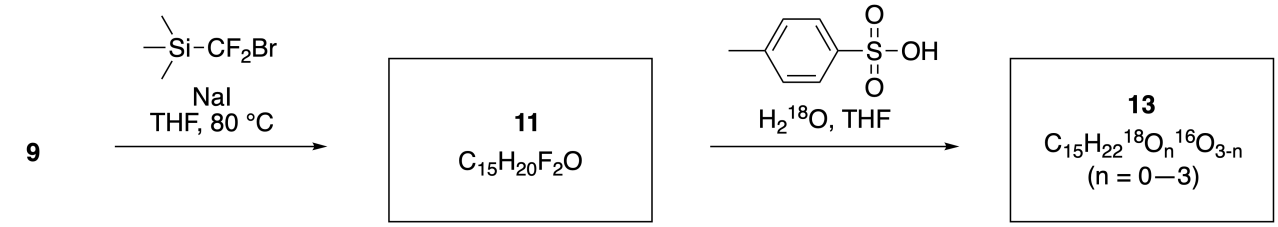
A.1 **Pavaizduokite** junginių **2** ir **6** struktūrines formules. Jose turi aiškiai matytis junginių stereochemija. 5pt

Po to, iš ketono **4** yra sintetinamas esteris **15**. Junginyje **8** (jo molekulinė masė: 188) yra išlaikomi visi stereocentrai, kuriuos turi junginys **7**. Junginiai **9** ir **10** turi po penkis stereocentrus ir juose nėra anglis-

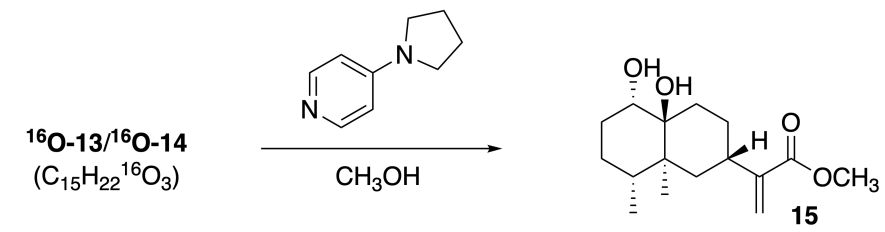
anglis dvigubųjų ryšių. Atkreipkite dėmesį, jog iš junginių **11** ir **12** atitinkamai sintetinant ^{18}O-žymėtus-linearifolianonus **13** ir **14**, vietoje įprasto $H_2{}^{16}O$ buvo panaudotas $H_2{}^{18}O$. Junginiai **13** ir **14** yra ^{18}O-žymėti izotopiniai izomerai. Jeigu nepaisytume, jog junginiai **13** ir **14** yra izotopiškai žymėti, iš abiejų šių junginių vienos reakcijos pagalba galima gauti vieną ir tą patį junginį **15** (vieną vienintelį stereoizomerą).



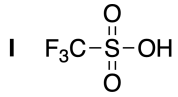


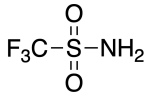


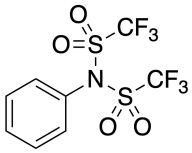


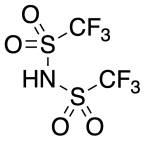


A.2 **Parinkite** kuri struktūrinė formulė atitinka junginį **A**. 2pt

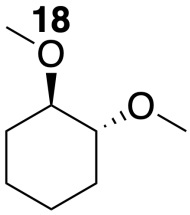
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Pavaizduokite** junginių **8**–**14** struktūrines formules. Jose turi aiškiai matytis stereocheminė informacija. Taip pat aiškiai **pažymėkite**, kurioje vietoje junginių **13** ir **14** molekulėse yra ^{18}O atomai (taip, kaip žemiau esančiame pavyzdyje). 19pt

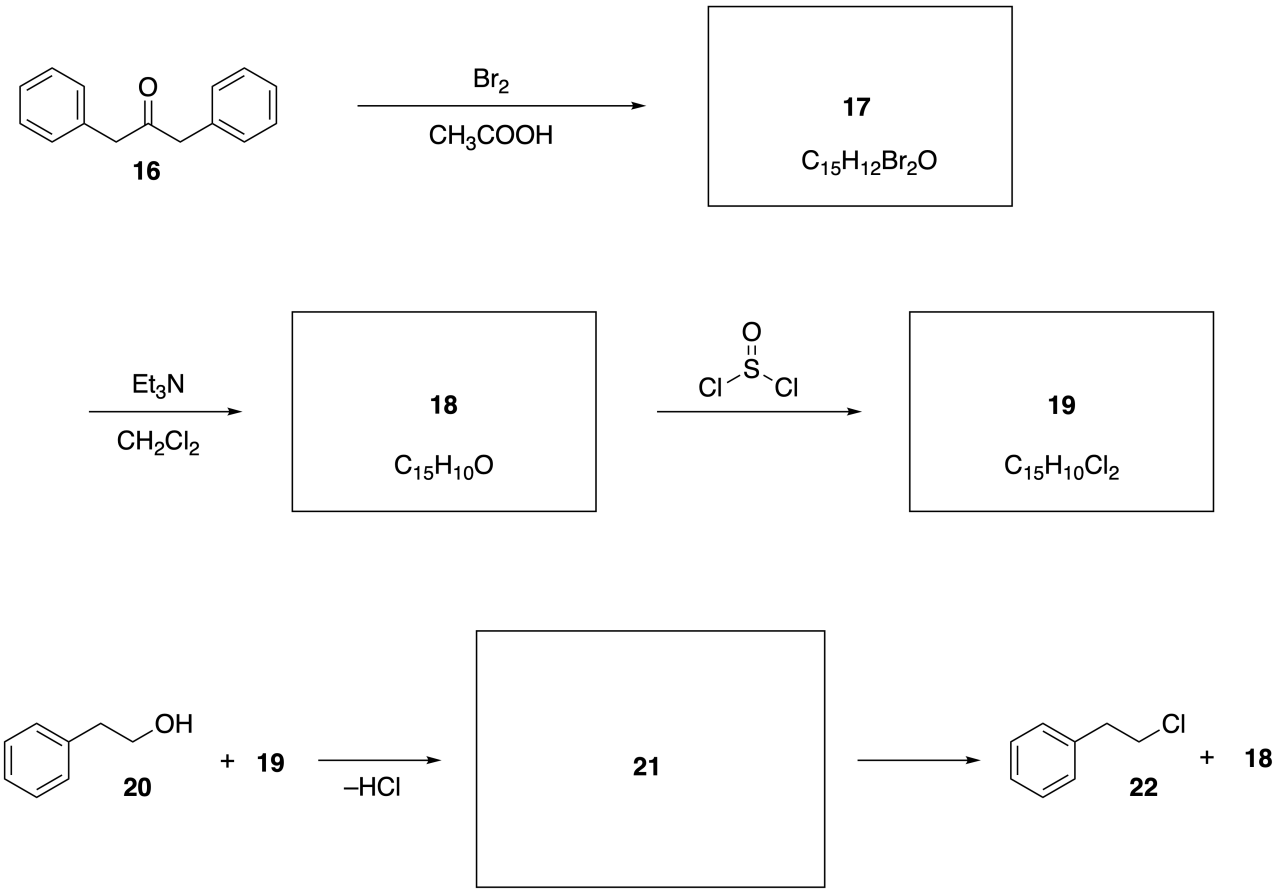


Q7-5

Lithuanian (Lithuania)

B dalis

Žemiau pateikta junginio **19** sintezės schema. Junginys **19** tam tikromis sąlygomis gali pasižymėti nebenzeniniu aromatiškumu ir gali būti panaudotas alkoholio aktyvavimui. Junginiui **20** reaguojant su junginiu **19** susidaro joninis junginys **21**, kuris virsta junginiu **22**. Panaudojant BMR analizę yra įrodyta, kad junginys **21** tikrai susidaro, tačiau jis po truputį skyla ir susidaro junginiai **18** ir **22**.



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

B.1	**Pavaizduokite** junginių **17**–**19** ir **21** struktūrines formules. Stereocheminės informacijos nurodyti nereikia.	10pt

Nebenzeninių aromatiškumų pasaulyje

A dalis

A.1 (5 pt)

2 (2 taškai)	**6** (3 taškai)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

B dalis

B.1 (10 pt)

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

LTU-2 C-8 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 8
Cover sheet

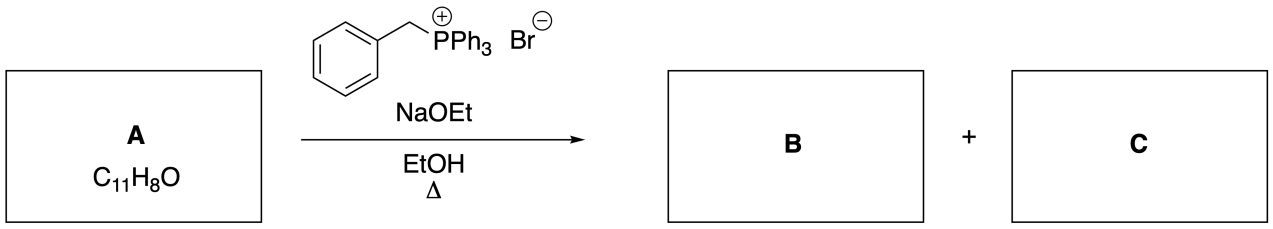
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

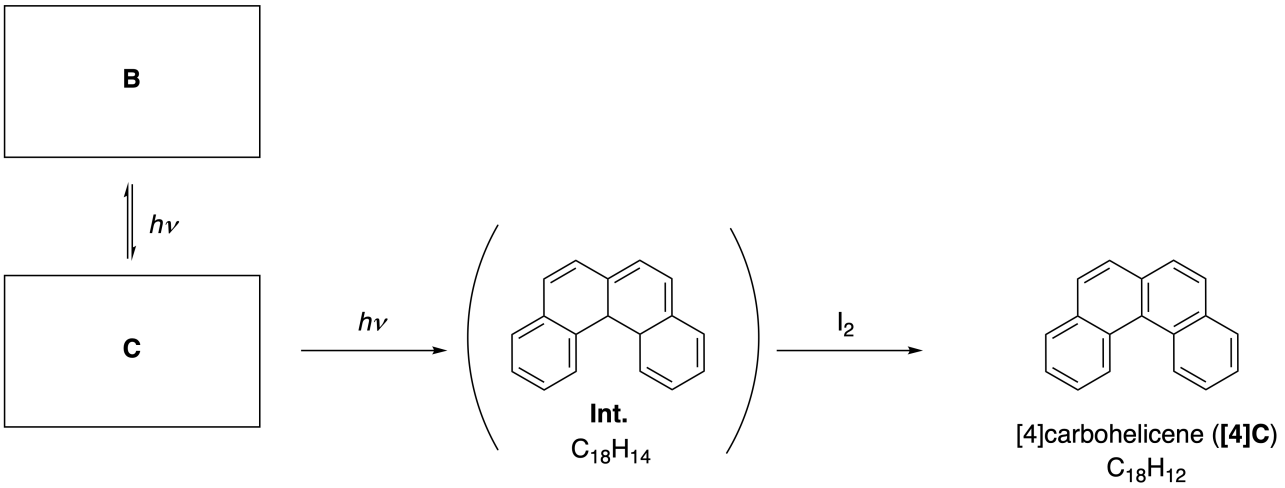
Suk, suk ratelį, suk į vieną pusę

11 % visų taškų						
Klausimas	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Iš viso**
Taškai	9	3	7	3	4	**26**
Įvertinimas						

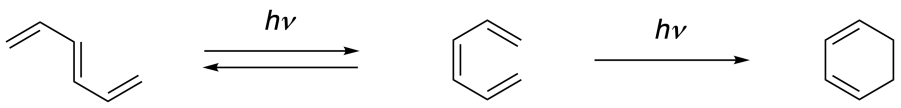
Part A

Orto-padėtimis sujungti policikliniai aromatiniai angliavandeniliai yra vadinami [n]karbohelicenais (n nurodo šešianarių žiedų skaičių) (žiūrėti žemiau). [4]Karboheliceną (**[4]C**) galima efektyviai susintetinti panaudojant šviesos energiją (kaip parodyta žemiau). Reakcijos metu susidaro tarpinis junginys (**Int.**), kurį oksiduojant jodu susidaro [4]karbohelicenas.





Šviesoje vykstančios reakcijos pavyzdys pavaizduotas žemiau.



Q8-2

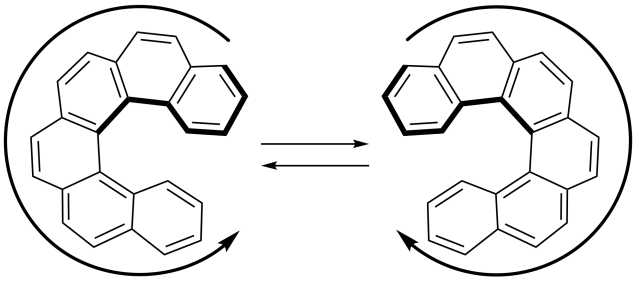
Lithuanian (Lithuania)

Pastaba: rašydami atsakymus į visus šios užduoties klausimus, pieškite viengubuosius ir dvigubuosius ryšius taip, kaip pavaizduota karboheliceno struktūroje. Konjuguotų π ryšių sistemoms vaizduoti nenaudokite šešianario žiedo viduje kartais piešiamo apskritimo.

A.1	**Pavaizduokite** junginių **A**–**C** struktūrines formules. Čia svarbu, kokį stereoizomerą nupiešite, atkreipkite į tai dėmesį.	9pt

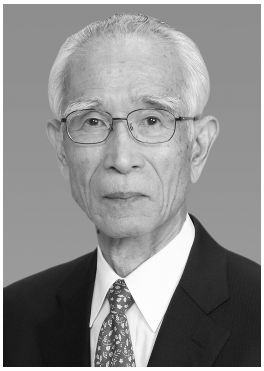
A.2	Bandant iš tos pačios fosfonio druskos ir atitinkamai kito pradinio junginio susintetinti [5]karboheliceną, susidarė tik pėdsakai [5]karboheliceno. Vietoje jo, susidarė junginys **D**, kurio molekulinė masė buvo 2 atominiais masės vienetais mažesnė nei [5]karboheliceno. Junginio **D** ^{1}H BMR cheminiai poslinkiai nurodyti žemiau. **Pavaizduokite** Junginio **D** struktūrinę formulę. **[D** (δ, ppm tirpiklyje CS_2, kamb.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

[5]- ir didesni [n]karbohelicenenai pasižymi spiraliniu chirališkumu ir kambario temperatūroje vieno enantiomero virtimas kitu yra gan lėtas. [n]Karbohelicenų chirališkumas nurodomas (*M*) arba (*P*) kaip pavaizduota žemiau.



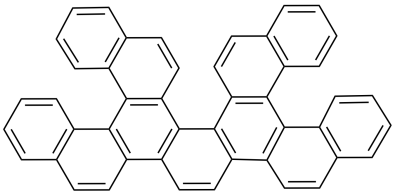
(*M*) (*P*)

[n]Karbohelicenus, kurių n yra didesnis nei 4, galima atskirti panaudojant chiralinės kolonėlinės chromatografijos metodą. Šį metodą išvystė Prof. Yoshio Okamoto.

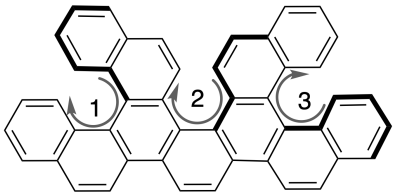


Nuotraukos autorinės teisės: The Japan Prize Foundation

Sudėtiniai helicenai yra tokios molekulės, kurių sudėtyje yra dvi arba daugiau heliceno tipo struktūros. Jei tokiems helicenams būdinagas chirališkumas, gali egzistuoti keli skirtingi sudėtinių helicenų stereoizomerai. Pavyzdžiui, vienoje junginio **E** molekulėje yra trys fragmentai, panašūs į [5]karboheliceną. Vienas iš galimų stereoizomerų (*P*, *P*, *P*) pavaizduotas žemiau.

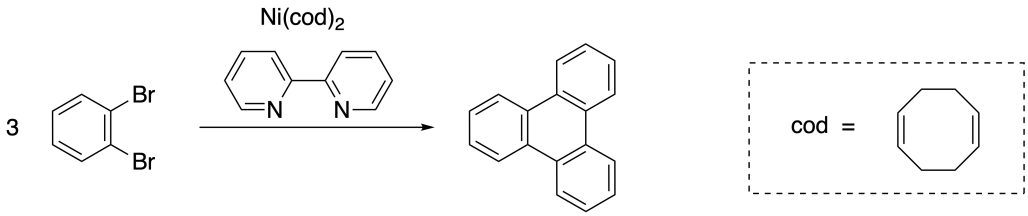


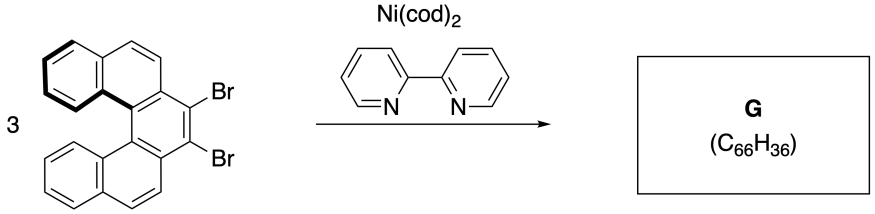
E



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

A.3 1,2-dibromobenzeno trimerizacijos metu susidaro trifenilenas. Kuomet tokiomis pačiomis sąlygomis trimerizuojasi junginio **F** enantiomeras (*P*)-**F**, susidaro sudėtinis helicenas **G** ($C_{66}H_{36}$). **Nurodykite visus** įmanomus skirtingus (nekartokite tų pačių) junginio **G** stereoizomerus, galinčius susidaryti tokios reakcijos metu. Spręsdami laikykite, kad reakcijos metu vieno stereoizomero virtimas kitu yra negalimas. Būtina nupiešti vieno izomero struktūrinę formulę ir nurodyti jo stereocheminę informaciją (chirališkumą) kaip pavaizduota aukščiau esančiame pavyzdyje: su skaičiukais ir raidelėmis. Kitų likusių izomerų struktūrinių formulių piešti nebūtina, bet reikia identifikuoti jų stereocheminę informaciją (chirališkumą) naudojant skaičiukus bei *M* ir *P* raideles, atitinkančias tuo skaičiukus. Pavyzdžiui, kiti junginio **E** izomerai turėtų būti nurodyti taip: (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) ir (*M*, *P*, *M*). 7pt

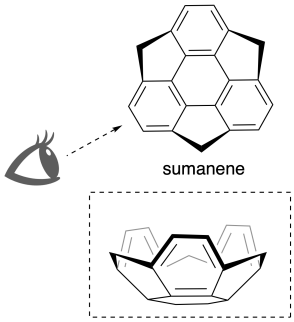




(*P*)-**F**

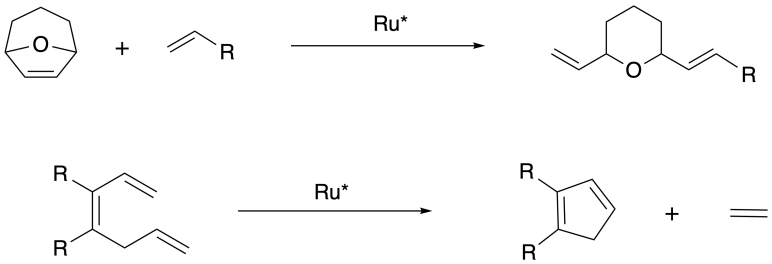
B dalis

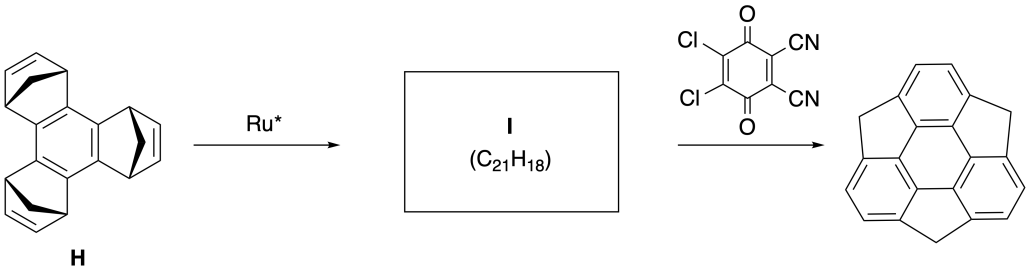
Sumanenas yra dubenėlio formos angliavandenilis, kuris pirmąkart buvo aprašytas Japonijoje 2003 metais. Pavadinimas ”sumanenas” kilęs iš sanskrito-hindi žodžio ”suman”, reiškiančio „saulėgrąža“. Sumaneno sintezės metu vyksta ciklinių fragmentų atsidarymo ir užsidarymo metatezės reakcijos.



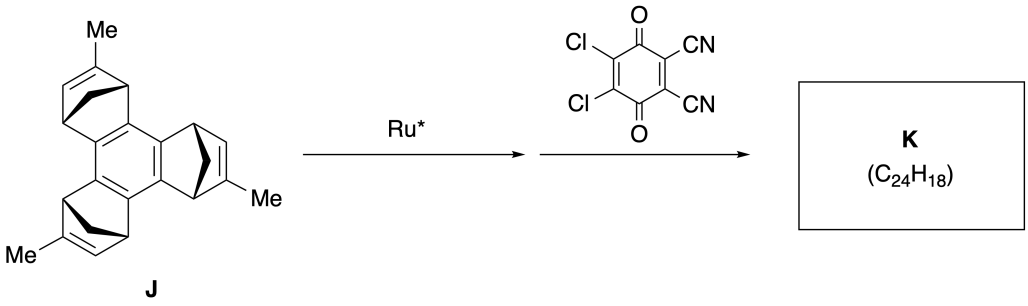


Rutenio (Ru*) katalizuojamų metatezės reakcijų pavyzdžiai pateikti žemiau.





B.1	**<u>Pavaizduokite</u>** tarpinio junginio **I** struktūrinę formulę. Stereocheminės informacijos nurodyti nereikia.	3pt



B.2	Kaip pradinį junginį naudojant optiškai aktyvų **J**, tokių pačių reakcijų metu susidaro optiškai aktyvus sumaneno darinys **K**. Metatezės reakcijos metu nevyksta junginio **J** stereocentrų inversija. **Pavaizduokite** junginio **K** struktūrinę formulę. Joje turi aiškiai matytis junginio stereochemija.	4pt

Suk, suk ratelį, suk į vieną pusę

A dalis

A.1 (9 pt)

A (3 taškai)	**B** (3 taškai)	**C** (3 taškai)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

B dalis

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

LTU-2 C-9 C
Povilas Dapsys

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Molekulinės kapsulės

10 % visų taškų						
Klausimas	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Iš viso**
Taškai	13	2	2	3	3	**23**
Įvertinimas						

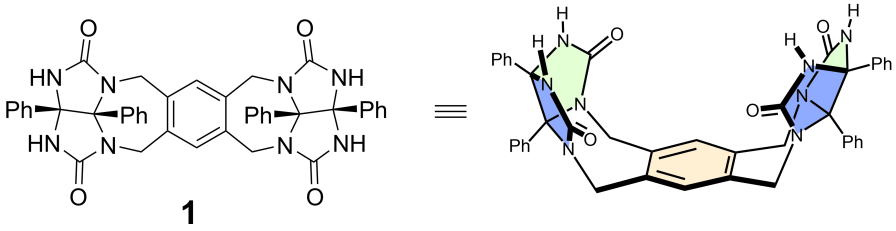
Geri vaikučiai taip nedaro, bet jeigu pabandytumėte išardyti teniso kamuoliuką, gautumėte dvi vienodas U formos dalis.



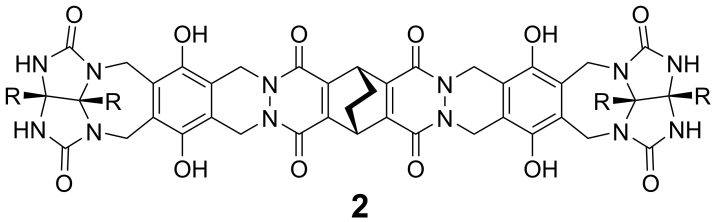
Remiantis šiuo pavyzdžiu, buvo susintetintos dvi skirtingo dydžio U formos molekulės **1** ir **2**. Taip pat palyginimui su junginiu **1**, buvo susintetintas junginys **3**. Buvo ištirtos visų šių junginių kapsuliacinės (angl. encapsulation) savybės - gebėjimas nekovalentiškai prisijungti pašalinę molekulę.

Q9-2

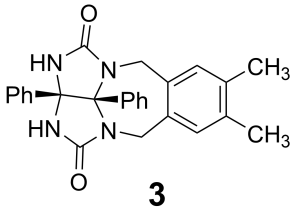
Lithuanian (Lithuania)



1

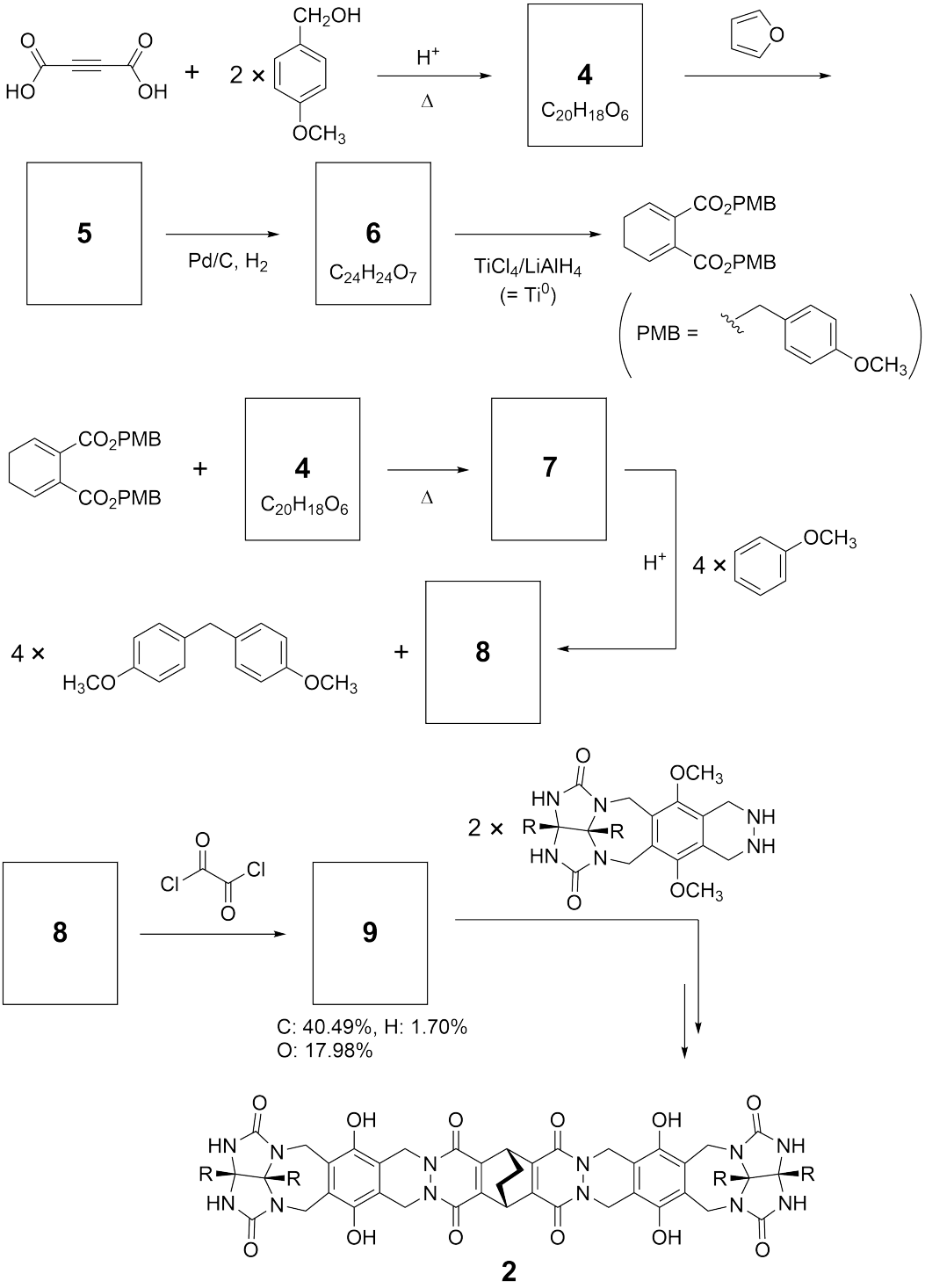


2



3

Junginio **2** sintezės schema pavaizduota žemiau. Junginio **9** elementinė sudėtis masės procentais: C - 40.49%, H - 1.70%, ir O - 17.98%.


HO
OH
O
O
+
2 ×
CH2OH
OCH3
H+
Δ
4
C20H18O6
5
Pd/C, H2
6
C24H24O7
TiCl4/LiAlH4
(= Ti0)
CO2PMB
CO2PMB
PMB =
OCH3
4
C20H18O6
7
4 ×
H3CO
8
Cl
Cl
9
C: 40.49%, H: 1.70%
O: 17.98%
2 ×
NH
NH
R
HN
N
OH
2

A.1	**Pavaizduokite** junginių **4**–**9** struktūrines formules. Stereocheminės informacijos vaizduoti nereikia. Galite nepiešti visos *p*-metoksibenzilgrupės, jos žymėjimui galite naudoti santrumpą ”PMB” kaip parodyta aukščiau esančioje schemoje.	13pt

Junginio **1** masių spektre buvo aiškiai matomas signalas, atitinkantis šio junginio dimerą ($\mathbf{1}_2$). Tačiau junginio **3** masių spektre dimero $\mathbf{3}_2$ signalas nebuvo matomas. Iš dimero $\mathbf{1}_2$ tirpalo ^{1}H BMR spektro buvo matoma, kad visi junginio **1** NH protonai yra chemiškai ekvivalentiški, tačiau jų cheminis poslinkis žymiai skyrėsi nuo junginio **3** NH protonų cheminio poslinkio. Šie faktai leidžia manyti, kad tarp vienos junginio **1** molekulės NH protonų ir kitos junginio **1** molekulės atomų **X** susidaro vandeniliniai ryšiai ir dėl to susidaro dimerinė kapsulė.

A.2	Junginio **1** struktūroje **apibraukite** visus atomus **X**.	2pt

A.3	**Nurodykite**, kiek vandenilinių ryšių susidaro dimerinėje kapsulėje ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Junginio **1** dimerinės kapsulės ($\mathbf{1}_2$) viduje yra erdvė, kurioje gali įsiterpti atitinkama maža molekulė Z. Šis kapsuliavimo reiškinys aprašomas žemiau pateikta lygtimi:

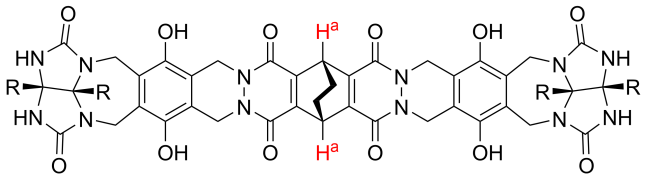
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Molekulės Z kapsuliavimosi į dimerą $\mathbf{1}_2$ pusiausvyros konstanta aprašoma:

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

BMR spektroskopija leidžia stebėti molekulės įsiterpimo į kapsulę procesą. Pavyzdžiui, $\mathbf{1}_2$ tirpalo C_6D_6 ^{1}H BMR spektras atrodė vienaip, o įdėjus į šį tirpalą CH_4, ^{1}H BMR spektras jau atrodė kitaip.

Junginio **2** molekulės taip pat geba formuoti tvirtas ir didesnes dimerines kapsules. Buvo užrašyti dimero $\mathbf{2}_2$ ^{1}H BMR spektrai skirtinguose tirpikliuose: C_6D_6, C_6D_5F ir C_6D_6/C_6D_5F tirpiklių mišinyje. Visos kitos eksperimento sąlygos buvo išlaikomos tokios pačios. Junginio **2** visų H^a protonų cheminiai poslinkiai minėtuose tirpikliuose nurodyti žemiau esančioje lentelėje. Laikykite, jog dimerinės kapsulės viduje visuomet yra didžiausias įmanomas tirpiklio molekulių skaičius ir kad kiekvienas spektro signalas atitinka vieną konkrečią užpildytos kapsulės rūšį (angl. each signal corresponds to one species of the filled capsule).



2

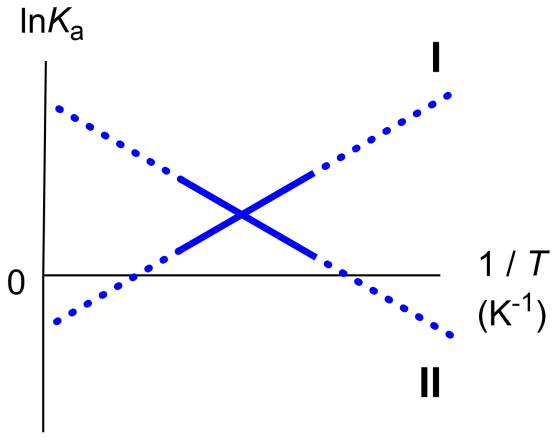
tirpiklis	H^a protonų δ (ppm)
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

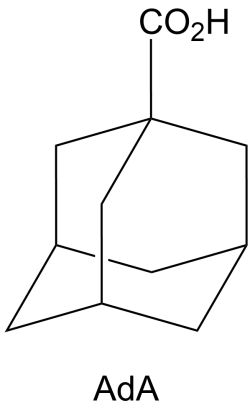
A.4 Prie kiekvieno H^a signalo **nurodykite** į 2_2 dimerą įsiterpusių C_6D_6 ir C_6D_5F molekulių skaičių. 3pt

Atlikti ^{1}H BMR eksperimentai C_6D_6 tirpiklyje parodė, kad į $\mathbf{2}_2$ gali įsiterpti viena 1-adamantankarboksirūgšties (AdA) molekulė. Įvairiose temperatūrose buvo išmatuotos šio jungimosi proceso pusiausvyros konstantos (angl. association constants) (K_a). Šios konstantos išraiška pavaizduota žemiau.

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

Labai panašiai, ^{1}H BMR eksperimentų pagalba įvairiose temperatūrose buvo nustatytos K_a vertės, kuomet C_6D_6 tirpiklyje CH_4 įsiterpia į $\mathbf{1}_2$ (šį procesą aprašo lygtis (2)). Abiejų jungimosi procesų pusiausvyros konstantų (angl. association constants) priklausomybė nuo temperatūros pateiktos grafike (pateikta ln K_a priklausomybė nuo 1/*T*).





Dimere $\mathbf{1}_2$ nėra įsitepusių C_6D_6 molekulių. Procese, kurį aprašo tiesė **II**, entropijos pokytis (ΔS) yra (1) ir entalpijos pokytis (ΔH) yra (2). Iš to galima daryti išvadą, jog kapsuliavimo proceso, kurį aprašo tiesė **II**, varomoji jėga (angl. driving force) yra (3). Taigi, linija **I** atitinka (4) ir linija **II** atitinka (5).

A.5 Pateiktame tekste trūksta informacijos. Į tuščias vietas, pažymėtas skaičiais (1)–(5), **parinkite** tinkamus variantus A arba B). 3pt

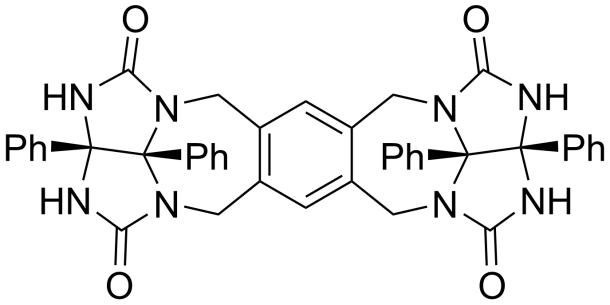
	A	B
(1)	teigiamas	neigiamas
(2)	teigiamas	neigiamas
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ ir CH_4	$\mathbf{2}_2$ ir AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ ir CH_4	$\mathbf{2}_2$ ir AdA

Molekulinės kapsulės

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) of H[a]	C_6D_6 molekulių skaičius	C_6D_5F molekulių skaičius
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :