

LTU-3 C-0 C-1

LTU-3 C-0 C
Simonas Melaika

IChO
General instructions
Cover sheet

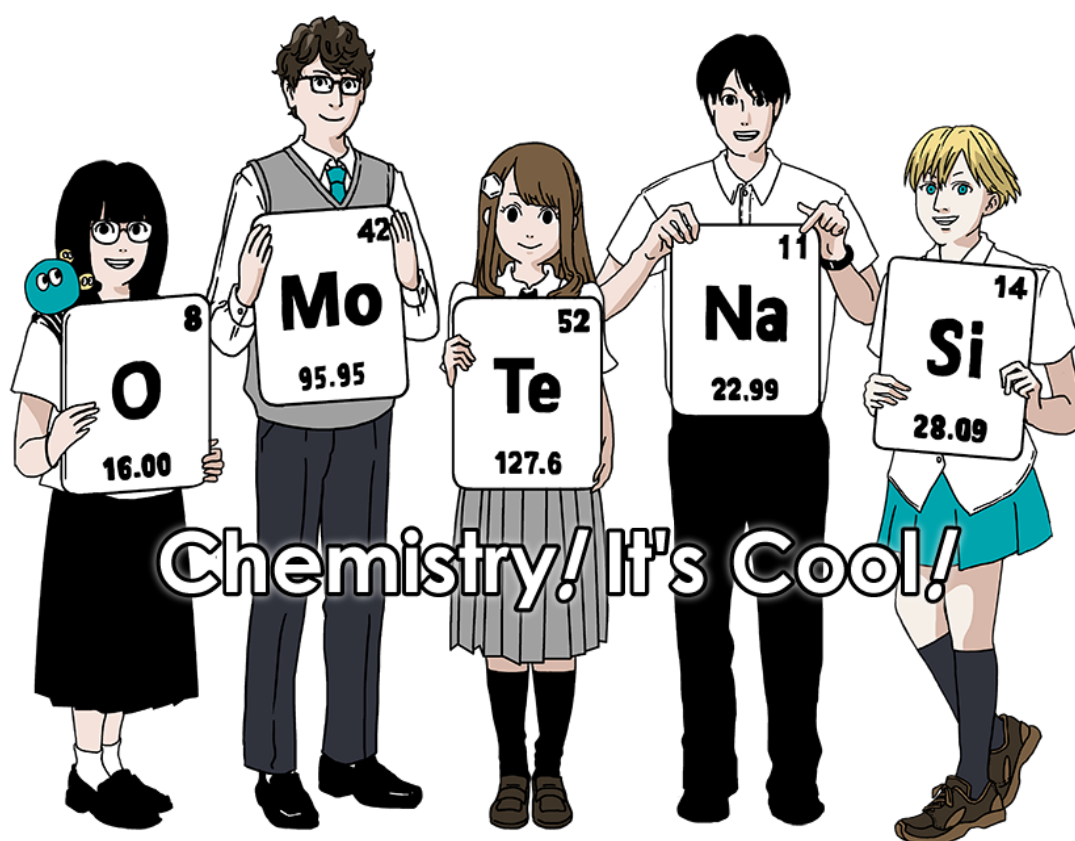
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





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 skaičiuotuvą, užsimanysite į tualetą ar pan.), pakelkite ranką ir prižiūrėtojas jums pagalbės 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 | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| Planck konstanta | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Elementarusis krūvis | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Elektrono masė | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Elektrinė konstanta (vakuomo dielektrinė skvarba) | $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ |
| Avogadro konstanta | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Boltzmann konstanta | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Faraday konstanta | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Universioji dujų konstanta | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Atominis masės vienetas | $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Standartinis slėgis | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Atmosferinis slėgis | $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| 0 laipsnių pagal Celsijų | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$ |
| Ångstremas | $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Pikometras | $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ |
| Elektronvoltas | $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Milijoninė dalis | $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ |
| Milijardinė dalis | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Trilijoninė dalis | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| pi | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Natūrinio logaritmo pagrindas (Euler'io skaičius) | $e = 2.718281828459045$ |

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 | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, kur F yra elektrostatinė jėga, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ yra Kulono konstanta, q_1 ir q_2 yra elektros krūviai, ir r yra atstumas tarp tų krūvių. |
| Pirmasis termodinamiškos 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 | $S = k_B \ln W$, kur W yra mikrobūsenų skaičius. |
| Entropijos pokytis ΔS | $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, kur q_{rev} yra grįžtamojo proceso šilumos kiekis. |
| Gibbs'o laisvoji energija G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, kur K yra pusiausvyros konstanta, z yra elektronų skaičius, E° yra standartinis elektrodo potencialas. |
| Reakcijos momentinė konstanta Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Reakcijai: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, kur $[A]$ yra medžiagos A koncentracija. |

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

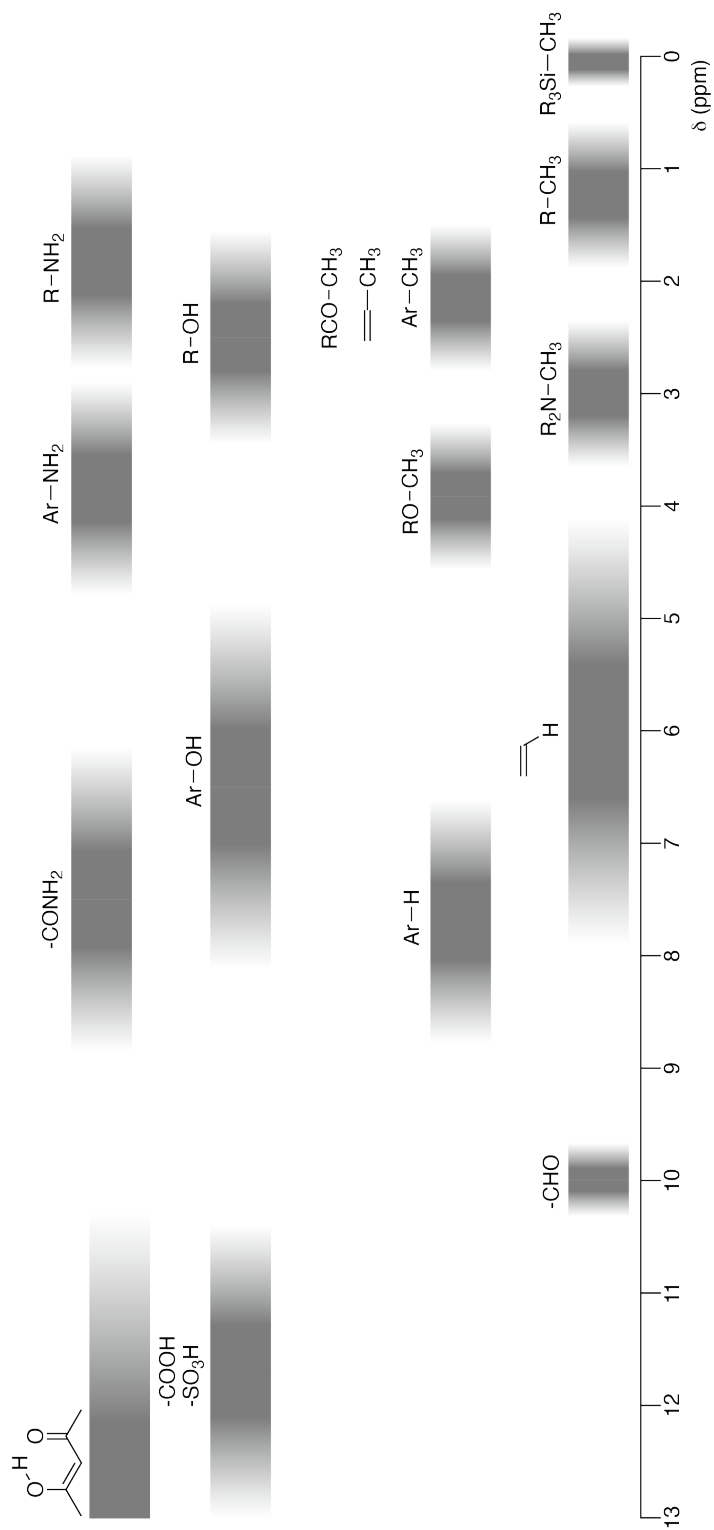
Periodinė elementų lentelė

| | | 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 [289] | 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 | atomic number |
| Symbol | name | atomic weight (in parenthesis for the radioactive element) |
| Nihonium | [278] | |

¹H BMR cheminiai poslinkiai





LTU-3 C-0 G-8

G0-8
Lithuanian (Lithuania)

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

LTU-3 C-1 C-1

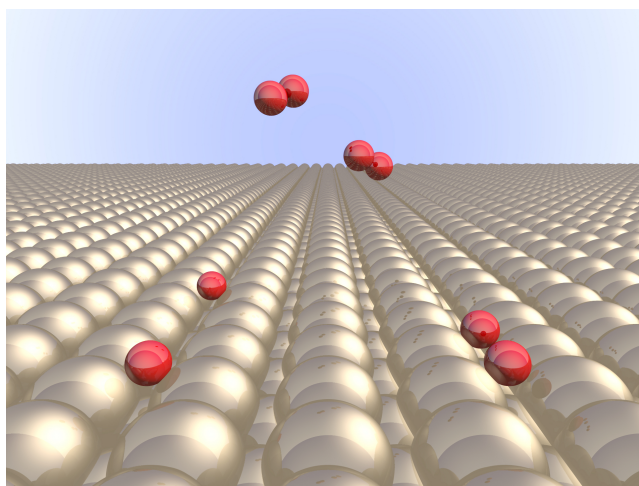
LTU-3 C-1 C
Simonas Melaika

ICHO
Problem 1
Cover sheet

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

Vandenilis metalo paviršiuje

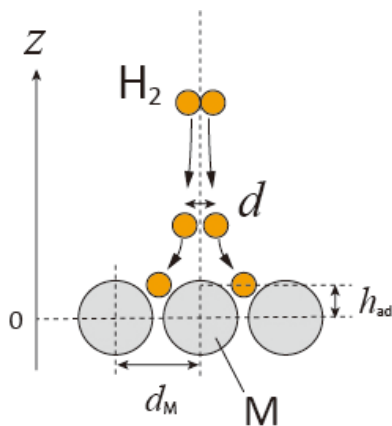
| 11 % visų taškų | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Klausimas | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Iš viso |
| Taškai | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Įvertinimas | | | | | | | |



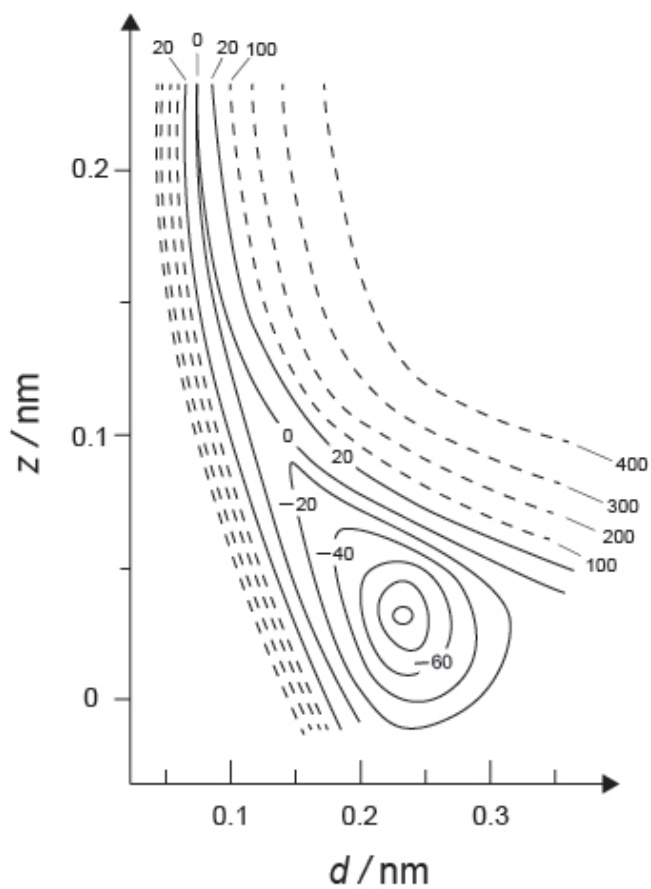
Iškastinį kurą galėtų pakeisti vandenilis. Šioje užduotyje nagrinėsime vandenilio saugojimo ir transportavimo problemas. Vandeniliui laikyti galima panaudoti metalus.

A dalis

Vandenilis pirmiausia adsorbuojamas metalo paviršiuje, o po to skverbiasi į metalo gilumą. Nagrinėsime metalo paviršiuje vykstančią reakciją: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, (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(ad) žymi absorbuotus, t.y. metalo gilumoje esančius atomus.



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

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

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

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

čia $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ ir $k_3 [\text{s}^{-1}]$ yra reakcijos greičio konstantos, o P_{H_2} yra 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

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

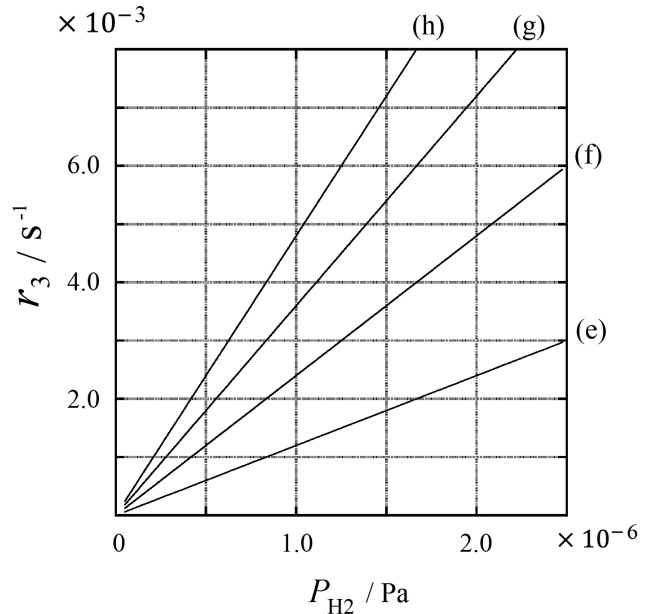
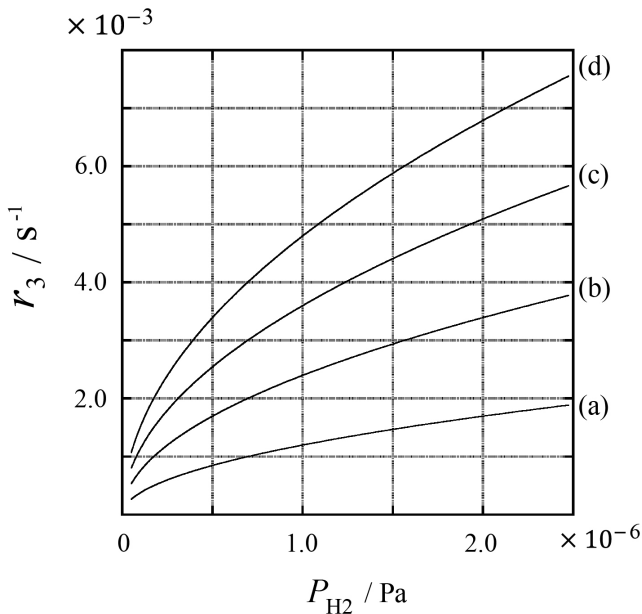
Susiekite (išveskite išraišką), kaip parametras C susijęs su k_1 ir k_2 .

Į 1 litro ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$) indą įdėtas metalo mėginys. Inde yra H_2 , kurio slėgis $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{Pa}$. Van- denilio atomų adsorbcijos vietų tankis metalo paviršiuje yra $N = 1.3 \times 10^{18} \text{m}^{-2}$. Paviršiaus temperatūra palaikoma pastovi ir lygi $T = 400 \text{K}$. Vykstant 1a ir 1b reakcijoms slėgis P_{H_2} mažėja pastoviu greičiu, lygiu $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{Pa s}^{-1}$. 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 vie- 3pt
 netą per laiko vienetą, A [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$].

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

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





LTU-3 C-1 A-1

A1-1
Lithuanian (Lithuania)

Vandenilis metalo paviršiuje

A dalis

A.1 (6 pt)

| (i) | (ii) | (iii) |
|-----|------|-------|
| | | |

A.2 (4 pt)

| (i) | (ii) |
|-----|------|
| | |



LTU-3 C-1 A-2

A1-2
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



LTU-3 C-1 A-3

A1-3
Lithuanian (Lithuania)

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

LTU-3 C-2 C-1

LTU-3 C-2 C
Simonas Melaika

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:



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

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

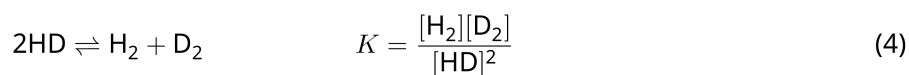
Molekulės $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ arba $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ $W = 1$. Tačiau molekulės $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ dydis $W = 2$, nes skiriasi deguonies atomai. Kadangi lygties (1) dešinėje pusėje yra dvi $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molekulės, tai $W = 2^2 = 4$.

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



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

Žemiau parašyto proceso ΔH gali būti paaiškinamas remiantis molekulių virpesiais (vibracijomis).



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

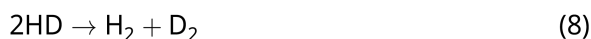
$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

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

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} . 8pt
Apskaičiuokite žemiau parašytos reakcijos ΔH (išreikštą J mol^{-1}), kai $T = 0 \text{ K}$.



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. Ženklą Δ_{D_2} pažymėtas D_2 molinio santykio pokytis.

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

čia R_{D_2} yra $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ nagrinėjamajame mišinyje, o $R_{D_2}^*$ yra $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ kai $T \rightarrow +\infty$. Būtina paminėti, kad kai $T \rightarrow +\infty$ 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 CO₂ molekulių, kurių santykinės masės yra 44 ir 47. Molekules žymėsime CO₂[44] ir CO₂[47]. Dydis Δ₄₇ apibrėžiamas taip:

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

R_{47} rodo $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ nagrinėjamajame mišinyje, o R_{47}^* rodo $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$, kai $T \rightarrow +\infty$. 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 Δ₄₇ priklausomybė nuo absoliučiosios temperatūros (kelvinais).

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

- A.4** Ištyrus Antarkties jūros dugno iškastinio planktono mėginį nustatyta, kad $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$. **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 CO₂[47]. 9pt



LTU-3 C-2 A-1

A2-1
Lithuanian (Lithuania)

Izotopų laiko kapsulė

A.1 (8 pt)

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



LTU-3 C-2 A-2

A2-2
Lithuanian (Lithuania)

A.2 (8 pt)

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



LTU-3 C-2 A-3

A2-3

Lithuanian (Lithuania)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



LTU-3 C-2 A-4

A2-4
Lithuanian (Lithuania)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

LTU-3 C-3 C-1

LTU-3 C-3 C
Simonas Melaika

ICHO
Problem 3
Cover sheet

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

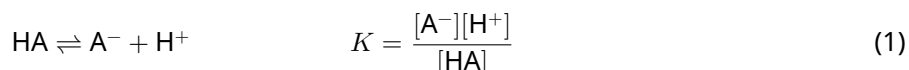
Lambert-Beer dėsnis?

| 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 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ir $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Jas lemia ši pusiausvyra:



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.

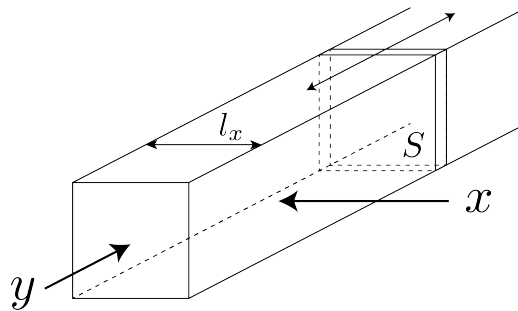
- A.1** Pradinė tirpalo **X** sugertis yra A_1 , kai naudojamas bangos ilgis λ_1 . Po to tirpalas praskiestas tiek, kad jo tūris padvigubėjo. Skiesta įpilant vandeninio HCl tirpalo, kurio pH= 2.500. Po skiedimo tirpalo sugertis liko tokia pati A_1 kai naudojamas bangos ilgis λ_1 . **Nustatykite** santykį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

B dalis

Išnagrinėkime dujų fazėje nusistovėjusią pusiausvyrą.

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

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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ 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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ esant λ_{B2} . 6pt



LTU-3 C-3 A-1

A3-1
Lithuanian (Lithuania)

Lambert-Beer dėsnis?

A dalis

A.1 (10 pt)

(Tęsinys kitame lape)



LTU-3 C-3 A-2

A3-2
Lithuanian (Lithuania)

A.1 (cont.)

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



LTU-3 C-3 A-3

A3-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



LTU-3 C-3 A-4

A3-4
Lithuanian (Lithuania)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

LTU-3 C-4 C-1

LTU-3 C-4 C
Simonas Melaika

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 $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ tirpinimas susijęs su pusiausvyromis (1)-(4). Konstantų vertės nurodytos 25 °C temperatūroje.



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

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

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

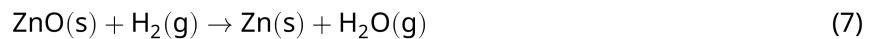
A.2 Esant $\text{pH} = 7.00$ pagamintas sotusis $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tirpalas. Tirpalas nufiltruotas. Tada 5pt
 į filtratą pridėta NaOH tiek, kad pH padidėtų iki 12.00. Apskaičiuokite, kiek
 molinių procentų cinko pašalinama nuosėdų pavidalu pakeitus pH nuo 7.00 iki
 12.00. Ignoruokite tirpalo temperatūros ir tūrio pokyčius.

B dalis

Paskui susidariusios cinko hidroksido nuosėdos kaitinamos. Vyksta reakcija:



Galiausiai cinko oksidas redukuojamas vandeniliu:



B.1 Tam, kad vyktų (7) reakcija, kai vandenilio dujų slėgis palaikomas 1 bar, reikia 4pt
 sumažinti susidarančių vandens garų dalinį slėgį. Apskaičiuokite didžiausią
 vandens garų dalinį slėgį, kuriam esant dar vyksta (7) reakcija. Temperatūra 300
 $^{\circ}\text{C}$. Cinko oksido ir vandens garų Gibso susidarymo energijos kai temperatūra
 yra 300 $^{\circ}\text{C}$, o kiekvienos dujinės medžiagos slėgis yra 1 bar: $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^{\circ}\text{C}) =$
 $-2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ir $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^{\circ}\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir 1 bar slėgyje, yra E° .



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



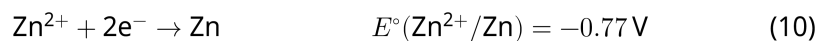
Fuji kalnas

- B.3** Panagrinėkime cinko-oro baterijos elektrovaros jėgos pokytį pasikeitus proceso sąlygoms. **Apskaičiuokite** elektrovaros jėgą Fuji viršukalnėje, jei temperatūra ten yra -38°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 [m] temperatūra T [$^{\circ}\text{C}$]. Atmosferoje deguonies molinė dalis yra 21%. (8) reakcijos Gibso energijos pokytis -38°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°C .

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





LTU-3 C-4 A-1

A4-1
Lithuanian (Lithuania)

Cinko redokso chemija

A dalis

A.1 (6 pt)

< pH <



LTU-3 C-4 A-2

A4-2
Lithuanian (Lithuania)

A.2 (5 pt)

_____ %



LTU-3 C-4 A-3

A4-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



LTU-3 C-4 A-4

A4-4
Lithuanian (Lithuania)

B.3 (5 pt)

_____ v



LTU-3 C-4 A-5

A4-5
Lithuanian (Lithuania)

B.4 (9 pt)

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

LTU-3 C-5 C-1

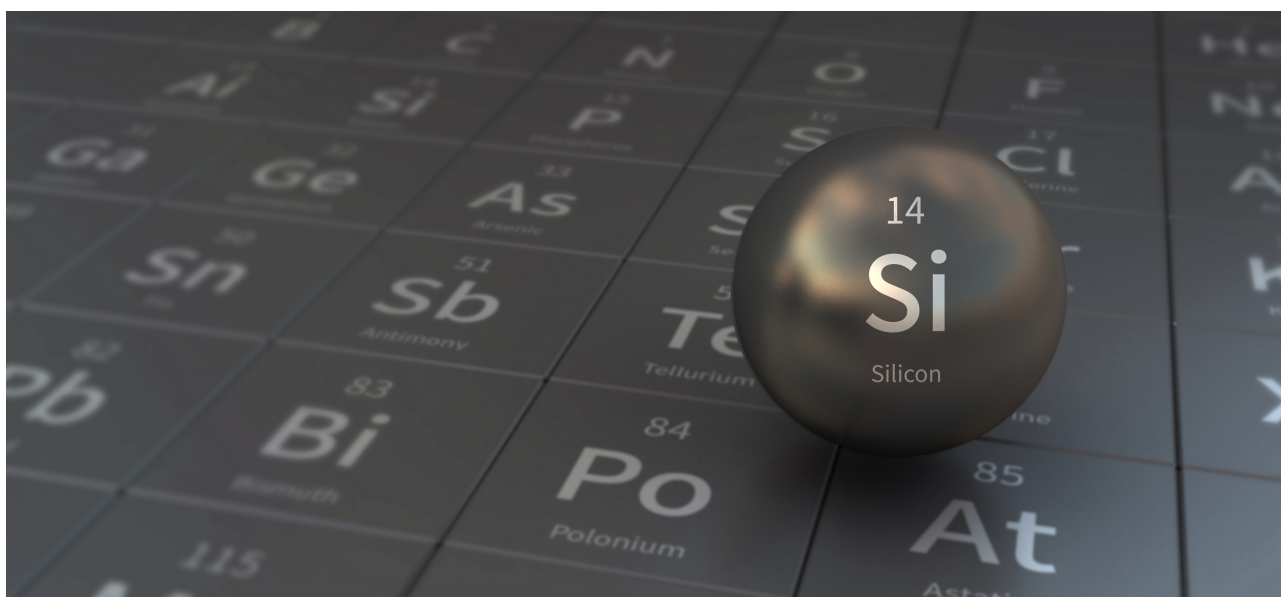
LTU-3 C-5 C
Simonas Melaika

ICHO
Problem 5
Cover sheet

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

Silicio paslaptys

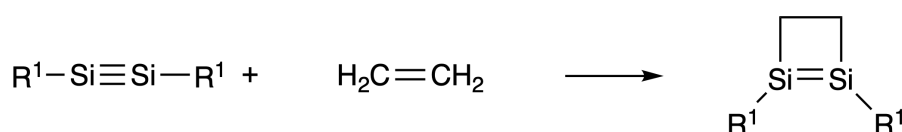
| 12 % visų taškų | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Klausimas | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Iš viso |
| Taškai | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Įvertinimas | | | | | | | | |



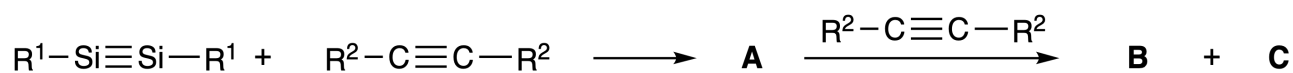
Tiek anglis, tiek silicis yra cheminiai elementai, priklausantys 14 grupei, tačiau jų savybės smarkiai skiriasi.

A dalis

Palyginus su trigubuoju ryšiu tarp dviejų anglies atomų, panašiam 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.



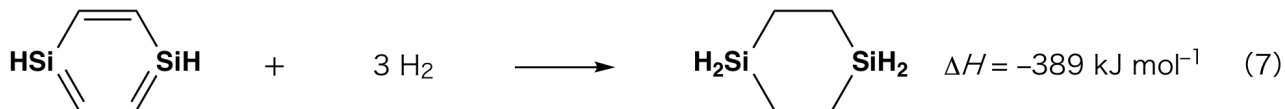
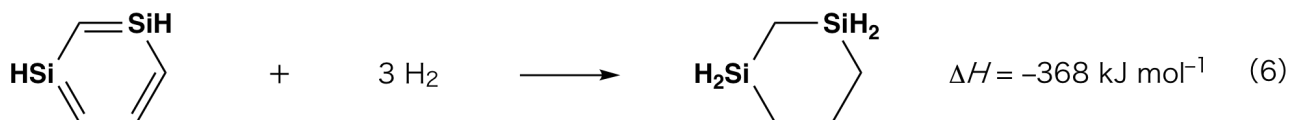
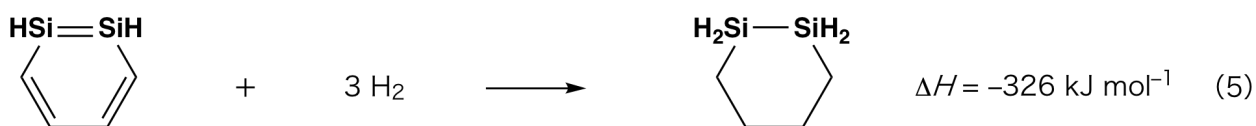
Kuomet junginys $R^1-Si \equiv Si-R^1$ reaguoja su alkinu ($R^2-C \equiv C-R^2$), susidaro keturnaris ciklinis tarpinis junginys **A**. Toliau tarpiniam junginiui **A** reaguojant su dar viena alkino molekule $R^2-C \equiv C-R^2$ susidaro du izomerai **B** ir **C**. Šie abu izomerai yra disilabenzenai,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



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 nesočiųjų 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 nepriklauso 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 triniai 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 ($M=188.053 \text{ g mol}^{-1}$) ištirpinta vandenyje (bendras tūris: 200 mL).

Vandeninis tirpalas **G**: 6.86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($M=568.424 \text{ g mol}^{-1}$) 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 **Užrašykite** išlygintą reakcijos lygtį, kuomet Na_2SiF_6 reaguoja su $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

• **CCl_4 reakcija su Na_2SiF_6 :**

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

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 ₂ Cl ₂ | CF ₃ Cl | CF ₄ |
| Signalų plotai | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

SiF₄ hidrolizuoja ir susidaro H₂SiF₆. Šis procesas užrašytas 8 lygtimi:



10 mL tirpalo **H** buvo įpilta į vandens perteklių. Visas tirpale **H** buvęs SiF₄ susihidrolizavo. Po hidrolizės reakcijos vandenyje susidaręs H₂SiF₆ buvo neutralizuotas ir pilnai paverstas Na₂SiF₆ (gautas vandeninis tirpalas **J**).

Nesureagavusio Na₂SiF₆ 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 SiO₂ 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) Na₂SiF₆, kuris buvo naudojamas kaip pradinis junginys. 15pt

B.3 77.8% CCl₄ (kuris buvo naudojamas kaip pradinis junginys) liko nesureagavę. Apskaičiuokite reakcijos metu susidariusio CF₃Cl masę. 8pt



LTU-3 C-5 A-1

A5-1
Lithuanian (Lithuania)

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}



LTU-3 C-5 A-2

A5-2
Lithuanian (Lithuania)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 taškai)

E (5 taškai)



LTU-3 C-5 A-3

A5-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Tęsinys kitame pusalyje)



LTU-3 C-5 A-4

A5-4
Lithuanian (Lithuania)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



LTU-3 C-5 A-5

A5-5
Lithuanian (Lithuania)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

LTU-3 C-6 C-1

LTU-3 C-6 C
Simonas Melaika

ICHO
Problem 6
Cover sheet

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

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:

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

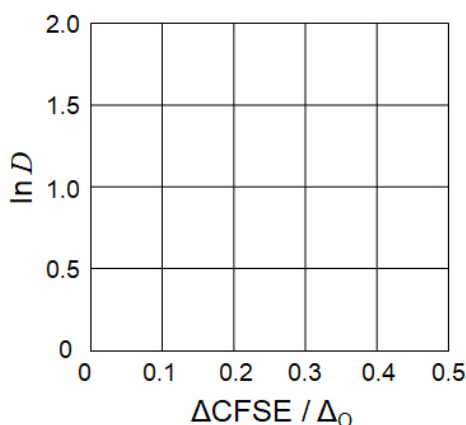
čia $[M]_s$ ir $[M]_l$ atitinkamai yra koncentracijos M^{n+} jonų silikatinuose mineraluose ir magmoje. Kaip pavyzdys lentelėje pateikiamos Cr^{2+} ir Mn^{2+} koeficiento D vertės.

| | 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 koordinacijų sistemoje nubrėžus $\ln D$ priklausomybę nuo $\Delta CFSE / \Delta_O$, gaunama tiesinė priklausomybė. **Ivertinkite** Co^{2+} jonų koeficientą D . 3pt



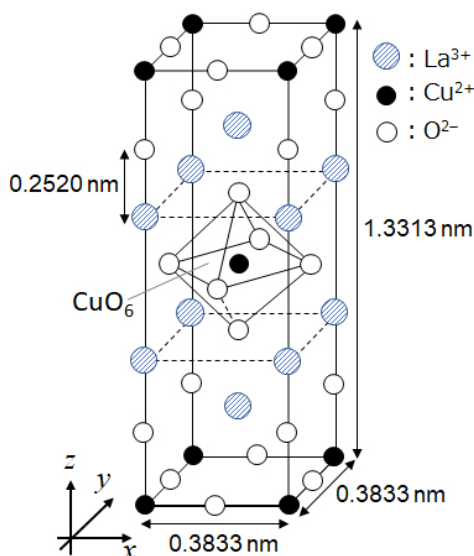
Metalų oksidai MO (kur M: Ca, Ti, V, Mn, arba Co) kristalizuojasi įgydami natrio chlorido kristalinę struktūrą. M^{n+} įgyja O_h geometriją su aukšto spino elektronų konfigūracija. Šių oksidų gardelės entalpiją daugiausia lemia elektrostatinė sąveika, priklausanti nuo jonų spindulio ir krūvio ir nedidele 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 $[\text{CuO}_6]$ z-ašies (l_z) kryptimi atstumas Cu–O yra didesnis, negu x-ašies (l_x) kryptimi. Oktaedras $[\text{CuO}_6]$ 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 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, kuri yra dikarboksirūgštis. Sausame ore iki $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros kaitinamas **B** praranda 29.1% masės. Tai įvyksta dėl kristalinio vandens atskilimo. Kaitinant iki $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

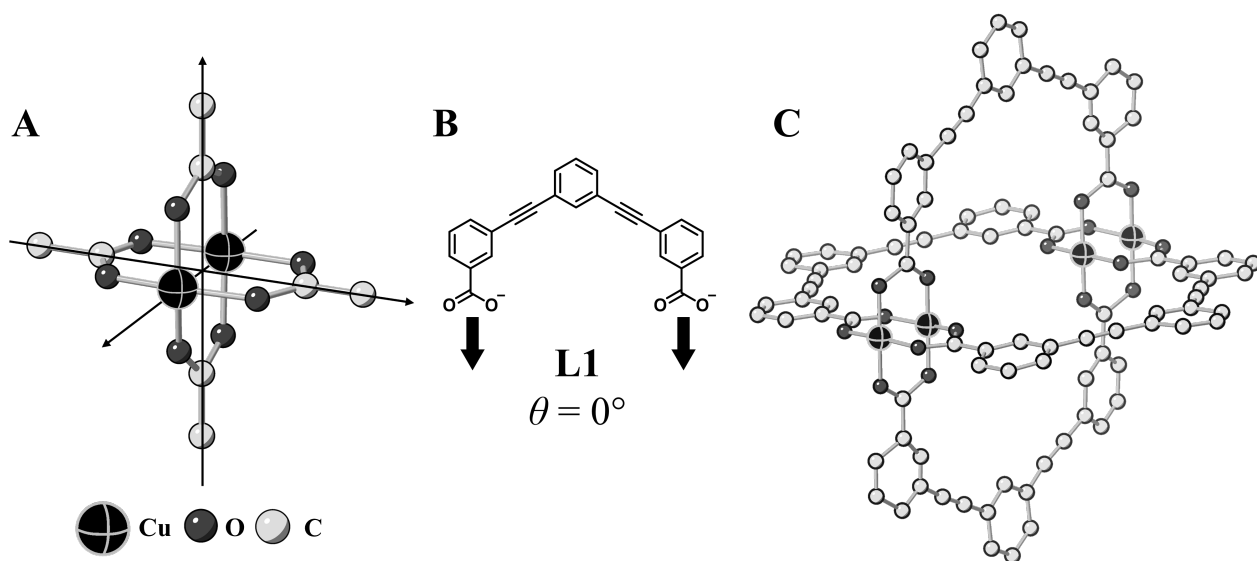
| | | |
|------------|--|-----|
| B.1 | Parašykite A ir B chemines formules. | 6pt |
| B.2 | Apskaičiuokite l_x ir l_z (naudokitės 1 pav.). | 4pt |
| B.3 | Parašykite suskilusių e_g orbitalių tinkamus žymėjimus ($d_{x^2-y^2}$ ir d_{z^2}) Cu^{2+} jonams deformuotame $[\text{CuO}_6]$ oktaedre junginyje A (1 pav.). Rašykite vietose, kurios pažymėtos (i) ir (ii), bei punktyru apvestame atsakymų lapo laukelyje nubrėškite 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. Vykdamas **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

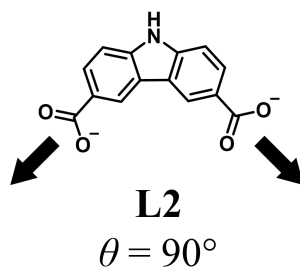
C dalis

2A paveiksle parodyta $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ sandara. Du Cu^{2+} jonai yra apsupti keturiais CH_3CO_2^- jonais. $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 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 $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ sudarytas iš plokščio dikarboksilato (žr. 2B pav.) **L1** ir Cu^{2+} (2C pav.). Koordinacijos krypties kampas θ 2B pav. parodytas rodyklėmis. Nuo šio kampo priklauso narvo komplekso struktūra. Ligandui **L1** kampas $\theta = 0^\circ$. Pastebėkite, kad 2 pav. vandenilio atomai neparodyti.

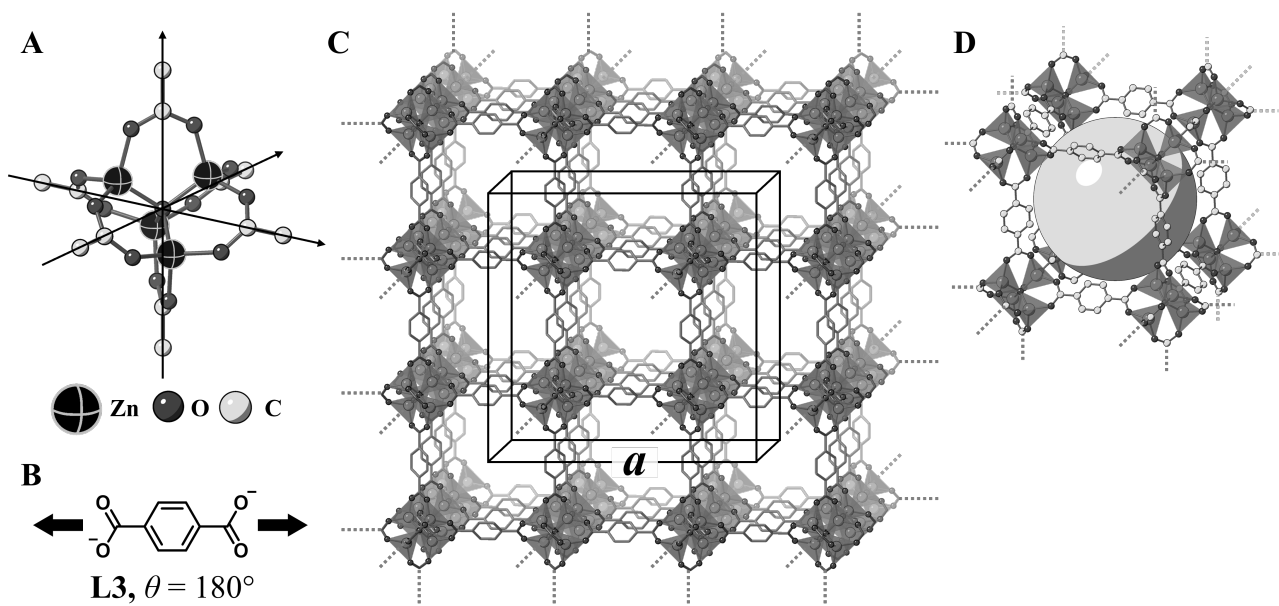


2 pav.

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



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**, $\theta = 180^\circ$), Zn^{2+} klasteriai sujungiami tarpusavyje sudarydami kristalinę kietąją medžiagą **X**, kuri vadinama "akytuoju koordinaciniu polimeru" (3C pav.) **X** formulė yra $[Zn_4O(L3)_3]_n$. 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 $3.0 \times 10^2 \text{ mL CO}_2$ dujų (tūris nurodytas esant 1 bar ir 25°C). **Apskaičiuokite** kiek vidutiniškai vienai akutei tenka CO_2 molekulių (jų skaičių). 5pt



LTU-3 C-6 A-1

A6-1
Lithuanian (Lithuania)

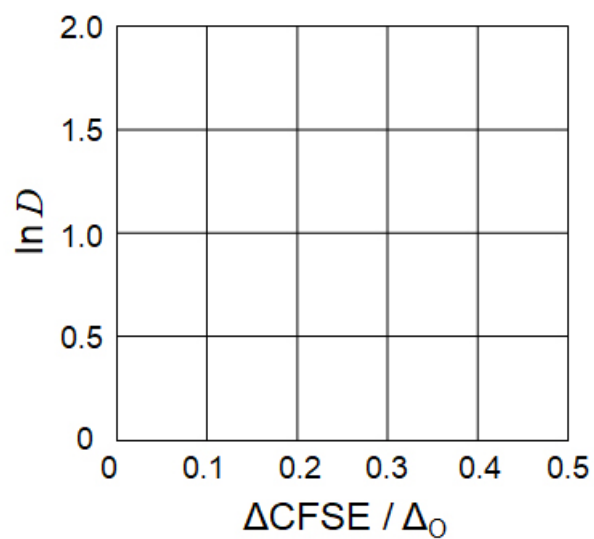
Pereinamųjų metalų kietfazė chemija

A dalis

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_0 , Mn^{2+} : _____ Δ_0 , Co^{2+} : _____ Δ_0

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



LTU-3 C-6 A-3

A6-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (6 pt)

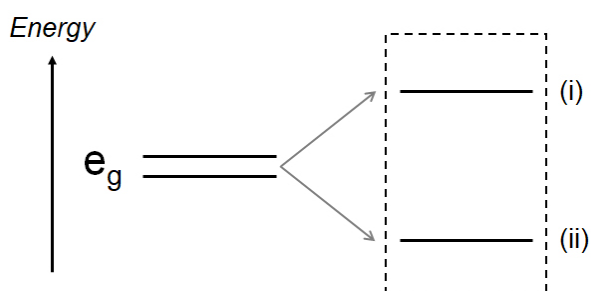
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



LTU-3 C-6 A-5

A6-5
Lithuanian (Lithuania)

C dalis

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



LTU-3 C-6 A-6

A6-6
Lithuanian (Lithuania)

C.3 (5 pt)

LTU-3 C-7 C-1

LTU-3 C-7 C
Simonas Melaika

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 aromatinis junginius. Mūsų dienomis ši organinės chemijos sritis labai išsamiai ir sparčiai tyrinėjama.



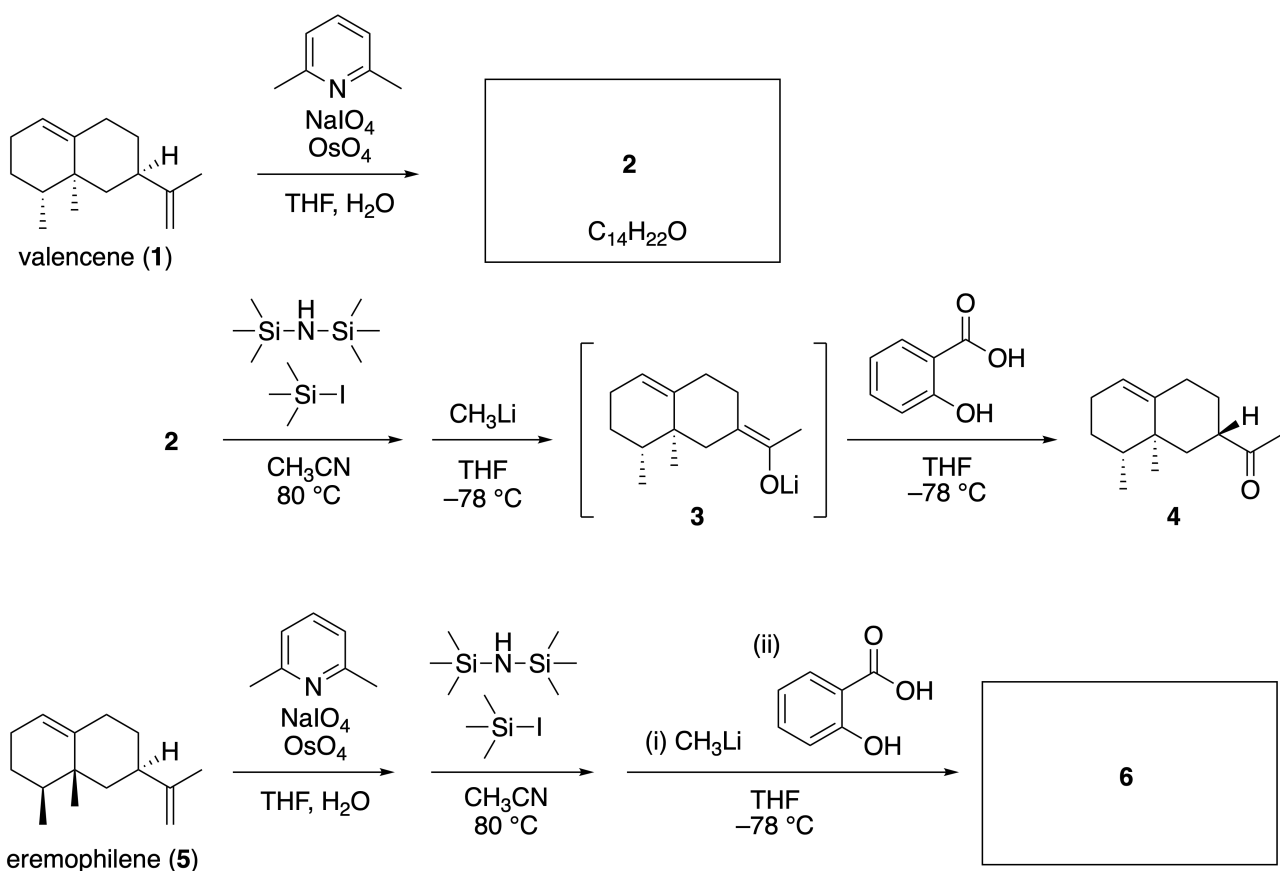
Nuotraukos autorinės teisės: Tohoku Universitetas

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 eremofilenos (**5**) tokių pačių reakcijų seka yra susintetinamas junginys **6**.



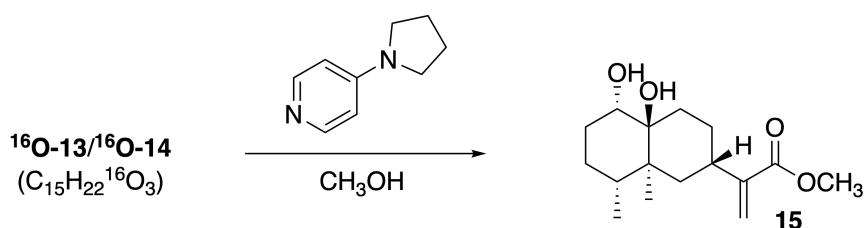
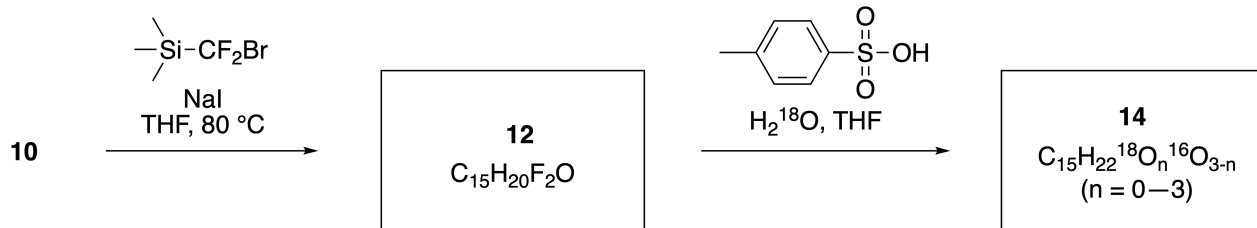
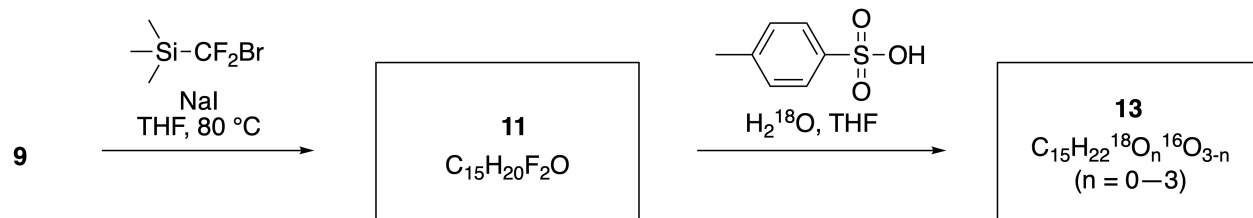
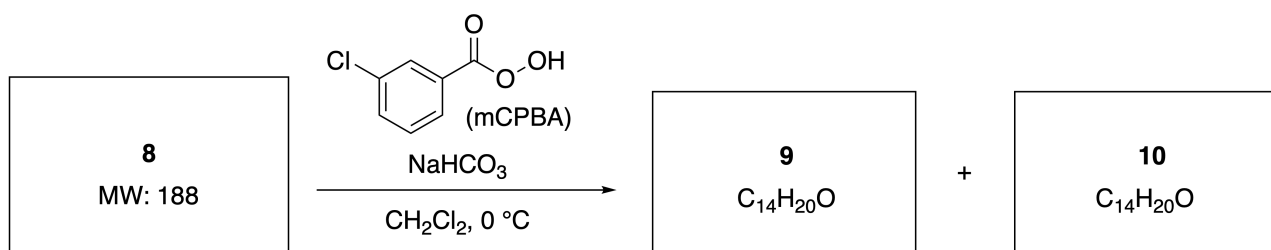
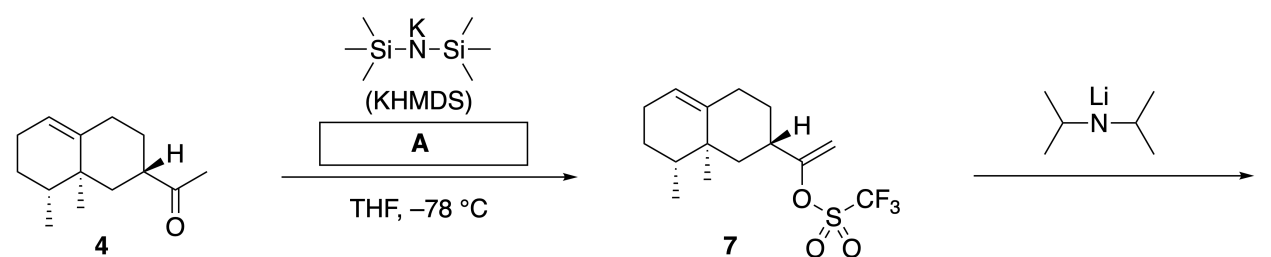
Inula linariifolia



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

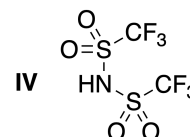
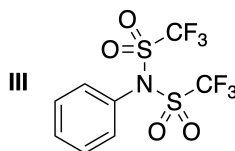
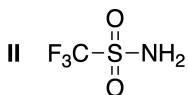
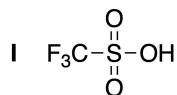
Po to, iš ketono **4** yra sintetinamas esteris **15**. Junginyje **8** (jo molekulinė masė: 188) yra išlaikomi visi stereocentraai, kuriuos turi junginys **7**. Junginiai **9** ir **10** turi po penkis stereocentrus ir juose nėra anglis-

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).



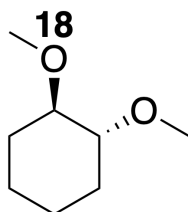
A.2 **Parinkite** kuri struktūrinė formulė atitinka junginį **A**.

2pt



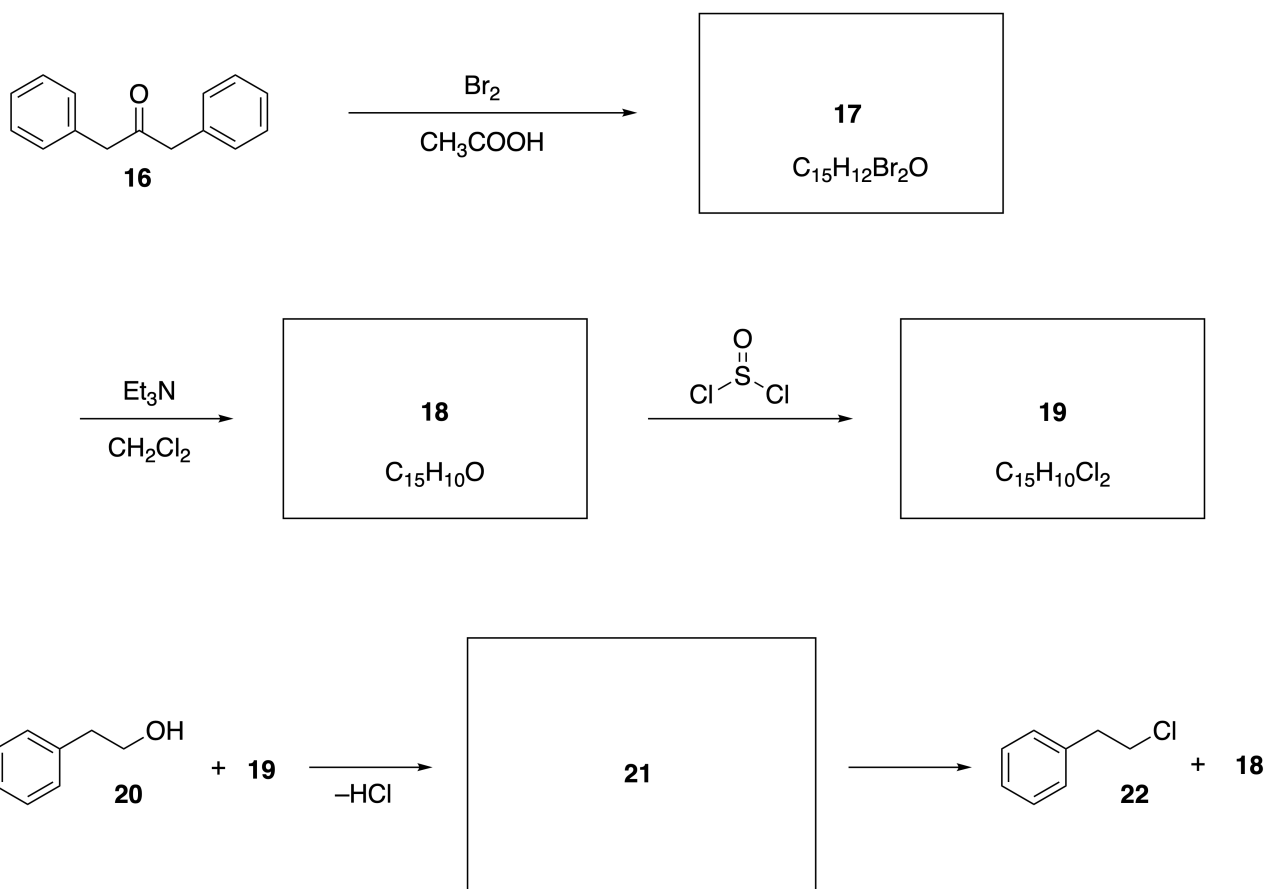
A.3 **Pavaizduokite** junginių **8-14** struktūrines formules. Jose turi aiškiai matytis stereocheminė informacija. Taip pat aiškiai **pažymėkite**, kurioje vietoje junginių **13** ir **14** molekulėse yra ^{18}O atomai (taip, kaip žemiau esančiame pavyzdyje).

19pt



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**.



^1H 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



LTU-3 C-7 A-1

A7-1
Lithuanian (Lithuania)

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)



LTU-3 C-7 A-3

A7-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (10 pt)

17 (2 taškai)

18 (2 taškai)

19 (3 taškai)

21 (3 taškai)

LTU-3 C-8 C-1

LTU-3 C-8 C
Simonas Melaika

IChO
Problem 8
Cover sheet

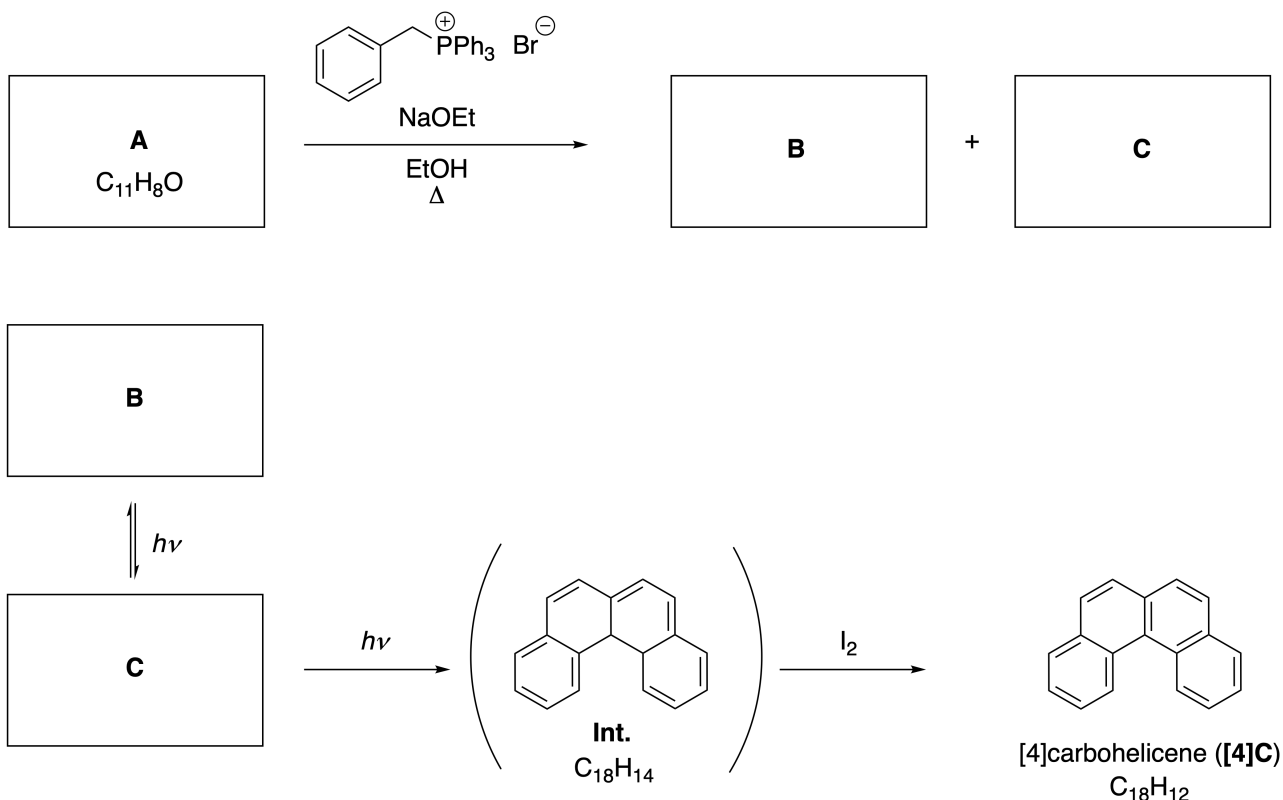
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Suk, suk ratelį, suk į vieną pusę

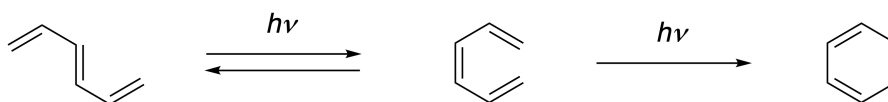
| 11 % visų taškų | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Klausimas | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Iš viso |
| Taškai | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Įvertinimas | | | | | | |

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.

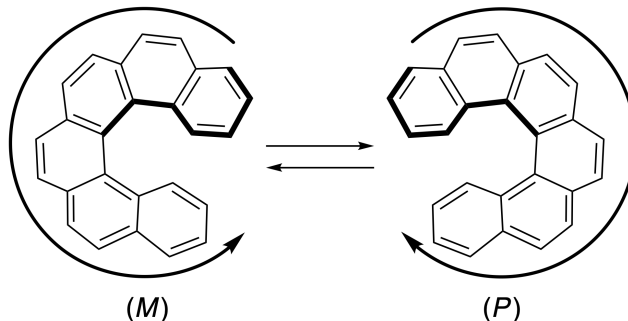


Pastaba: rašydami atsakymus į visus šios užduoties klausimus, pieškite viengubuosius ir dvigubuosius ryšius taip, kaip pavaizduota karboheliceno struktūroje. Konjuguotų π ryšių sistemoms vaizduoti nenaudokite šešianario žiedo viduje kartais piešiamo apskritimo.

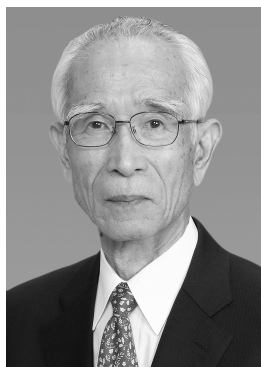
A.1 Pavaizduokite junginių **A–C** struktūrinės formules. Čia svarbu, kokį stereoizomerą nupiešite, atkreipkite į tai dėmesį. 9pt

A.2 Bandant iš tos pačios fosfonio druskos ir atitinkamai kito pradinio junginio sintetinti [5]karbohelicena, susidarė tik pėdsakai [5]karboheliceno. Vietoje jo, susidarė junginys **D**, kurio molekulinė masė buvo 2 atominiais masės vienetais mažesnė nei [5]karboheliceno. Junginio **D** ^1H 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]karbohelicenai pasižymi spiraliniu chiraliskumu ir kambario temperatūroje vieno enantiomero virtimas kitu yra gan lėtas. [n]Karbohelicenų chiraliskumas nurodomas (*M*) arba (*P*) kaip pavaizduota žemiau.

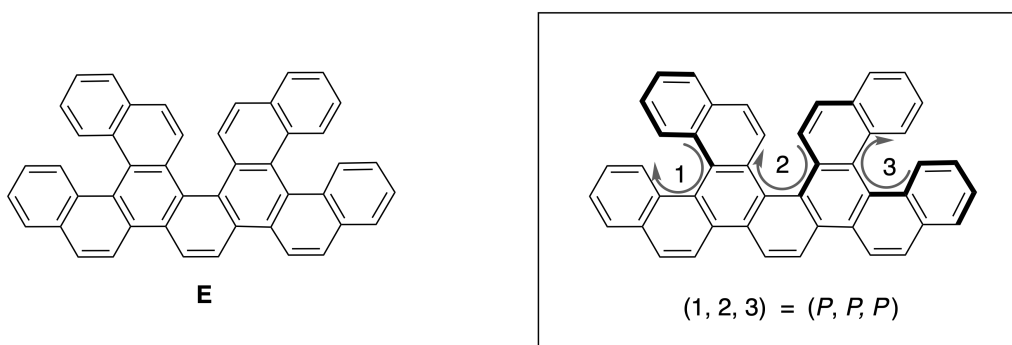


[n]Karbohelicenus, kurių *n* yra didesnis nei 4, galima atskirti panaudojant chiralinės kolonėlinės chromatografijos metodą. Šį metodą išvystė Prof. Yoshio Okamoto.

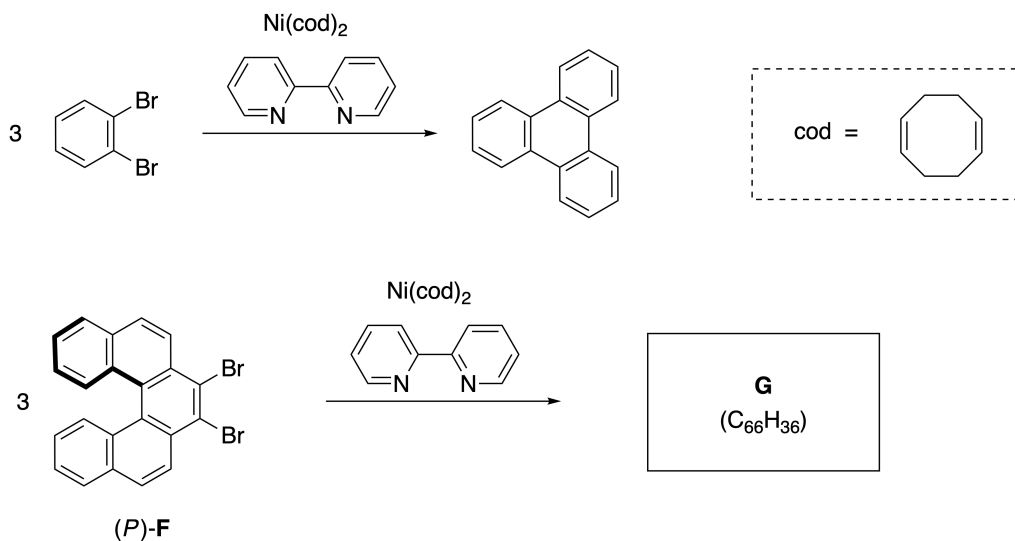


Nuotraukos autorinės teisės: The Japan Prize Foundation

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

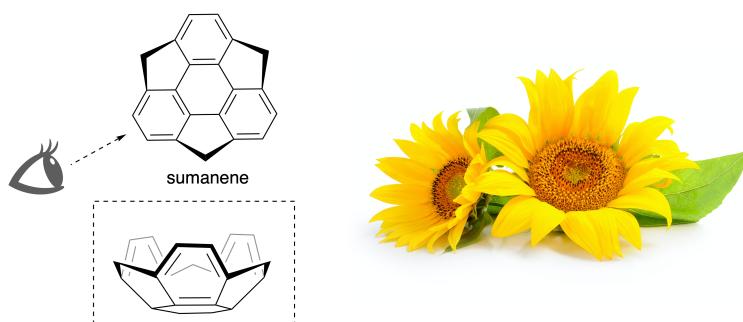


- A.3** 1,2-dibromobenzeno trimerizacijos metu susidaro trifenilenas. Kuomet tokio- 7pt
mis pačiomis sąlygomis trimerizuojasi junginio **F** enantiomeras (*P*)-**F**, susidaro
sudėtinis helicenas **G** ($C_{66}H_{36}$). **Nurodykite visus** įmanomus skirtingus (nekar-
tokite tų pačių) junginio **G** stereoisomerus, galinčius susidaryti tokios reakcijos
metu. Spręsdami laikykite, kad reakcijos metu vieno stereoisomero virtimas ki-
tu yra negalimas. Būtina nupiešti vieno izomero struktūrinę formulę ir nurodyti
jo stereocheminę informaciją (chiralitumą) kaip pavaizduota aukščiau esan-
čiame pavyzdyje: su skaičiais ir raidelėmis. Kitų likusių izomerų struktūrinių
formulių piešti nebūtina, bet reikia identifikuoti jų stereocheminę informaciją
(chiralitumą) naudojant skaičius bei *M* ir *P* raideles, atitinkančias tuo skai-
čius. 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*).

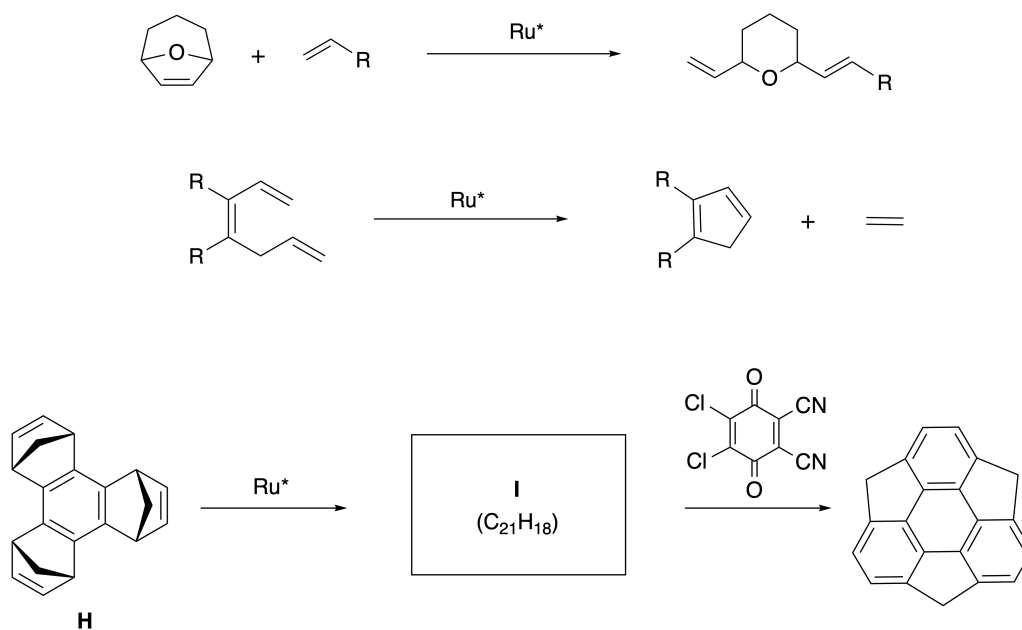


B dalis

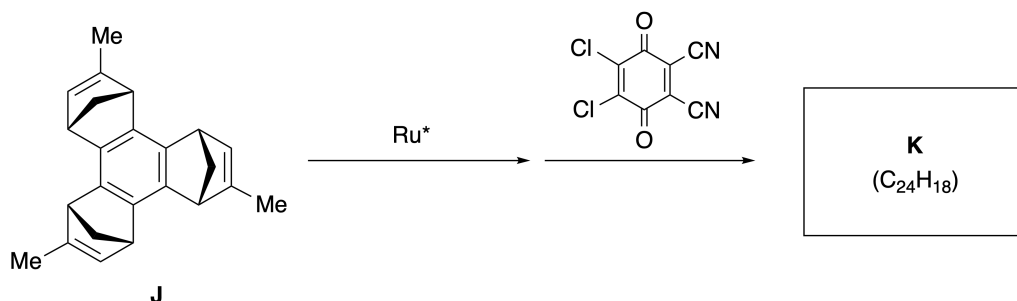
Sumanenas yra dubenėlio formos angliavandenilis, kuris pirmąkart buvo aprašytas Japonijoje 2003 metais. Pavadinimas "sumanenas" kilęs iš sanskrito-hindi žodžio "suman", reiškiančio „saulėgraža“. Sumaneno sintezės metu vyksta ciklinių fragmentų atsiskyrimo ir užsidarymo metatezės reakcijos.



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



B.1 Pavaizduokite 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** stereocentrių inversija. **Pavaizduokite** junginio **K** struktūrinę formulę. Joje turi aiškiai matytis junginio stereochemija. 4pt



LTU-3 C-8 A-1

A8-1
Lithuanian (Lithuania)

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)



LTU-3 C-8 A-2

A8-2
Lithuanian (Lithuania)

A.3 (7 pt)



LTU-3 C-8 A-3

A8-3
Lithuanian (Lithuania)

B dalis

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

LTU-3 C-9 C-1

LTU-3 C-9 C
Simonas Melaika

ICHO
Problem 9
Cover sheet

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

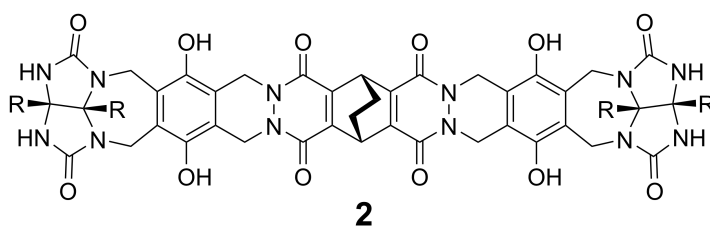
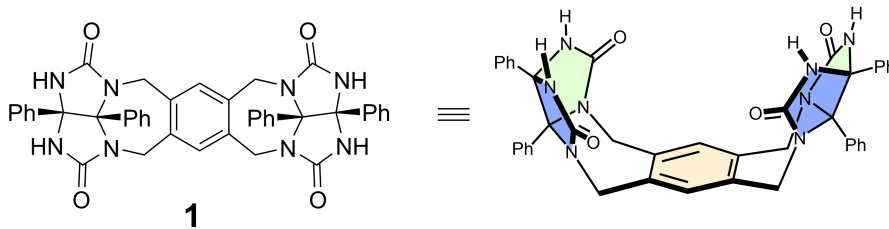
Molekulinės kapsulės

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

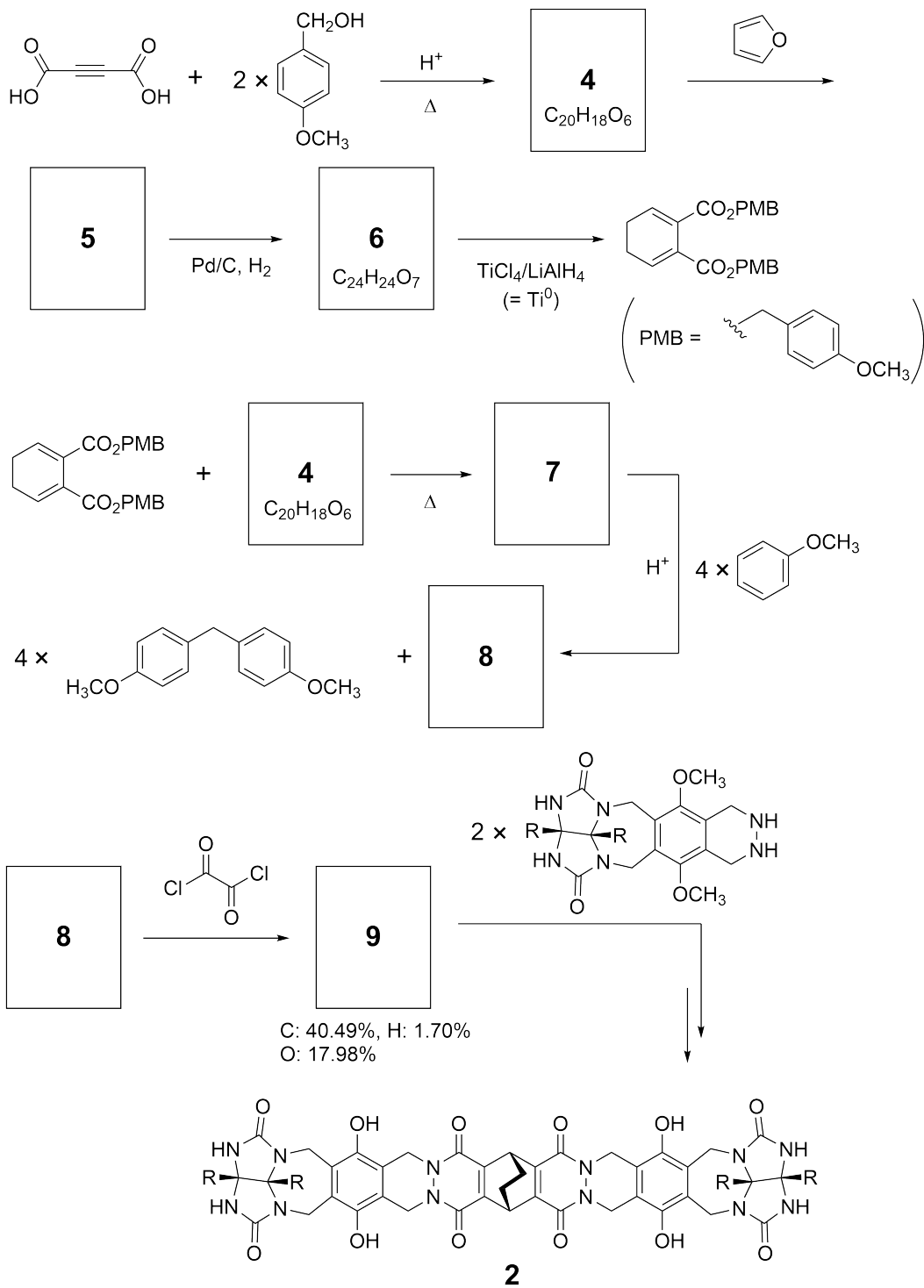
Gerai vaikučiai taip nedaro, bet jeigu pabandytumėte išardyti teniso kamuoliuką, gautumėte dvi vienodas U formos dalis.



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.



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



- 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 (**1**₂). Tačiau junginio **3** masių spektre dimero **3**₂ signalas nebuvo matomas. Iš dimero **1**₂ tirpalo ¹H 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** molekulos NH protonų ir kitos junginio **1** molekulos 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 (**1**₂). 2pt

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

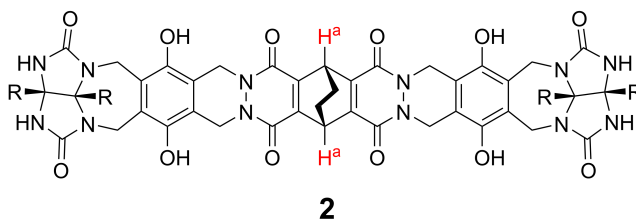


Molekulės Z kapsuliavimosi į dimerą 1_2 pusiausvyros konstanta aprašoma:

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

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

Junginio **2** molekulės taip pat geba formuoti tvirtas ir didesnes dimerines kapsules. Buvo užrašyti dimero 2_2 1H 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).



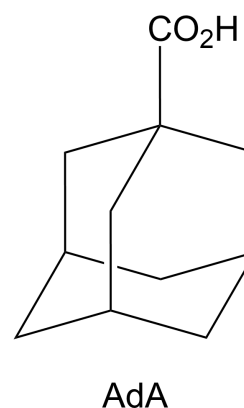
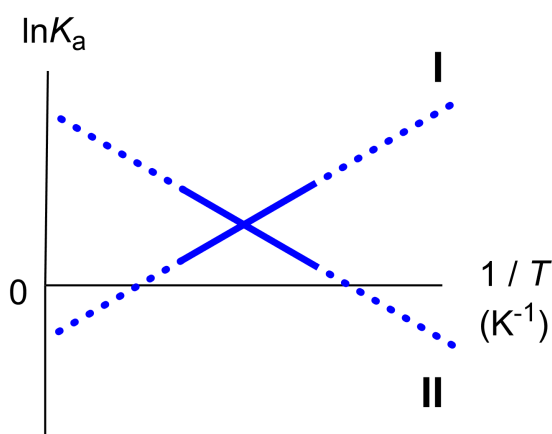
| tirpiklis | H^a protonų δ (ppm) |
|--------------------|------------------------------|
| C_6D_6 | 4.60 |
| C_6D_5F | 4.71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4.60, 4.71, 4.82 |

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

Atlikti ^1H BMR eksperimentai C_6D_6 tirpiklyje parodė, kad 1_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.

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

Labai panašiai, ^1H BMR eksperimentų pagalba įvairiose temperatūrose buvo nustatytos K_a vertės, kuomet C_6D_6 tirpiklyje CH_4 įsiterpia į 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 1_2 nėra įsiterpusių 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 kapsuliuojimo 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) | 1_2 ir CH_4 | 2_2 ir AdA |
| (5) | 1_2 ir CH_4 | 2_2 ir AdA |



LTU-3 C-9 A-1

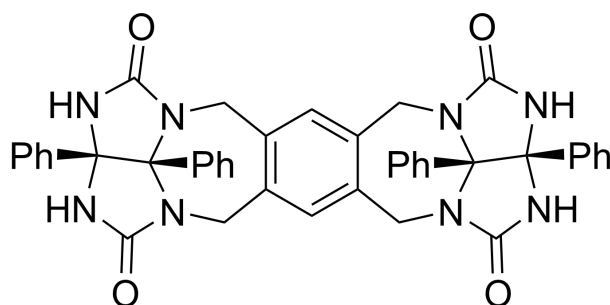
A9-1
Lithuanian (Lithuania)

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 ₆ D ₆ molekulių skaičius | C ₆ D ₅ F molekulių skaičius |
|----------------------------------|--|--|
| 4.60 ppm | | |
| 4.71 ppm | | |
| 4.82 ppm | | |

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____