

MEX-3 C-0 C-1      Gerardo Gutierrez-Alvarez

**MEX-3 C-0 C**

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

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



MEX-3 C-0 G-1

# G0-1

MEX Spanish (Mexico)

Olimpiada Internacional de Química Japón 2021

53ra IChO2021 Japón

25 de julio a 2 de agosto de 2021

<https://www.icho2021.org>





MEX-3 C-0 G-2

**G0-2**  
MEX Spanish (Mexico)

### Instrucciones generales

- Sólo se te permite utilizar una pluma para escribir tus respuestas.
- No puedes usar una calculadora programable.
- Este examen consta de **9 problemas**.
- Puedes resolver los problemas en cualquier orden.
- Cuentas con **5 horas** para resolver todos los problemas.
- Puedes **empezar** a resolver el examen únicamente después de que se haya dado la instrucción de **INICIO**.
- Todos los resultados se deben escribir con pluma en las cajas de respuestas apropiadas en las **hojas de respuestas**. Utiliza el reverso de las hojas de preguntas si necesitas papel para hacer talacha. Recuerda que las respuestas escritas fuera de los cuadros de respuesta no serán calificadas.
- Escribe los cálculos relevantes en los cuadros (cajas) apropiados cuando sea necesario. Se otorgarán puntos completos para las respuestas correctas sólo cuando se muestre el trabajo pertinente.
- El vigilante hará una advertencia **30 minutos** antes de la instrucción de **ALTO**.
- **Debes detenerte** en escribir cualquier cosa cuando se haya dado la instrucción **ALTO**. En caso contrario, se anulará tu examen.
- Se puede solicitar la versión oficial en inglés de este examen sólo para aclaraciones.
- No se te permite salir de tu lugar de trabajo sin permiso. Si necesitas ayuda (se rompió la calculadora, necesitas ir al baño, etc.), levanta la mano y espera hasta que llegue un vigilante.

**¡BUENA SUERTE! ¡VIVA México!**

### Problemas e información sobre puntajes

	Título	Puntaje total	Porcentaje
1	Hidrógeno en una superficie metálica	24	11
2	Cápsula del tiempo para isótopos	35	11
3	¿Ley de Lambert-Beer?	22	8
4	La Química redox del zinc	32	11
5	Silicio misterioso	60	12
6	La Química del estado sólido de metales de transición	45	13
7	Juegos con la aromaticidad de compuestos no bencenoides	36	13
8	Moléculas orgánicas dinámicas y su quiralidad	26	11
9	Gustos y disgustos en una Cápsula	23	10
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

**Constantes físicas y ecuaciones****Constantes**

Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga elemental	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa del electrón	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permitividad del vacío	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Número de Avogadro	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de los gases ideales	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidad de masa atómica unificada	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Presión estándar	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Cero grados Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picómetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parte por millón	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parte por billón	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parte por trillón	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3.141592653589793$
Base de logaritmos naturales (número de Euler)	$e = 2.718281828459045$

## Ecuaciones

Ley del gas ideal	$PV = nRT$ donde $P$ es la presión, $V$ es el volumen, $n$ es la cantidad de moles y $T$ es la temperatura absoluta de un gas ideal.
Ley de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ donde $F$ es la magnitud de la fuerza electrostática entre dos cargas $q_1$ y $q_2$ , $k_e$ ( $\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ ) es la constante de Coulomb, $q_1$ y $q_2$ son las magnitudes de las cargas, y $r$ es la distancia entre las cargas.
Primera ley de la termodinámica	$\Delta U = q + w$ donde $\Delta U$ es el cambio de energía interna del sistema, $q$ es el calor proporcionado al sistema, $w$ es el trabajo hecho sobre el sistema.
Entalpía $H$	$H = U + PV$
Entropía basada en el principio de Boltzmann $S$	$S = k_B \ln W$ donde $W$ es el número de microestados.
El cambio de entropía $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ donde $q_{\text{rev}}$ es el calor para un proceso reversible.
Energía libre de Gibbs $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ donde $K$ es la constante de equilibrio, $z$ es el número de electrones y $E^\circ$ es el potencial de electrodo estándar.
Coefficiente de reacción $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para una reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ donde $[A]$ es la concentración de A.

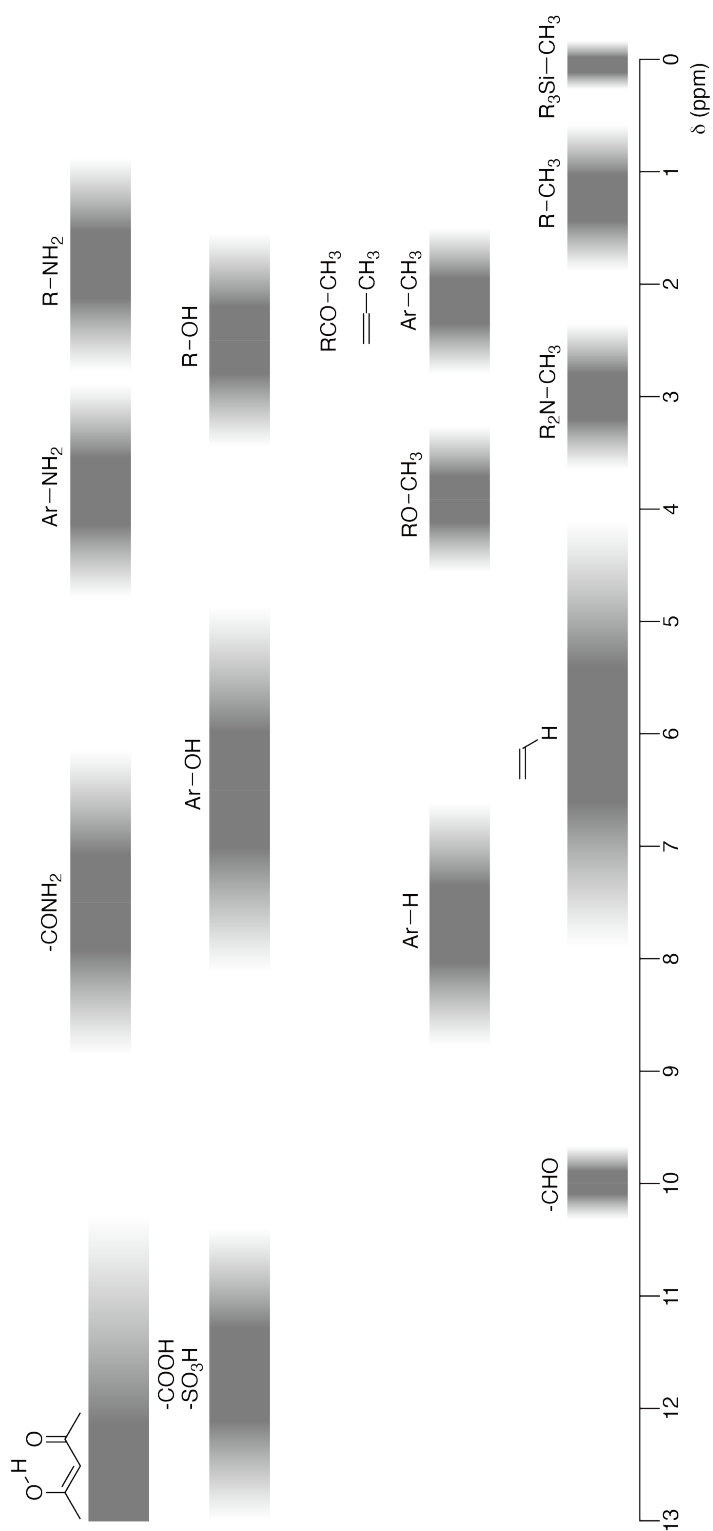
Calor $q$ involucrado en un cambio de temperatura	$q = n c_m \Delta T$ donde $c_m$ es la capacidad calorífica molar independiente de la temperatura.
Ecuación de Nernst para reacciones redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ donde $C_{\text{ox}}$ es la concentración de la sustancia oxidada y $C_{\text{red}}$ es la concentración de la sustancia reducida.
Ecuación de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ donde $k$ es la constante de velocidad. $A$ es el factor preexponencial y $E_a$ es la energía de activación. $\exp(x) = e^x$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$ donde $A$ es la absorbancia, $\varepsilon$ es el coeficiente de absorción molar, $l$ es la longitud del paso óptico y $c$ es la concentración del soluto.
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	Para un equilibrio $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ donde la constante de equilibrio es $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energía de un fotón	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ donde $\nu$ es la frecuencia y $\lambda$ es la longitud de onda de la luz.
Suma de una serie geométrica	cuando $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Aproximación del cociente $\frac{1}{1-x}$	cuando $x \ll 1$ , $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Tabla periódica

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]	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	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
89-103 Ac-Lr Actinoids	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]	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]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	119 Nh Nihonium [293]	120 Ds Darmstadtium [293]	121 Rg Roentgenium [293]	122 Og Oganesson [294]

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

**Desplazamientos químicos de resonancia magnética nuclear de protón**







MEX-3 C-0 G-8

**G0-8**  
MEX Spanish (Mexico)

---

$\Delta\delta$  para una substitución de un grupo alquilo: aproximadamente +0.4 ppm

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





MEX-3 C-0 G-2

# G0-2

English (Official)

## General Instruction

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

**GOOD LUCK!**

## Problems and Grading Information

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



MEX-3 C-0 G-3

# G0-3

English (Official)

## Physical Constants and Equations

### Constants

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Electron mass	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro constant	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday constant	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unified atomic mass unit	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standard pressure	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero degree Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

**Equations**

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

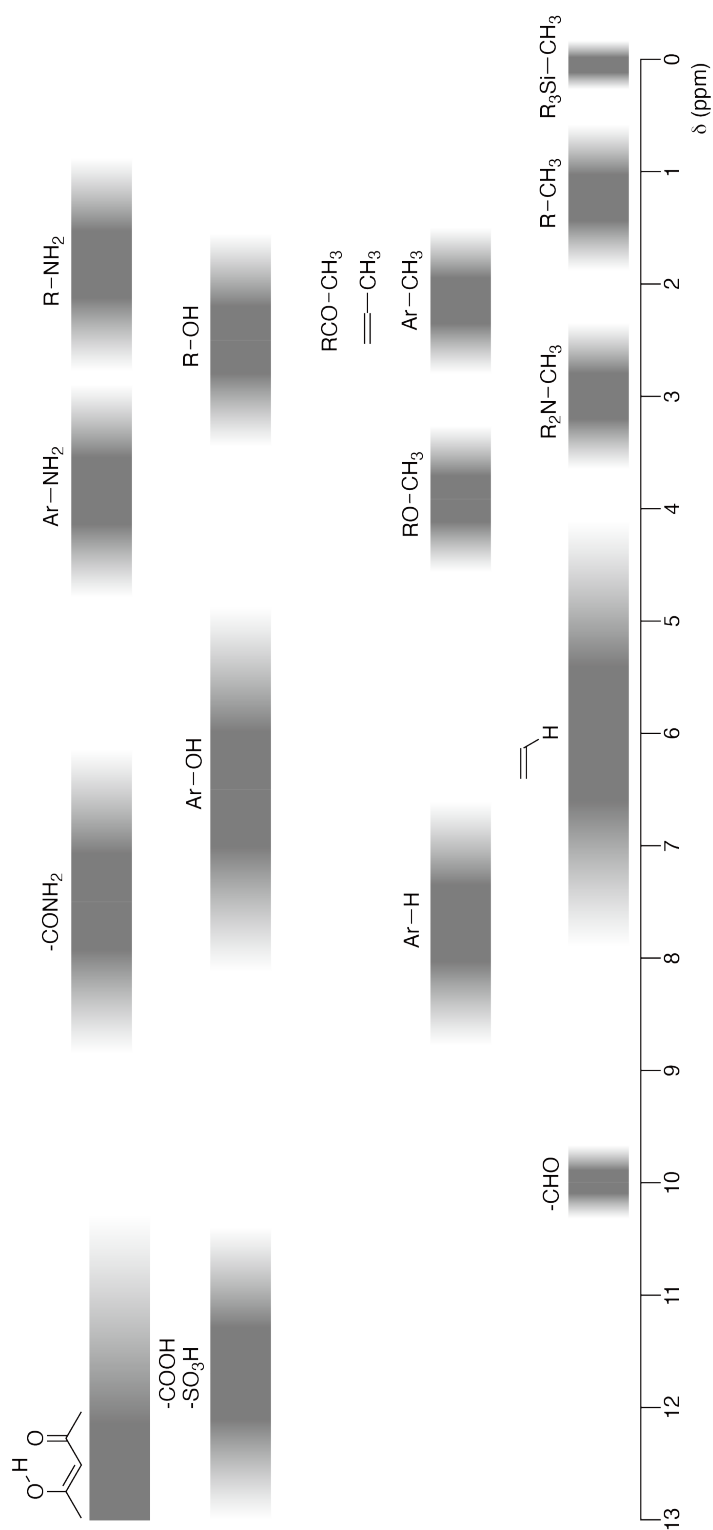
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for re-dox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$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

## Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
89-103 Ac-Lr Actinoids		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

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

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



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



MEX-3 C-1 C-1

**MEX-3 C-1 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

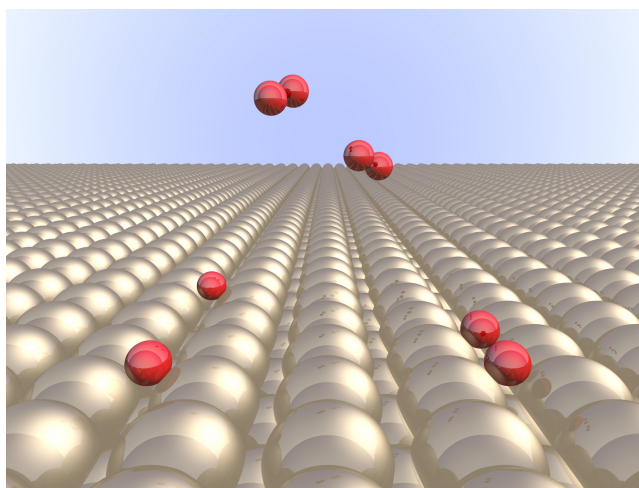
# **ICHO Problem 1**

## **Cover sheet**

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

## Hidrógeno en una superficie metálica

11 % del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntos	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Puntaje							



Se espera que el hidrógeno será una fuente de energía independiente de los combustibles fósiles. Aquí veremos el proceso de almacenar hidrógeno en un metal lo que se relaciona con su transporte y almacenamiento.

### Parte A

El hidrógeno se absorbe en el interior de un metal pero primero debe adsorberse en la superficie, por lo que primero veremos este proceso de adsorción del hidrógeno en la superficie metálica,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , donde el hidrógeno en estado gaseoso y en estado adsorbido se representan como (g) y (ad), respectivamente. Las moléculas de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que hacen contacto con la superficie metálica (M) se disocian en la superficie y se adsorben como átomos de H (Fig. 1). La energía potencial del  $\text{H}_2$  está representada por dos variables: la distancia interatómica,  $d$ , y la altura relativa a la superficie metálica,  $z$ . Se supondrá que el eje entre los dos átomos de H es paralelo a la superficie y que el centro de gravedad está siempre en la línea vertical punteada en la Fig. 1. En la Fig. 2 se muestra el trazo de los contornos de nivel de la energía potencial para la disociación en la superficie. Los valores numéricos representan la energía potencial en unidades  $\text{kJ mol}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ . El espaciado entre las líneas sólidas es  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que para las líneas punteadas es de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y el espaciado entre las líneas sólidas y las punteadas es  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No se toma en cuenta el punto cero de la energía vibracional.

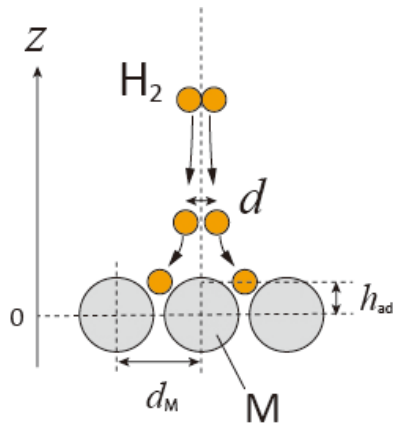


Fig.1 Definición de variables. El dibujo no está a escala.

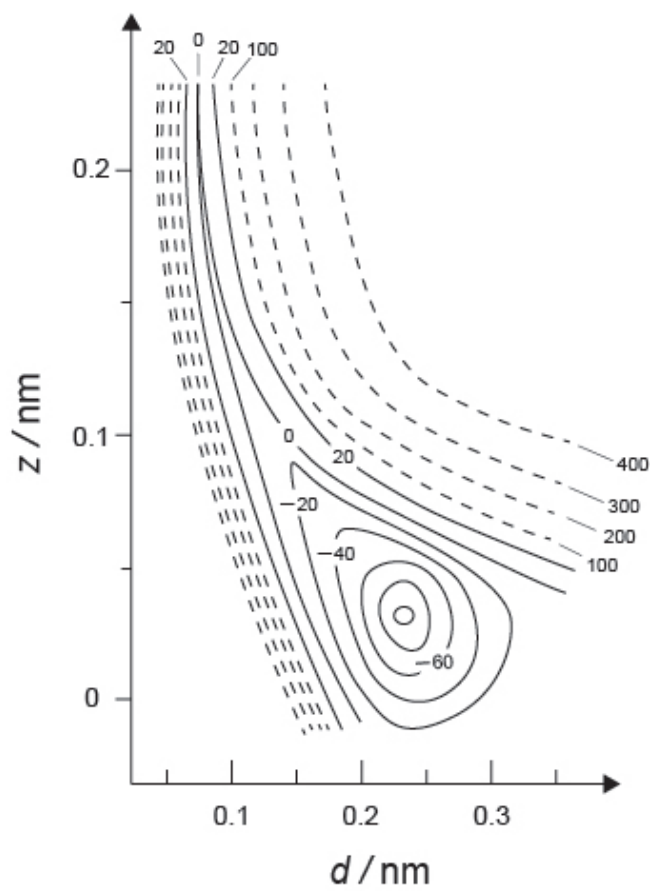


Fig.2

- A.1** Para cada punto del i al iii, **selecciona** el valor más cercano de entre los indicados con las letras A - G . 6pt
- (i) La distancia interatómica para la molécula  $H_2$  e fase gas.  
(ii) La distancia interatómica entre los átomos metálicos ( $d_M$  en Fig. 1).  
(iii) La distancia entre la superficie y los átomos adsorbidos de H ( $h_{ad}$  in Fig. 1).

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

- A.2** Para cada punto (i)-(ii), **selecciona** el valor más cercano entre los indicados con las letras A-H. 4pt
- (i) La energía requerida para la disociación del  $H_2$  gaseoso a H gaseoso  
 $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$   
(ii) La energía liberada en la adsorción de  $H_2$  gaseoso  
 $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$

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

## Parte B

Los átomos de hidrógeno adsorbidos pueden entonces absorberse hacia el interior del metal, o recombinarse y desorberse de vuelta a la fase gaseosa como se muestra en la reacciones (1a) y (1b). H(ab) representa un átomo de hidrógeno absorbido en el interior del metal.



Las expresiones de la rapidez de reacción en función de los sitios superficiales para la adsorción, desorción, y absorción son  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  y  $r_3[\text{s}^{-1}]$ , respectivamente. Tales rapidezces de reacción se expresan como :

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

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

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

donde  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  y  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  son las constantes de rapidez de reacción y  $P_{\text{H}_2}$  es la presión de  $\text{H}_2$ . Entre los sitios disponibles en la superficie,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) es la fracción de sitios ocupados por átomos de H. Se considera que las reacciones de adsorción y desorción son rápidas comparadas con la reacción de absorción ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) y que  $\theta$  permanece constante.

**B.1**  $r_3$  puede expresarse como:

5pt

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

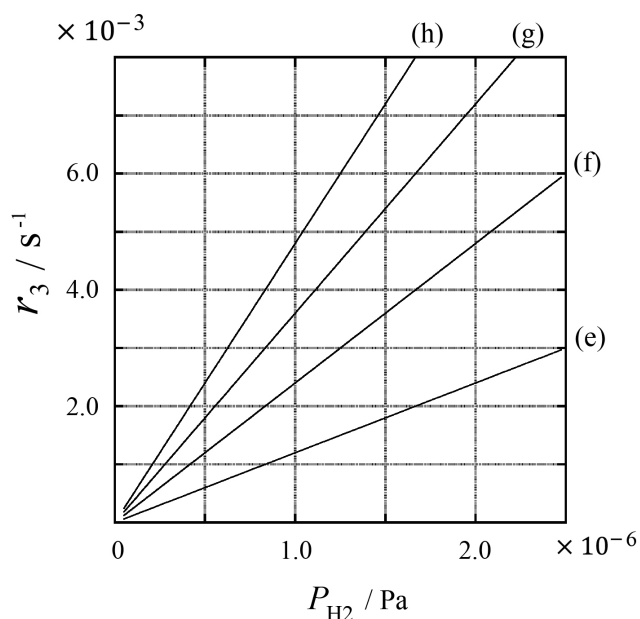
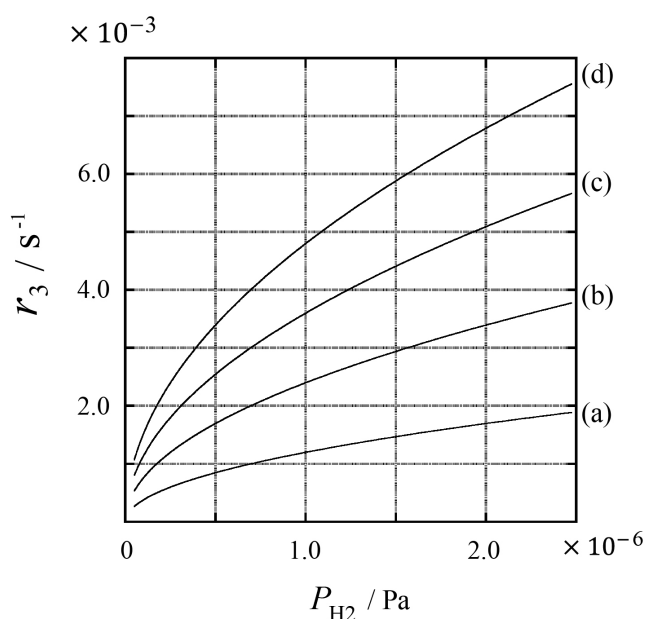
**Expresa**  $C$  en función de  $k_1$  y  $k_2$ .

Un metal con una superficie  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  se colocó en un recipiente de ( $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) con  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). La densidad de sitios para la adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie es  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . La temperatura superficial se mantuvo a  $T = 400 \text{ K}$ . A medida que la reacción (1) ocurría,  $P_{\text{H}_2}$  disminuyó con una tasa constante  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Supón que  $\text{H}_2$  es un gas ideal y que el volumen del metal es despreciable.

**B.2** **Calcula** la cantidad de átomos de H absorbidos, en moles absorbidas por unidad de área superficial y por unidad de tiempo,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

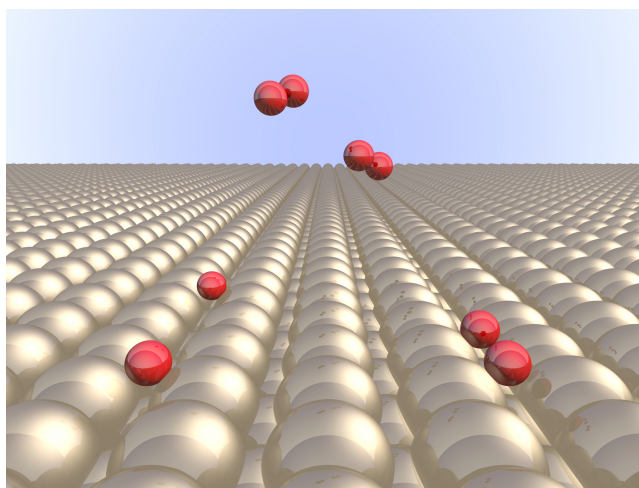
**B.3** A  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equivale a  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . **Calcula** el valor de  $k_3$  a  $400 \text{ K}$ . Si no tienes respuesta en el inciso anterior **B.2**, usa un valor de  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** A diferente  $T$ ,  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  y  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Para  $r_3$  como función de  $P_{\text{H}_2}$  a esta temperatura, **selecciona** la gráfica correcta entre las indicadas en los incisos (a)-(h). 3pt



## Hydrogen at a Metal Surface

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



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

### Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules ( $\text{H}_2$ ) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of  $\text{H}_2$  is represented by two variables: the interatomic distance,  $d$ , and the height relative to the surface metal atom,  $z$ . It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of  $\text{H}_2$ . The solid line spacing is  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

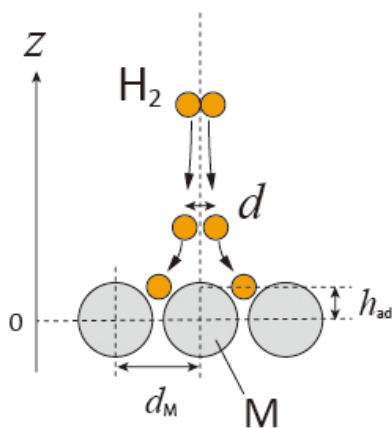


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

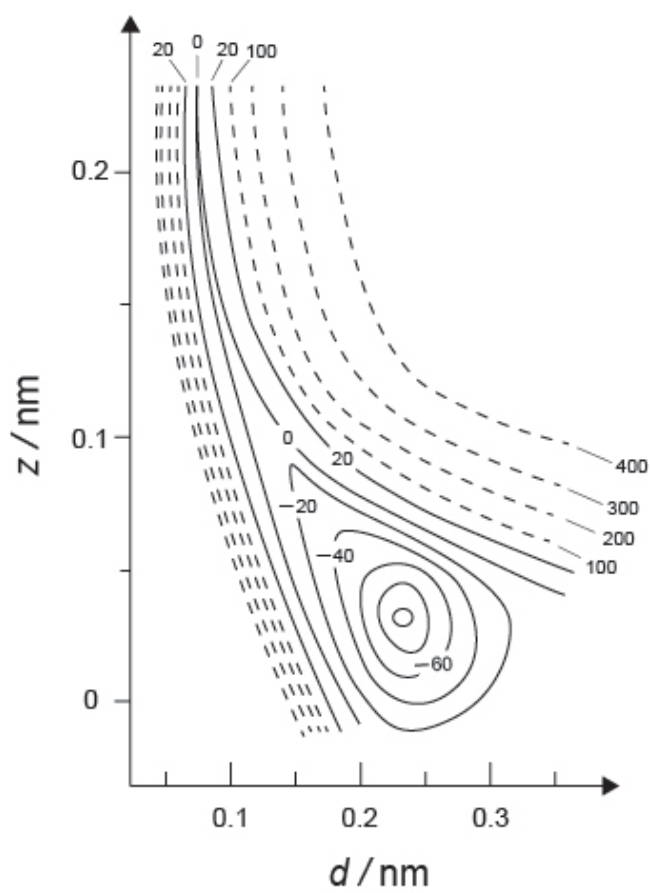


Fig.2



- A.1** For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
- (i) The interatomic distance for a gaseous  $\text{H}_2$  molecule  
(ii) The interatomic distance between metal atoms ( $d_M$  in Fig. 1)  
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface ( $h_{ad}$  in Fig. 1)

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

- A.2** For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt
- (i) the energy required for the dissociation of gaseous  $\text{H}_2$  to gaseous H  
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]  
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous  $\text{H}_2$  [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

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

## Part B

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



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

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

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

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

where  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  and  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  are the reaction rate constants and  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) and that  $\theta$  remains constant.

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

5pt

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

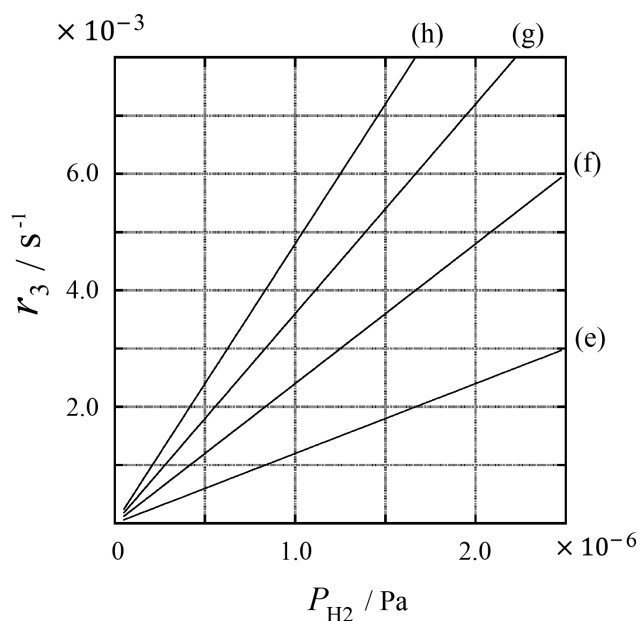
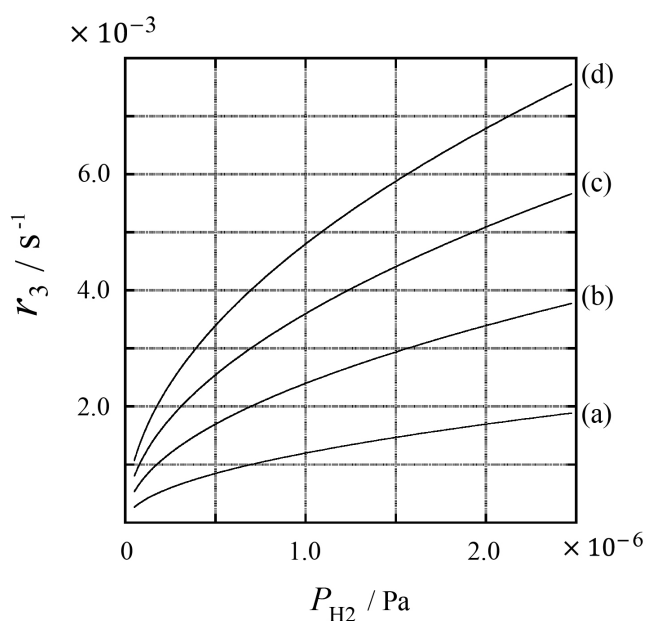
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

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

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

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

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





MEX-3 C-1 A-1

**A1-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## Hidrógeno en una superficie metálica

### Parte A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



MEX-3 C-1 A-2

**A1-2**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

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

**B.2** (3 pt)

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



MEX-3 C-1 A-3

**A1-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.3** (3 pt)

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

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

MEX-3 C-2 C-1

**MEX-3 C-2 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Cápsula del tiempo para isótopos

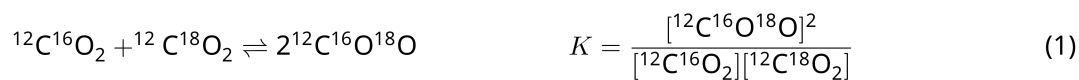
11 % del puntaje total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Puntos	8	8	10	9	<b>35</b>
Puntaje					



Especies moleculares que difieren sólo en la composición de sus isótopos, como  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{D}$ , se llaman isotopólogos. Se considera que los isotopólogos tienen las mismas características químicas. No obstante, los isotopólogos son ligeramente diferentes en la naturaleza.

Supón que todas las sustancias mencionadas en este problema están en fase gaseosa.

Considera el siguiente equilibrio:



La entropía,  $S$ , aumenta con el el número de estados microscópicos posibles de un sistema,  $W$ .

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

Por ejemplo,  $W = 1$  para  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  y  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Por el contrario,  $W = 2$  para una molécula de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  porque los átomos de oxígeno son distinguibles en esta especie. Como el lado derecho del equilibrio que se muestra en la ecuación (1) tiene dos moléculas de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , entonces,  $W = 2^2 = 4$ .

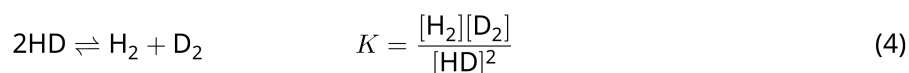


- A.1** El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , de la ecuación (3) es positivo para todos los valores de temperatura. 8pt



Calcula las constantes de equilibrio,  $K$ , para la ecuación (3) a temperaturas muy bajas (piensa en el límite  $T \rightarrow 0$ ) y muy altas (piensa en el límite  $T \rightarrow +\infty$ ). Supón que la reacción ocurre en la misma forma a estos límites de temperatura y que  $\Delta H$  converge a un valor constante para temperaturas altas.

El valor de  $\Delta H$  del siguiente proceso puede explicarse a través de vibraciones moleculares.



A  $T = 0$  K, la energía vibracional de una molécula diatómica cuya frecuencia de vibración es  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ], se expresa como :

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

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

donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\mu$  la masa reducida, que se expresa en términos de la masa de los dos átomos en una molécula diatómica,  $m_1$  y  $m_2$ , de acuerdo con la relación:

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

- A.2** La frecuencia de vibración de  $\text{H}_2$  es  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  cuando se expresa como número de onda. **Calcula** el valor de  $\Delta H$  en unidades de  $\text{J mol}^{-1}$  de la siguiente ecuación química a  $T = 0$  K. 8pt



Supón que:

- sólo la energía vibracional contribuye a  $\Delta H$ .
- los valores de  $k$  para  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , y  $\text{D}_2$  son idénticos.
- la masa de H es 1 Da y que la masa de D es 2 Da.

Los cocientes molares de  $H_2$ ,  $HD$ , and  $D_2$  dependen de la temperatura de un sistema en equilibrio. La cantidad  $\Delta_{D_2}$  se define en función del cambio del cociente molar de  $D_2$ .

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

Aquí,  $R_{D_2}$  equivale a  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  en el sistema y  $R_{D_2}^*$  es igual a  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  cuando  $T \rightarrow +\infty$ . Nótese que la distribución de isótopos se vuelve aleatoria en el límite  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Calcula**  $\Delta_{D_2}$  tomando en cuenta la abundancia natural de D, cuando el intercambio isotópico está en equilibrio a la temperatura en la que  $K = 0.300$  en la ecuación (4). Supón que las fracciones de abundancia natural de D y H son  $1.5576 \times 10^{-4}$  y  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respectivamente. 10pt

En general, el cociente molar de un isotópologo doblemente sustituido, que contiene dos átomos de isótopos pesados en una molécula, aumenta cuando se disminuye la temperatura. Considera el cociente molar de moléculas de  $\text{CO}_2$  con pesos moleculares de 44 y 47 Da, que se denotan como  $\text{CO}_2[44]$  y  $\text{CO}_2[47]$  en lo subsecuente. La cantidad  $\Delta_{47}$  se define como:

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

$R_{47}$  es igual a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  en el sistema y  $R_{47}^*$  equivale a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  cuando  $T \rightarrow +\infty$ . Las abundancias naturales de los isótopos de carbono y oxígeno se muestran a continuación. Ignora los isótopos que no se muestran aquí.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
abundancia natural	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
abundancia natural	0.997621	0.0003790	0.0020000

La dependencia de  $\Delta_{47}$  con la temperatura se muestra a continuación donde  $T$  es la temperatura absoluta en K:

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

- A.4** El valor de  $R_{47}$  para el plancton fósil obtenido del fondo del mar Antártico es  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **Estima** la temperatura utilizando este valor de  $R_{47}$ . Esta temperatura se interpreta como aquella del aire durante la época en que vivió dicho plancton. Considera únicamente el isotópologo más común de  $\text{CO}_2[47]$  en este cálculo. 9pt

## Isotope Time Capsule

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



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

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

Let us consider the following equilibrium:



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

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

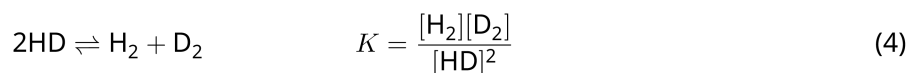
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

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



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

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



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

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

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

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

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

**A.2** The vibration of  $\text{H}_2$  is at  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  when reported as a wavenumber. 8pt  
**Calculate** the  $\Delta H$  of the following equation at  $T = 0$  K in units of  $\text{J mol}^{-1}$ .



Assume that:

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

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

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

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

**A.3 Calculate**  $\Delta_{\text{D}_2}$  with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where  $K$  in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are  $1.5576 \times 10^{-4}$  and  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO<sub>2</sub> molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO<sub>2</sub>[44] and CO<sub>2</sub>[47] below. The quantity  $\Delta_{47}$  is defined as:

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

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

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

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

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

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

**A.4** The  $R_{47}$  of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **9pt**  
**Estimate** the temperature using this  $R_{47}$ . This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of CO<sub>2</sub>[47] for the calculation.



MEX-3 C-2 A-1

**A2-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## Cápsula del tiempo para isótopos

**A.1** (8 pt)

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





MEX-3 C-2 A-2

**A2-2**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.2** (8 pt)

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



MEX-3 C-2 A-3

**A2-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.3** (10 pt)

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



MEX-3 C-2 A-4

**A2-4**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.4** (9 pt)

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

MEX-3 C-3 C-1

**MEX-3 C-3 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

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

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

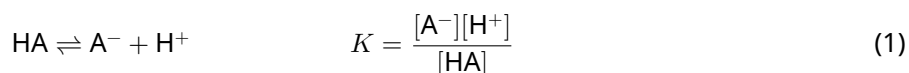
## ¿Ley de Lambert-Beer?

8 % del total				
Pregunta	A.1	B.1	B.2	Total
Puntos	10	6	6	<b>22</b>
Puntaje				

En este problema, ignora la absorbancia de la celda y el disolvente. La temperatura de todas las disoluciones y los gases se mantienen constantes a 25 °C.

### Parte A

Una disolución acuosa **X** se preparó usando HA y NaA. Las concentraciones de  $[A^-]$ ,  $[HA]$  y  $[H^+]$  en la disolución **X** son  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, las especies presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



En la parte A la longitud del paso óptico es  $l$ . Ignora el cambio de la densidad debido a la dilución. Supón que no ocurre otra reacción química más que la de la ec (1).

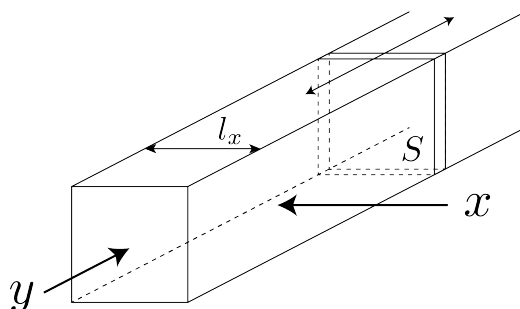
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | La absorbancia de <b>X</b> a la longitud de onda $\lambda_1$ fue $A_1$ . La disolución <b>X</b> fue diluida al doble de su volumen original usando ácido clorhídrico de pH = 2.500. Después de la dilución, la absorbancia $A_1$ a la longitud de onda $\lambda_1$ permaneció constante. <b>Determina</b> la relación $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , en donde $\varepsilon_{HA}$ y $\varepsilon_{A^-}$ representan los coeficientes de absorptividad de HA y de $A^-$ , respectivamente a $\lambda_1$ . | 10pt |
|------------|---|------|

**Parte B**

Considera el siguiente equilibrio en fase gaseosa,



Un recipiente en forma de prisma cuadrangular que tiene una pared transparente y móvil y presenta una sección transversal  $S$  (observa la siguiente figura) se llenó con gas puro D a una presión  $P$ , el equilibrio se alcanzó manteniendo la presión total en  $P$ . La absorbancia del gas es  $A = \varepsilon(n/V)l$ , en donde  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , y  $l$  son el coeficiente de absorptividad, la cantidad de sustancia del gas en mol, volumen del gas y la longitud del paso óptico, respectivamente. Supón que todos los componentes de la mezcla gaseosa se comportan como gases ideales.



Usa las siguientes definiciones en caso de que las requieras

	Estado inicial		Después del equilibrio	
	D	M	D	M
Presión parcial	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Cantidad en mol	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volumen	$V_0$		$V$	

**B.1** La absorbancia de la mezcla gaseosa a  $\lambda_{B1}$  medida en la dirección  $x$  ( $l = l_x$ ) fue  $A_{B1}$  tanto en el estado inicial como al equilibrio. **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B1}$ , en donde  $\varepsilon_D$  y  $\varepsilon_M$  representan los coeficientes de absorptividad de D y M, respectivamente. 6pt

**B.2** La absorbancia de la mezcla gaseosa a  $\lambda_{B2}$  medida en la dirección  $y$  fue  $A_{B2}$  tanto en el estado inicial ( $l = l_{y0}$ ) y después de alcanzar el equilibrio ( $l = l_y$ ). **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B2}$ . 6pt

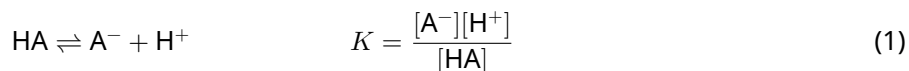
## Lambert-Beer Law?

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

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

### Part A

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



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

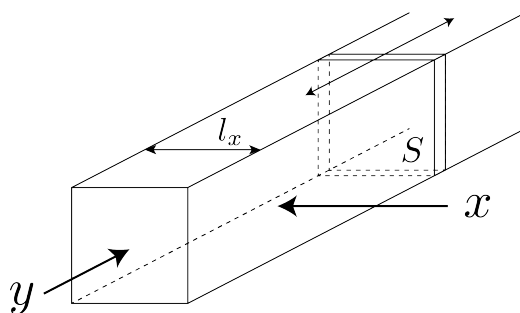
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Amount in moles	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volume	$V_0$		$V$	

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

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





MEX-3 C-3 A-1

**A3-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## ¿Ley de Lambert-Beer?

### Parte A

**A.1** (10 pt)

(Continúa en la siguiente página)



MEX-3 C-3 A-2

**A3-2**  
MEX Spanish (Mexico)

A.1 (cont.)

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



MEX-3 C-3 A-3

**A3-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

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



MEX-3 C-3 A-4

**A3-4**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.2** (6 pt)

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

MEX-3 C-4 C-1

**MEX-3 C-4 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

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

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

## La Química Redox del Zinc

11 % del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntaje	6	5	4	3	5	9	32
Puntaje							



Durante mucho tiempo el zinc se ha utilizado en las aleaciones de latón y acero. Para eliminar el zinc contenido en las aguas residuales industriales, éste se separa por precipitación, y el precipitado obtenido se reduce para recuperarlo y reutilizarlo como zinc metálico.

### Parte A

Los equilibrios de disolución del  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  a  $25^\circ\text{C}$  y sus constantes de equilibrio relevantes se muestran en las ecuaciones (1) a (4).



La solubilidad,  $S$ , del zinc (concentración de zinc en una solución acuosa saturada) se muestra en la ecuación 5.

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

**A.1** **Calcula** el intervalo de pH en el que  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  es la especie predominante entre  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  y  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ , cuando se establecen los equilibrios de las ecuaciones (1) a (4). 6pt

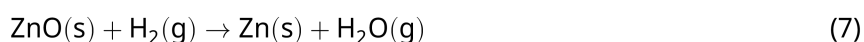
**A.2** Se preparó y filtró una disolución acuosa saturada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  con  $\text{pH} = 7,00$ . A la disolución filtrada se le añadió  $\text{NaOH}$  para aumentar su  $\text{pH}$  a  $12,00$ . **Calcula** el porcentaje molar de zinc que precipita al aumentar el  $\text{pH}$  de  $7,00$  a  $12,00$ . Ignora los cambios de volumen y temperatura. 5pt

## Parte B

A continuación, el hidróxido de zinc recuperado se calienta para obtener óxido de zinc de acuerdo con la siguiente reacción:

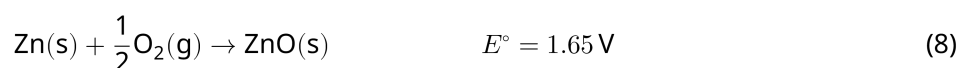


Luego, el óxido de zinc se reduce a zinc metálico al reaccionar con hidrógeno:



**B.1** Para que la reacción (7) se lleve a cabo a una presión de hidrógeno mantenida a 1 bar, es necesario reducir la presión parcial del vapor de agua generada. **Calcula** el límite superior de la presión parcial de vapor de agua para permitir que la reacción (7) se desarrolle a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Las energías de formación de Gibbs del óxido de zinc y del vapor de agua a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar para todas las especies gaseosas son  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. 4pt

El zinc metálico se utiliza como material en el electrodo negativo (ánodo) para baterías de metal-aire. El electrodo consta de  $\text{Zn}$  y  $\text{ZnO}$ . Utiliza la siguiente reacción redox para generar electricidad con la fuerza electromotriz (f.e.m.) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y un 1 bar de presión,  $E^\circ$ .



**B.2** Se descargó una batería de zinc-aire a  $20\text{ mA}$  durante 24 horas. **Calcula** el cambio de masa del electrodo negativo (ánodo) de la batería. 3pt



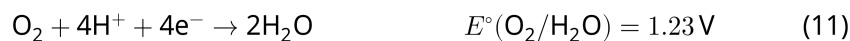
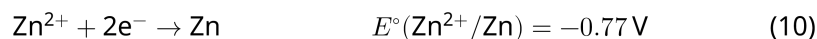
Monte Fuji

- B.3** Considera el cambio de la f.e.m. de una batería de zinc-aire en función del ambiente. **Calcula** la f.e.m. en la cima del monte Fuji, donde su temperatura y altitud son  $-38^\circ\text{C}$  (Febrero) y 3776 m, respectivamente. La presión atmosférica está representada por 5pt

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

a una altitud  $h$  [m] y una temperatura  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. La relación molar de oxígeno en la atmósfera es 21%. El cambio de energía de Gibbs en la reacción (8) es  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-38^\circ\text{C}$  y 1 bar.

- B.4** **Calcula** el cambio de la energía de Gibbs para la reacción (6) a  $25^\circ\text{C}$ . Considera los potenciales de reducción estándar,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  y  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar que se dan en (10) y (11), respectivamente. 9pt





## The Redox Chemistry of Zinc

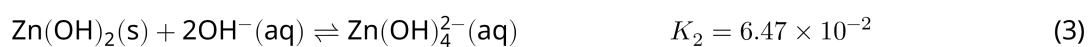
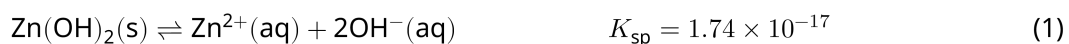
11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Points	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Score							



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

### Part A

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



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

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

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

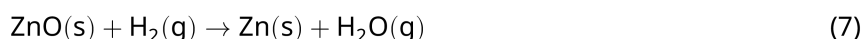
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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

## Part B

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



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



**B.1** In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. 4pt

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



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



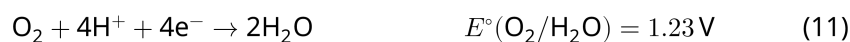
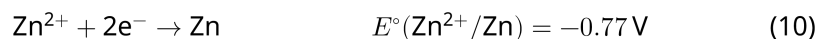
Mt. Fuji

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

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

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

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





MEX-3 C-4 A-1

**A4-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## La Química Redox del Zinc

### Parte A

**A.1** (6 pt)

< pH < \_\_\_\_\_



MEX-3 C-4 A-2

**A4-2**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



MEX-3 C-4 A-3

**A4-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



MEX-3 C-4 A-4

**A4-4**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V



MEX-3 C-4 A-5

**A4-5**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.4** (9 pt)

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



MEX-3 C-5 C-1

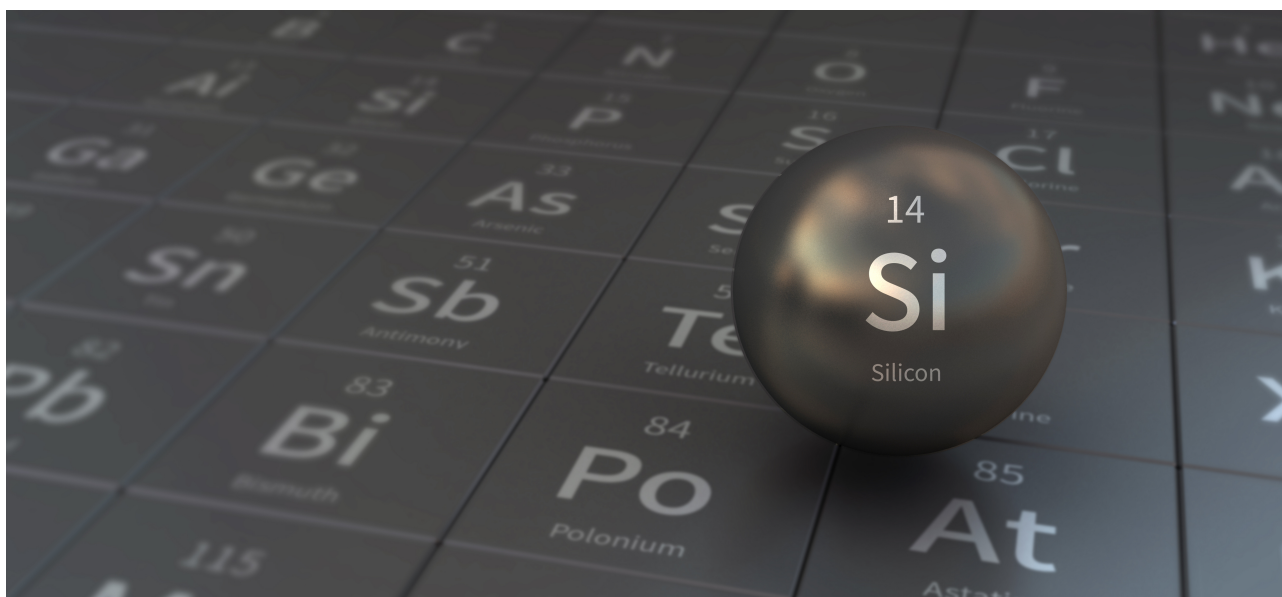
**MEX-3 C-5 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

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

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

## Silicio Misterioso

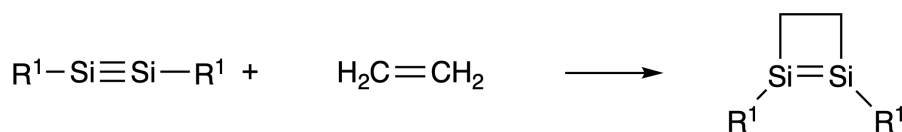
12 % del total								
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Puntos	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Puntaje								



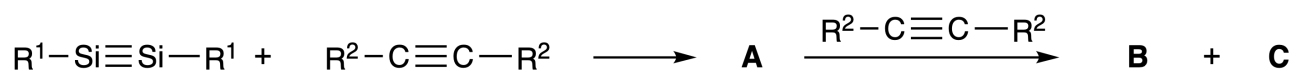
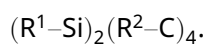
Aunque el silicio también es un elemento del grupo 14 como el carbono, sus propiedades difieren de manera significativa.

### Parte A

A diferencia del triple enlace carbono-carbono, el triple enlace silicio-silicio en un compuesto con la fórmula  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, reacciona con etileno para formar un compuesto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  se trata con un alquino ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), se forma un compuesto con un anillo de cuatro miembros **A** como un intermediario inicial. Una reacción posterior con otra molécula de  $R^2-C \equiv C-R^2$  con **A** genera los isómeros **B** y **C**, ambos tienen estructuras cíclicas conjugadas como la del benceno, conocidas como "disilabencenos" que contienen un anillo de seis miembros que puede formularse como



El análisis por RMN de  $^{13}C$  de los esqueletos de los anillos de seis miembros  $Si_2C_4$  correspondientes, muestran dos señales para **B** y una señal para **C**.

**A.1** Dibuja las fórmulas estructurales de **A**, **B**, y **C** con el uso de  $R^1$ ,  $R^2$ , Si, y C, con una de las posibles estructuras de resonancia. 9pt

**A.2** Calcula la energía de estabilización aromática (ASE) para el benceno y para **C** (en el caso de  $R^1 = R^2 = H$ ) como valores positivos, considera el cambio de entalpía en algunas reacciones de hidrogenación de sistemas insaturados que se muestran a continuación (Fig. 1). 7pt

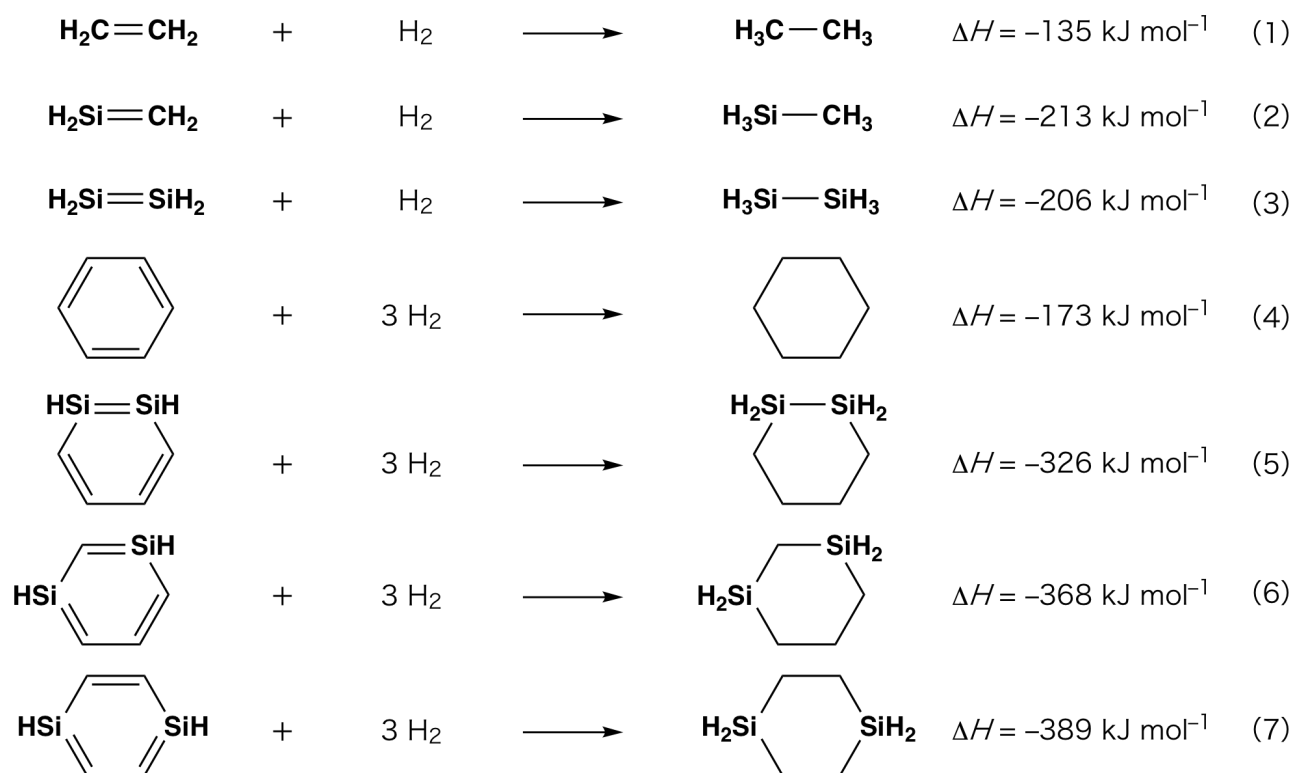


Fig. 1

Cuando una disolución de xileno de **C** es calentada, este se isomeriza para dar una mezcla en el equilibrio de los compuestos **D** y **E**. La relación molar es **D** : **E** = 1 : 40.0 a 50.0 °C y **D** : **E** = 1 : 20.0 a 120.0 °C.

**A.3** **Calcula** el  $\Delta H$  para la transformación de **D** a **E**. Asume que el  $\Delta H$  no depende de la temperatura. 6pt

La isomerización de **C** a **D** y a **E** ocurre vía la transformación de los enlaces  $\pi$  en enlaces  $\sigma$  sin romper ningún enlace  $\sigma$ . El análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  muestra una señal para el esqueleto  $\text{Si}_2\text{C}_4$  de **D** y dos señales para el de **E**. El esqueleto de **D** no contiene ningún anillo de tres miembros, mientras que **E** tiene dos anillos de tres miembros que se comparten en un extremo.

**A.4** **Dibuja** las fórmulas estructurales de **D** y **E** con el uso de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, y C. 10pt

## Parte B

El Silicio es capaz de formar compuestos con altos números de coordinación (> cuatro sustituyentes) con elementos electronegativos como flúor. Los fluoruros metálicos son usados a menudo como reactivos de fluoración, los compuestos altamente coordinados de fluoruro de silicio también actúan como agentes de fluoración.

La reacción de fluoración del  $\text{CCl}_4$  con el uso del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se realizó como se muestra a continuación.

- **Estandarización de la disolución de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

- Preparación

Disolución acuosa de **F**: Se disuelven 0.855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) en agua (volumen total: 200 mL).

Disolución acuosa de **G**: Se disuelven 6.86 g de  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) en agua (volumen total: 200 mL).

- Procedimiento

La titulación por precipitación de una disolución de **F** (50.0 mL) mediante la adición gota a gota de la disolución **G** utilizando como indicador el anaranjado de xileno, el cual coordina al ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Después de la adición de 18.8 mL de la disolución **G**, el color de la disolución cambia de amarillo a magenta. El precipitado generado es un compuesto binario que contiene  $\text{Ce}^{3+}$ , y el único compuesto de silicio que se forma es el  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Escribe** la ecuación química balanceada para la reacción del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  con  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reacción del  $\text{CCl}_4$  con  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

(Las sustancias perdidas, por ejemplo por evaporación, se pueden despreciar durante las siguientes operaciones)

El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  fue añadido al  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) y se calentó a 300 °C en un vaso sellado resistente a la presión. El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  que no reacciona y el  $\text{NaCl}$  generado, fueron removidos por filtración. El filtrado se diluyó a un volumen total de 1.00 L con  $\text{CCl}_4$  (disolución **H**). Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$  de la disolución **H** muestran al  $\text{SiF}_4$  como único compuesto de silicio. En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , además de las señales del  $\text{SiF}_4$ , también se observaron señales que corresponden al  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , y  $\text{CF}_4$

(ver Tabla 1). La relación de la integración en el espectro de RMN del  $^{19}\text{F}$  son proporcionales al número de núcleos de flúor.

Tabla 1

Datos de RMN de $^{19}\text{F}$	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integración	45.0	65.0	18.0	2.0

El  $\text{SiF}_4$  es hidrolizado para formar el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  de acuerdo a la siguiente ec. 8:



La disolución **H** (10 mL) fue añadida a una cantidad en exceso de agua, lo que resultó en la hidrólisis completa del  $\text{SiF}_4$ . Después de la separación, el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generado de la hidrólisis en la disolución acuosa, fue neutralizada y convertido completamente en  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (disolución acuosa **J**).

El precipitado del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y el  $\text{NaCl}$  que no reaccionó, el cual fue removido por la filtración en el paso inicial (subrayado), fue completamente disuelto en agua para dar una disolución acuosa (disolución **K**; 10.0 L).

Después, se realizaron titulaciones de precipitación adicionales con el uso de **G**, y los puntos finales de la titulación con **G** fueron los siguientes:

• Para la disolución **J** (toda completa): 61.6 mL.

• Para 100 mL de disolución **K**: 44.4 mL.

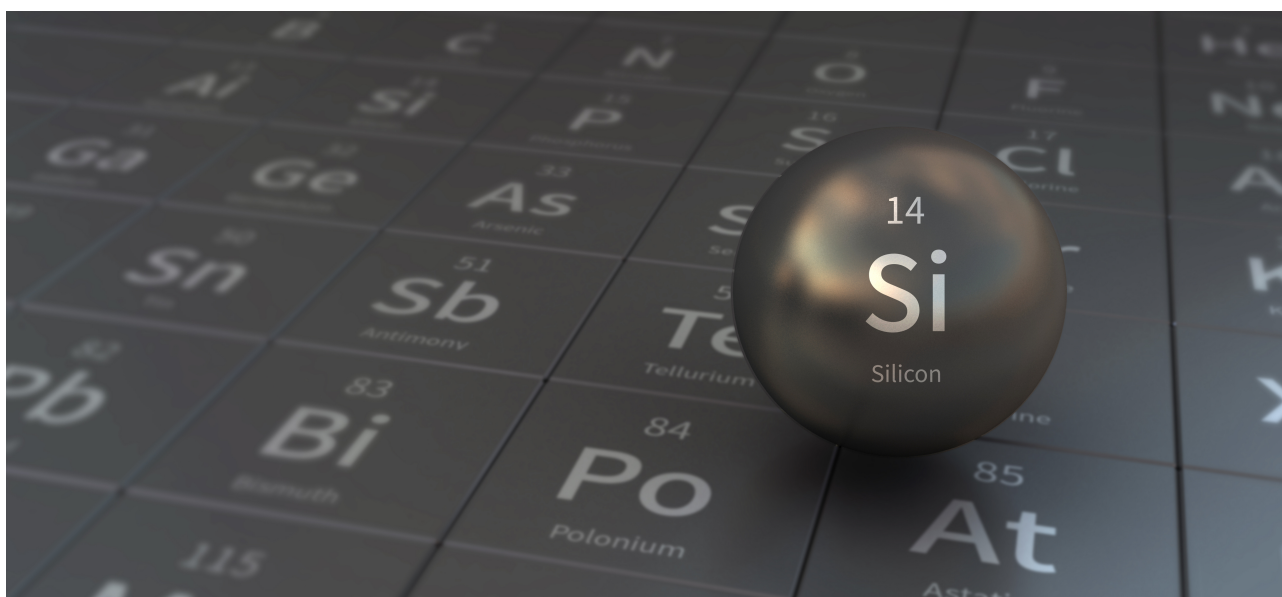
Debe notarse aquí que la coexistencia del  $\text{NaCl}$  o  $\text{SiO}_2$  no tiene efecto sobre la titulación por precipitación.

**B.2** **Calcula** la masa del  $\text{NaCl}$  producida en el vaso de reacción (información subrayada), y **calcula** la masa ( $x$  [g]) del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  utilizada como materia inicial. 15pt

**B.3** 77.8% del  $\text{CCl}_4$  usado como materia prima no reaccionó. **Calcula** la masa del  $\text{CF}_3\text{Cl}$  generado. 8pt

## Mysterious Silicon

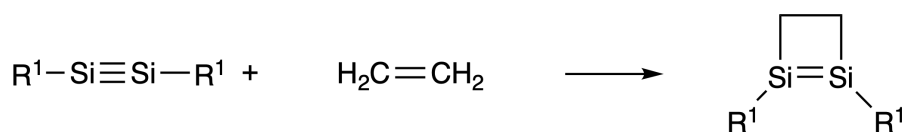
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



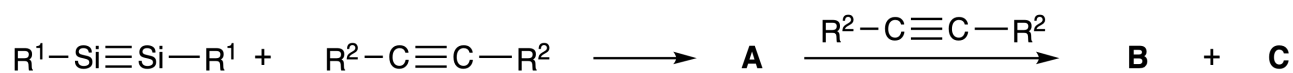
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



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



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

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

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

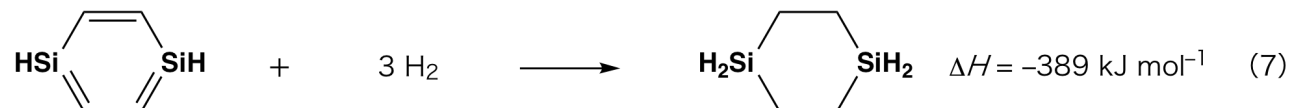
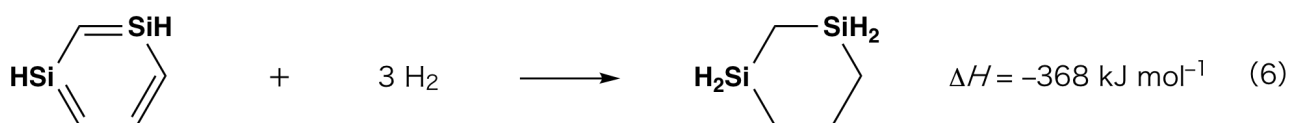


Fig. 1

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

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

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

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

## Part B

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

The fluorination reaction of  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

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

- Preparation

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

Aqueous solution **G**: 6.86 g of  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) dissolved in water (total volume: 200 mL).

- Procedure

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

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

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

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

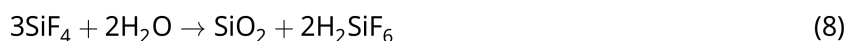
$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$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

Table 1

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



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



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

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

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

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

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

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

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

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



MEX-3 C-5 A-1

**A5-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## Silicio Misterioso

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$



MEX-3 C-5 A-2

**A5-2**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



MEX-3 C-5 A-3

**A5-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Part B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Continúa en la siguiente página)



MEX-3 C-5 A-4

**A5-4**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.2 (cont.)**

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



MEX-3 C-5 A-5

**A5-5**  
MEX Spanish (Mexico)

**B.3** (8 pt)

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

MEX-3 C-6 C-1

**MEX-3 C-6 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

**ICHO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## La Química de estado sólido de metales de transición

13 % del total											
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Puntos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Puntaje											



Volcán en la isla Sakurajima

### Parte A

Japón es uno de los países con el mayor número de volcanes en el mundo. Cuando los minerales de silicato cristalizan a partir del magma, una parte de los iones de los metales de transición ( $M^{n+}$ ) en el magma se incorporan en los minerales del silicato. Los iones  $M^{n+}$  estudiados en el problema están coordinados por iones óxido ( $O^{2-}$ ) y adoptan una geometría tetraédrica tetracoordinada ( $T_d$ ) en el magma mientras que en los minerales del silicato exhiben una geometría octaédrica hexacoordinada ( $O_h$ ). En ambos casos, las configuraciones electrónicas son de alto espín. Los coeficientes de distribución de los iones  $M^{n+}$  entre los minerales del silicato y el magma,  $D$ , pueden expresarse como:

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

donde  $[M]_s$  y  $[M]_l$  son las concentraciones del ión  $M^{n+}$  en los minerales del silicato y del magma, respectivamente. La tabla de abajo muestra los valores de  $D$  de  $Cr^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  como ejemplos.

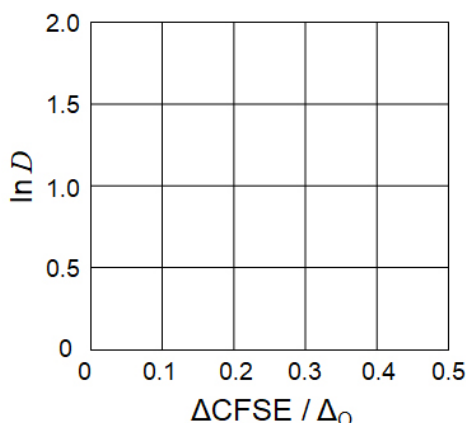
	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1



Sean  $\Delta_O$  y  $CFSE^O$  la separación de energía de los orbitales d de  $M^{n+}$  y la Energía de Estabilización del Campo Cristalino (CFSE, por sus siglas en inglés) en un campo  $O_h$ , respectivamente. Se tienen definiciones similares para  $\Delta_T$  y  $CFSE^T$  en un campo  $T_d$ .

**A.1** **Calcula**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  en términos de  $\Delta_O$  para  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Co^{2+}$ . 6pt  
 Supón que  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ .

**A.2** Cuando se grafica  $\ln D$  como función de  $\Delta CFSE / \Delta_O$  se observa una relación lineal 3pt  
 en el sistema de coordenadas cartesianas que se muestra abajo  
**Estima**  $D$  para  $Co^{2+}$ .



Los óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn, o Co) cristalizan en una estructura de tipo cloruro de sodio donde el ión  $M^{n+}$  adopta una geometría  $O_h$  con una configuración electrónica de alto espín. La entalpía de red de esos óxidos es gobernada principalmente por las interacciones coulómbicas dependientes del radio y la carga de los iones y algunas contribuciones de la CFSE del ión  $M^{n+}$  en el campo  $O_h$ .

**A.3** **Elige** el inciso con la serie correcta de las entalpías de red [ $kJ mol^{-1}$ ] 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

Parte B

Un óxido mixto **A**, el cual contiene  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , cristaliza en una celda unitaria tetragonal como se muestra en la Fig.1. La longitud Cu-O a lo largo del eje z ( $l_z$ ) en el octaedro  $[\text{CuO}_6]$  es más larga que la del eje x ( $l_x$ ), por lo que  $[\text{CuO}_6]$  tiene una geometría distorsionada de la geometría regular  $O_h$ . Esta distorsión elimina la degeneración de los orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ).

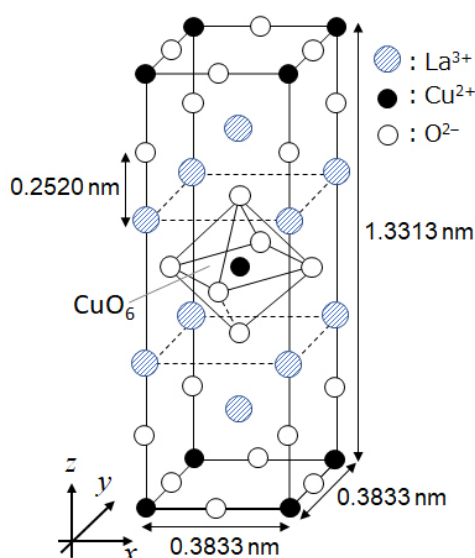


Fig. 1

**A** puede sintetizarse por descomposición térmica (pirólisis) del complejo **B**, el cual se forma por la mezcla de los cloruros metálicos en una disolución de amoníaco acuoso que contiene ácido escuárico  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , el cual es un diácido. El comportamiento de la pirólisis de **B** en aire seco muestra una pérdida de peso del 29.1% arriba de  $200^\circ\text{C}$  debido a la pérdida de agua de cristalización, seguido de otra pérdida de peso arriba de  $700^\circ\text{C}$  debido a la liberación de  $\text{CO}_2$ . La masa total perdida durante la formación de **A** a partir de **B** es 63.6%. Debe notarse que sólo se pierde agua y  $\text{CO}_2$  en la reacción de pirólisis.

<b>B.1</b>	<b>Escribe</b> las fórmulas químicas de <b>A</b> y <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calcula</b> $l_x$ y $l_z$ con ayuda de la Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	Para el ión $\text{Cu}^{2+}$ en el octaedro distorsionado $[\text{CuO}_6]$ en <b>A</b> de la Fig. 1, <b>escribe</b> los nombres de los orbitales en el desdoblamiento del orbital $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ y $d_{z^2}$ ) en (i) y (ii), y <b>dibuja</b> la configuración electrónica en el cuadro punteado de tu hoja de respuestas.	4pt

**A** es un aislante. Cuando un ion  $\text{La}^{3+}$  es sustituido con un ion de  $\text{Sr}^{2+}$ , se genera un hueco en la red cristalina que puede conducir la electricidad. Como resultado, **A** dopado con  $\text{Sr}^{2+}$  presenta superconductividad debajo de 38 K. Cuando se lleva a cabo una reacción de sustitución para **A**,  $2.05 \times 10^{27}$  huecos  $\text{m}^{-3}$  fueron generados.

**B.4** **Calcula** el porcentaje de iones  $\text{Sr}^{2+}$  que sustituyen a los iones  $\text{La}^{3+}$  con base en la relación molar en la reacción de sustitución. Nótese que las valencias de los iones que constituyen el cristal no se alteran con la reacción de sustitución. 4pt

### Parte C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  está compuesto de cuatro aniones  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinados a dos iones  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  exhibe altos niveles de simetría estructural, con dos ejes que pasan a través de los átomos de carbono de los cuatro aniones  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  y un eje que pasa a través de los dos iones  $\text{Cu}^{2+}$ , todos orientados de manera ortogonal entre sí. Cuando un ligante dicarboxilato se utiliza en lugar del ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , se forma un "complejo tipo caja". El complejo tipo caja  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  está compuesto de un dicarboxilato plano **L1** (Fig. 2B) y iones  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). El ángulo  $\theta$  entre las direcciones de coordinación de los dos carboxilatos, indicados por las flechas en la Fig. 2B, determina la estructura del complejo tipo caja. El valor de  $\theta$  es  $0^\circ$  para **L1**. Nótese que no se muestran los átomos de hidrógeno en la Fig. 2.

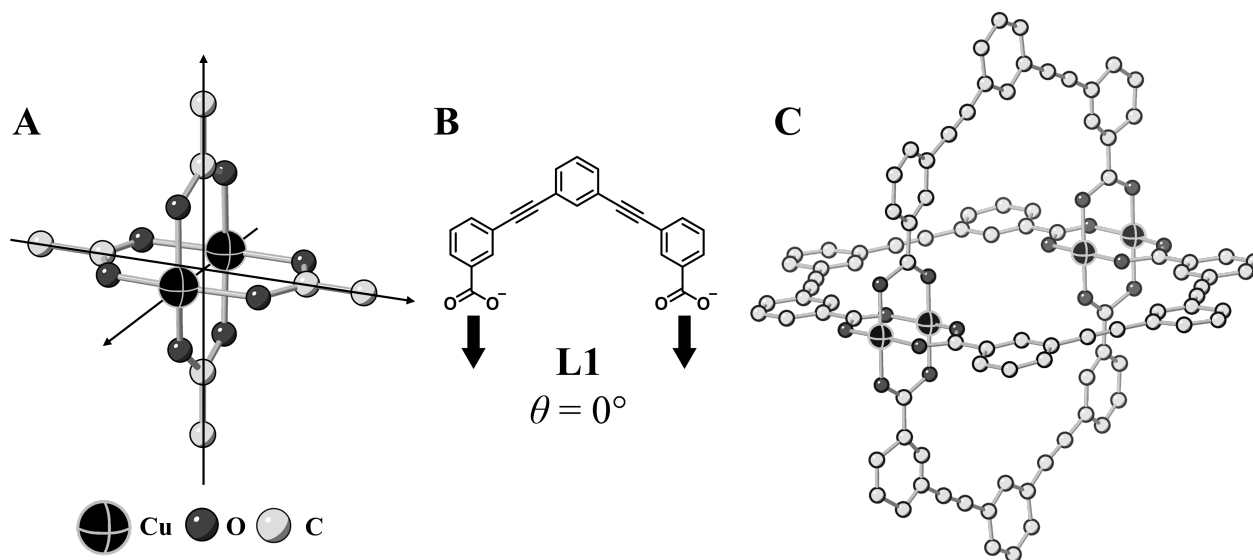
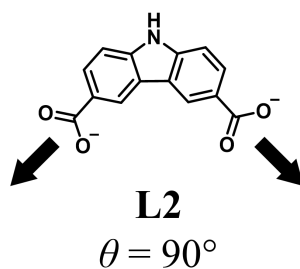


Fig. 2

- C.1 El valor de  $\theta$  del carboxilato plano **L2** de abajo se fija a  $90^\circ$ . Si la composición del complejo tipo caja formado de **L2** y los iones  $\text{Cu}^{2+}$  es  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **proporciona** la combinación más pequeña de números enteros de  $n$  y  $m$ . Supón que sólo los grupos  $\text{CO}_2^-$  de **L2** forman un enlace de coordinación con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . 5pt



Un complejo de zinc,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , contiene cuatro iones  $Zn^{2+}$  tetraédricos, seis aniones  $CH_3CO_2^-$ , y un anión  $O^{2-}$  (Fig. 3A). En el compuesto  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , el ión  $O^{2-}$  está localizado en el origen, y los tres ejes que pasan a través de los átomos de carbono del ión  $CH_3CO_2^-$  son ortogonales entre sí. Cuando el *p*-bencendicarboxilato (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) es usado en lugar del anión  $CH_3CO_2^-$ , los cúmulos de  $Zn^{2+}$  están enlazados unos con otros para formar un sólido cristalino (**X**) que es conocido como un “polímero de coordinación poroso” (Fig. 3C). La composición de **X** es  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , y presenta una estructura cristalina cúbica con poros nanométricos. Un poro se representa como una esfera en la Fig. 3D, y cada cúmulo de  $Zn^{2+}$  tetraédrico está representado como un poliedro gris oscuro en la Fig. 3C y 3D. Nota que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 3.

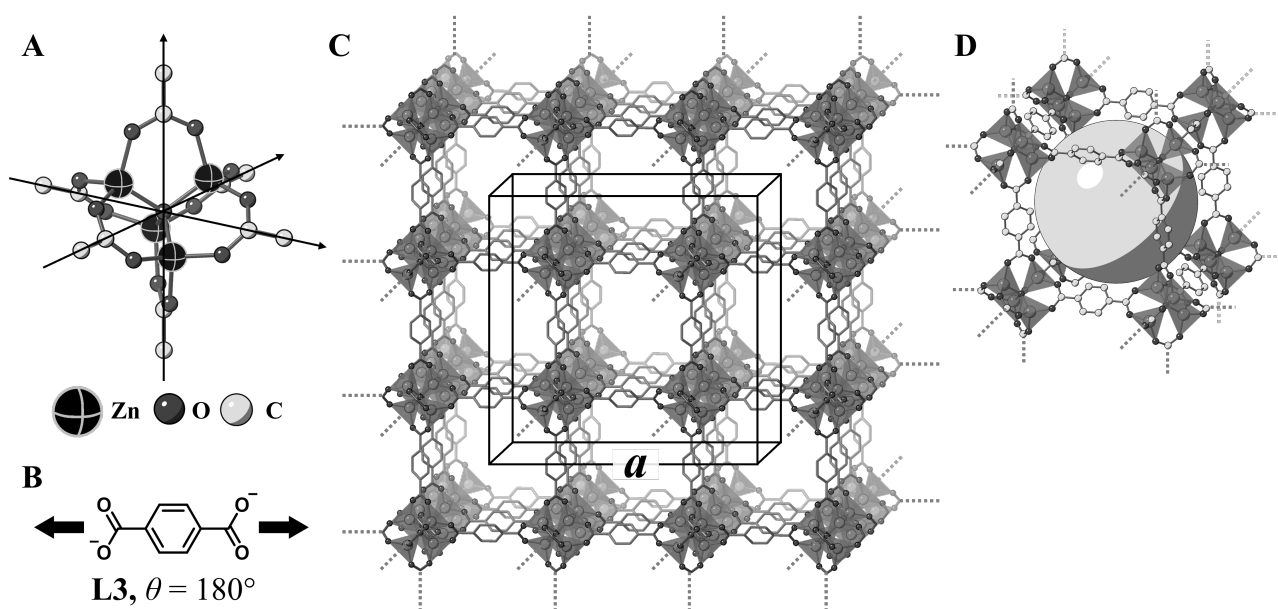


Fig. 3

**C.2** **X** presenta una celda unitaria cúbica con una longitud de celda de  $a$  (Fig. 3C) y una densidad de  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Calcula**  $a$  en [cm]. 5pt

**C.3** **X** contiene un número considerable de poros, y 1 g de **X** pueden acomodar  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  de  $CO_2$  gas en los poros a 1 bar y  $25^\circ C$ . **Calcula** el número de moléculas promedio de  $CO_2$  por poro. 5pt



MEX-3 C-6 A-1

**A6-1**  
MEX Spanish (Mexico)

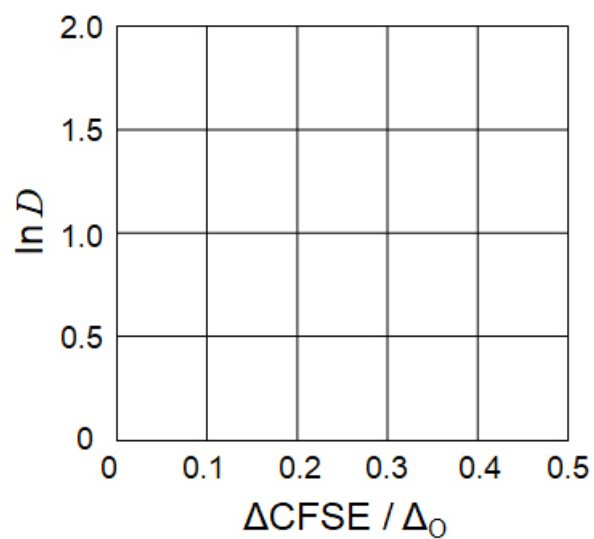
## La Química del Estado Sólido y los Metales de Transición

### Parte A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



MEX-3 C-6 A-3

**A6-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

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

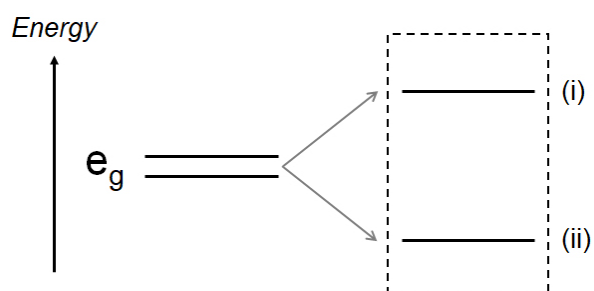
**B.2** (4 pt)

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



**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



MEX-3 C-6 A-5

**A6-5**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



MEX-3 C-6 A-6

**A6-6**  
MEX Spanish (Mexico)

**C.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_

MEX-3 C-7 C-1

**MEX-3 C-7 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

**ICHO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

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

## Jugando con aromaticidad no benzenoide

13 % del total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Puntos	5	2	19	10	<b>36</b>
Puntaje					

El Prof. Nozoe (1902-1996) abrió el campo de investigación de los compuestos aromáticos no benzenoides, que ahora están omnipresentes en la química orgánica.



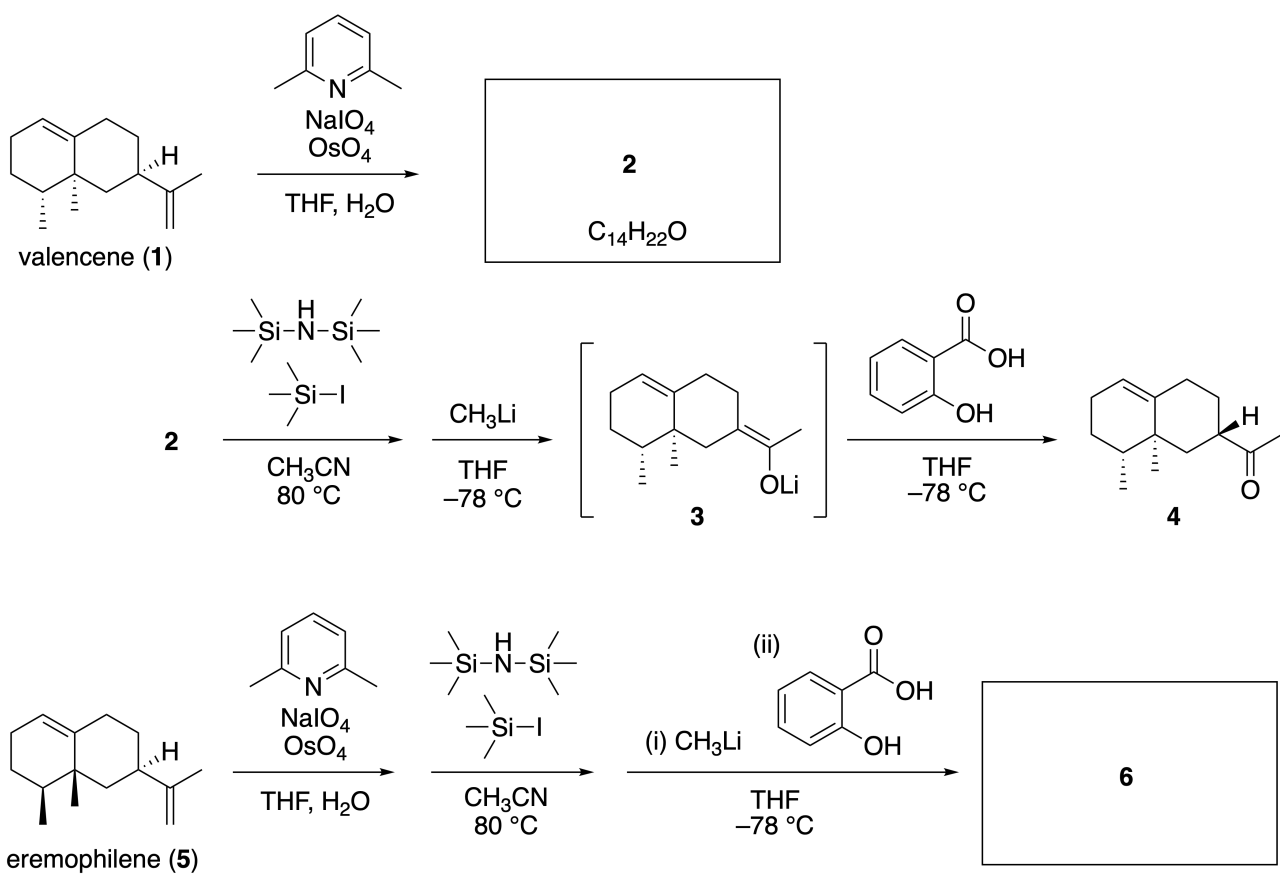
Foto: Cortesía de la Universidad Tohoku

### Parte A

La *Lineariifolianona* es un producto natural con una estructura única, que fue aislado de *Inula linariifolia*. A partir del valenceno (**1**), una conversión de un paso produce **2**, antes de que una conversión de tres pasos a través de **3** permita obtener la cetona **4**. El Eremofileno (**5**) se convierte en **6** realizando la misma conversión de cuatro pasos.



*Inula linariifolia*



A.1

5 puntos

**Dibuja** las estructuras de **2** y **6**, y con claridad identifica la estereoquímica donde sea necesario.

5pt



MEX-3 C-7 Q-3

# Q7-3

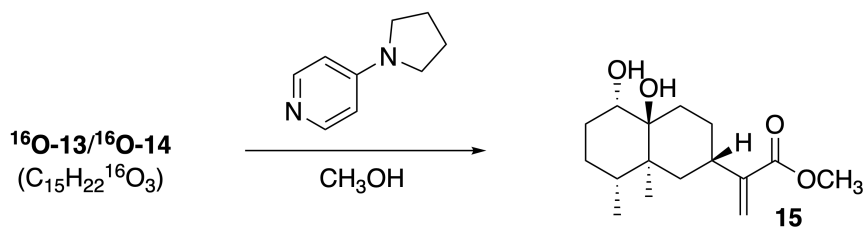
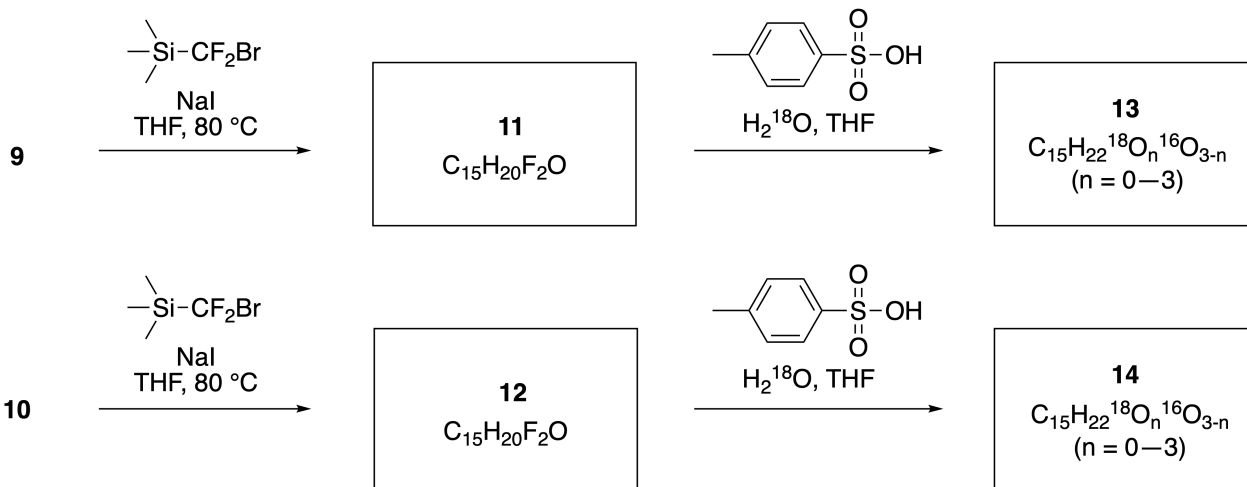
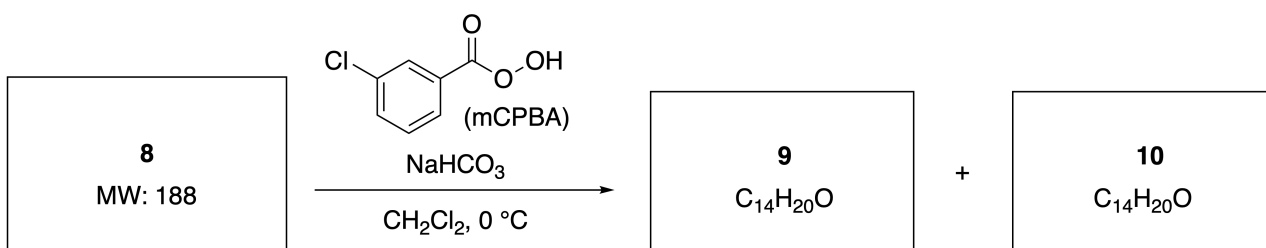
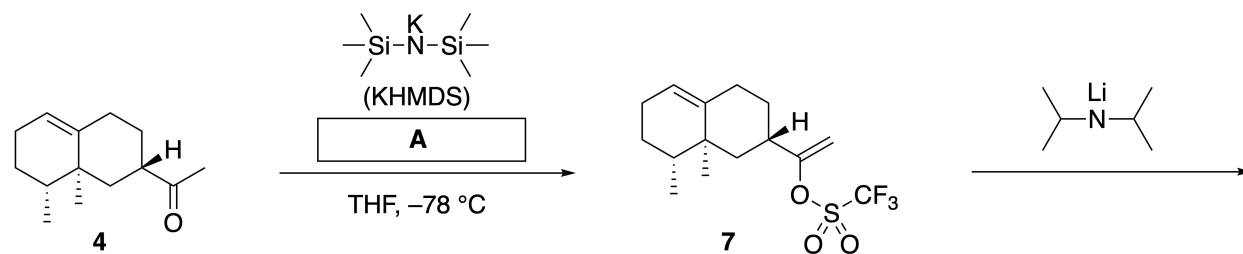
MEX Spanish (Mexico)

---

A continuación, la cetona **4** se convierte en el éster **15**. El compuesto **8** (peso molecular: 188) retiene todos los estereocentros en el compuesto **7**.

Los compuestos **9** y **10** tienen cinco estereocentros y no tienen dobles enlaces carbono-carbono. Supón que se usa  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en lugar de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  para la síntesis de las Lineariifolianonas lineales **13** y **14** marcadas con  $^{18}\text{O}$ , a partir de **11** y **12**, respectivamente.

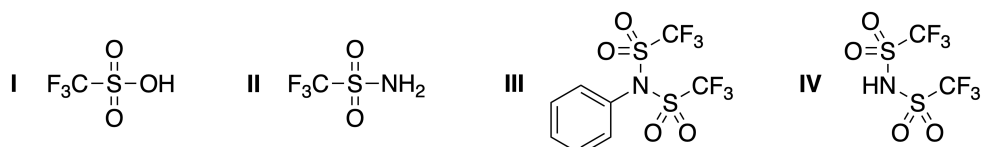
Los compuestos **13** y **14** son isotopómeros marcados con  $^{18}\text{O}$ . Ignorando el marcado isotópico tanto en **13** como en **14**, ambos forman el mismo producto **15**, con la misma estereoquímica.





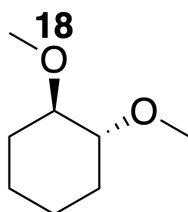
A.2 2 puntos  
**Elige** la estructura adecuada para A.

2pt



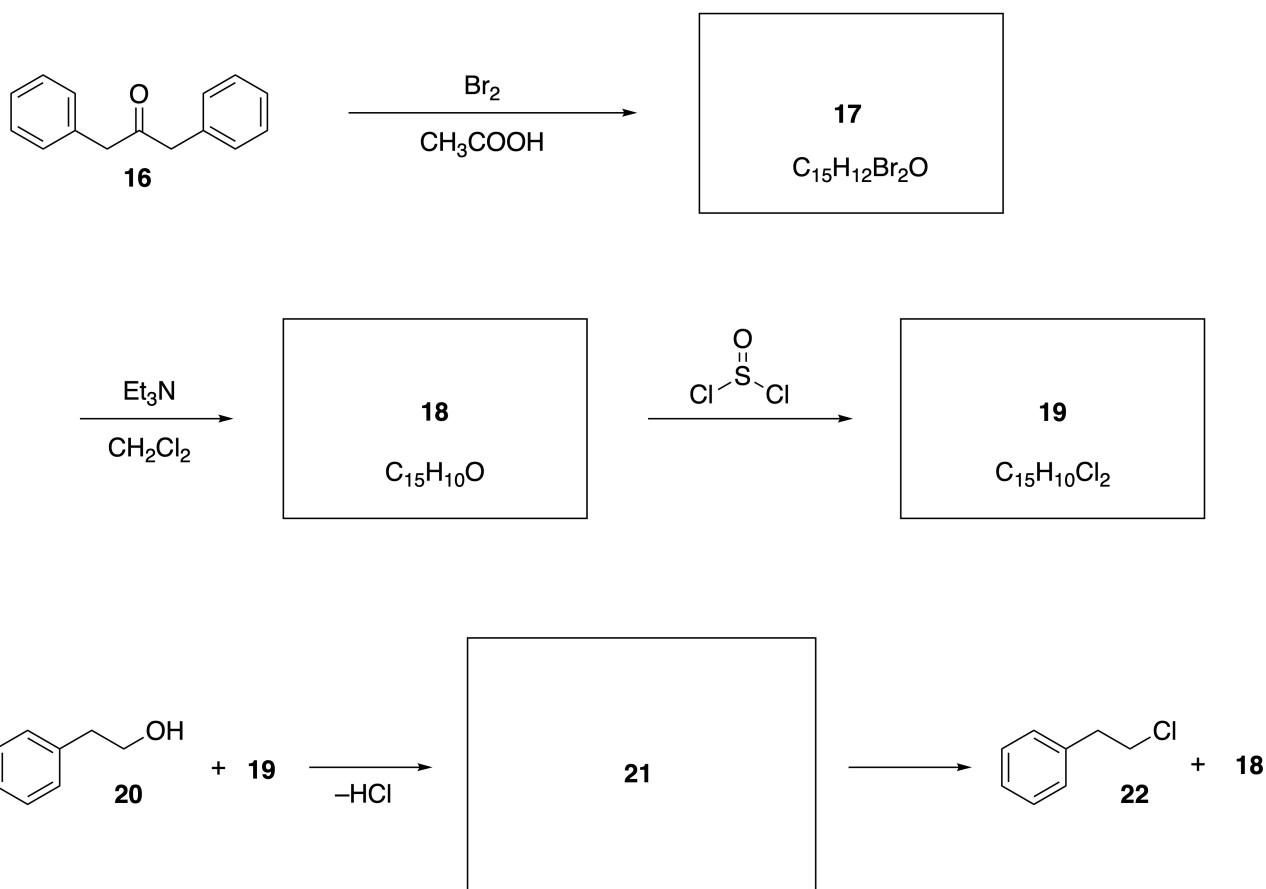
A.3 19 puntos  
**Dibuja** las estructuras de **8-14** e identifica con claridad la estereoquímica cuando sea necesario. Además, **indica** los átomos de  $^{18}\text{O}$  introducidos para **13** y **14**, como se muestra en el siguiente ejemplo

19pt



Parte B

El compuesto **19** se sintetiza como se muestra a continuación. En relación con la aromaticidad no benzenoide, **19** se puede usar como activador de alcoholes, y **20** se convirtió en **22** mediante el par iónico intermediario **21**. Aunque la formación de **21** se observó por RMN, **21** se descompone gradualmente para dar **18** y **22**.



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

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** 10 puntos

**Dibuja** las estructuras de **17-19** y **21**. No es necesario identificar la estereoquímica.

10pt

## Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



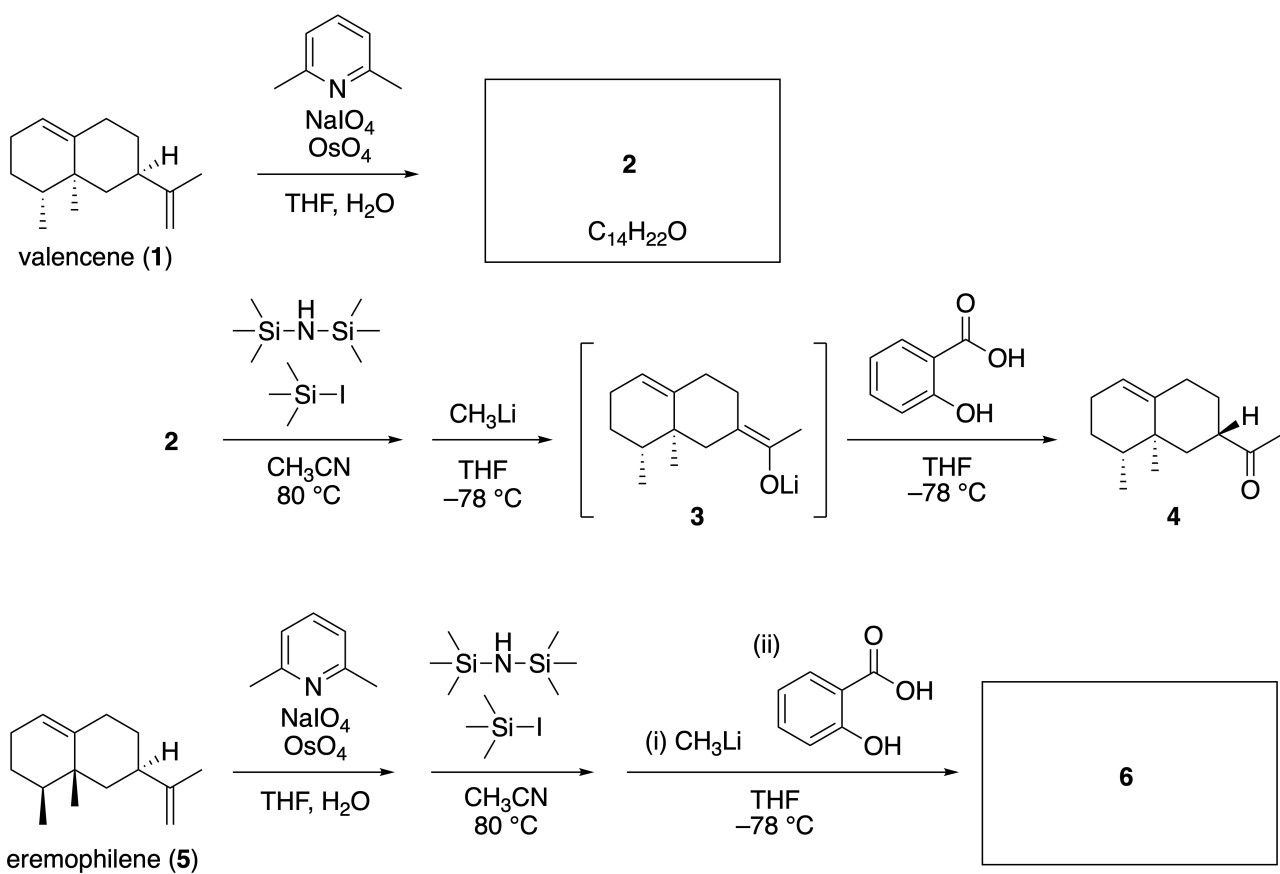
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### Part A

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



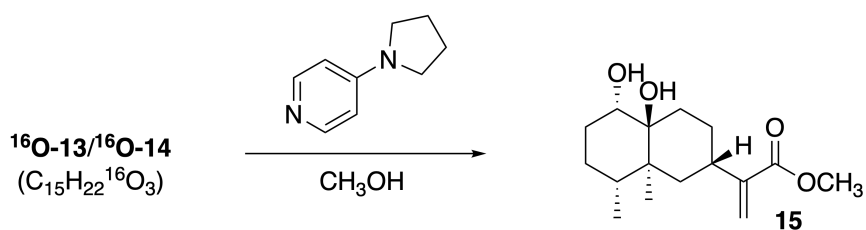
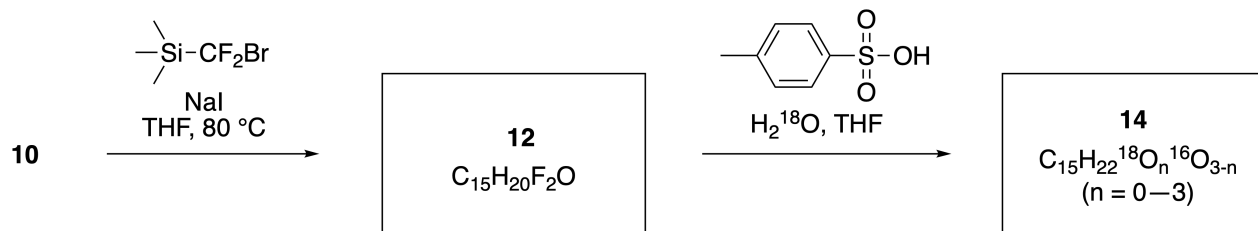
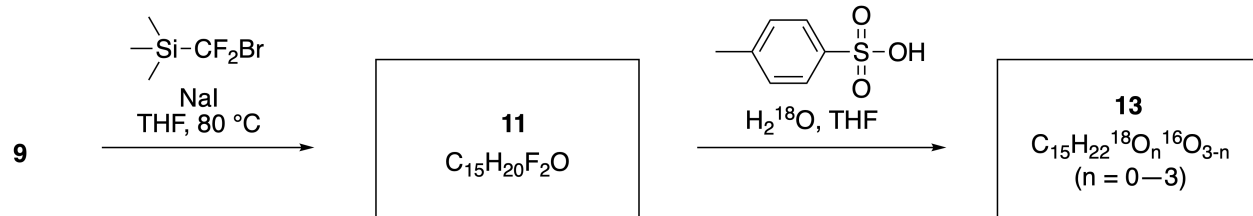
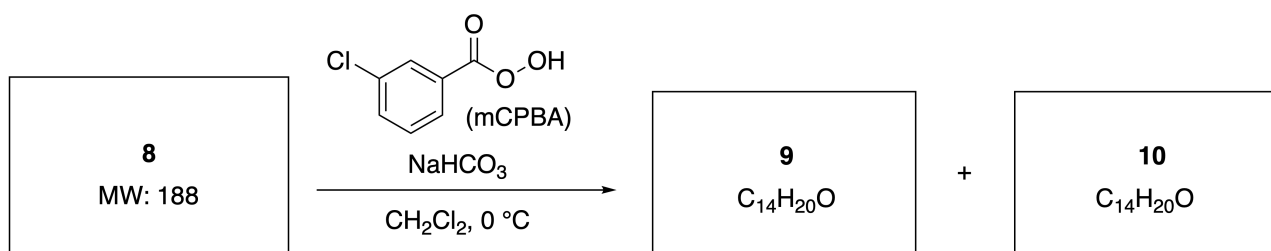
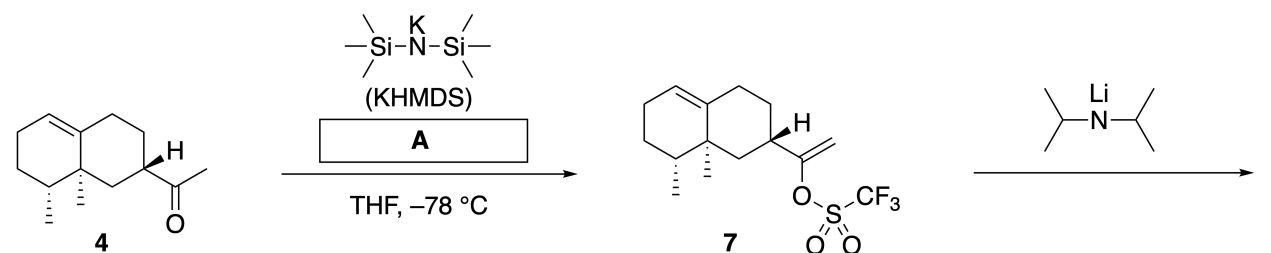
*Inula linariifolia*



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

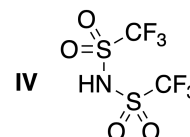
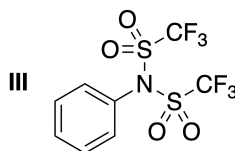
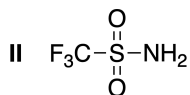
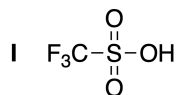
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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



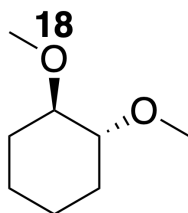
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



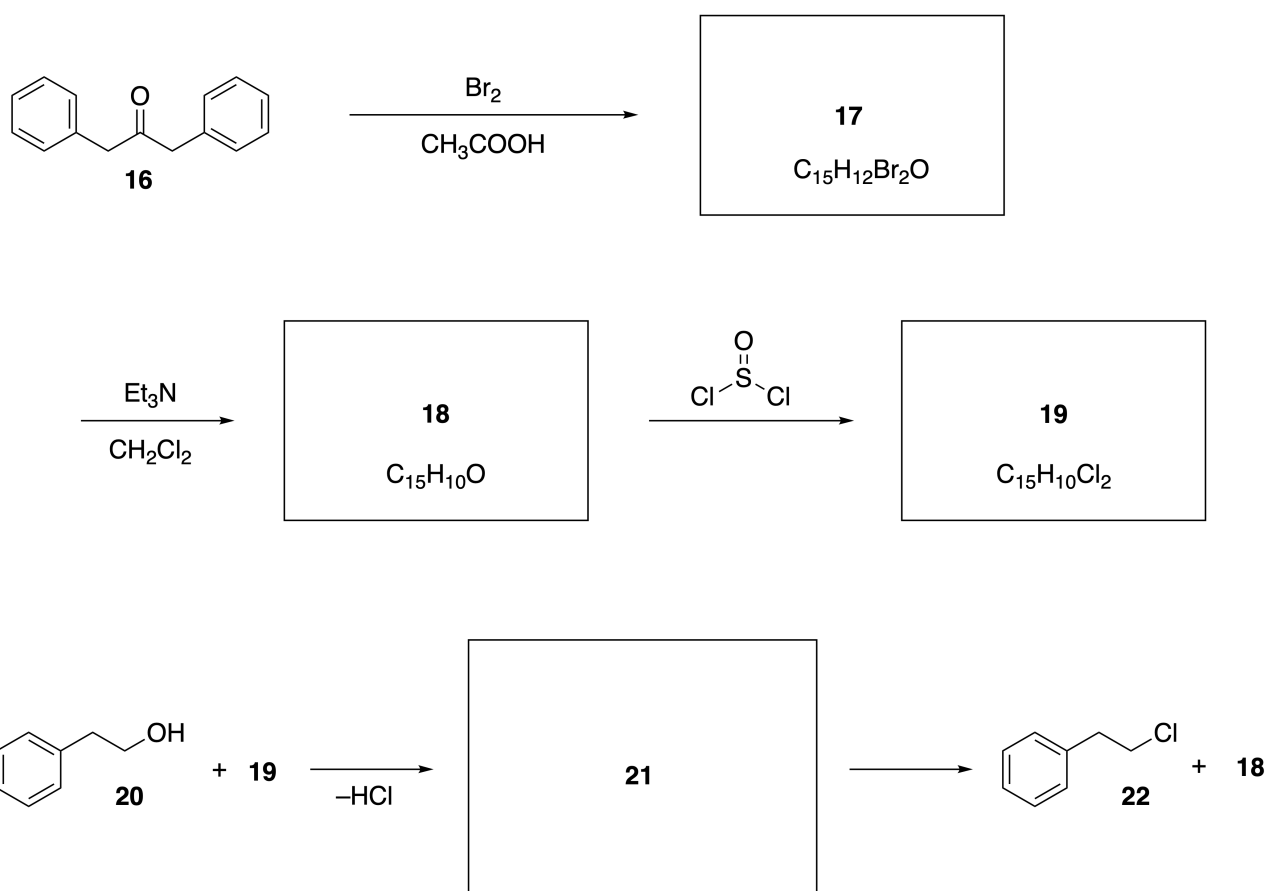
**A.3** Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced  $^{18}\text{O}$  atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



**Part B**

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



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

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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



MEX-3 C-7 A-1

**A7-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## Jugando con aromaticidad no benzenoide

### Parte A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 puntos)

**6** (3 puntos)

**A.2** (2 pt)  
2 puntos



**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)



MEX-3 C-7 A-3

**A7-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 puntos)

**18** (2 puntos)

**19** (3 puntos)

**21** (3 puntos)

MEX-3 C-8 C-1      Gerardo Gutierrez-Alvarez

**MEX-3 C-8 C**

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

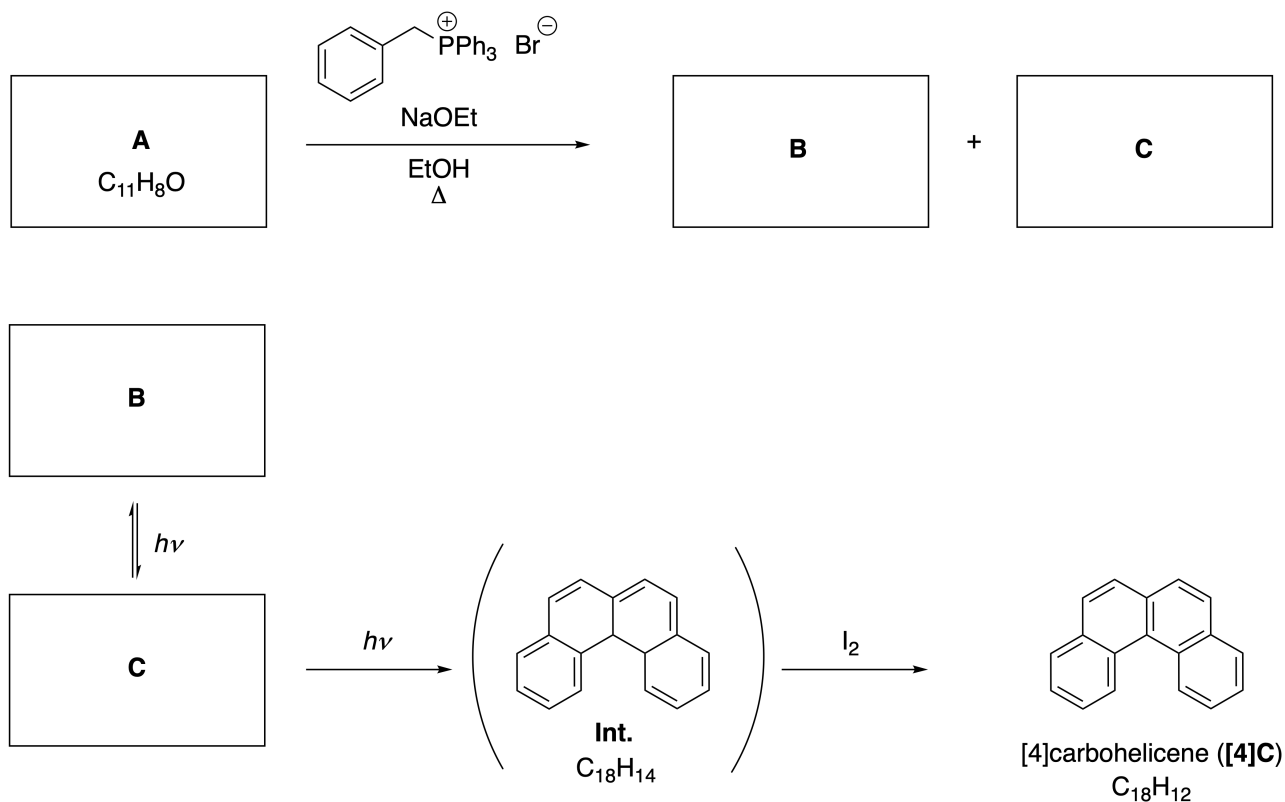
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Moléculas orgánicas dinámicas y su quiralidad

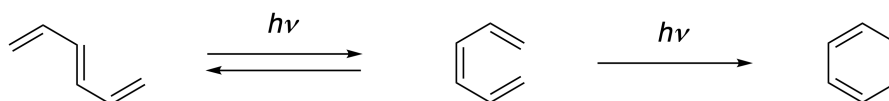
11 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Puntos	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Puntaje						

### Parte A

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos con conexiones *orto* sucesivas, se denominan [n]carbohelicenos (aquí, n representa el número de anillos de seis miembros) (ver a continuación). El [4]carboheliceno (**[4]C**) se prepara de manera eficiente mediante una ruta sintética que utiliza una fotorreacción como se muestra a continuación, a través de un intermedio (**Int.**), el cual se oxida con facilidad con yodo



La fotorreacción ocurre de una manera similar al siguiente ejemplo:

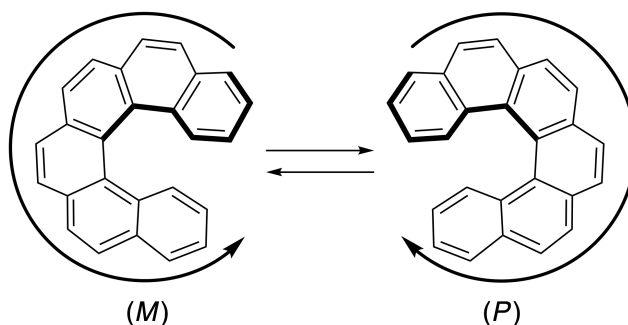


**Nota:** para toda la pregunta 8, en tus repuestas a los problemas, por favor, dibuja los enlaces sencillos y dobles alternados, como se encuentran representados en los ejemplos de carboheliceno que se muestran en este examen. No utilices círculos para representar a los sistemas conjugados

**A.1** 9 puntos 9pt  
**Dibuja** las estructuras de **A-C**. Los estereoisómeros se deben distinguir con claridad

**A.2** 3 puntos 3pt  
Los intentos de sintetizar [5]carboheliceno a partir de la misma sal de fosfonio y una materia prima apropiada, dieron como resultado la formación de sólo una pequeña cantidad de [5]carboheliceno, y en su lugar se obtuvo el producto **D** cuyo peso molecular era de 2 Da más bajo que el de [5]carboheliceno. Los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  NMR del compuesto **D** se enlistan a continuación.  
**Dibuja** la estructura de **D**.  
[**D** ( $\delta$ , ppm en  $\text{CS}_2$ , temperatura ambiente), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

Los [5] - y los [n]carbohelicenos más grandes, tienen quiralidad helicoidal y la interconversión entre enantiómeros de estos helicenos es significativamente lenta a temperatura ambiente. La quiralidad de [n]carbohelicenos se define como (M) o (P) como se muestra a continuación.



Los [n]Carbohelicenos con n mayor a 4, se pueden separar enantioméricamente mediante una cromatografía en columna quiral, método que fue desarrollada por el Prof. Yoshio Okamoto.



MEX-3 C-8 Q-3

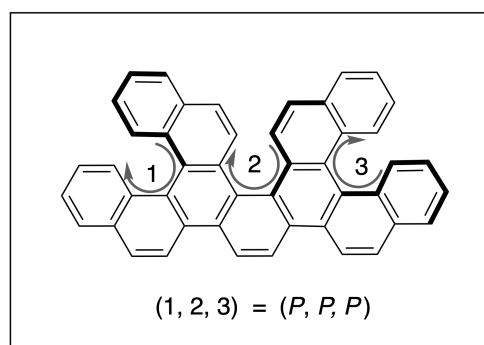
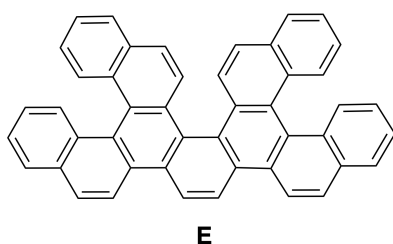
**Q8-3**  
MEX Spanish (Mexico)

---



Foto: cortesía de la Japan Prize Foundation

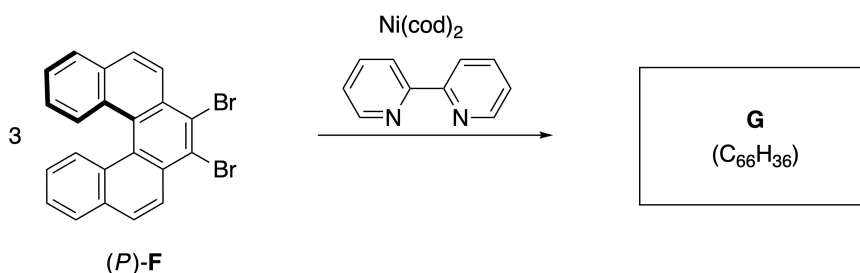
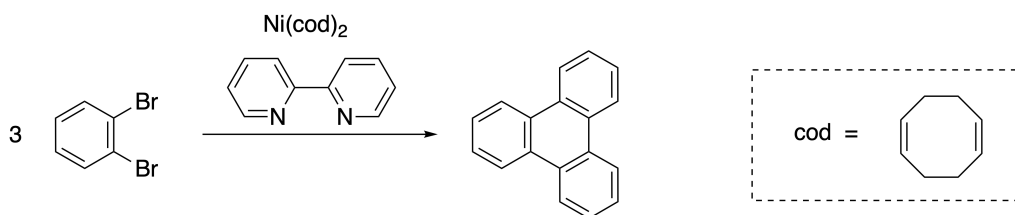
Los helicenos múltiples son moléculas que contienen dos o más estructuras similares a heliceno. Si se considera su quiralidad helicoidal, existen varios estereoisómeros en un heliceno múltiple. Por ejemplo, el compuesto **E** contiene tres restos semejantes a [5]carboheliceno en una molécula. Uno de los estereoisómeros se describe como (P, P, P) como se muestra a continuación.



**A.3** 7 puntos

7pt

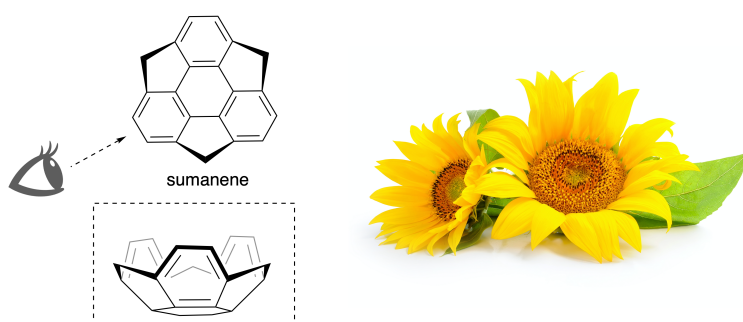
La trimerización del 1,2-dibromobenceno, mediada por níquel, genera trifenileno. Cuando se aplica la misma reacción a un enantiómero de **F**, (*P*)-**F**, se obtiene heliceno múltiple **G** (C<sub>66</sub>H<sub>36</sub>). Dado que la interconversión entre estereoisómeros no ocurre durante la reacción, **identifica todos** los posibles estereoisómeros de **G**, sin duplicar. Como referencia, un isómero debe dibujarse completamente con la quiralidad definida como en el ejemplo anterior, con marcas numéricas; los otros estereoisómeros se deberán enlistar con números y las marcas *M* y *P*, de acuerdo con la misma numeración. Por ejemplo, los otros estereoisómeros de **E** se pueden enlistar como (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) y (*M*, *P*, *M*).



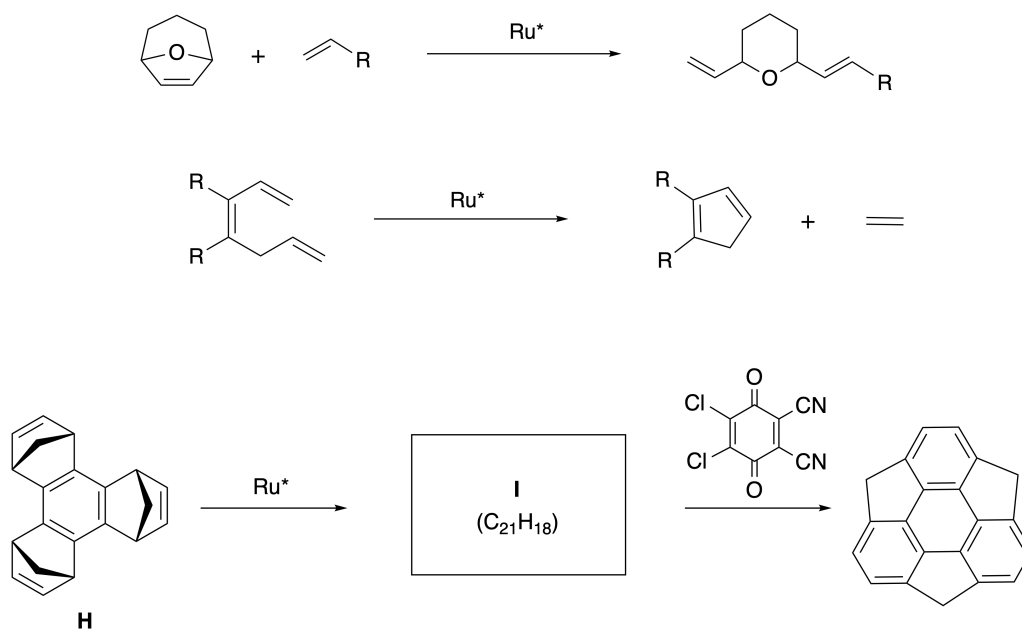
Parte B

El Sumaneno es un hidrocarburo en forma de cuenco (tazón), el cual se reportó por primera vez en Japón en 2003. El nombre "sumaneno" deriva de una palabra en Sánscrito-Hindi: "suman" que significa girasol.

La síntesis de sumaneno se logró mediante una secuencia de reacciones que consisten en una metátesis de apertura y cierre de anillo.



A continuación, se muestran reacciones de metátesis representativas catalizadas por rutenio (Ru\*).

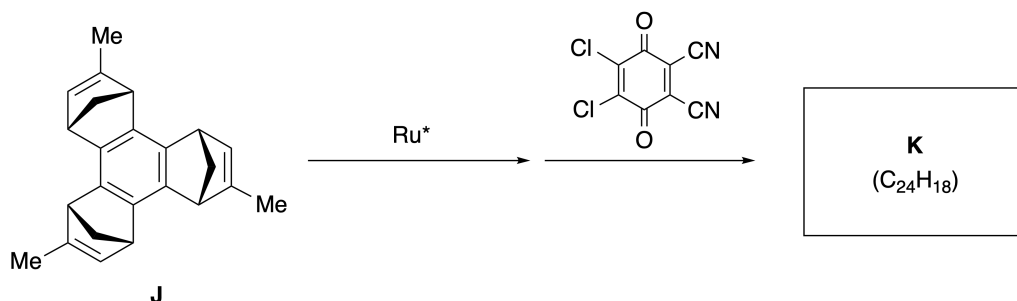


B.1 3 puntos

**Dibuja** la estructura del intermediario **I** (no se requiere la estereoquímica).

3pt





**B.2**

4 puntos

4pt

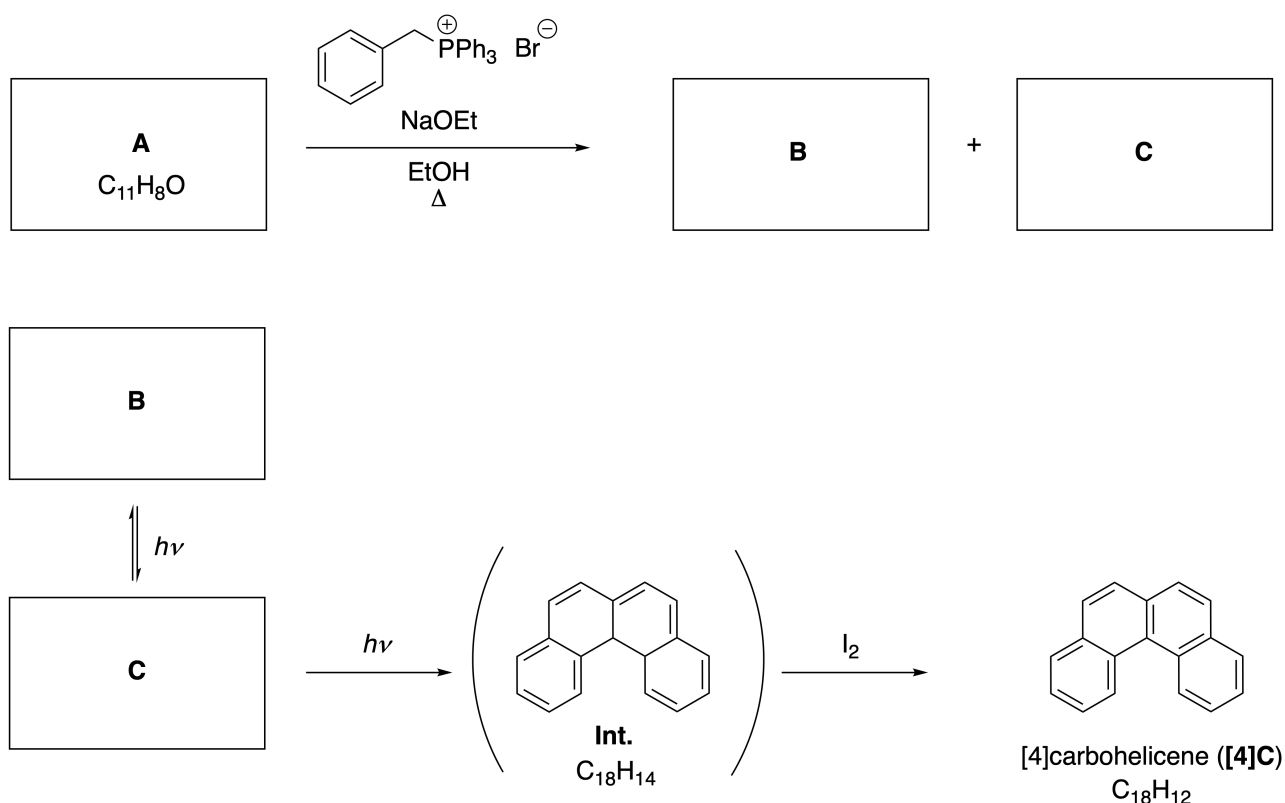
Partiendo del precursor **J**, ópticamente activo, la misma secuencia de reacciones da el derivado **K** del sumaneno, ópticamente activo. Los estereocentros en **J** no sufren inversión durante la reacción de metátesis. **Dibuja** la estructura de **K** con la estereoquímica adecuada.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

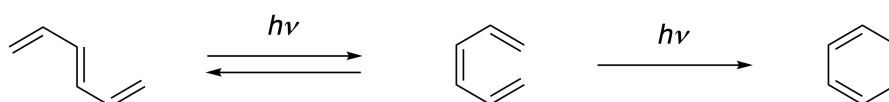
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### Part A

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



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

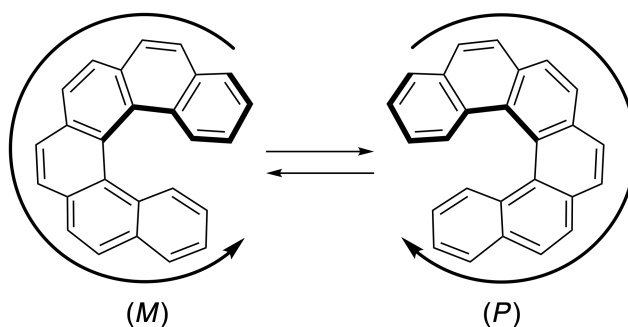


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

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

**A.2** Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

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



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

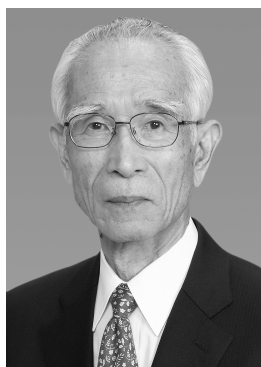
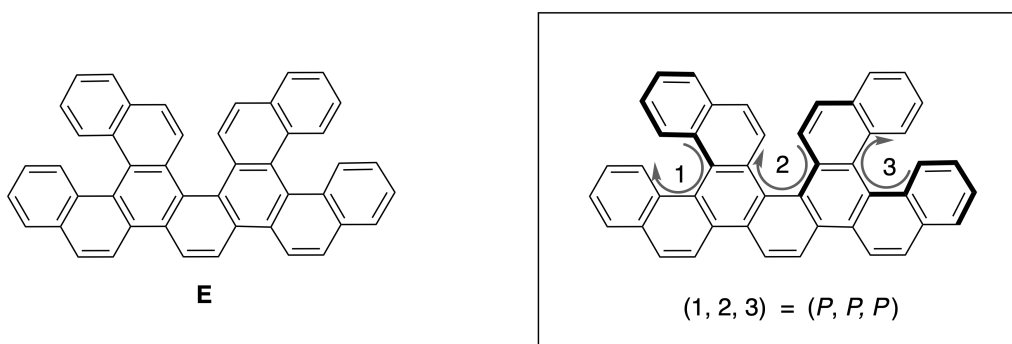
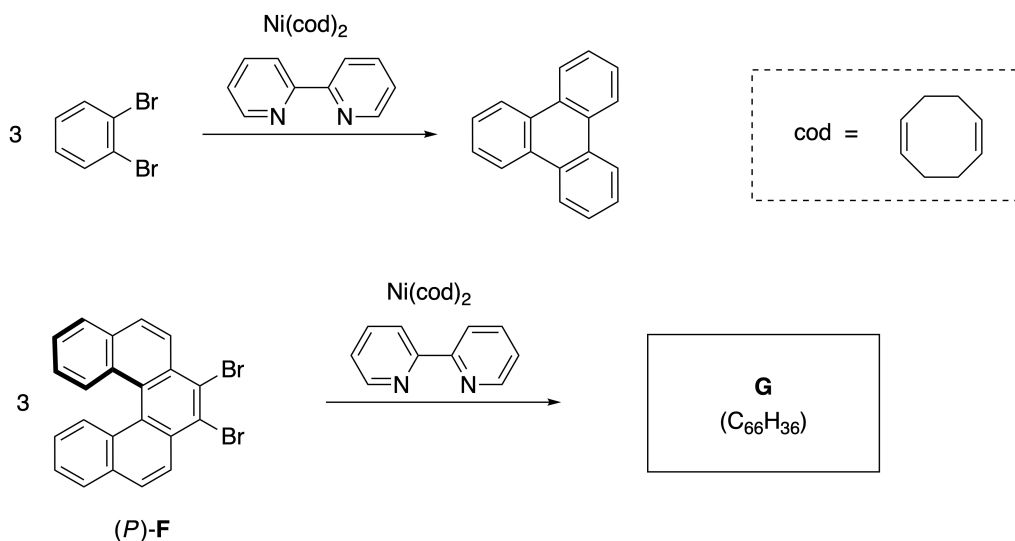


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

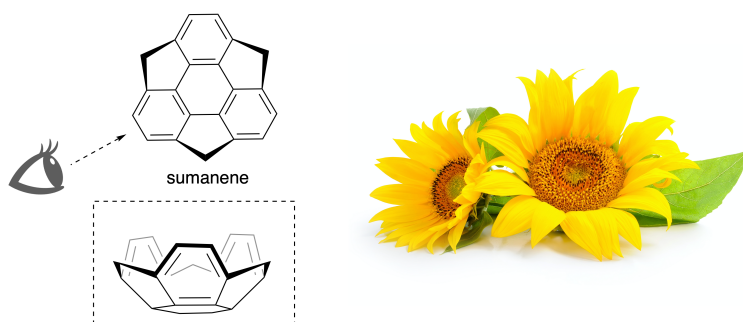


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction,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

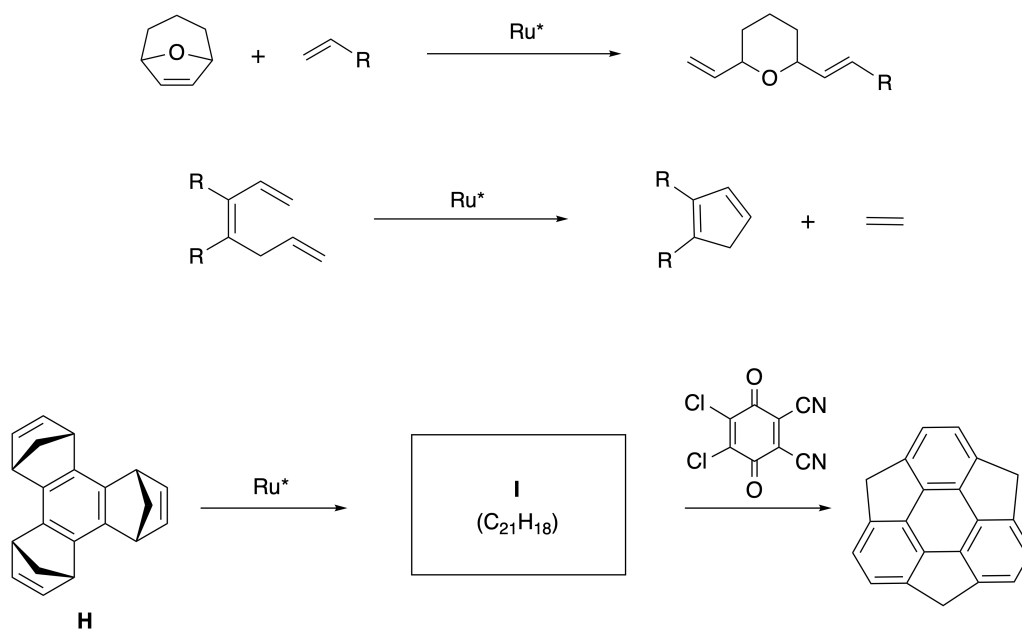


Part B

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

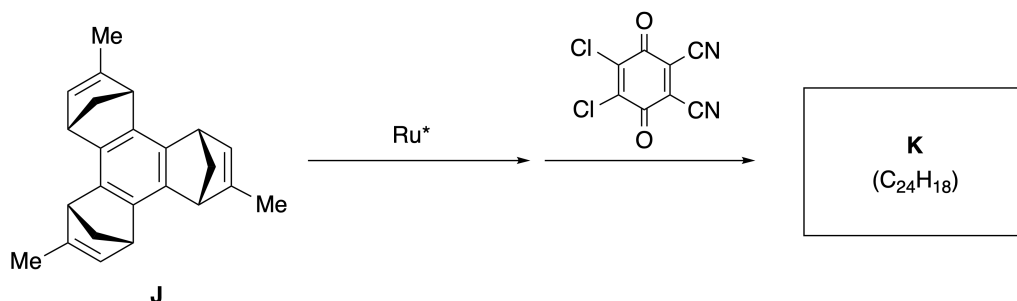


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt



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



MEX-3 C-8 A-1

**A8-1**  
MEX Spanish (Mexico)

## Moléculas orgánicas dinámicas y su quiralidad

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



MEX-3 C-8 A-2

**A8-2**  
MEX Spanish (Mexico)

**A.3** (7 pt)





MEX-3 C-8 A-3

**A8-3**  
MEX Spanish (Mexico)

**Parte B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

MEX-3 C-9 C-1

**MEX-3 C-9 C**  
Gerardo Gutierrez-Alvarez

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

## Gustos y disgustos en una Cápsula

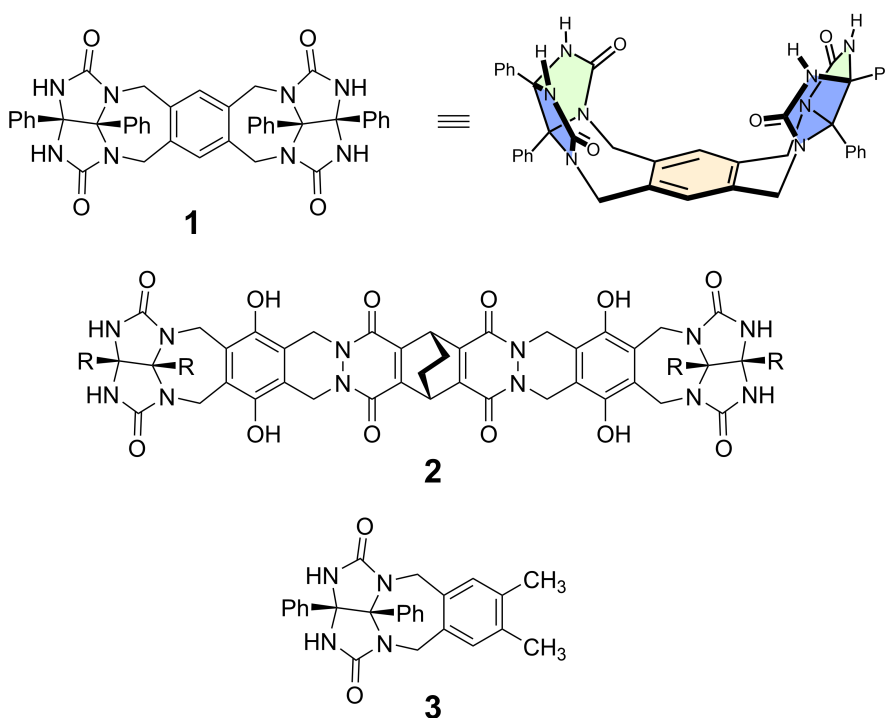
10 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Puntos	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Puntaje						

### Parte

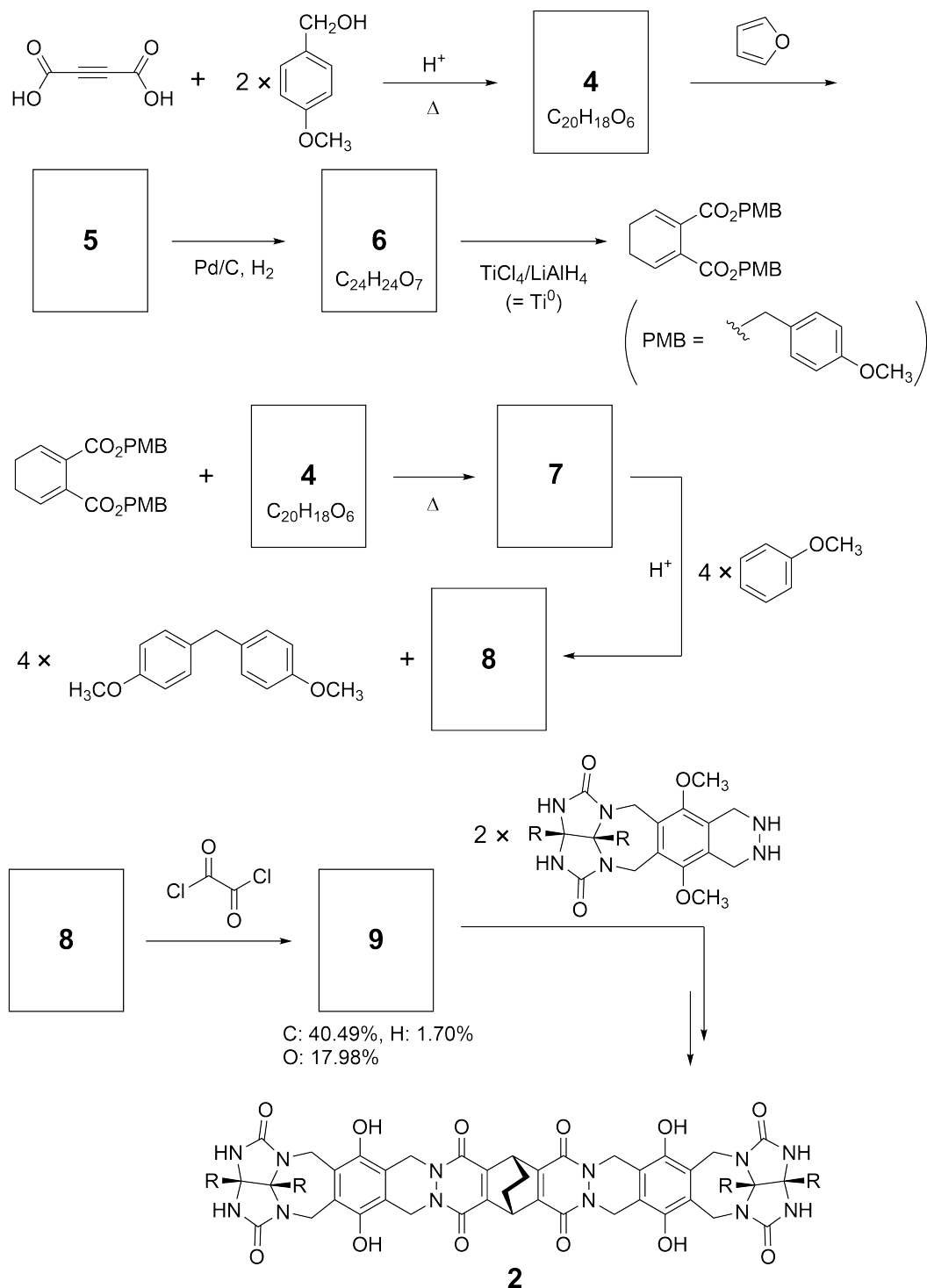
Los niños buenos no hacen esto, pero, si descoses una pelota de tenis, puedes separarla en dos piezas en forma de U.



Con base en esta idea, los compuestos **1** y **2** se sintetizaron como moléculas en forma de U de diferentes tamaños. El compuesto **3** se preparó como una comparación de **1** y se investigó el comportamiento de encapsulación de estos compuestos.



La ruta sintética para obtener **2** se muestra a continuación. El análisis elemental del compuesto **9** reveló:  
C; 40,49%, H; 1,70% y O; 17,98% en masa.





MEX-3 C-9 Q-3

# Q9-3

MEX Spanish (Mexico)

**A.1** **Dibuja** las estructuras de **4-9** ; la estereoquímica no importa. Utilice "PMB" como sustituyente en lugar de dibujar la estructura completa del grupo *p*-metoxibencilo que se muestra en el esquema anterior. 13pt

En el espectro de masas de **1**, se observó claramente el pico de iones correspondiente a su dímero (**1**<sub>2</sub>), mientras que no se observó un pico de iones para **3**<sub>2</sub> en el espectro de **3**. En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de una solución de **1**<sub>2</sub>, todos los protones N-H derivados de **1** eran magnéticamente equivalentes, y su desplazamiento químico era significativamente diferente al de los protones NH de **3**. Estos datos indican que se forman enlaces de hidrógeno entre los restos NH de **1** y los átomos **X** de otra molécula de **1** para formar la cápsula dimérica.

**A.2** **Encierra con un círculo** todos los átomos tipo X en **1**. 2pt

**A.3** **Indica** el número de enlaces de hidrógeno en la cápsula dimérica (**1**<sub>2</sub>). 2pt

La cápsula dimérica de **1** ( $1_2$ ) tiene un espacio interno en el que se puede encapsular una molécula pequeña Z apropiada. Este fenómeno se expresa mediante la siguiente ecuación:

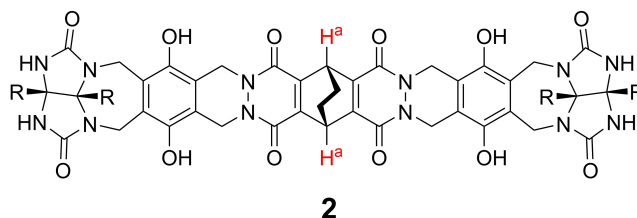


La constante de equilibrio de la encapsulación de Z en  $1_2$  se da a continuación:

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

La encapsulación de una molécula dentro de una cápsula puede ser monitoreada mediante espectroscopía de RMN. Por ejemplo,  $1_2$  en  $C_6D_6$  dió diferentes señales en los espectros de RMN  $^1H$  antes y después de la adición de  $CH_4$ .

El compuesto **2** también forma una cápsula dimérica rígida y más grande ( $2_2$ ). El espectro de RMN  $^1H$  de  $2_2$  se midió en  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$  y una mezcla de disolventes  $C_6D_6/C_6D_5F$ , manteniéndose constantes todas las demás condiciones. Los desplazamientos químicos para el protón  $H^a$  de **2** en los disolventes anteriores, se resumen a continuación, y no se observaron otras señales de  $H^a$  en **2**, con excepción de los que se encuentran en la lista. Suponga que el interior de la cápsula siempre está lleno con el mayor número posible de moléculas de disolvente y que cada señal corresponde a una especie de la capsula llena.



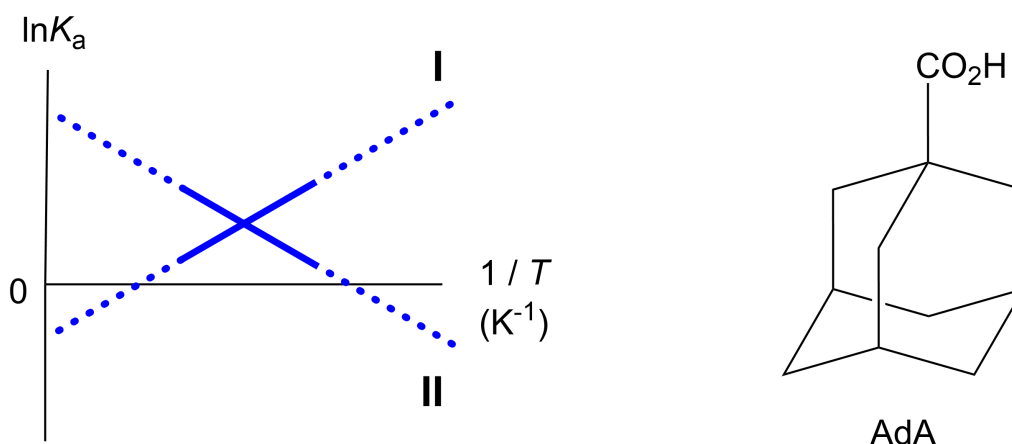
Disolvente	$\delta$ (ppm) de $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Determina** el número de moléculas de  $C_6D_6$  y  $C_6D_5F$  encapsuladas en  $2_2$  para cada señal de  $H^a$  3pt

Las mediciones de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  revelaron que  $\mathbf{2}_2$  puede incorporar una molécula del ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA), y las constantes de asociación ( $K_a$ ), las cuales se expresan a continuación, se determinaron a varias temperaturas. La expresión  $[\text{Disolvente@}\mathbf{2}_2]$ , describe a una especie que contiene una o más moléculas de disolvente

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

De manera similar, los valores de  $K_a$  de  $\text{CH}_4$  y de  $\mathbf{1}_2$ , dados en la ecuación (2) también se determinaron a distintas temperaturas en  $\text{C}_6\text{D}_6$  mediante mediciones de RMN de  $^1\text{H}$ . Las gráficas de las dos constantes de asociación (como  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) se muestran a continuación.



No hay molécula alguna de  $\text{C}_6\text{D}_6$  encapsulada en  $\mathbf{1}_2$ . En la línea **II**, el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) es ( 1 ) el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es ( 2 ), lo que indica que la fuerza motriz para la encapsulación en la línea **II** es ( 3 ). Por lo tanto, la línea **I** corresponde a ( 4 ), y la línea **II** corresponde a ( 5 ).

**A.5** Elige las opciones correctas para llenar los espacios (1)-(5) en el párrafo anterior, 3pt entre las posibilidades A y B que se muestran a continuación.

Tabla	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA

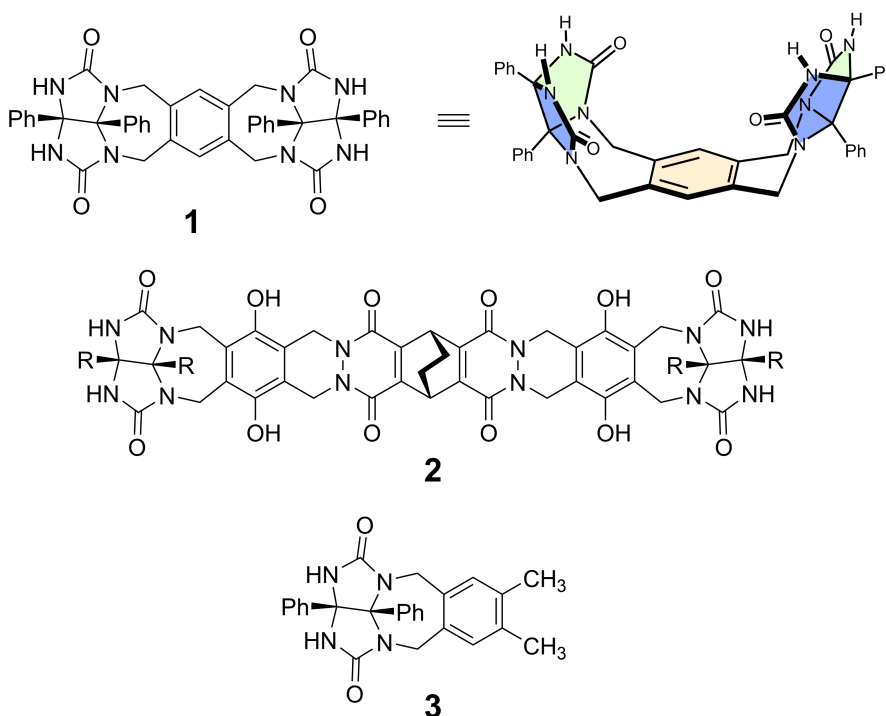
## Likes and Dislikes of Capsule

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

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

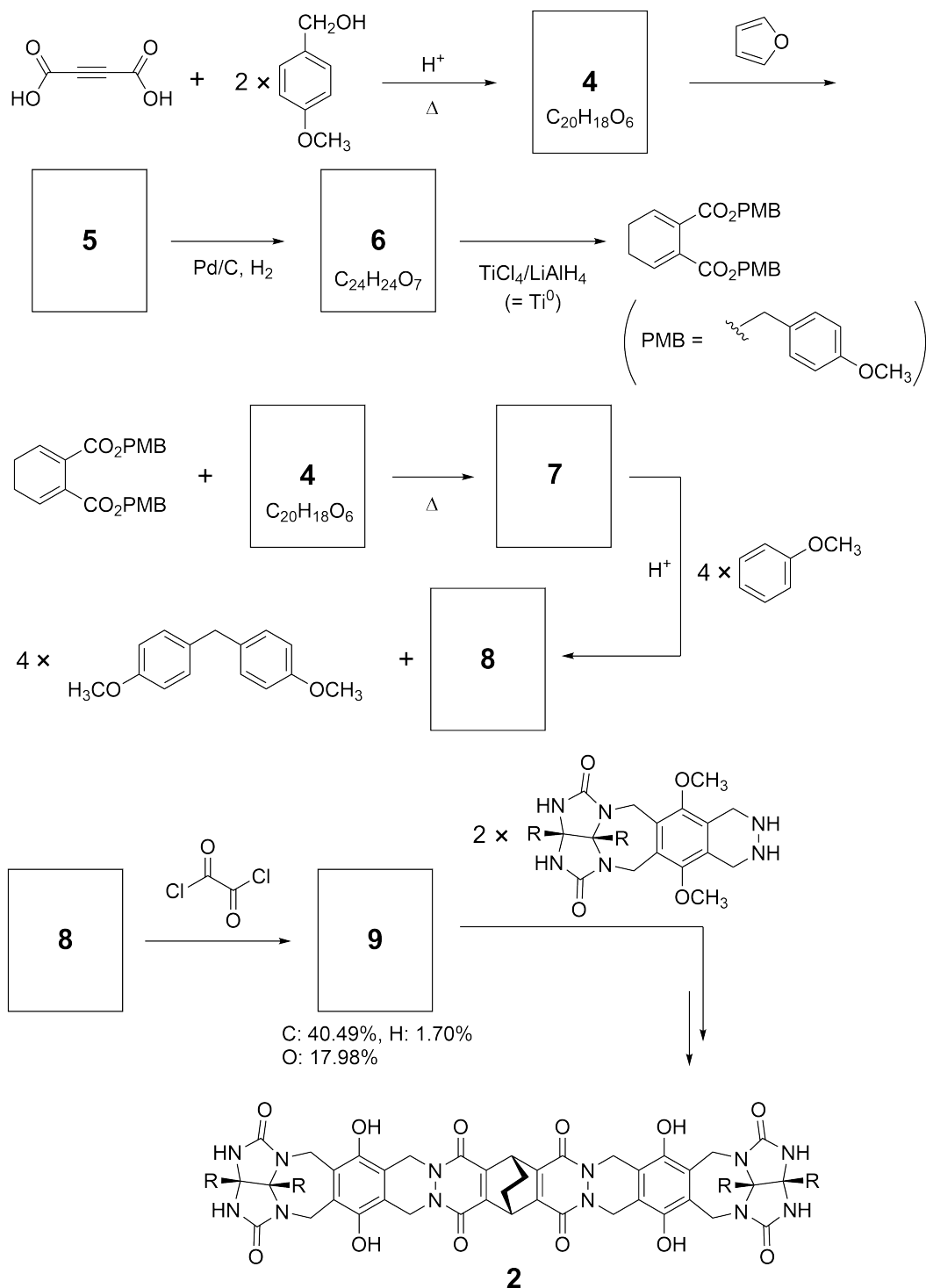


Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.





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



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

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1<sub>2</sub>**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3<sub>2</sub>** was not observed in the spectrum of **3**. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of a solution of **1<sub>2</sub>**, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

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

- A.3** Give the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule (**1<sub>2</sub>**). 2pt

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

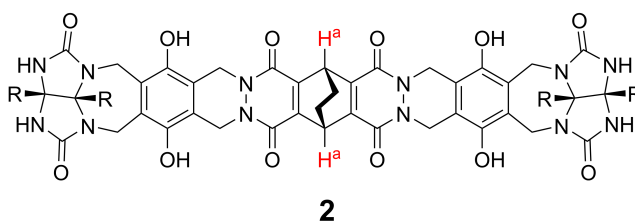


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

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

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



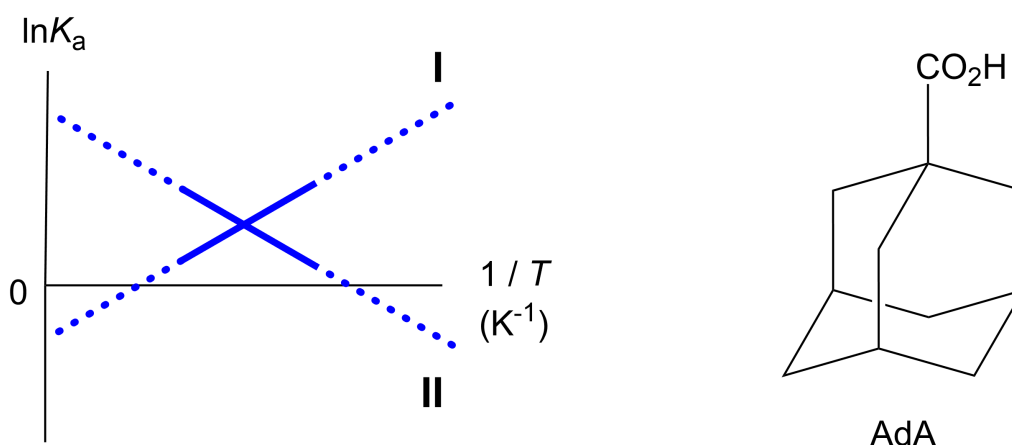
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  revealed that  $\mathbf{2}_2$  can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants ( $K_a$ ) which are expressed below were determined for various temperatures.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

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



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is ( 1 ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) is ( 2 ), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is ( 3 ). Therefore, line **I** corresponds to ( 4 ), and line **II** corresponds to ( 5 ).

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

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



MEX-3 C-9 A-1

**A9-1**  
MEX Spanish (Mexico)

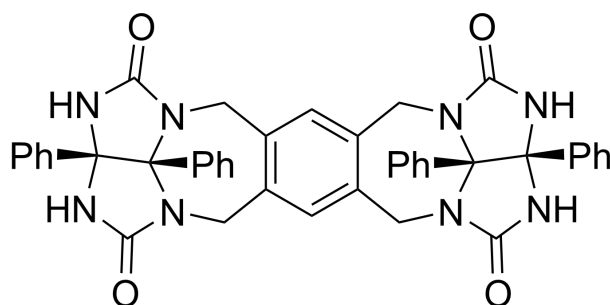
## Gustos y disgustos en una Cápsula

Respuesta A.1, 13 puntos

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) of H <sup>a</sup>	Número de moléculas de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Número de moléculas de C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

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

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