MKD-4 C-0 C
Jan Stojanovski

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

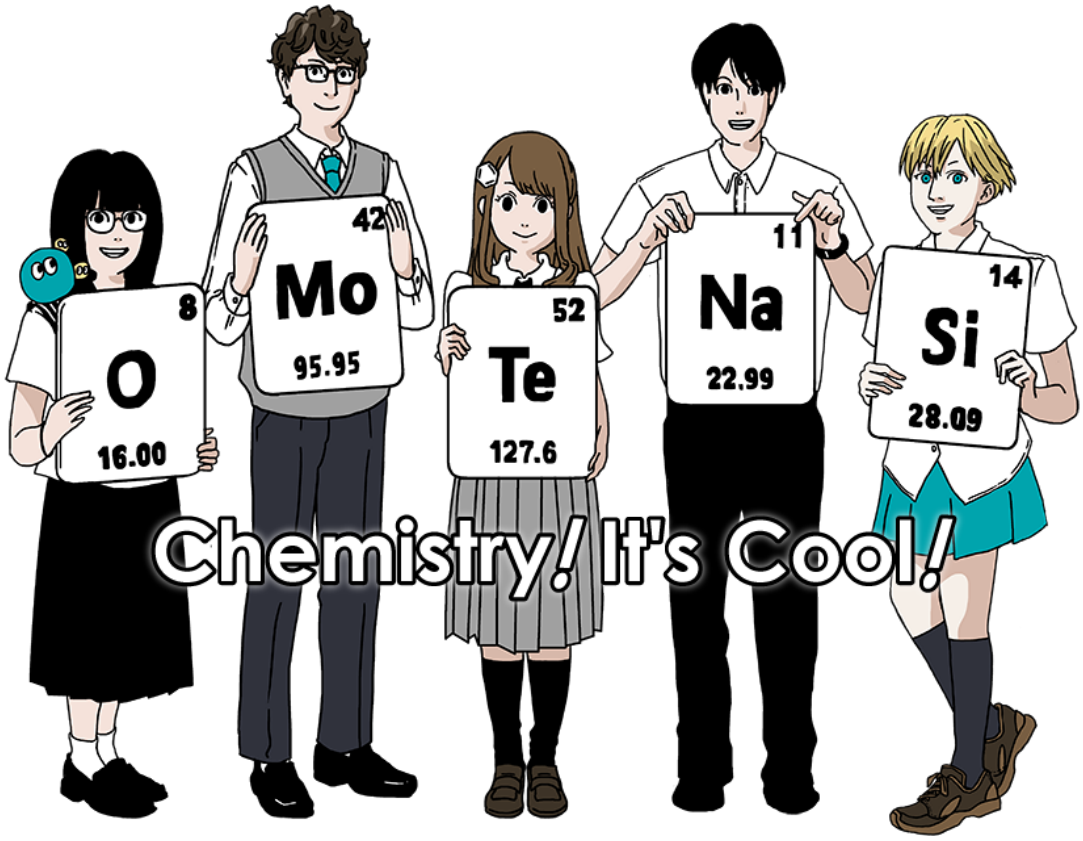
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

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

Equations

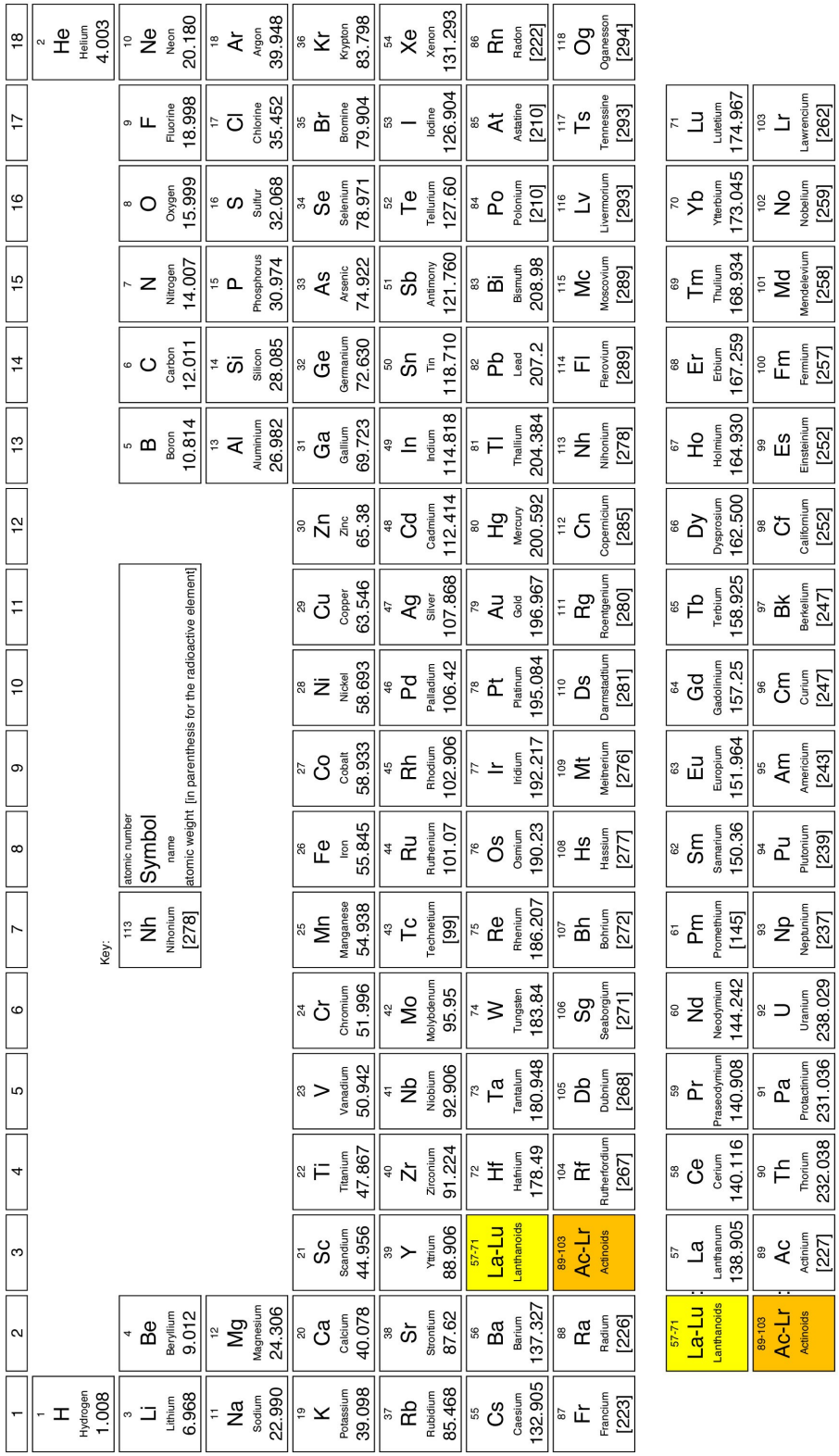
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$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

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

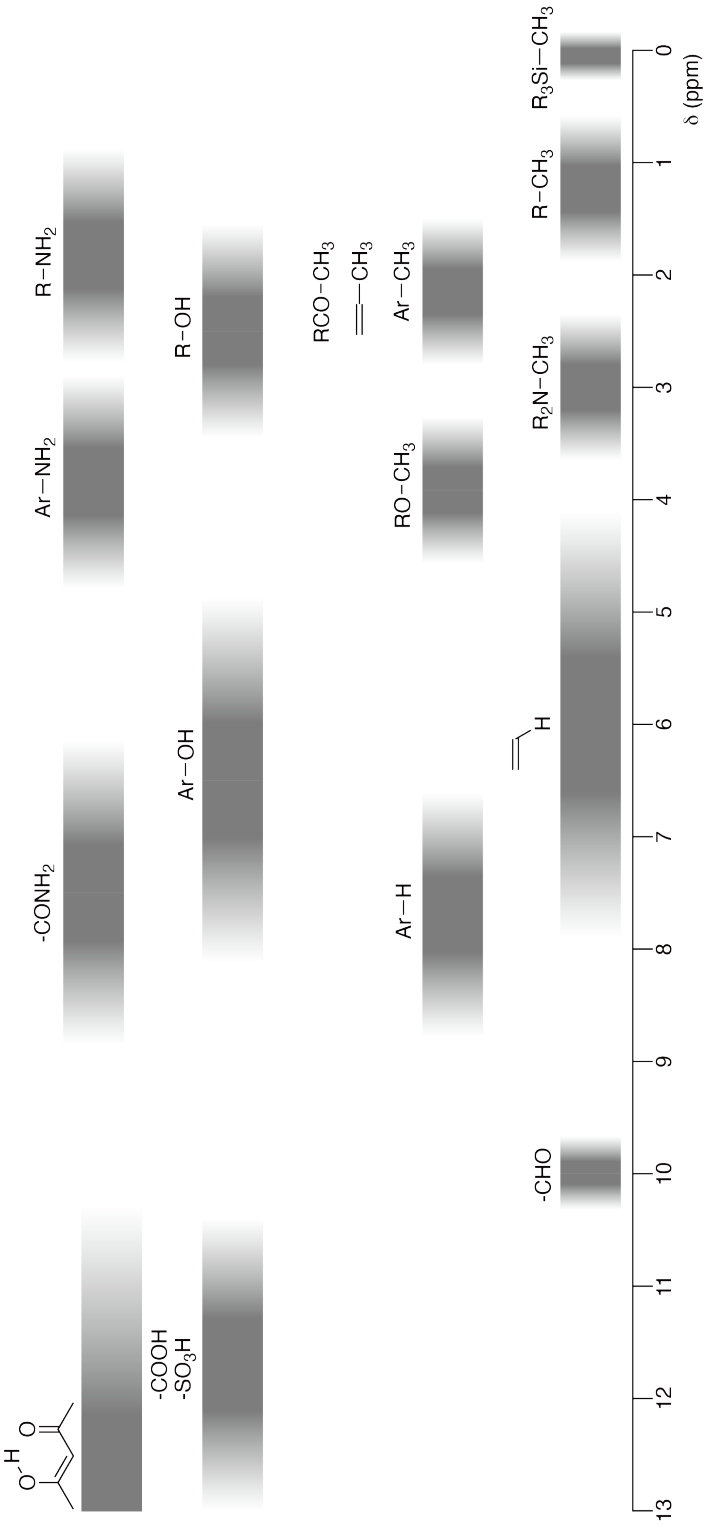
G0-6

English (Official)

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

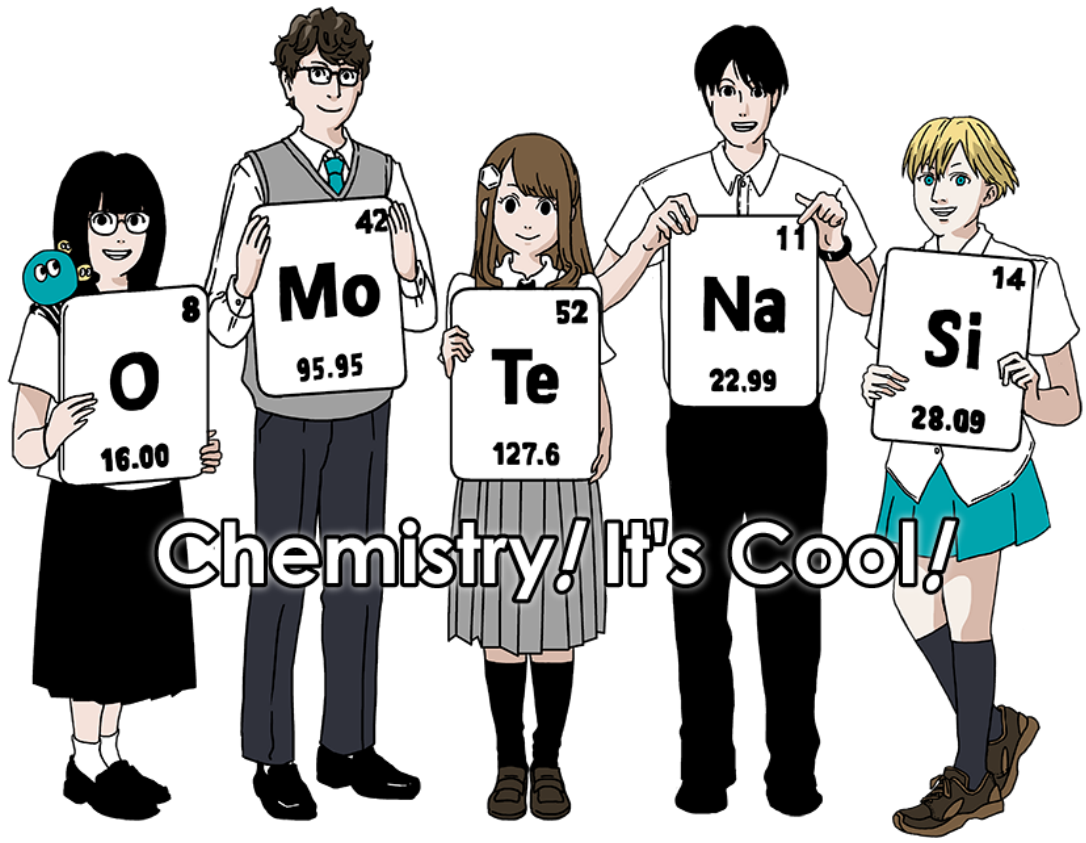
Macedonian (North Macedonia)

Меѓународна олимпијада по хемија 2021 Јапонија

53-та IChO2021 Јапонија

25-ти јули – 2-ри август, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Macedonian (North Macedonia)

Општи упатства

- Дозволено е да користиш само пенкало за пишување на одговорите.
- Калкулаторот не смее да има можност за програмирање.
- Тестот содржи **9 проблеми**.
- Може да решаваш по било кој редослед.
- Имаш **5 часа** за решавање на проблемите.
- Може да **почнеш** со работа кога ќе биде зададена команда за почеток - **СТАРТ**.
- Сите одговори и резултати мора да бидат внесени во соодветните празни места со пенкало во **листата за одговори**. Користи ја задната страна на листовите ако ти е потребно дополнително место за пресметки. Одговорите запишани надвор од предвидените места, нема да се вреднуваат.
- Постапката при пресметките, за доаѓање до решението напиши ја во празните места. Целосни поени ќе бидат доделувани само ако е прикажана релевантната постапка.
- Одговорното лице ќе даде известување **30 минути** пред завршување на предвиденото време.
- **Мора да завршиш** со работа кога ќе биде дадена командата за крај - **СТОП**, во спротивно, тестот ќе биде поништен.
- Официјалната англиска верзија од тестот ќе биде достапна на твое барање, само за појаснување на прашањето.
- Не смееш да го напуштиш работното место без дозвола. Ако ти е потребна помош (расипан калкулатор, пауза за тоалет, итн.), крени рака.

СРЕЌНО!

Проблеми и информации за оценување

	Наслов	Вкупно поени	Удел
1	Водород на метална површина	**24**	**11**
2	Изотопска временска капсула	**35**	**11**
3	Ламбер-Беров закон?	**22**	**8**
4	Редокс хемија на цинкот	**32**	**11**
5	Мистериозен силициум	**60**	**12**
6	Хемија на цврста состојба кај преодните метали	**45**	**13**
7	Игра со небензоидната ароматичност	**36**	**13**
8	Динамични органски молекули и нивната хиралност	**26**	**11**
9	Ја сака / не ја сака капсулата	**23**	**10**
		Вкупно	**100**

G0-3

Macedonian (North Macedonia)

Физички константи и равенки

Константи

Брзина на светлината во вакуум	$c = 2,99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Планкова константа	$h = 6,62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Елементарен полнеж	$e = 1,602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Маса на електронот	$m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Диелектрична константа на вакуум	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Авогадрова константа	$N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Болцманова константа	$k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Фарадеева константа	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9,64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Универзална гасна константа	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Атомска единица за маса	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1,66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Стандарден притисок	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Атмосферски притисок	$p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Нула на целзиусовата скала	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273,15\ \mathrm{K}$
Ангстрем	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Пикометар	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Електронволт	$1\ \mathrm{eV} = 1,602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Part-per-million (делови од милион)	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion (делови од милијарда)	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion (делови од билијарда)	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
Бројот „пи“	$\pi = 3,141592653589793$
Основа на природниот логаритам (Ојлеров број)	$e = 2,718281828459045$

G0-4

Macedonian (North Macedonia)

Равенки

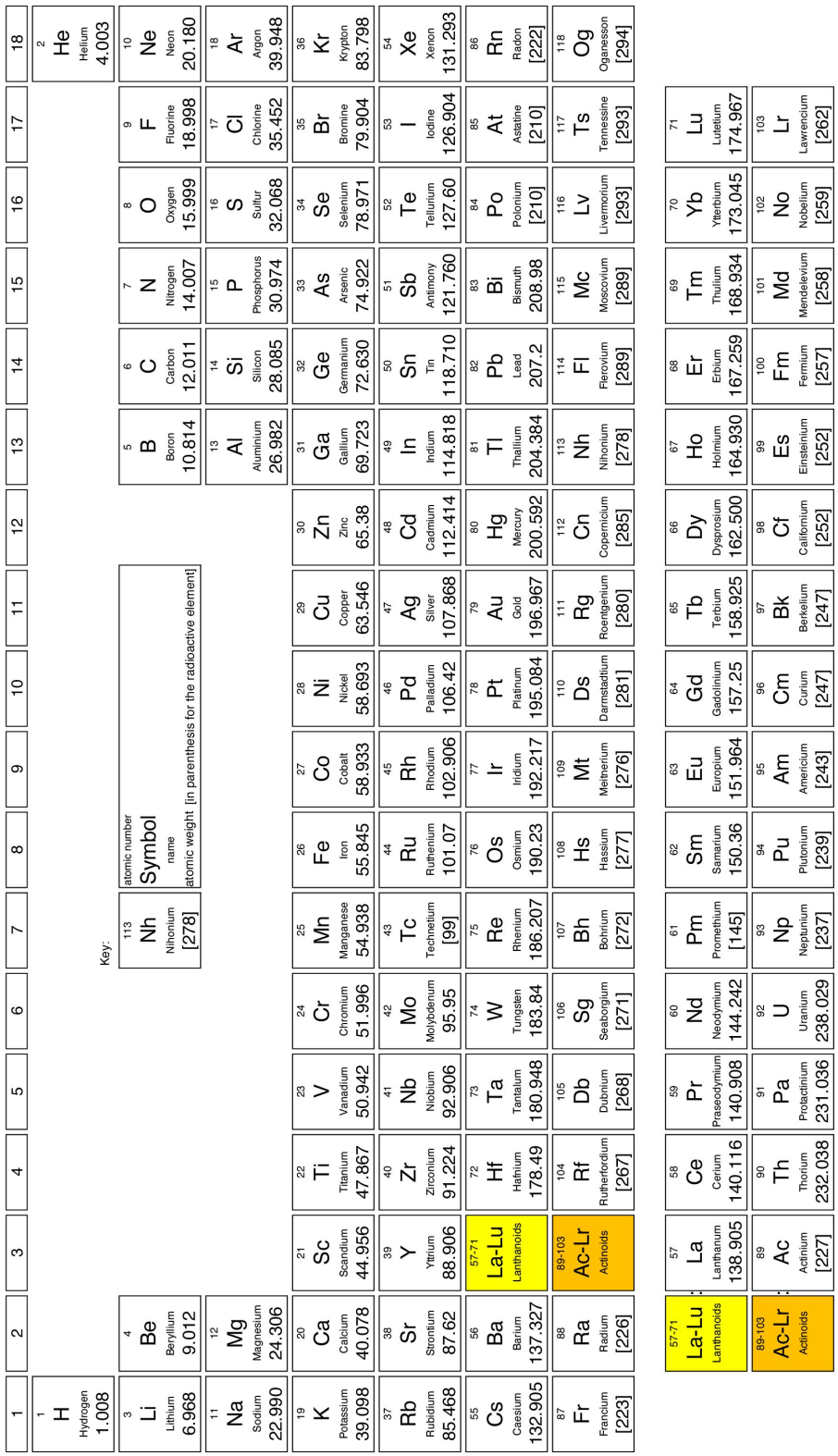
Равенка за состојбата на идеален гас	$PV = nRT$, каде P е притисок, V е волумен, n е количество супстанца, T апсолутната температура, кај идеален гас.
Кулонов закон	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, каде F е сила на привлекување, $k_\mathrm{e}(\simeq 9,0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ е Кулонова константа, q_1 и q_2 се полнежите, а r е растојанието меѓу полнежите.
Прв закон на термодинамиката	$\Delta U = q + w$, каде ΔU е промената на внатрешната енергија, q е разменетото количество топлина, w е извршената работа.
Енталпија H	$H = U + PV$
Ентропија според принципот на Болцман, S	$S = k_\mathrm{B}\ln W$, каде W е бројот на микросостојби.
Промена на ентропијата, ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, каде q_rev е реверзибилно разменетата топлина.
Гибсова енергија, G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -RT\ln K = -zFE^\circ$, каде K е константата на рамнотежа, z е бројот на електрони, E° е стандардниот електроден потенцијал.
Реакционен квоциент, Q	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln Q$ За реакцијата $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, каде [A] е рамнотежната концентрација на A.

Промена на топлина, Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, каде c_{m} е температурно независниот моларен топлински капацитет.
Нернстова равенка за редокс реакции	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, каде C_{ox} е концентрацијата на оксидираната форма, C_{red} е концентрацијата на редуцираната форма.
Арениусова равенка	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, каде k е константата на брзината, A е пред-експоненцијалниот фактор, E_a е енергијата на активација. $\exp(x) = e^x$
Ламбер-Беров закон	$A = \varepsilon l c$, кадеA е апсорбанца, ε е моларен апсорпционен коефициент, l е оптичката должина на патот, c е моларната концентрација.
Хендерсон-Хазелбахова равенка	За рамнотежата $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, каде константата на рамнотежа е K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Енергија на фотон	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, каде ν е фреквенцијата, λ е брановата должина на светлината.
Сума на геометриски редови	Каде $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Апроксимации кои може да се искористат при решавање на проблемите	Кога $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

Macedonian (North Macedonia)

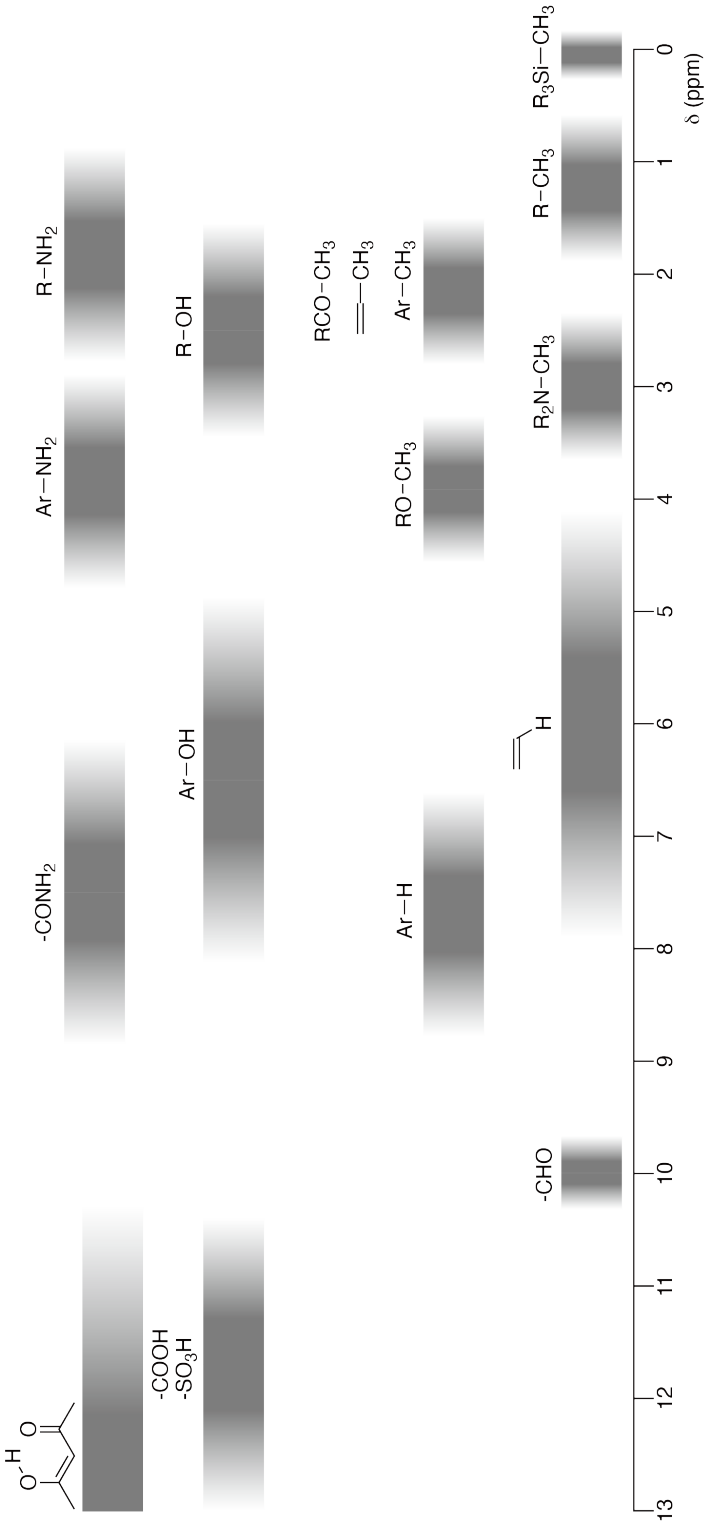
Периоден систем на елементите



G0-7

Macedonian (North Macedonia)

^{1}H NMR хемиско поместување



$\Delta\delta$ за замена на една алкил група: *ca.* +0,4 ppm

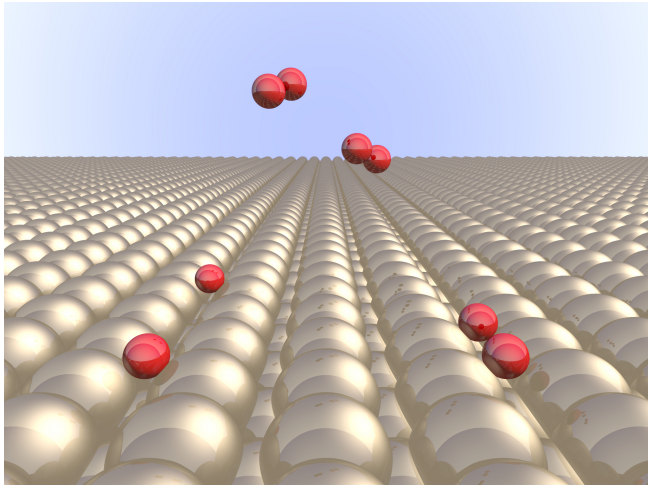
MKD-4 C-1 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

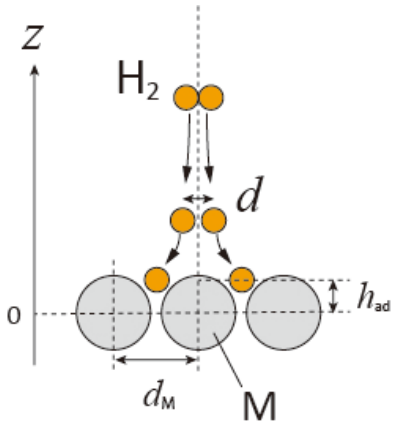


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

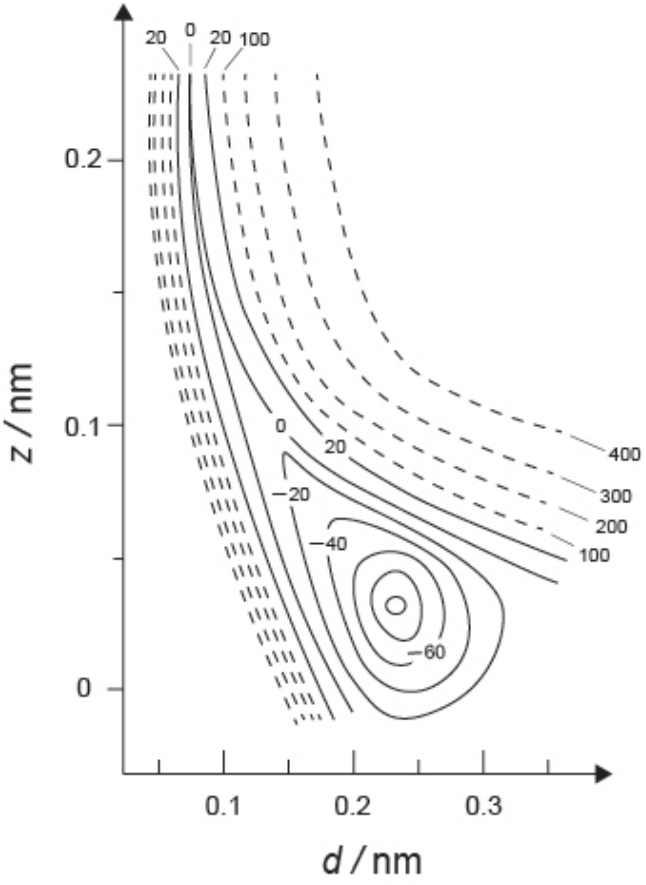


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

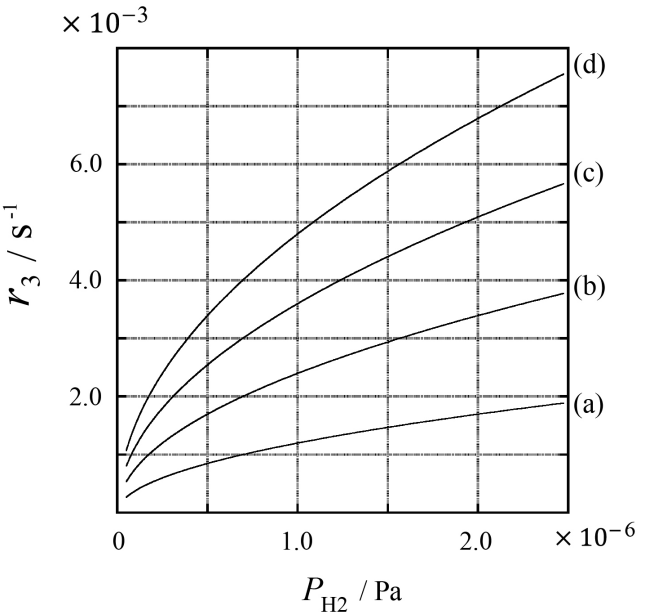
Express C using k_1 and k_2.

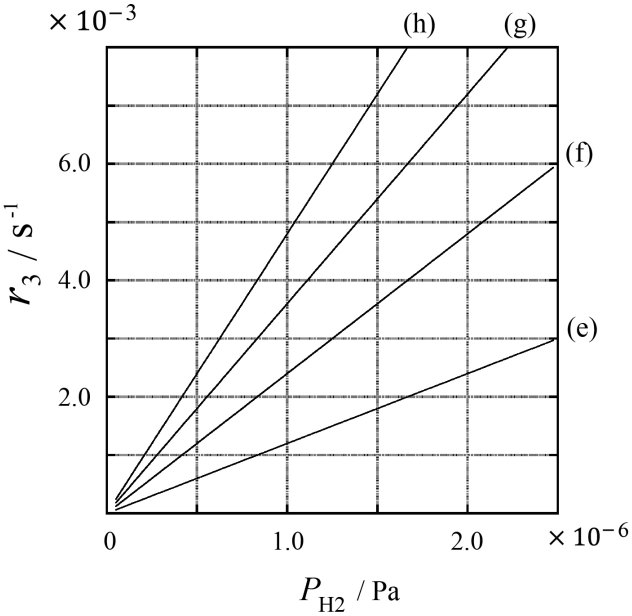
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

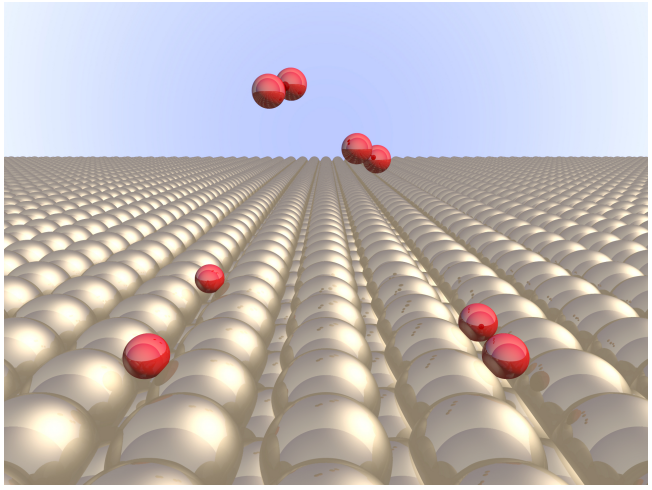
B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt





Водород на метална површина

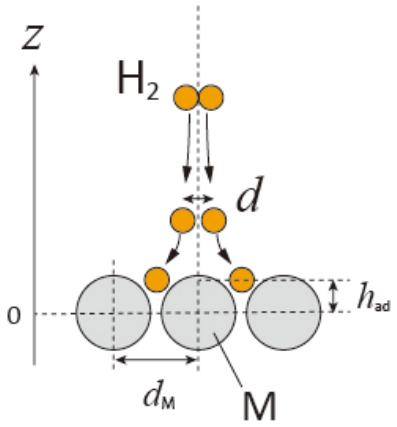
11 % од вкупно							
Прашање	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Вкупно**
Поени	6	4	5	3	3	3	**24**
Резултат							



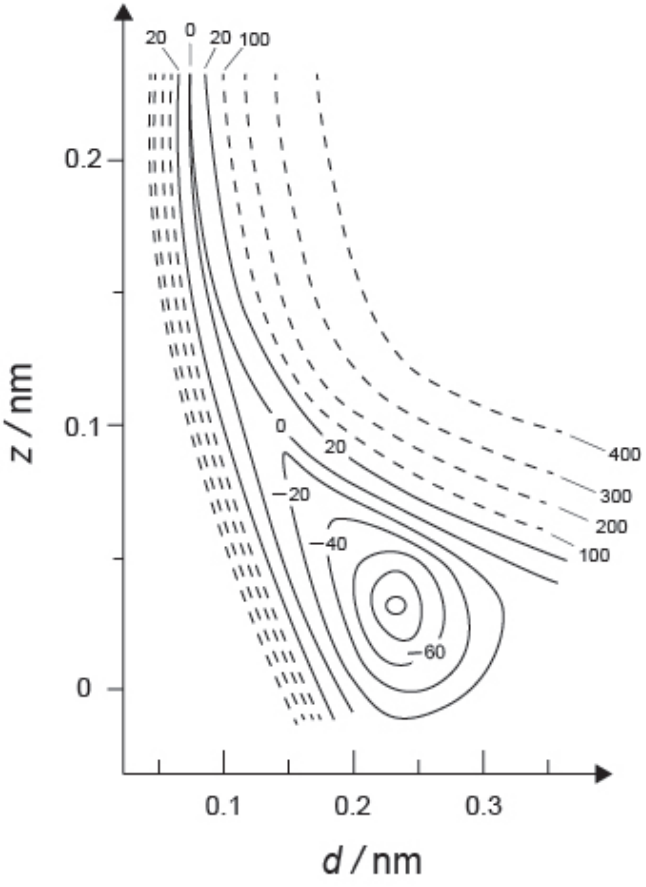
Водородот се очекува да биде извор на енергија на иднината, независен од фосилните горива. Тука ќе биде разгледана можноста за складирање водород на метали, процес поврзан со технологијата на негово складирање и транспорт.

Дел А

Како резултат на тоа што водородот се адсорбира во металот преку неговата површина, прво да го разгледаме процесот на негова адсорпција на површината: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, каде гасовитиот и адсорбираниот водород се означени со (g) и (ad), соодветно. Молекулите водород (H_2) кои доаѓаат до металната површина (M), дисоцираат на површината и се адсорбираат како H-атоми (Сл. 1). Тука, потенцијалната енергија на H_2 е претставена преку две променливи: меѓуатомското растојание d и висината во однос на површинските атоми на металот, z. Сметај дека оската долж двата H-атоми е паралелна со површината на металот и дека центарот на гравитација е секогаш на испрекинатата вертикална линија на Сл.1. На Сл. 2 е прикажан график на потенцилната енергија за дисоцијацијата на површината. Бројните вредности ги претставуваат потенцијалните енергии во kJ на мол од H_2. Растојанието меѓу две полни линии одговара на 20 kJ mol^{-1}, меѓу испрекинатите, на 100 kJ mol^{-1}, а меѓу полна и испрекината, на 80 kJ mol^{-1}. Нултата вибрациона енергија е занемарена.



Сл.1 Дефинирање на променливите. Цртежот не е во размер.



Сл.2

Q1-3

Macedonian (North Macedonia)

A.1 За секое од следните барања (i)–(iii), **одбери ја** најблиската вредност од A до G. 6pt

(i) Меѓуатомското растојание во H_2 молекули об гасот.
(ii) Меѓуатомското растојание меѓу атомите од металот (d_M во Сл. 1).
(iii) Растојанието на адсорбирани H-атоми од површината (h_{ad} ва Сл. 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 За секое од следните барања (i)–(ii), **одбери ја** најблиската вредност од A до H. 4pt

(i) Енергијата потребна за дисоцијација на гасовит H_2 во гасовит H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) Ослободената енергија при адсорпција да гасовит H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

Дел B

Адсорбираните водородни атоми, потоа се апсорбирани во внатрешноста или се рекомбинирани и десорбирани повторно во гасовита фаза, според равенките (1a) и (1b). H(ab) означува водороден атом апсорбиран во внатрешноста.

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

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

Брзините на реакции на единица површина за адсорпција, десорпција и апсорпција се $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ and $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$, соодветно. Тие се дефинирани како:

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

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

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

каде $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ и $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ се константите на брзините, а $P_{\mathrm{H_2}}$ е притисокот на $\mathrm{H_2}$. Од сите позиции достапни за адсорпција на површината, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) е уделот на позиции со адсорбирани H-атоми. Се смета дека адсорпцијата и десорпцијата се значително побрзи во однос на апсорпцијата ($r_1, r_2 \gg r_3$) и дека θ останува константна.

B.1 r_3 може да се запише како: 5pt

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

Изрази го C преку k_1 и k_2.

Q1-5

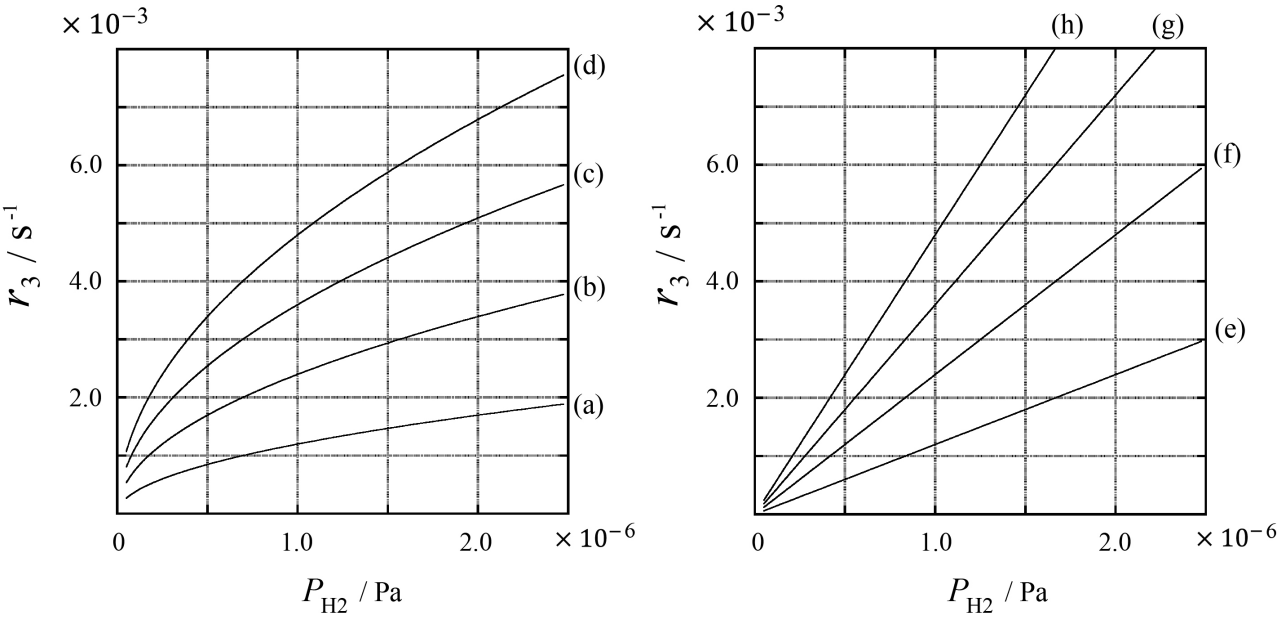
Macedonian (North Macedonia)

Метал со површина $S = 1,0 \times 10^{-3}$ m^2 е поставен во сад (1L = $1,0 \times 10^{-3}$ m^3) со H_2 ($P_{H_2} = 1,0 \times 10^2$ Pa). Густината на достапните позиции за адсорпција на H-атоми на површината е $N = 1,3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Температурата на површината била одржувана на $T = 400$ K. При протекување на реакциите (1a), (1b), (1c), P_{H_2} опаѓа со константна брзина $v = 4,0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Сметај дека H_2 е идеален гас и дека волуменот на металот е занемарливо мал.

B.2 **Пресметај го** количеството на H-атоми, изразено како апсорбирани молови на единица површина за единица време, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 При $T = 400$ K, C е $1,0 \times 10^2$ Pa^{-1}. **Пресметај ја** вредноста на k_3 при 400 K. Ако не го одговори делот **B.2**, користи $A = 3,6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 При различна T, дадени се $C = 2,5 \times 10^3$ Pa^{-1} и $k_3 = 4,8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. За r_3 како функција од P_{H_2} при оваа температура, **одбери бо** точниот график (a)–(h). 3pt



Водород на метална површина

Дел А

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Дел B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

MKD-4 C-2 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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



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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Изотопска временска капсула

11 % од вкупно					
Прашање	A.1	A.2	A.3	A.4	**Вкупно**
Поени	8	8	10	9	**35**
Резултат					



Молекулските ентитети кои се разликуваат само по изотопскиот состав, како CH_4 и CH_3D, се нарекуваат изотополози. Се смета дека тие имаат исти хемиски карактеристики, но меѓу нив постојат и разлики.

Сметај дека сите супстанци во ова прашање се во гасна фаза.

Да ја разгледаме рамнотежата:

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

Ентропијата, S, се зголемува со зголемување на бројот на можни микросостојби на системот, W:

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

$W = 1$ за $^{12}C^{16}O_2$ и $^{12}C^{18}O_2$, додека $W = 2$ за $^{12}C^{16}O^{18}O$ затоа што кислородните атоми се различни во оваа молекула. Како резултат на тоа што десната страна од рамнотежата прикажана со равенка (1) има две $^{12}C^{16}O^{18}O$ молекули, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Промената на ентропијата, ΔH, од равенката (3) е позитивна, без разлика на температурата. 8pt

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

Пресметај ја константата на рамнотежа, K, за равенката (3) при многу ниски (сметај $T \rightarrow 0$) и многу високи (сметај $T \rightarrow +\infty$) температури. Претпостави дека реакцијата останува непроменета при овие температури и дека ΔH конвергира до константна вредност при високи температури.

Δ*H* за следниот процес може да се објасни преку молекулски вибрации.

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

При T = 0 K, вибрационата енергија на двоатомска молекула чија вибрациона фреквенција е ν [s^{-1}] се изразува како:

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

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

Каде k е силовата константа, а μ е редуцираната маса, која се изразува преку масата на двата атома во двоатомската молекула m_1 и m_2, според:

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

A.2 Брановиот број на вибрацијата кај H_2 е 4161,0 cm^{-1}. **Пресметај ја** вредноста за ΔH за следната реакција при T = 0 K и изрази ја во J mol^{-1}. 8pt

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

Сметај дека:

- удел во ΔH има само вибрационата енергија.
- k вредностите за H_2, HD и D_2 се исти.
- масата на H е 1 Da, а масата на D е 2 Da.

Количествениот однос на H_2, HD и D_2 зависи од температурата на системот во рамнотежа. Тука, Δ_{D_2} е дефинирано како промена во количествениот однос на D_2.

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

R_{D_2} се однесува на $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ во примерокот, а $R^*_{D_2}$ на $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ при $T \to +\infty$. Распределбата на изотопите при $T \to +\infty$ станува произволна.

A.3 **Пресметај ја** вредноста за Δ_{D_2} при природна застапеност на D кога изотопската замена е во рамнотежна состојба при температура за која K во равенката (4) е 0,300. Сметај дека односот на природната застапеност на D и H е $1,5576 \times 10^{-4}$ и $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$, соодветно. 10pt

Општо, количествениот однос кај двојно супституираните изотополози кои содржат два тешки изотопа во една молекула, се зголемува со намалување на температурата. Да го разгледаме количествениот однос на молекулите CO_2 со релативна молекулска маса 44 и 47, означени како $CO_2[44]$ и $CO_2[47]$. Величината Δ_{47} е дефинирана како:

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

R_{47} се однесува на $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ во примерокот, а R_{47}^* на $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ при $T \to +\infty$. Природната застапеност на јаглеродни и кислородни атоми е прикажана подолу. Не ги земај предвид изотопите кои не се прикажани тука.

	^{12}C	^{13}C
природна застапеност	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
природна застапеност	0,997621	0,0003790	0,0020000

Температурната зависност на Δ_{47} е зададена со равенката подолу, каде T е апсолутната температура во келвини:

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

A.4 R_{47} вредноста за фосилен планктон од Антарктикот е $4,50865 \times 10^{-5}$. **Процени ја** температурата користејќи ја оваа вредност за R_{47}. Оваа температура се смета за температратата на воздухот во времето кога живеел планктонот. При пресметките, земи го предвид само најчестиот изотополог на $CO_2[47]$. 9pt

Изотопска временска капсула

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

MKD-4 C-3 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

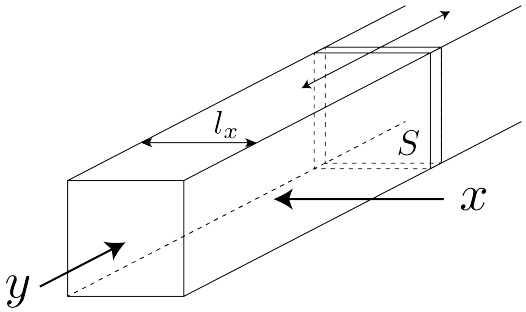
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Ламбер-Беров закон?

8 % од вкупно				
Прашање	A.1	B.1	B.2	**Вкупно**
Поени	10	6	6	**22**
Резултати				

Во овој проблем, занемари ги апсорпцијата од ќелијата и растворувачот. Температурата на сите раствори и гасови е одржувана на 25 °C.

Дел A

Воден раствор **X** е подготвен од HA и NaA. Концентрациите $[A^-]$, $[HA]$ и $[H^+]$ во растворот **X** се $1,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} и $1,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, соодветно и се поврзани преку киселинско-базната рамнотежа:

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

Оптичкиот пат во „Дел A“ е l. Занемари ја промената на густината при разредување. Сметај дека не се одвиваат други хемиски реакции освен онаа дадена со равенка (1).

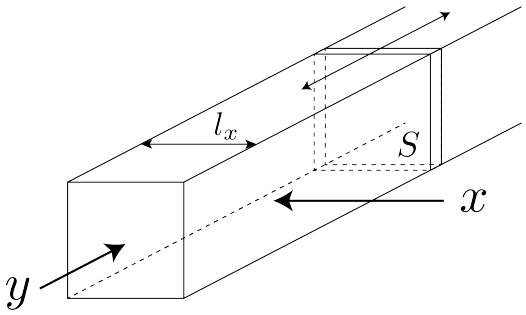
A.1 Апсорбанцата на **X** е A_1 при бранова должина λ_1. Потоа, растворот **X** е двојно разреден во однос на почетниот волумен со хлороводородна киселина со pH = 2,500. И по разредувањето, апсорбанцата била иста, A_1 при λ_1. **Определи го** односот $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, каде ε_{HA} и ε_{A^-} се моларните апсорпциони коефициенти на HA и A^-, соодветно, при λ_1. 10pt

Дел B

Да ја разгледаме рамнотежата во гасна фаза:

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

Чист гас D е внесен во сад со облик на квадар со транспарентен подвижен ѕид и напречен пресек S (види слика) при притисок P. Рамнотежата е воспоставена при притисок P. Апсорбанцата на гасот е $A = \varepsilon(n/V)l$, каде ε, n, V, и l се моларниот апсорпционен коефициент, количеството гас, волумен на гасот и оптичкиот пат, соодветно. Сметај дека сите компоненти од гасната смеса се однесуваат како идеални гасови.



Ако е потребно, користи ги овие величини за дефинираните состојби:

	Почетна состојба		По рамнотежа	
	D	M	D	M
Парцијален притисок	P	0	p_{D}	p_{M}
Количество во молови	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Волумен	V_0		V	

B.1 Апсорбанцата на гасот при λ_{B1} измерена во правец x ($l = l_x$) е A_{B1}, како за почетната, така и за крајната состојба по воспоставување на рамнотежата. **Определи го** односот $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ при λ_{B1}, каде ε_{D} и ε_{M} се моларните апсорпциони коефициенти за D и M, соодветно. 6pt

B.2 Апсорбанцата на гасот при λ_{B2} измерена во правец y е A_{B2}, како за почетната состојба ($l = l_{y0}$), така и по воспотавување на рамнотежата ($l = l_y$). **Определи го** односот $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ при λ_{B2}. 6pt

Ламбер-Беров закон?

Дел А

A.1 (10 pt)

(Продолжува на следната страна)

A3-2

Macedonian (North Macedonia)

A.1 (cont.)

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

Дел B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

MKD-4 C-4 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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



Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

Редокс хемија на цинк

11 % од вкупно							
Прашање	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Вкупно**
Поени	6	5	4	3	5	9	**32**
Резултат							



Цинкот долго време се користел за легури, како месинг и различни челици. Од индустриските отпадни води, цинкот се одделува со таложење и талогот се редуцира за повторно да се добие метален цинк.

Дел А

Рамнотежните реакции при растворањето на цинк хидроксидот $Zn(OH)_2(s)$ при 25 °C и соодветните константи, се дадени со равенките (1)–(4).

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

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

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

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

Растворливоста, S, на цинк (концентрација на цинк во заситен воден раствор) е дадена со равенка (5).

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

A.1 Кога ќе се воспостават рамнотежите опишани со (1)–(4), **пресметај го** подрачјето на pH во кое вредноста за концентрацијата на $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ е најголема помеѓу $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ и $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$. 6pt

A.2 Бил подготвен заситен воден раствор од $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ со pH = 7,00 и исфилтриран. На филтратот бил додаден NaOH за да се зголеми pH до 12,00. **Пресметај го** количествениот удел на исталожен цинк, во проценти, при зголемување на pH од 7,00 на 12,00. Занемари ја промената на волуменот и температурата. 5pt

Дел B

Исталожениот цинк хидроксид се загрева за да се добие цинк оксид според равенката:

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

Потоа цинк оксидот се редуцира до метален цинк со водород:

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

B.1 За да се одвива реакцијата (7) при притисок на водородот од 1 bar, потребно е да се намали парцијалниот притисок на водната пара што се добива. **Пресметај ја** вредноста за горната граница на парцијалниот притисок на водната пара за да може да се одвива реакцијата (7) при 300 °C. Гипсовите енергии на образување цинк оксид и водна пара при 300 °C и 1 bar за гасовитите учесници се: $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ и $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, соодветно. 4pt

Металниот цинк се користи како негативна електрода (анода) кај батериите метал-воздух. Електродата се состои од Zn и ZnO. Електричеството се добива како резултат на одвивањето на редокс реакцијата, за која електромоторната сила (EMF) при 25 °C и 1 bar е E°:

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

B.2 Батерија цинк-воздух била празнета при 20 mA во текот на 24 часа. **Пресметај ја** промената на масата на негативната електрода (анода) кај батеријата. 3pt



Планина Фуџи

B.3 Земи предвид дека промената на EMF на батеријата цинк-воздух зависи од надворешните услови. **Пресметај ја** EMF на врвот од планината Фуџи, каде температурата и висината се $-38\,^{\circ}$C (февруари) и 3776 m, соодветно. Атмосферскиот притисок е даден со: 5pt

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

на висина $h\,[\text{m}]$ и температура $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Количествениот удел на кислород во атмосферата е 21%. Промената на Гипсовата енергија за равенката (8) е$\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3,26 \times 10^2\,\text{kJ mol}^{-1}$ при $-38\,^{\circ}$C и 1 bar.

B.4 **Пресметај ја** промената на Гипсовата енергија за реакцијата (6) при $25\,^{\circ}$C. Стандардните редокс потенцијали за $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при $25\,^{\circ}$C и 1 bar се дадени со (10) и (11), соодветно. 9pt

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

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

Редокс хемија на цинк

Дел А

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Дел B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

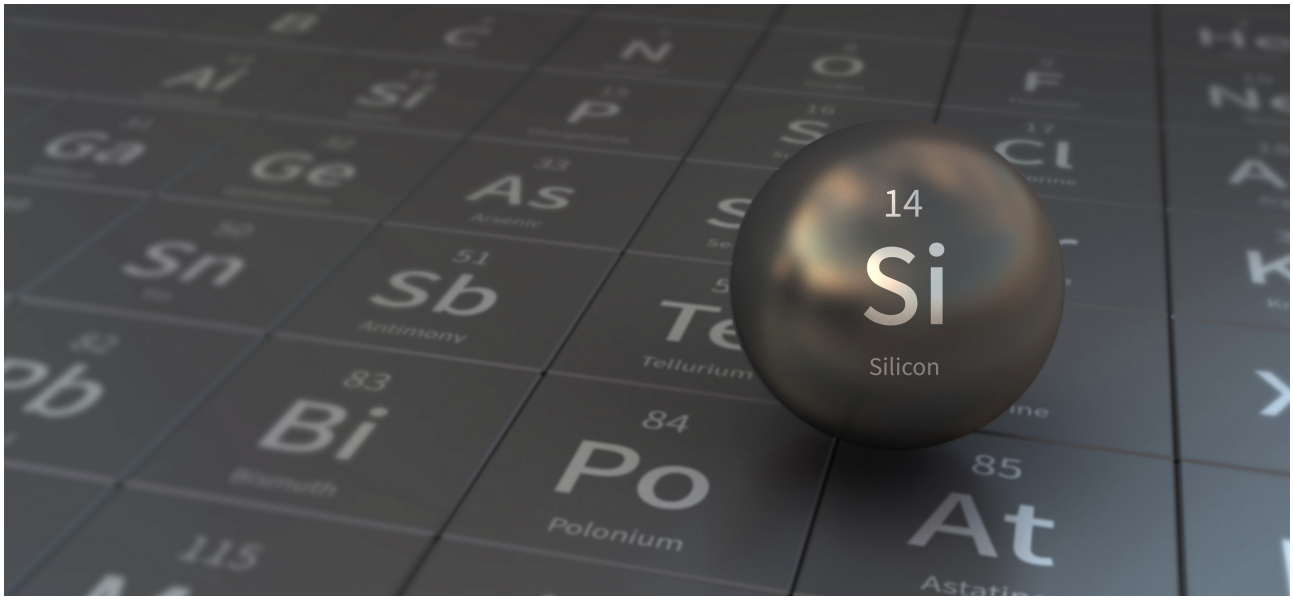
MKD-4 C-5 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

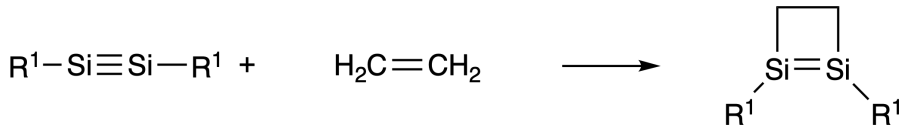
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



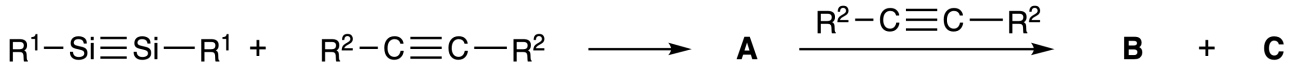
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

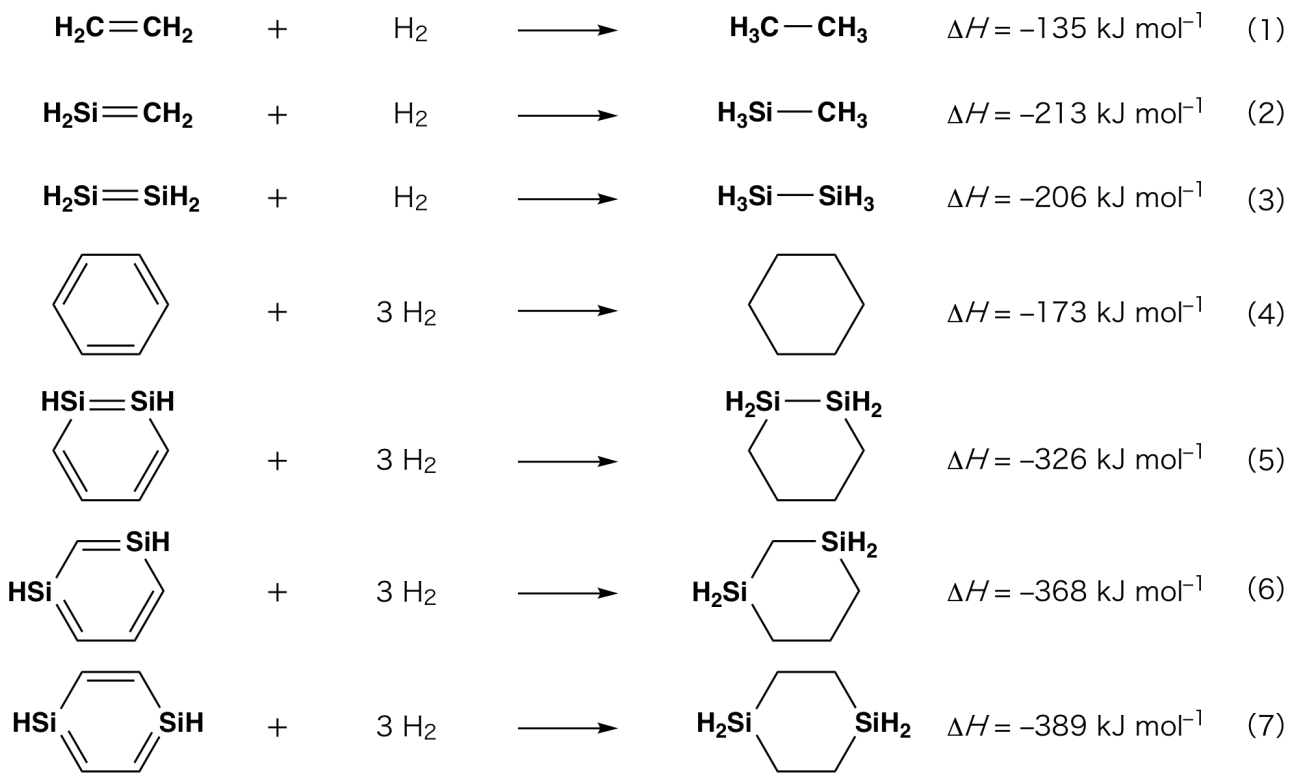


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

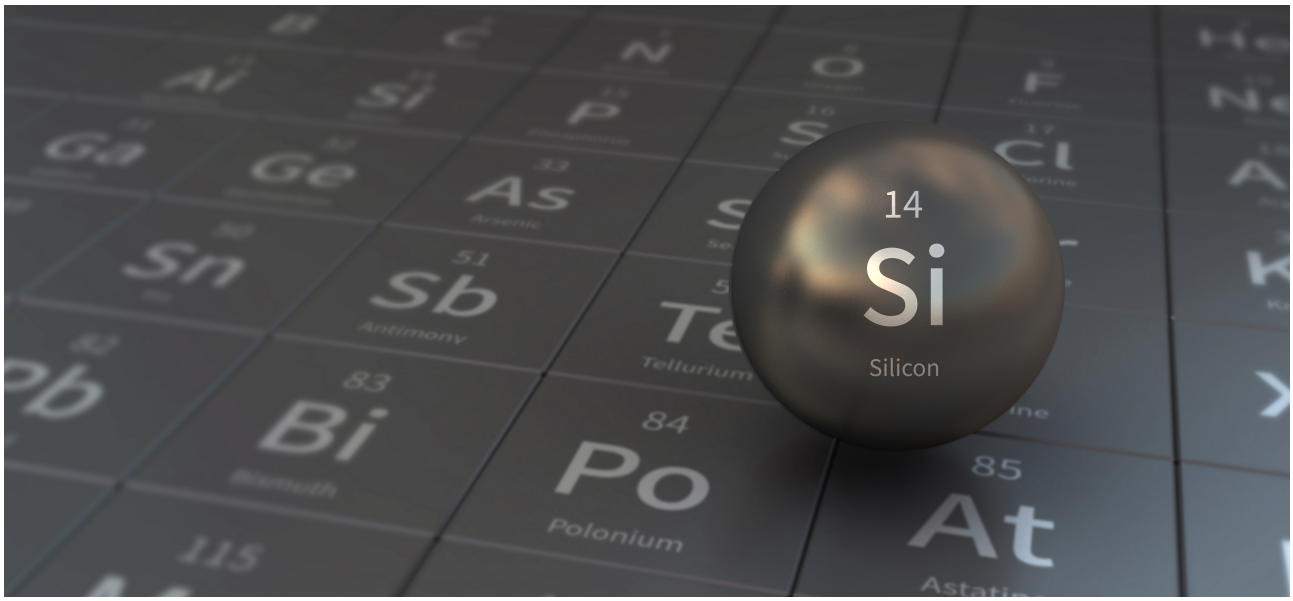
B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Q5-1

Macedonian (North Macedonia)

Мистериозен силициум

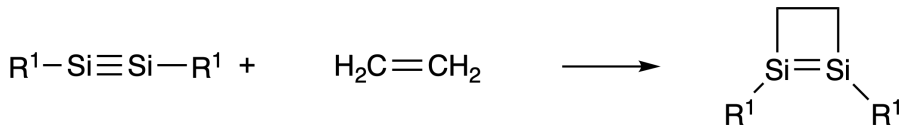
12% од вкупно								
Прашање	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Вкупно
Поени	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Резултат								



Иако силициумот е елемент од 14-та група исто како јаглеродот, нивните својства значително се разликуваат.

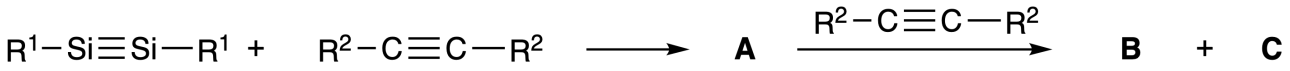
Дел А

За разлика од јаглерод-јаглерод тројната врска, силициум-силициум тројната врска во соединението со општа формула $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: органски супституент) е екстремно реактивна. На пример, реагира со етен и формира цикличен продукт што содржи четиричлен прстен.



При третман на $R^1–Si \equiv Si–R^1$ со алкин $R^2–C \equiv C–R^2$ се формира четиричленото циклично соединение **A** , како почетен интермедијар. Со понатамошната реакција на **A** и уште една молекула $R^2–C \equiv C–R^2$ се добиваат изомерите **B** и **C**. Двете соединенија имаат циклични

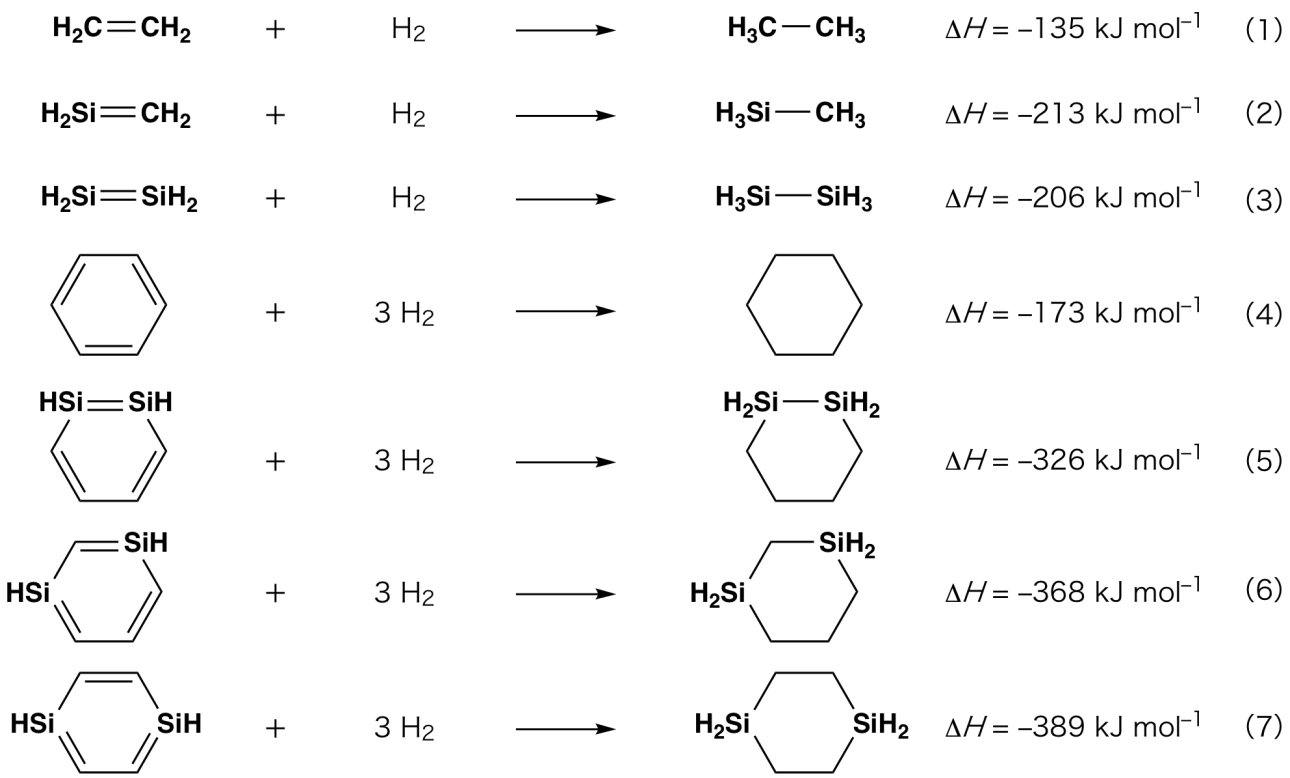
конјугирани структури слични на бензен, т.н. „дисилабензени“ кои содржат шестчлен прстен и може да се запишат со општата формула $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$



^{13}C NMR анализата на соодветните шестчлени прстенести скелетни структури Si_2C_4 покажува два сигнали за **B** и еден сигнал за **C**.

A.1 **Нацртај ги** структурните формули на **A**, **B** и **C** со една од можните резонантни структури, користејќи R^1, R^2 Si и C. 9pt

A.2 **Пресметај ја** енергијата на ароматична стабилизација (ASE) за бензен и **C** (во случај кога $R^1 = R^2 = H$) која има позитивна вредност, имајќи ја предвид промената на енталпијата кај некои реакции на хидрогенирање на незаситените системи прикажани подолу (Сл. 1). 7pt



Сл. 1

При загревање на ксиленски раствор од **C,** доаѓа до негова изомериација и се добива рамнотежна смеса на соединенијата **D** и **E**. Моларниот однос е **D**: **E** = 1: 40,0 на 50,0 ˚C и **D**: **E** = 1: 20,0 на 120,0 ˚C.

A.3	**Пресметај ја** ΔH за трансформацијата на **D** во **E**. Претпостави дека ΔH не зависи од температурата.	6pt

Изомеризацијата од **C** до **D** и до **E** се одвива преку трансформација на π-врски во σ-врски без раскинување на σ–врските. ^{13}C NMR анализата покажува еден сигнал за Si_2C_4скелетот на **D** и два сигнали за оној на **E**. Скелетната структура на **D** не содржи тричлени прстени, додека **E** има два тричлени прстени кои имаат заедничка врска.

A.4	**Нацртај ги** структурните формули на **D** и **E**, користејќи R^1, R^2, Si и C.	10pt

Дел B

Силициумот има способност да формира високо координирани соединенија (> четири супституенти) со електронегативни елементи како што е флуорот. Металните флуориди често се користат како реагенси за флуорирање, како и високо координираните силициумови флуориди кои исто така делуваат како реагенси за флуорирање.

Реакцијата на флуорирање на CCl_4 со употреба на Na_2SiF_6 е изведена на следниов начин.

- **Стандардизирање на раствор од Na_2SiF_6** :

· Подготовка

Воден раствор **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) се раствора во вода (вкупен волумен: 200 mL).

Воден раствор **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) се раствора во вода (вкупен волумен: 200 mL).

- Постапка

Се изведува таложна титрација на растворот **F** (50,0 mL) со додавање капка по капка од растворот **G** во присуство на индикатор ксиленол оранж, при што се координира со Ce^{3+}. По додавање на 18,8 mL раствор **G**, бојата на растворот се менува од жолта во виолетово-црвена. Добиениот талог е бинарно соединение кое содржи Ce^{3+}, а единствен продукт што содржи силициум е соединението $Si(OH)_4$.

B.1	**Напиши** и израмни ја равенката за реакцијата на Na_2SiF_6 со $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Реакција на CCl_4 со Na_2SiF_6:**

(Загубите на супстанците со испарување на пример, се занемарливи при изведување на следните операции.)

Na_2SiF_6 (x [g]) е додаден во CCl_4 (500,0 g) и се загрева до 300 ° C во затворен реакционен сад отпорен на притисок. Неизреагираниот Na_2SiF_6 и создадениот NaCl се отстранети со филтрирање. Филтратот е разреден до вкупен волумен од 1,00 L со CCl_4 (раствор **H**). ^{29}Si и ^{19}F NMR спектрите на растворот **H** покажуваат присуство на SiF_4 како единствено соединение на силициум. Во ^{19}FNMR спектарот, покрај SiF_4, се забележани сигнали што одговараат на $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl и CF_4 (сп. Табела 1). Односот на интегрираните површини во ^{19}FNMR спектарот се пропорционални на бројот на јадра од флуор.

Табела 1

^{19}F NMR податоци	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Однос на интегрирани површини	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 хидролизира и се формира H_2SiF_6 според следнава равенка 8:

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

Раствор **H** (10 mL) е додаден во поголемо количество вода, при што SiF_4 целосно хидролизира. По разделувањето, добиениот H_2SiF_6 при хидролизата во воден раствор е неутрализиран и целосно претворен во Na_2SiF_6 (воден раствор **J**).

Талогот од неизреагираните Na_2SiF_6 и NaCl, кој е отстранет со филтрирање во почетниот чекор (подвлечено), целосно е растворен во вода и се добива воден раствор (раствор **K**; 10,0 L).

Потоа, изведени се дополнителни таложни титрации со употреба на растворот **G**, а завршните точки на титрациите со **G** се:

·За раствор **J** (цело количество): 61,6 mL.

·За 100 mL од растворот **K**: 44,4 mL.

Треба да се напомене дека истовременото присуство на NaCl или SiO_2 нема никакво влијание врз таложната титрација.

B.2 **Пресметај** ја масата на NaCl добиена во реакциониот сад (информацијата е подвлечена) и **пресметај ја** масата (*x* [g]) на Na_2SiF_6 што е употребена како почетен материјал. 15pt

B.3 Од употребениот CCl_4 како почетен материјал, 77,8 % останале неизреагирани. **Пресметај ја** масата на образуваниот CF_3Cl. 8pt

Мистериозен силициум

Дел А

A.1 (9 pt)

A (3 поени)	**B** (3 поени)	**C** (3 поени)

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 поени)	**E** (5 поени)

Дел B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Продолжува на следната страна)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

MKD-4 C-6 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

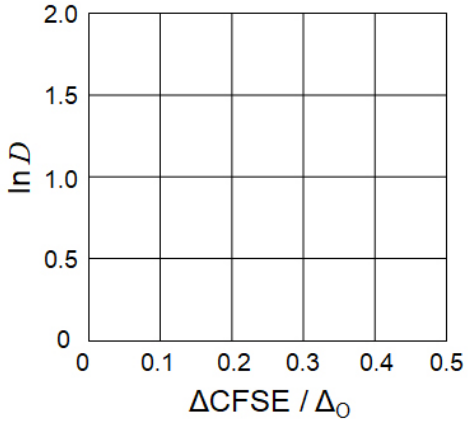
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

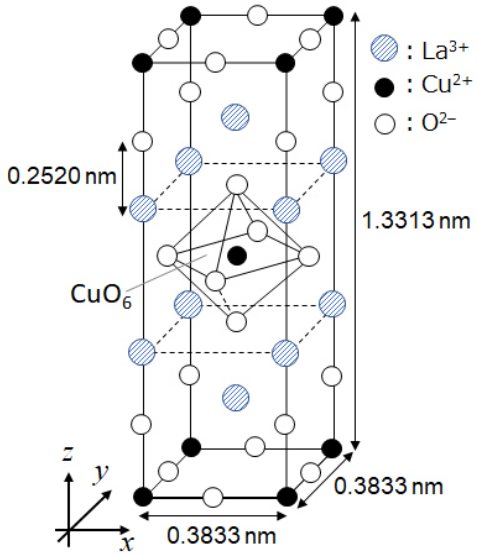


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

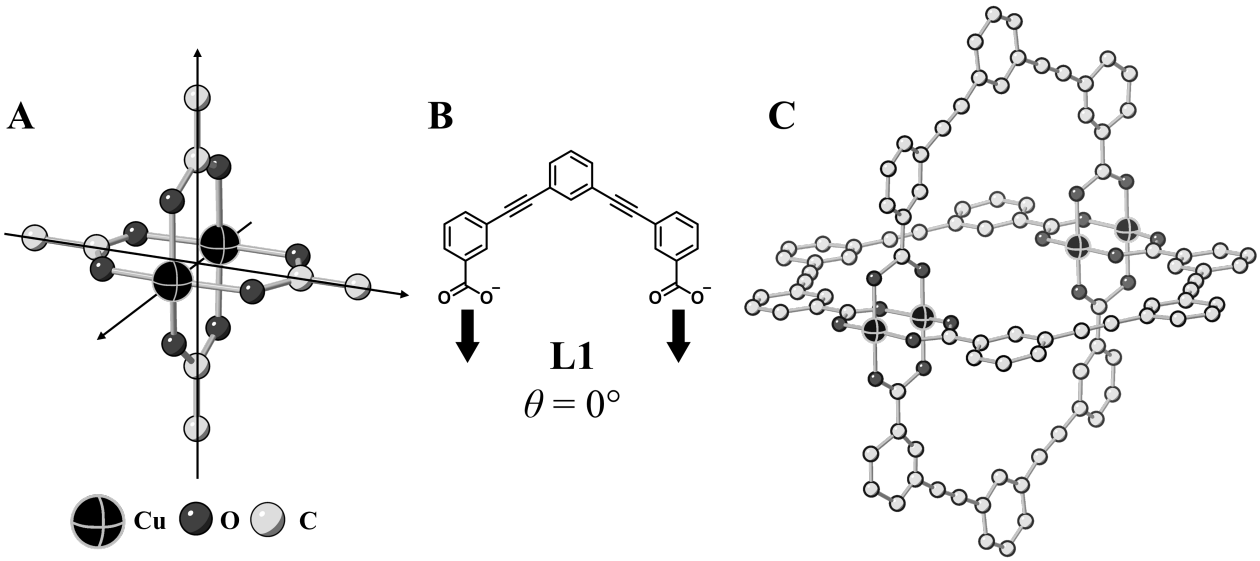
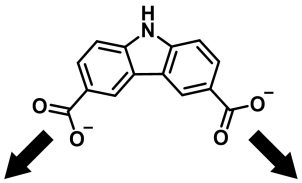


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

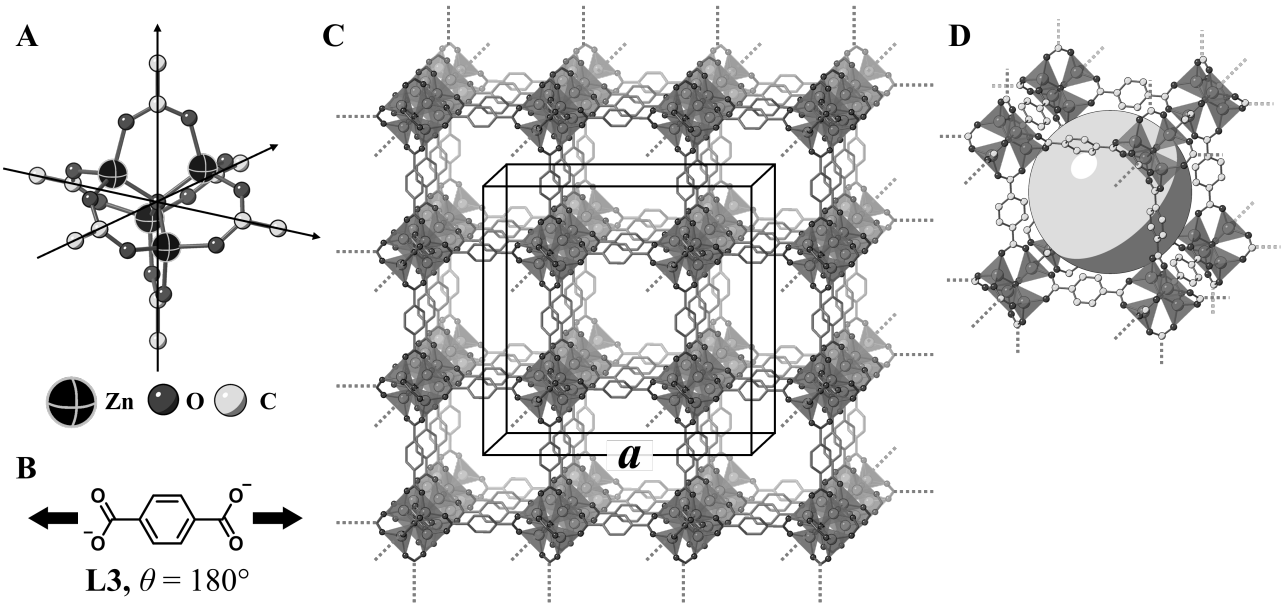


Fig. 3

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

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

Q6-1

Macedonian (North Macedonia)

Хемија на цврста состојба кај преодни метали

13 % од вкупно											
Прашање	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Вкупно**
Поени	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Резултат											



Вулкан на островот Сакураџима

Дел А

Јапонија е една од земјите со најголем број вуклани во светот. Кога од магмата кристализираат силикатните минерали, дел од јоните на преодните метали (M^{n+}) од магмата се инкорпорираат во силикатните минерали. M^{n+} јоните од овој проблем се координирани со кислородни јони (O^{2-}) и имаат четири-координирана тетраедарска (T_d) геометрија во магмата и шест-координирана октаедарска (O_h) геометрија во силикатните минерали, двете покажувајќи високо-спинска електронска конфигурација. Коефициентот на распределба за M^{n+} меѓу силикатните минерали и магмата, D, може да се изрази преку:

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

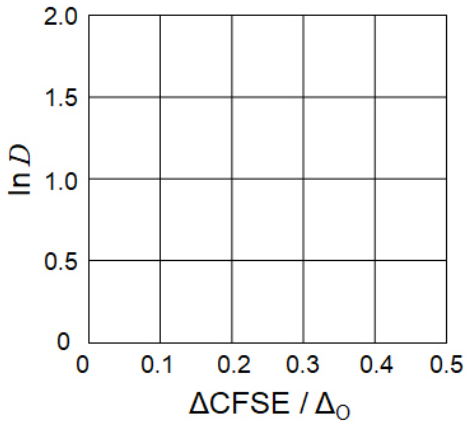
каде $[M]_s$ и $[M]_l$ се концентрациите на M^{n+}во силикатните минерали и магмата, соодветно. Во табелата дадени се вредностите на D за Cr^{2+}и Mn^{2+}, како примери.

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

Нека Δ_O и $CFSE^O$ се енергиите на расцепување на d-орбиталите на M^{n+} и енергијата на стабилизација во O_h лигандно поле, соодветно. Нека Δ_T и $CFSE^T$ се оние во T_d лигандно поле.

A.1 **Пресметај** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE во однос на Δ_O за Cr^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+}; сметај дека $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Утврдена е линеарна зависност на $\ln D$ како функција од ΔCFSE / Δ_O во Декартовиот координатен систем прикажан подолу. 3pt
Процени ја вредноста на D за Co^{2+}.



Металните оксиди MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) кристализираат во структурениот тип на камена сол - халит, каде M^{n+} имаат O_h геометрија со високо-спинска електронска конфигурација. Енталпијата на решетката кај овие оксиди е главно резултат на Кулоновски интеракции базирани на радиусот и полнежот на јоните и мал придонес од CFSE од M^{n+} во O_h поле.

A.3 **Одбери го** соодветниот сет на енталпии за решетките [$kJ\,mol^{-1}$] од дадените можности од (a) да (f). 3pt

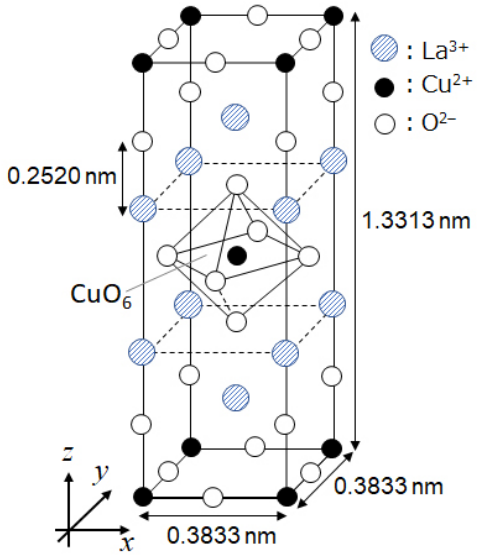
	CaO	**TiO**	**VO**	**MnO**	**CoO**
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-3

Macedonian (North Macedonia)

Дел B

Мешан оксид **A**, кој содржи La^{3+} и Cu^{2+}, кристализира во тетрагонална елементарна ќелија прикажана на Сл.1. Во $[CuO_6]$ октаедарот, должината на Cu–O долж *z*-оската (l_z) е поголема во однос на онаа долж *x*-оската (l_x), а $[CuO_6]$ е деформиран во однос на нормалната O_h геометрија. Оваа деформација ја отстранува дегенерацијата на e_g орбиталите ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).



Сл. 1

A може да се добие со термичко разложување (пиролиза) на комплексот **B**, кој се добива со мешање на метални хлориди во разреден амонијачен раствор кој содржи квадратна киселина $C_4H_2O_4$, т.е. дикиселина. При пиролиза на **B**, на сув воздух, доаѓа до губиток на маса од 29,1 % се' до 200 °C, како резултат на губење на кристалната вода, проследена со губење на масата се' до 700 °C заради ослободување на CO_2. Вкупниот губиток на маса при образување на **A** од **B** е 63,6 %. При процесот на пиролиза се ослободуваат само вода и CO_2.

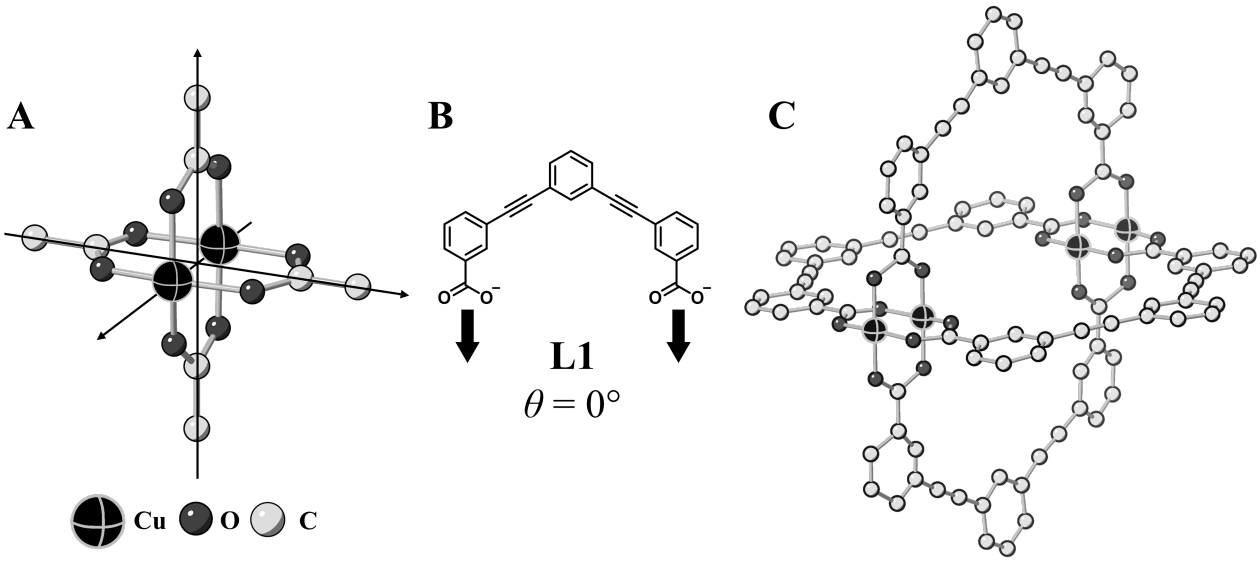
B.1	**Запиши ги** хемиските формули на **A** и **B**.	6pt
B.2	**Пресметај ги** l_x и l_z според Сл. 1.	4pt
B.3	За Cu^{2+} во деформираниот $[CuO_6]$ октаедар во **A** од Сл. 1, **напиши ги** имињата на расцепените e_g орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) во (i) и (ii) и **претстави ја** електронската конфигурација во квадратчето со испрекинати линии во листот за одговори.	4pt

A е изолатор. Кога еден јон на La^{3+} е заменет со еден јон на Sr^{2+}, се добива една празнина во кристалната решетка преку која може да се спроведува струја. Како резултат на тоа, **A** допингуван со Sr^{2+} покажува суперспроводливост под 38 K. При реакција на супституција во **A**, биле добиени $2,05 \times 10^{27}$ празнини m^{-3}.

B.4	**Пресметај го** уделот, во проценти, на Sr^{2+} кои ги замениле La^{3+} јоните врз основа на количествениот однос од реакцијата на замена. Води сметка дека полнежот на јоните и на кристалната решетка не се менуваат при реакцијата.	4pt

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ е составен од четири $CH_3CO_2^-$ јони координирани за два Cu^{2+} јони (Сл. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ поседува висока симетрија, така што две оски минуваат низ јаглеродните атоми на четирите $CH_3CO_2^-$ јони и една низ двата Cu^{2+} јони. Сите оски се нормални една на друга. Кога се користи дикарбоксилатен лиганд наместо $CH_3CO_2^-$, се образува комплекс како „кафез“. Таквиот комплекс $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ се состои од планарни дикарбоксилатни лиганди **L1** (Сл. 2B) и Cu^{2+} јони (Сл. 2C). Аголот θ меѓу координационите правци на двата карбоксилати, означени со стрелките на Сл. 2B, ја определува структурата на „кафез“ комплексот. θ е 0° за **L1**. На Сл. 2, не се прикажани водородните атоми.

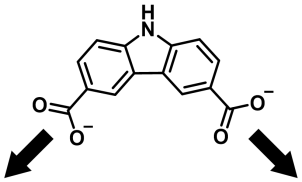


Сл. 2

Q6-6

Macedonian (North Macedonia)

C.1 Вредноста на θ за планарниот дикарбоксилен лиганд **L2** е 90˚. Ако кафез-комплексот, составен од **L2** и Cu^{2+}, е со формула $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **определи ги** најмалите бројни вредности за комбинацијата на *n* и *m*. Претпостави дека само CO_2^- групите од **L2** образуваат координациони врски со Cu^{2+} јоните. 5pt



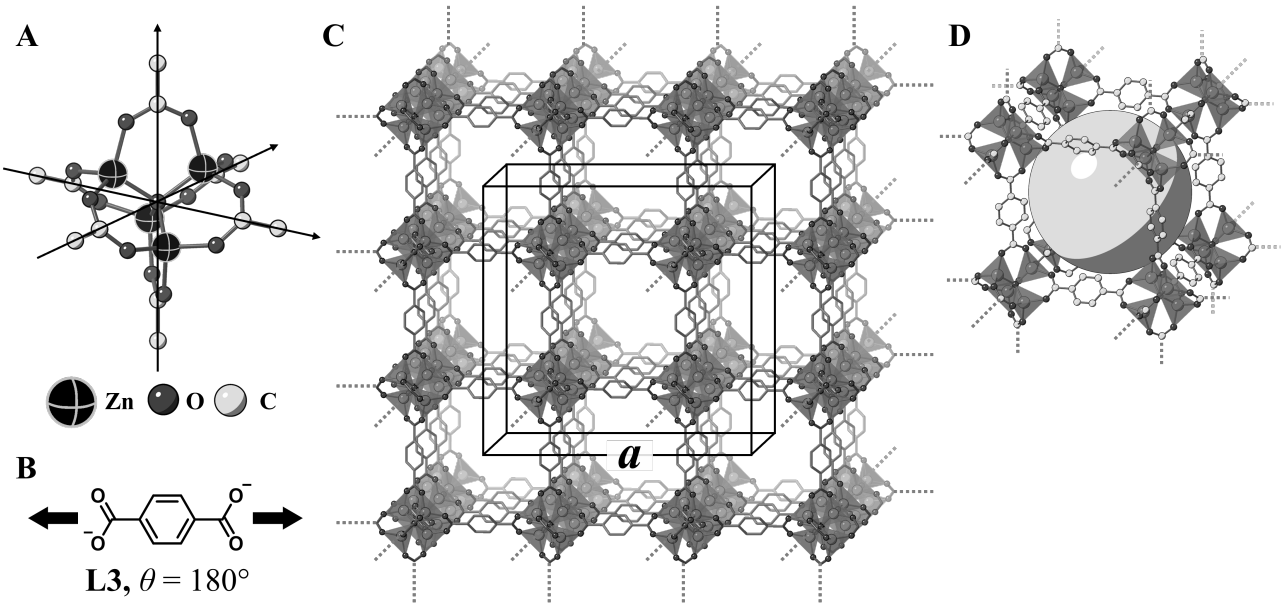
L2

$\theta = 90°$

Q6-7

Macedonian (North Macedonia)

Комплекс на цинкот, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, содржи четири тетраедарски Zn^{2+} јони, шест $CH_3CO_2^-$ јони и еден O^{2-} (Сл. 3A). Во $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, O^{2-} е поставен во координатниот почеток, а трите оски што минуваат низ јаглеродните атоми од $CH_3CO_2^-$ се нормални една на друга. Кога *p*-бензендикарбоксилат (Сл. 3B, **L3**, θ = 180 °) се користи наместо $CH_3CO_2^-$, Zn^{2+} кластерите се поврзани меѓу себе образувајќи кристална супстанца (**X**) наречена „порозен координационен полимер“ (Сл. 3C). Составот на **X** е $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ и има кубична кристална структура со нано-големина на порите. Една пора е прикажана како сфера на Сл. 3D, а секој тетраедарски Zn^{2+} јон е претставен како темносив полиедар на Сл. 3C и 3D. На Сл. 3. не се прикажани водородните атоми.



Сл. 3

C.2	**X** се карактеризира со кубична елементарна ќелија со страна a (Сл. 3C) и густина од 0,592 g cm^{-3}. **Пресметај ја** a во [cm].	5pt

C.3	**X** содржи значителен број пори и 1 g од **X** може да прими $3,0 \times 10^2$ mL гасовит CO_2 при 1 bar и 25 °C. **Пресметај го** средниот број молекули CO_2 по пора.	5pt

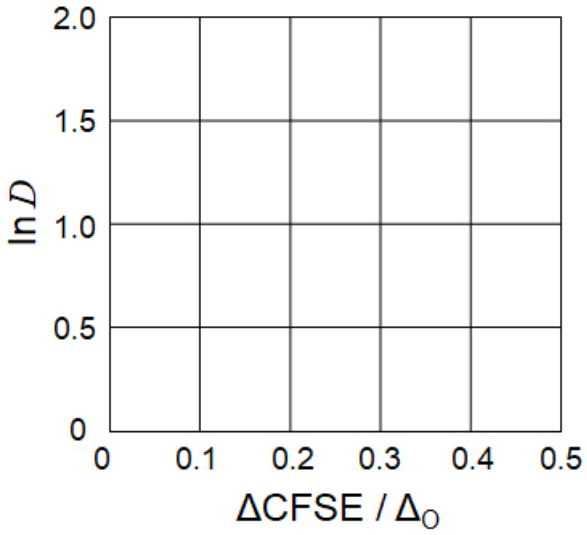
Хемија на цврста состојба кај преодни метали

Дел А

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Дел B

B.1 (6 pt)

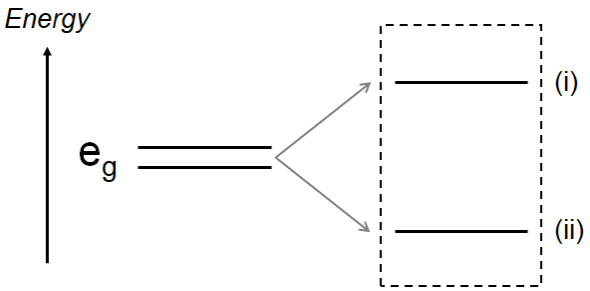
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Дел C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

MKD-4 C-7 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



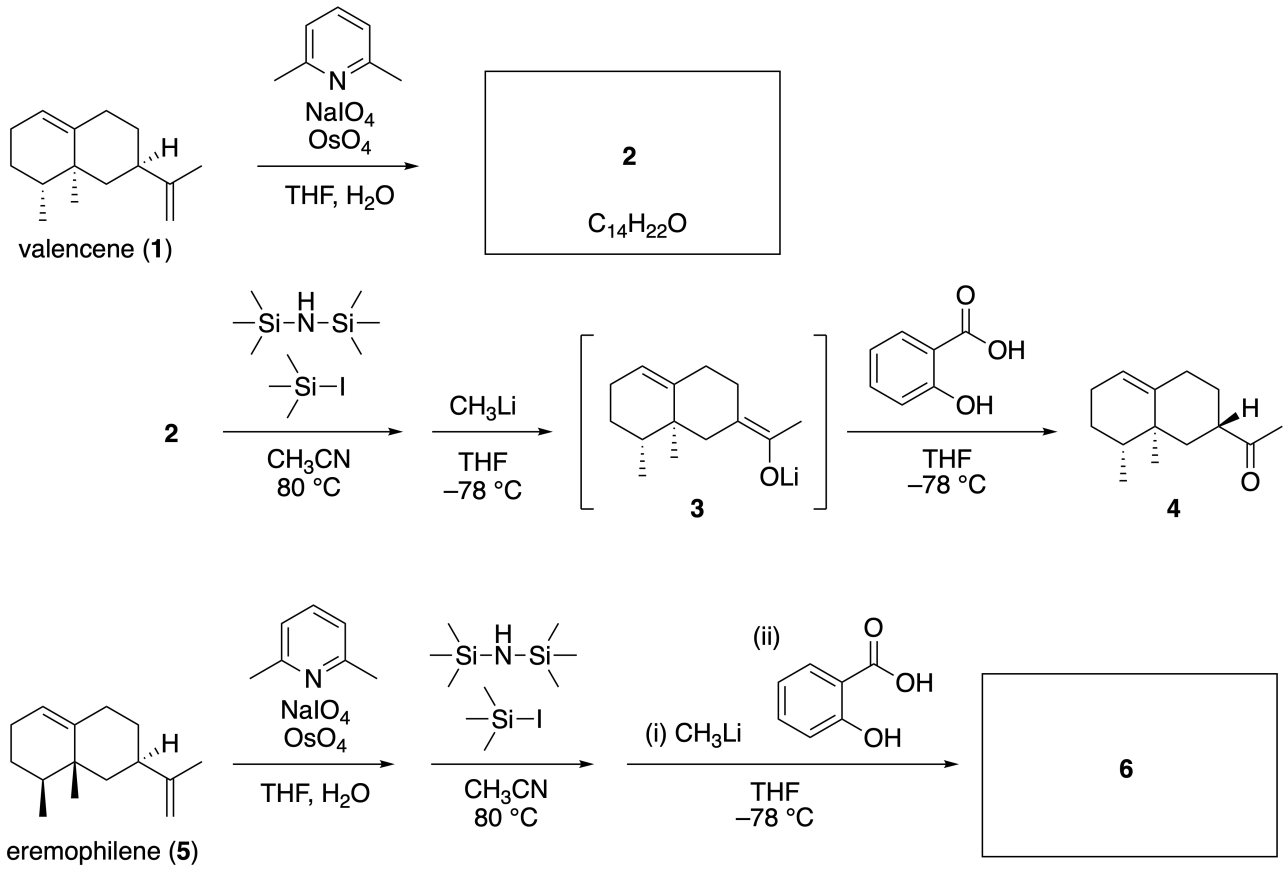
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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



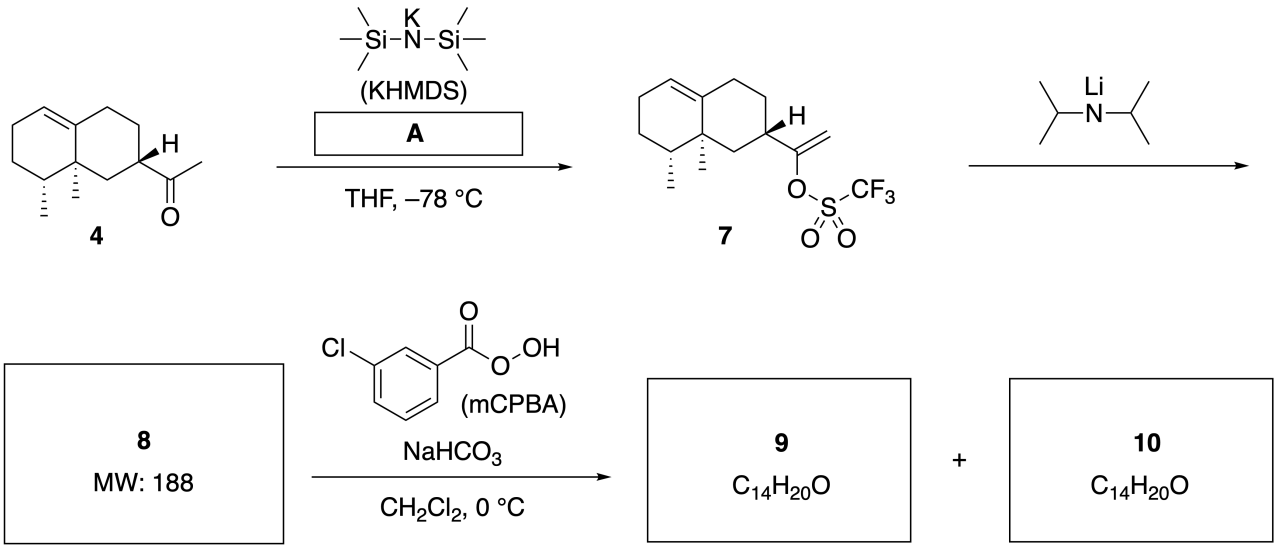
Inula linariifolia

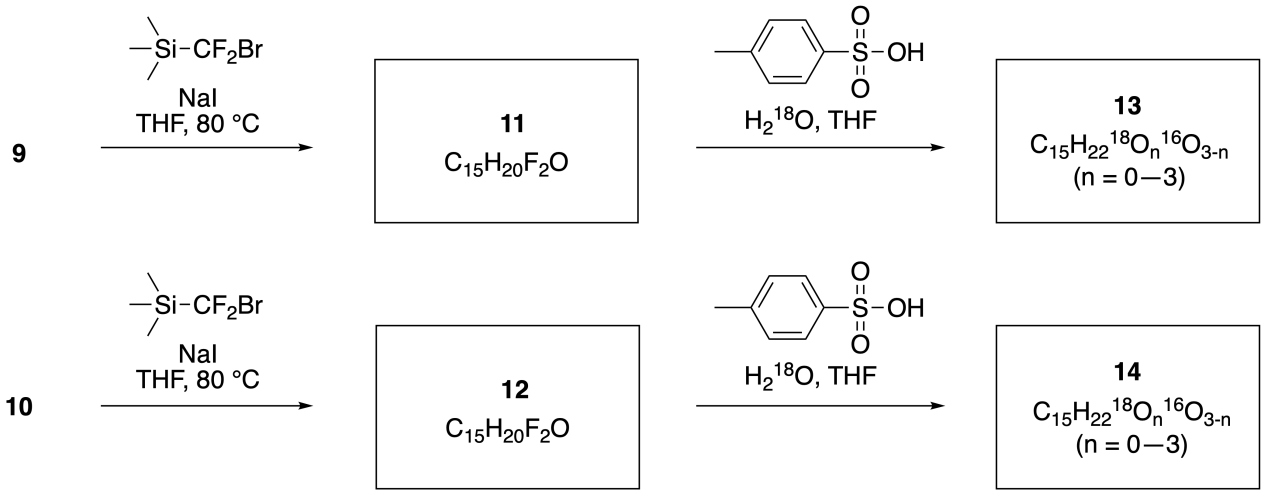


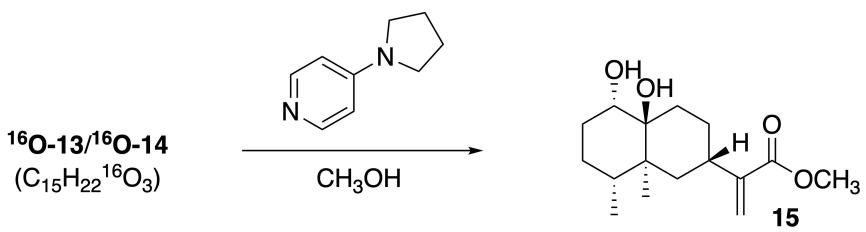
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

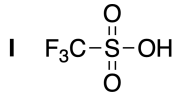
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

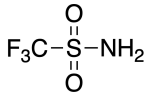


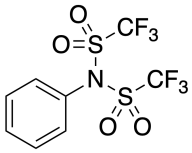


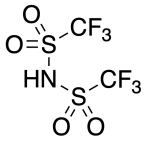


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

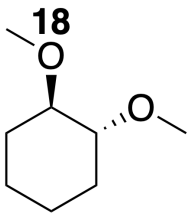
I 

II 

III 

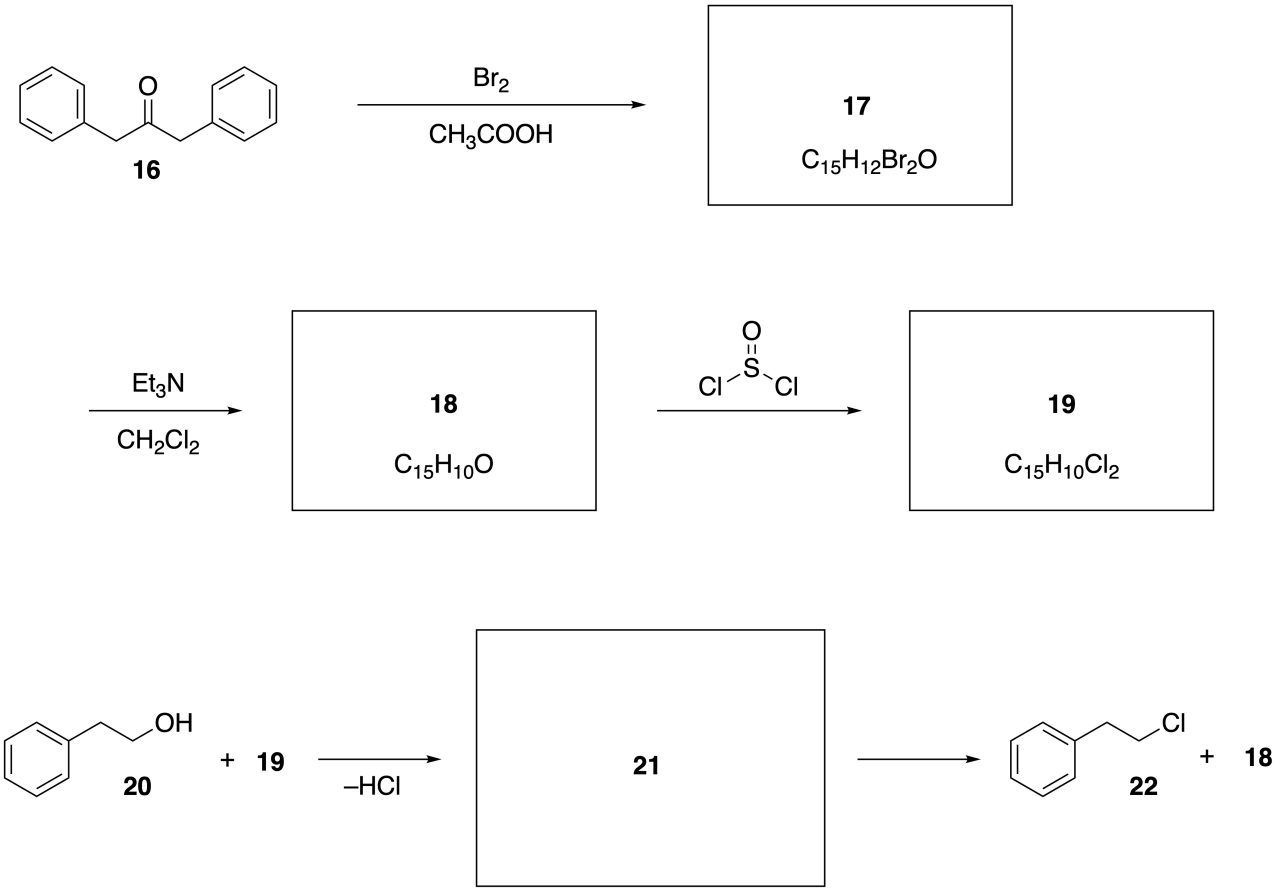
IV 

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



Part B

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



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

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

Игра со небензоидната ароматичност

13 % од вкупно					
Прашање	A.1	A.2	A.3	B.1	Вкупно
Поени	5	2	19	10	**36**
Резултат					

Проф. Nozoe (1902–1996) е основоположник на полето на истражување не-бензеноидни ароматични соединенија, кои сега се сеприсутни во органската хемија.



Фотографија благодарение на: Tohoku Univ.

Дел А

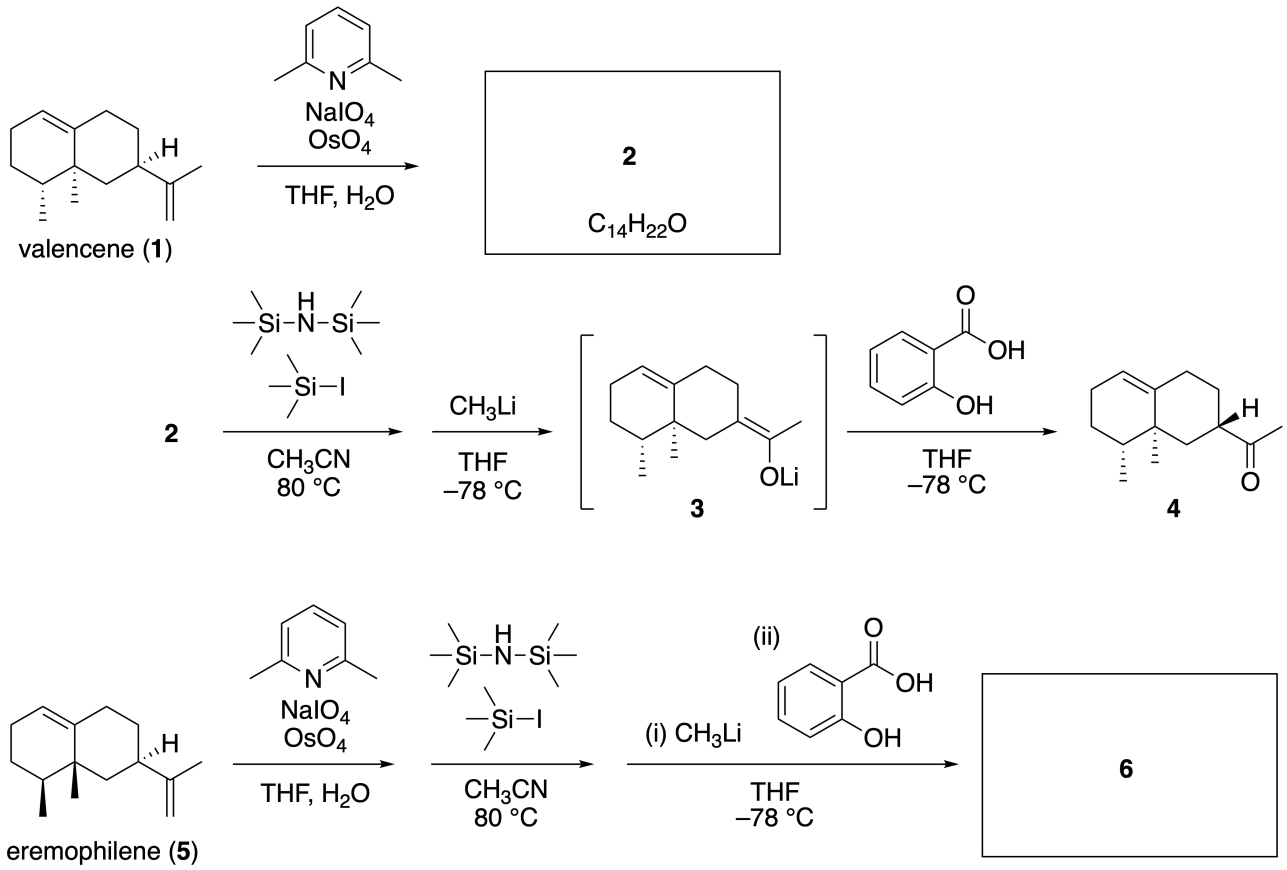
Lineariifolianone е природен производ со единствена структура, изолиран од *Inula linariifolia.* Со конверзија на валенсен (**1**) во еден чекор се добива **2**, а потоа со конверзија во три чекори преку интермедијарот **3** се добива кетонот **4**. Еремофилен (**5**) се претвора во **6** преку истата конверзија во четири чекори.

Q7-2

Macedonian (North Macedonia)



Inula linariifolia



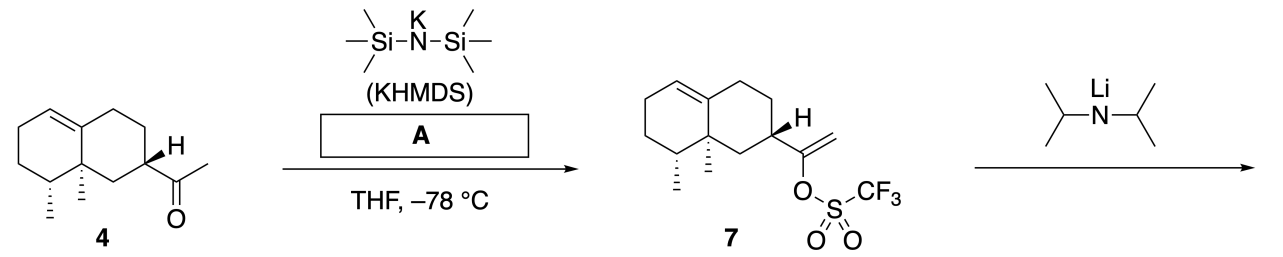
A.1 **Нацртај ги** структурите на **2** и **6** со јасно одбележана стереохемија каде што е потребно. 5pt

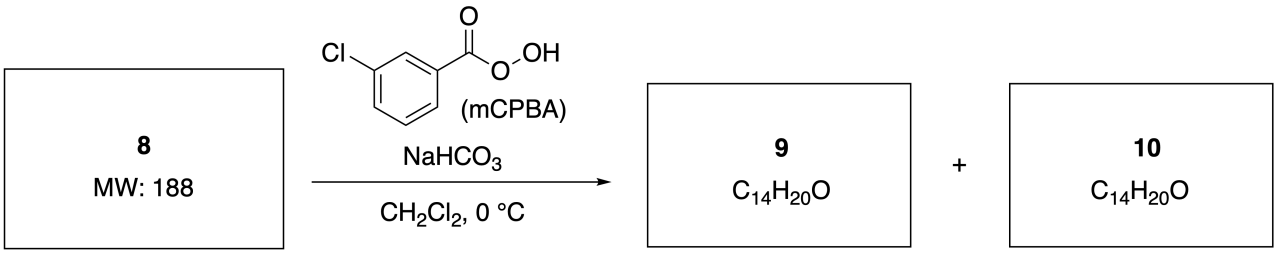
Потоа, кетонот **4** е преведен во естер **15**. Соединението **8** (молекулска маса: 188) ги задржува сите

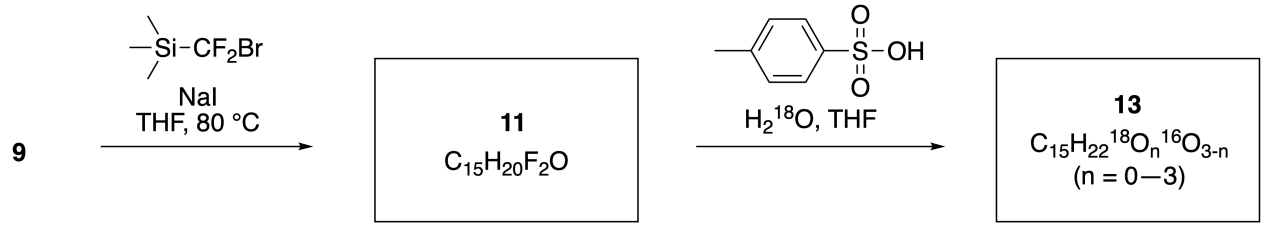
стереоцентри од **7**. Соединенијата **9** и **10** имаат пет стереоцентри и немаат јаглерод-јаглерод двојни врски. Сметај дека за синтеза на ^{18}O-означени-линеарифолијанони **13** и **14** од **11** и **12** соодветно, се користи $H_2{}^{18}O$ наместо $H_2{}^{16}O$. Соединенијата **13** и **14** се изотопомери означени со ^{18}O. Ако се занемари изотопското обележување, двете соединенија **13** и **14** даваат ист производ **15** со идентична стереохемија.

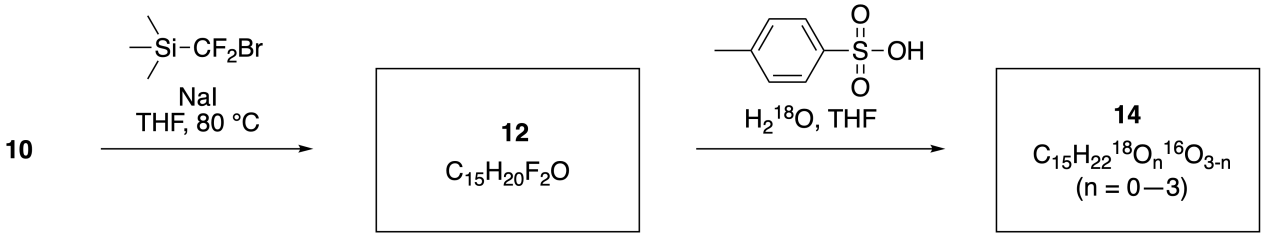
Q7-4

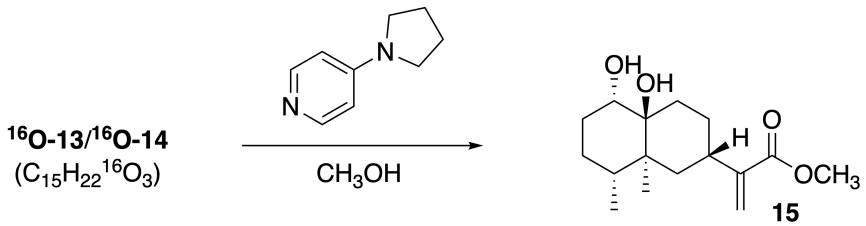
Macedonian (North Macedonia)



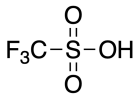


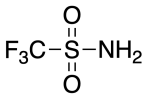


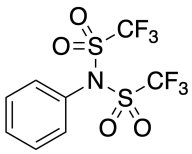


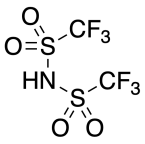


A.2 **Избери ја** соодветната структура за **A**. 2pt

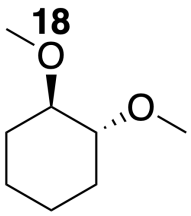
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Нацртај ги** структурите од **8–14** со јасно одбележана стереохемија каде што е потребно. Исто така, **означи ги** воведените атоми на ^{18}O за **13** и **14** како што е прикажано на примерот подолу. 19pt

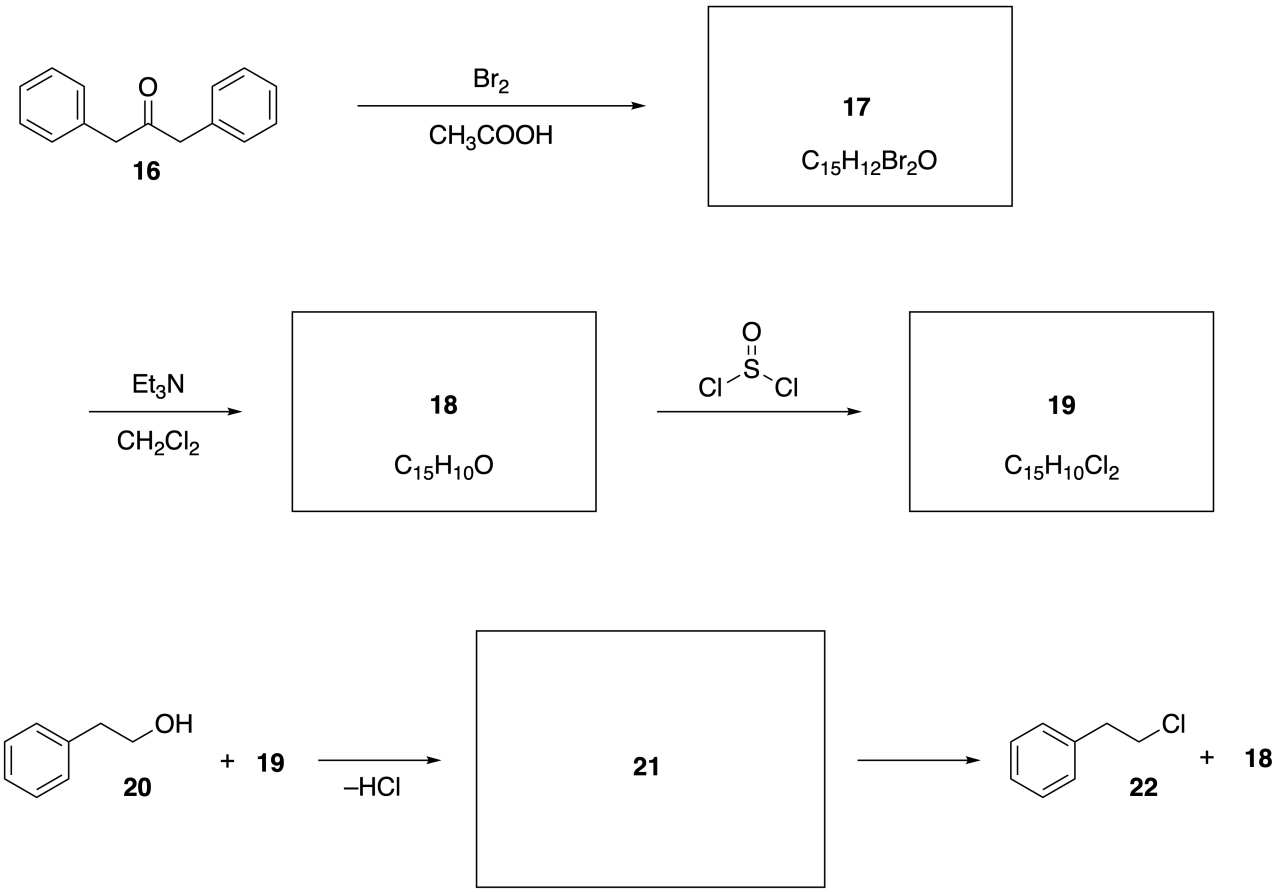


Q7-6

Macedonian (North Macedonia)

Дел B

Соединението **19** се синтетизира како што е прикажано подолу. Во врска со ароматичноста на не-бензеноидите, **19** може да се користи како активатор за алкохоли, а **20** се трансформира во **22** преку јонскиот интермедијар **21**. Иако формирањето на **21** е забележано со NMR, **21** постепено се распаѓа до **18** и **22**.



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

B.1 **Нацртај ги** структурите од **17**-**19** и **21**. Не е потребно претставување на стереохемијата. 10pt

Игра со небензоидната ароматичност

Дел А

A.1 (5 pt)

2 (2 поени)	**6** (3 поени)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Дел B

B.1 (10 pt)

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

MKD-4 C-8 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

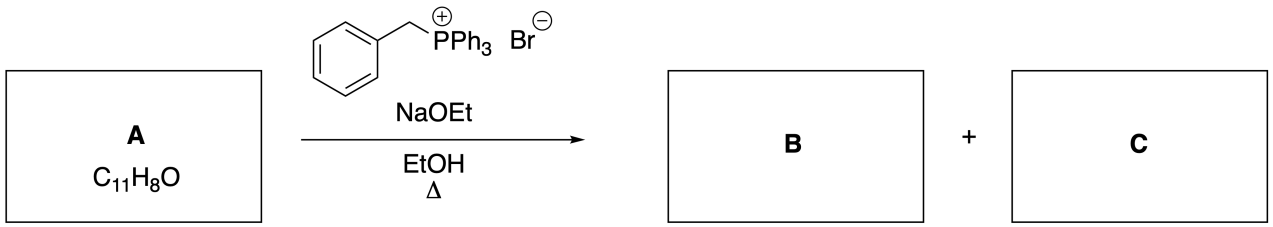
English (Official)

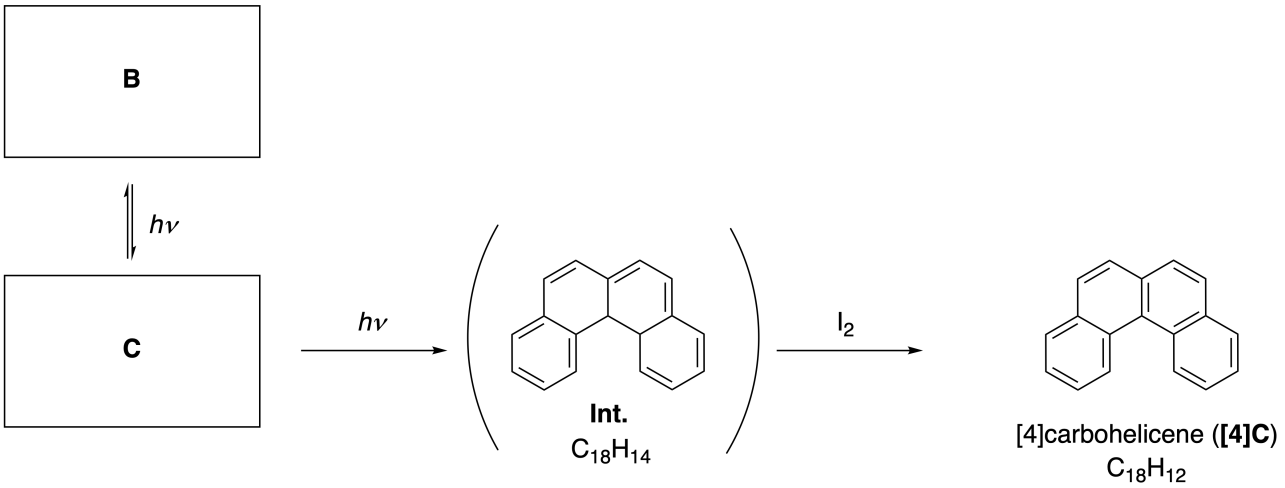
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

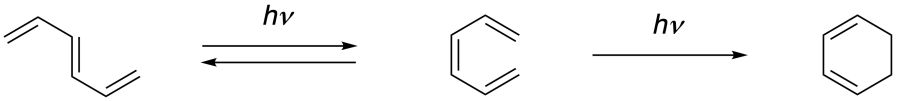
Part A

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





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

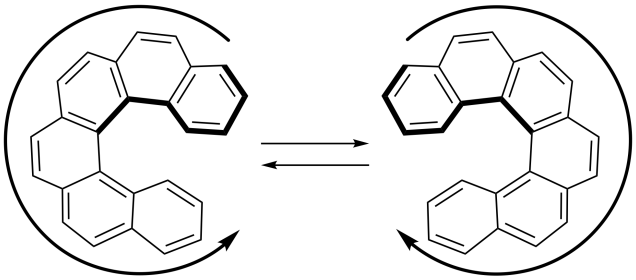


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



(*M*) (*P*)

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

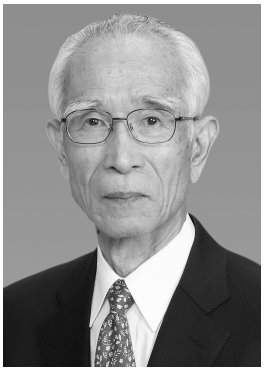
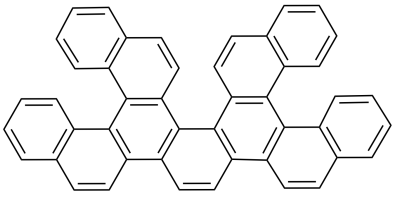


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

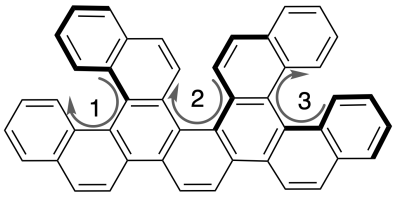
Q8-3

English (Official)

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

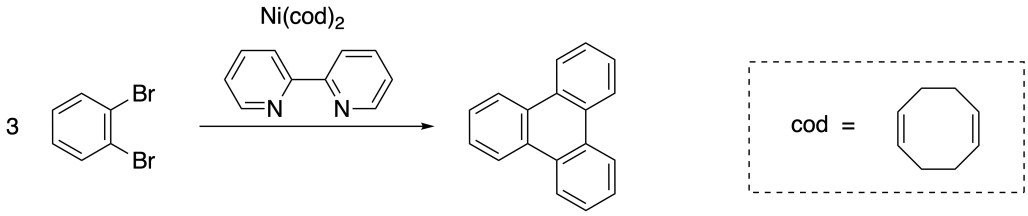


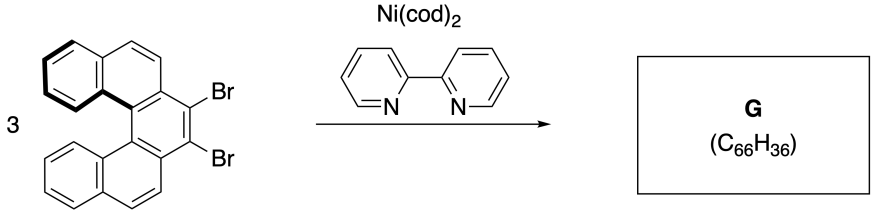
E



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

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

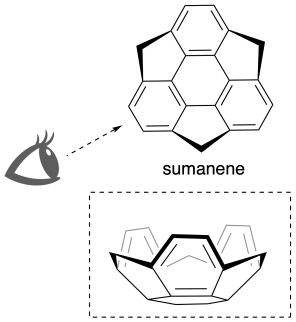




(*P*)-**F**

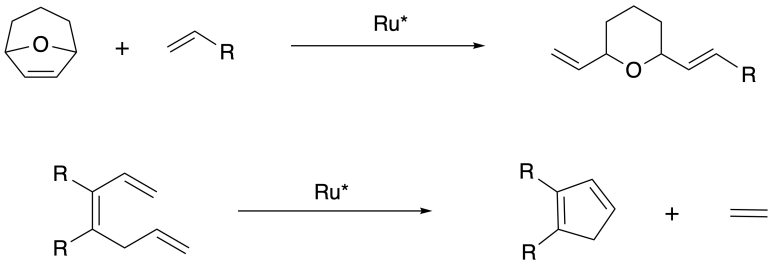
Part B

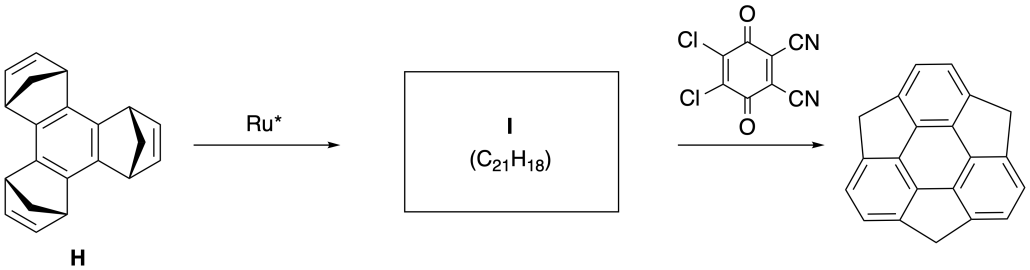
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



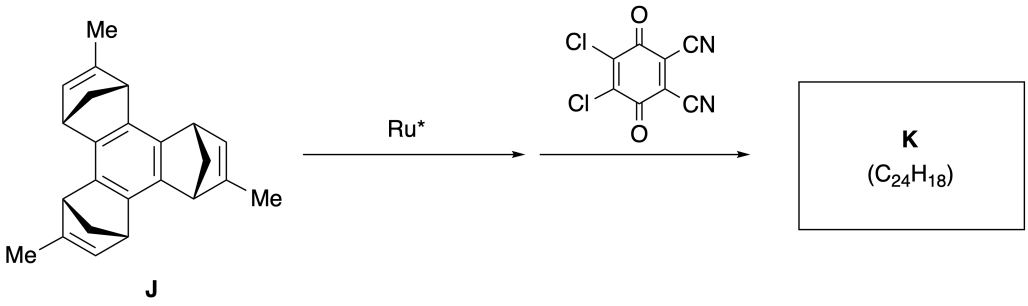


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

Q8-1

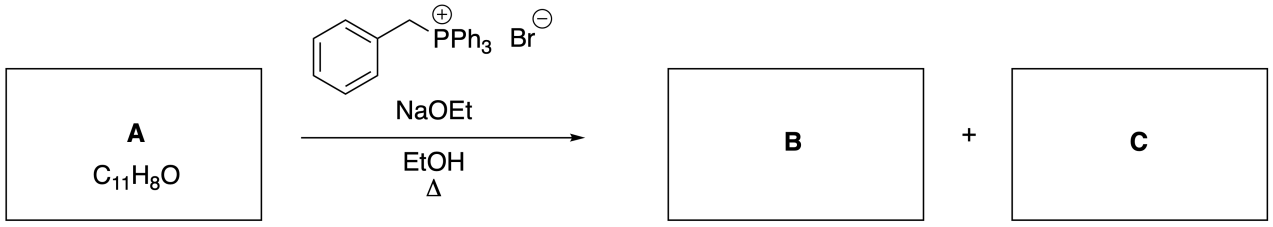
Macedonian (North Macedonia)

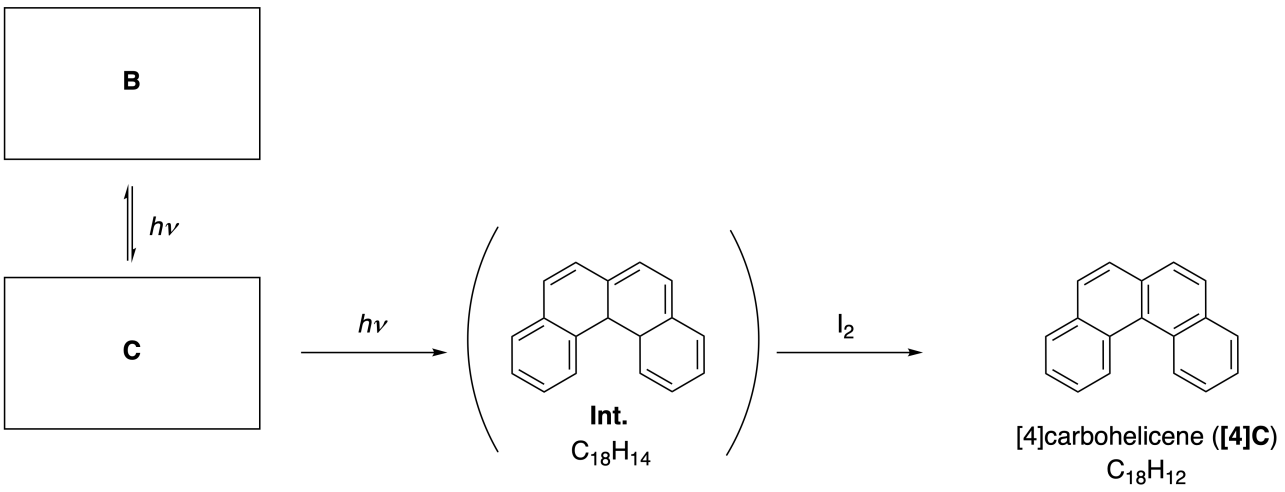
Динамични органски молекули и нивната хиралност

11 % од вкупно						
Прашање	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Вкупно**
Поени	9	3	7	3	4	**26**
Резултат						

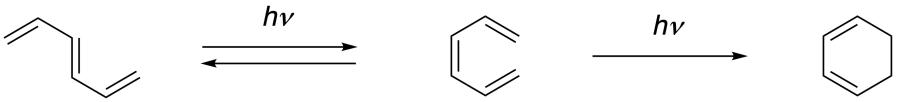
Дел А

Орто- кондензираните полициклични ароматични јаглеводороди се нарекуваат [n]карбохелицени (каде, n претставува број на шестчлени прстени) (види подолу). [4]Карбохелицен (**[4] C**) ефикасно се синтетизира по пат на фотореакција како што е прикажано подолу, преку интермедијарот (**Int.**) кој лесно се оксидира со јод.





Фотореакцијата се одвива на начин сличен на следниот пример.



Q8-2

Macedonian (North Macedonia)

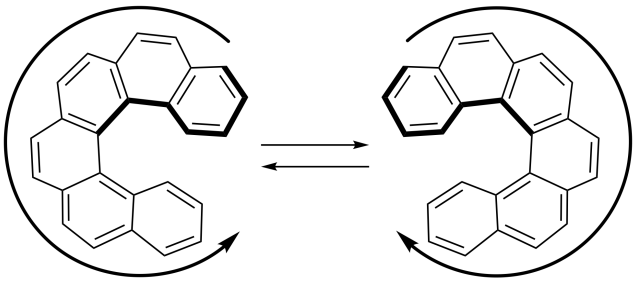
Забелешка: Во одговорите на сите прашање од Проблемот 8, пишувај ги наизменичните единечни и двојни врски, како што е прикажано во примерите на карбохелицен. Не употребувај кругови за цртање на конјугираните π системи.

A.1 **Нацртај ги** структурите на **A** – **C**. Треба да се разликуваат стереоизомерите. 9pt

A.2 Обидите да се синтетизира [5]карбохелицен од истата фосфониумова сол и соодветното почетно соединение резултирало со формирање на [5]карбохелицен во траги. Наместо тоа, добиен е производ **D** чијашто молекулска маса е помала за 2 Da од онаа на [5]карбохелицен. Хемиските поместувања на ^{1}H NMR за **D** се наведени подолу. **Нацртај ја** структурата на **D**. 3pt

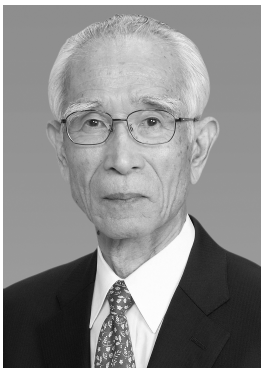
[**D** (δ, ppm во CS_2 , r.t.), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)]

[5]- и поголемите [n]карбохелицени имаат спирална хиралност и интерконверзијата помеѓу енантиомерите на овие хелицени е значително бавна на собна температура. Хиралноста на [n]карбохелиценитe е дефинирана како (*M*) или (*P*), како што е прикажано подолу.



(*M*) (*P*)

Kaj [n]карбохелиценитe со n поголемо од 4, може да се разделат енантиомерите со помош на хирална колонска хроматографија, развиена од проф. Yoshio Okamoto.

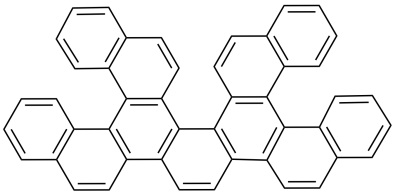


Фотографија благодарение на: The Japan Prize Foundation

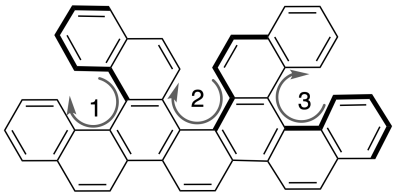
Q8-3

Macedonian (North Macedonia)

Повеќекратните хелицени се молекули кои содржат две или повеќе структури слични на хелицен. Ако се земе предвид нејзината спирална хиралност, кај повеќекратните хелицени постојат неколку стереоизомери. На пример, соединението **E** содржи три [5]карбохелицен-оидни сегменти во една молекула. Еден од стереоизомерите е опишан како (*P*, *P*, *P*), како што е прикажано подолу.

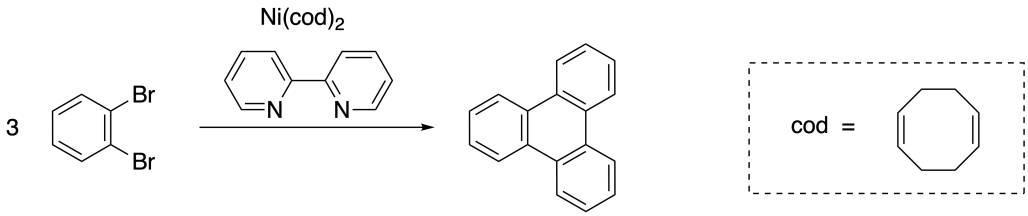


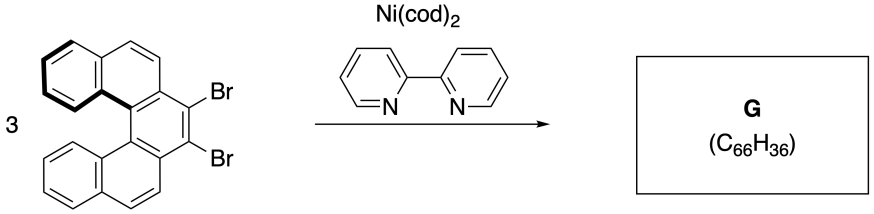
E



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

A.3 При тримеризацијата на 1,2-дибромобензен со посредство на никел се добива трифенилен. Кога се применува истата реакција на енантиомерот на **F**, (*P*)-**F**, се добива повеќекратен хелициен **G** ($C_{66}H_{36}$). Со оглед на тоа што во текот на реакцијата не се случува интерконверзија помеѓу стереоизомерите, **идентификувај ги сите** можни стереоизомери на **G** што се добиваат во оваа реакција, без удвојување. Како пример, секој изомер треба да биде нацртан целосно со хиралност дефинирана како во горниот пример, со нумерички ознаки. Истото нумерирање со броеви за положбата и ознаките *M* и *P* треба да бидат наведени и кај останатите стереоизомери. На пример, другите стереоизомери на **E** треба да бидат наведени како (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) и (*M*, *P*, *M*). 7pt



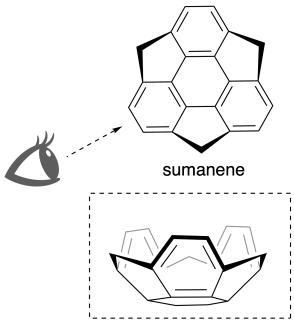


(*P*)-**F**

Дел B

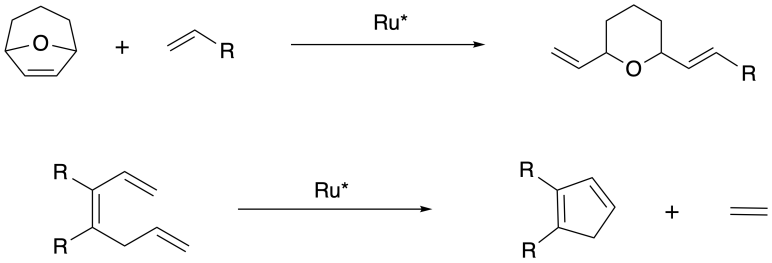
Суманен е јаглеводород во форма на чинија, прв пат објавен во Јапонија во 2003 година. Името „суманен“ потекнува од санскрит-хинди зборот „суман“ што значи сончоглед.

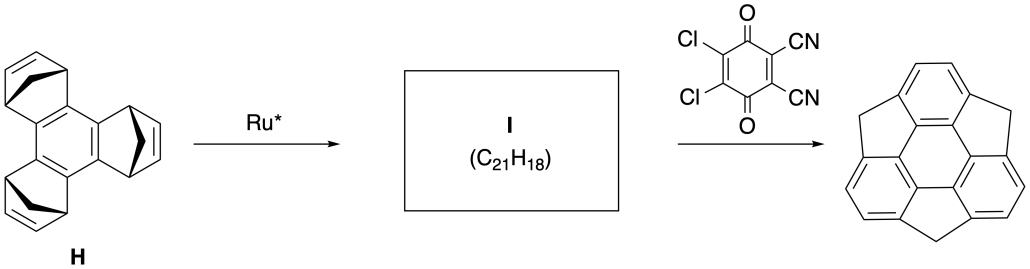
За синтезата на суманен е потребна низа реакции кои се состојат од метатеза на отворање и затворање на прстенот.





Примерите за реакции на метатеза катализирани од рутениум катализатор (Ru*) се прикажани подолу.

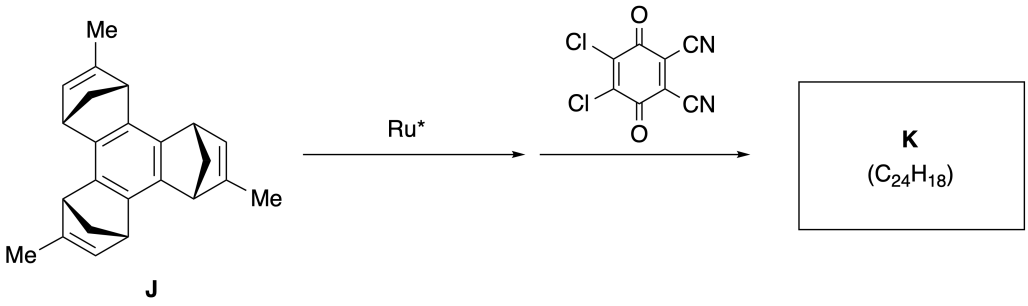




B.1	**Нацртај ја** структурата на интермедијарот **I** (не е потребна нејзината стереохемија).	3pt

Q8-5

Macedonian (North Macedonia)



J

B.2 Почнувајќи од оптички активниот прекурсор **J**, со истата секвенца на реакции се добива оптички активниот дериват на суманенот **K**. Стереоцентерите во **J** не претрпуваат инверзија за време на реакцијата на метатеза. **Нацртај ја** структурата на **K** со соодветната стереохемија. 4pt

Динамични органски молекули и нивната хиралност

Дел А

A.1 (9 pt)

A (3 поени)	**B** (3 поени)	**C** (3 поени)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Дел В

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

MKD-4 C-9 C
Jan Stojanovski

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

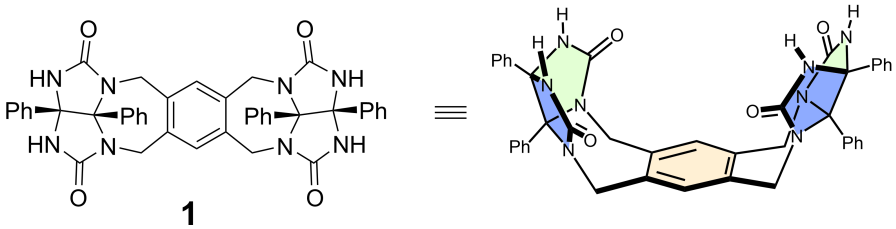
Likes and Dislikes of Capsule

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

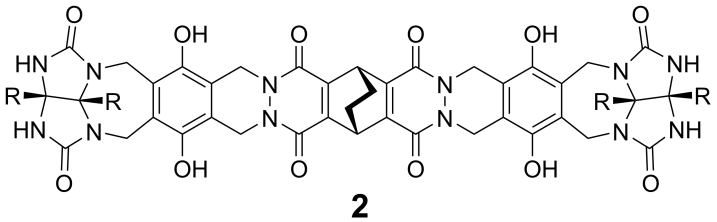
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



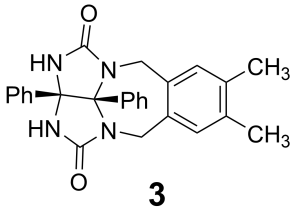
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

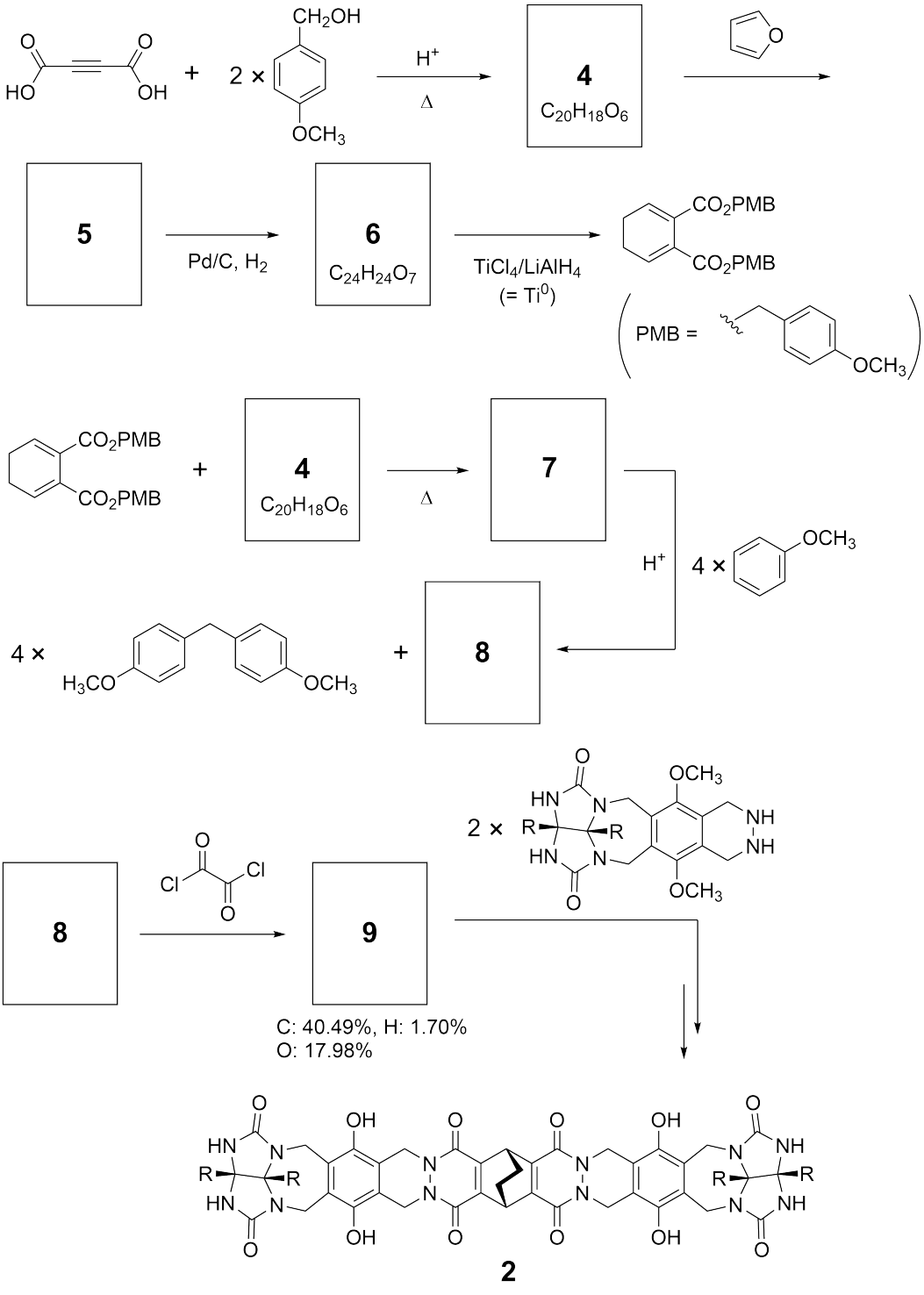


2



3

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



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

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

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

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

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

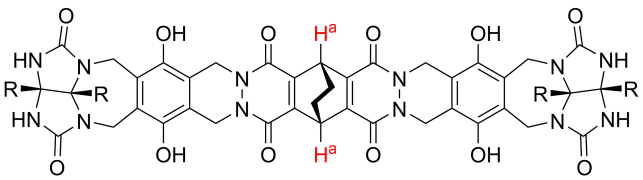
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

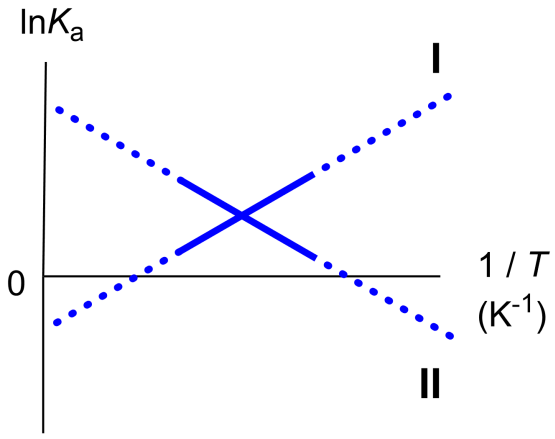
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

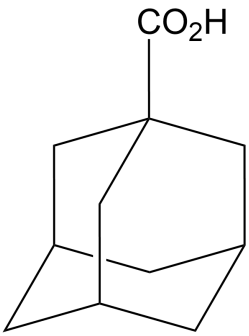
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

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

Q9-1

Macedonian (North Macedonia)

Ја сака / не ја сака капсулата

10 % од вкупно						
Прашање	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Вкупно**
Поени	13	2	2	3	3	**23**
Резултат						

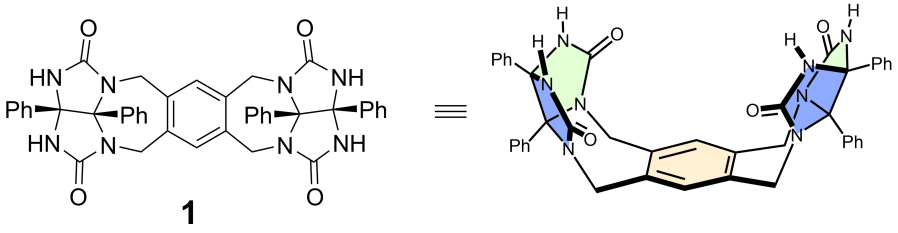
Добрите деца не го прават ова, но ако го одврзете тениското топче, можете да го разделите на две парчиња во форма на буквата U.



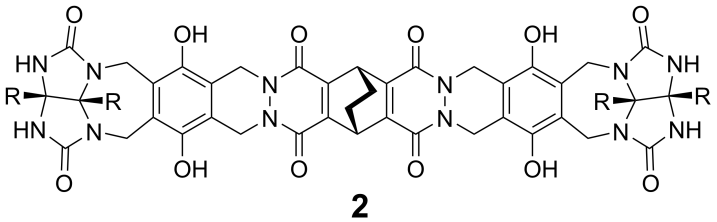
Врз основа на оваа идеја, синтетизирани се соединенијата **1** и **2** како молекули во U-облик со различни големини. Соединението **3** е синтетизирано за споредба со **1** и изучувано е однесувањето на капсулацијата кај овие соединенија.

Q9-2

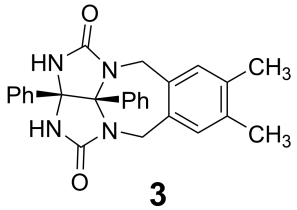
Macedonian (North Macedonia)



1

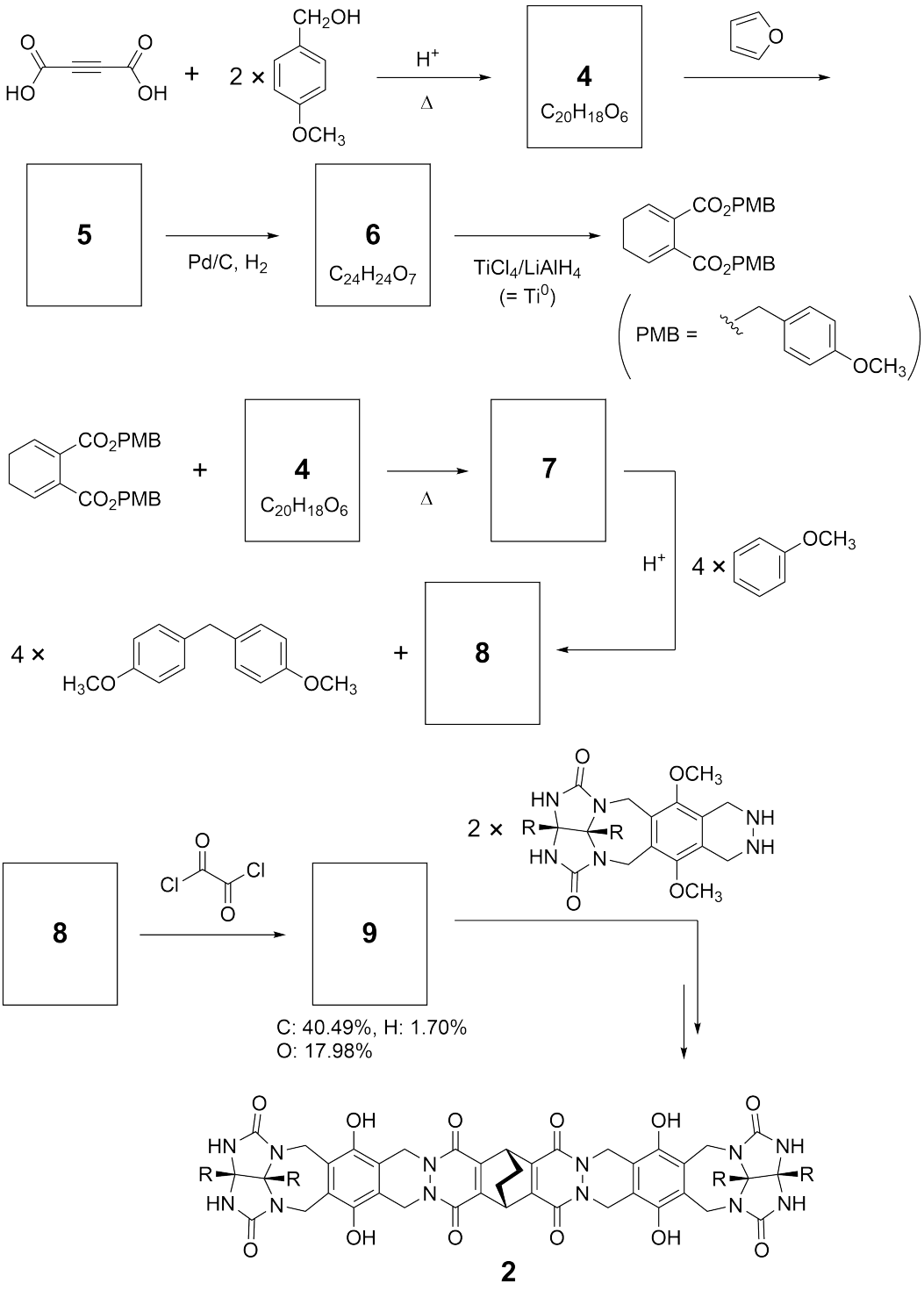


2



3

Синтетичкиот пат за добивање на **2** е прикажан подолу. Елементарниот состав на соединението **9** е: C; 40,49 %, H; 1,70 % и O; 17,98 % (масен удел).



2

A.1 **Нацртај ги** структурите од **4**-**9**; стереохемијата може да се занемари. Користи „PMB“ наместо да ја црташ целата структура на *p*-метоксибензил групата прикажана во горната шема. 13pt

Q9-4

Macedonian (North Macedonia)

Во масениот спектар на **1**, јасно се забележува пик на молекуларниот јон што одговара на неговиот димер ($\mathbf{1}_2$), додека ваков пик за $\mathbf{3}_2$не е забележан во спектарот на **3**. Во ^{1}HNMR спектарот на растворот од $\mathbf{1}_2$, сите NH протони се хемиски еквивалентни со оние од структуратата **1** , а нивното хемиско поместување значително се разликува од она на NH протоните од **3**. Овие податоци покажуваат дека помеѓу NH структурните фрагменти од **1** и атомите **X** од друга молекула **1** се создаваат водородни врски, односно се формира димерна капсула.

A.2	**Заокружи ги** соодветните атом(и) **X** во **1**.	2pt

A.3	**Наведи го** бројот на водородни врски во димерната капсула ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Димерната капсула на **1** ($\mathbf{1}_2$) има внатрешен простор каде што може да се капсулира малата молекула Z. Овој феномен се изразува со следната равенка:

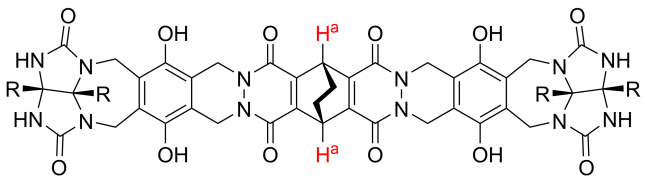
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

Рамнотежната константа за капсулацијата на Z во $\mathbf{1}_2$ е дадена подолу:

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

Капсулацијата на молекула во капсулата може да се следи со NMR спектроскопија. На пример, $\mathbf{1}_2$ во C_6D_6 дава различни сигнали во ^{1}H NMR спектрите, пред и по додавањето на CH_4.

Соединението **2**, исто така, формира крута и поголема димерна капсула ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H NMR спектарот на $\mathbf{2}_2$ е снимен во C_6D_6, C_6D_5F и смеса на растворувач C_6D_6/C_6D_5F, при константни услови. Хемиските поместувања за H^a протонот на **2** во горенаведените растворувачи се сумирани подолу, и не се забележани други сигнали од H^a во **2**, освен наведените. Сметај дека внатрешноста на капсулата е секогаш исполнета со најголем можен број на молекули растворувач и дека секој сигнал одговара на еден вид на исполнетата капсула.



2

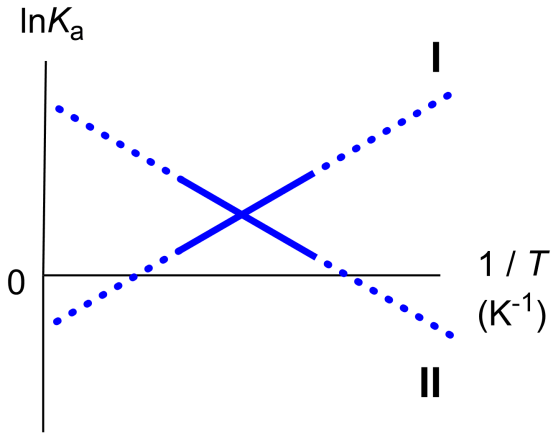
растворувач	δ (ppm) на H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

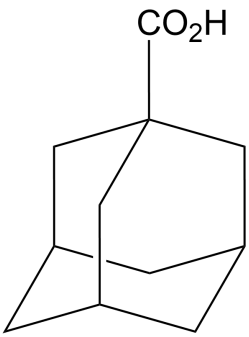
A.4 **Одреди го** бројот на C_6D_6 и C_6D_5F молекули капсулирани во $\mathbf{2}_2$ за секој H^a сигнал. 3pt

Според мерењата на ^{1}H NMR во C_6D_6 $\mathbf{2}_2$ може да инкорпорира една молекула на 1-адамантан карбоксилна киселина (AdA). Константите на асоцијација (K_a) кои се изразени подолу, се определени за различни температури. [solvent@$\mathbf{2}_2$] означува вид што содржи една или повеќе молекули на растворувач.

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

Слично, вредностите на K_a за CH_4 и $\mathbf{1}_2$ дадени како во равенката (2) се определени на различни температури во C_6D_6, со ^{1}H NMR. Графиците на двете константи на асоцијација (како ln K_a како функција од 1/*T*) се прикажани подолу.





AdA

Ниту една молекула C_6D_6 не е капсулирана во $\mathbf{1}_2$. Во редот **II**, промената на ентропијата (Δ*S*) е (1), а промената на енталпијата (Δ*H*) е (2), што укажува на тоа дека движечката сила на капсулацијата во редот **II** е (3). Затоа, редот **I** одговара на (4), а редот **II** одговара на (5).

A.5 **Избери ги** точните опции во празниот простор (1) - (5) во следниот пасус за A и B. 3pt

	A	B
(1)	позитивен	негативен
(2)	позитивен	негативен
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA

Ја сака / не ја сака капсулата

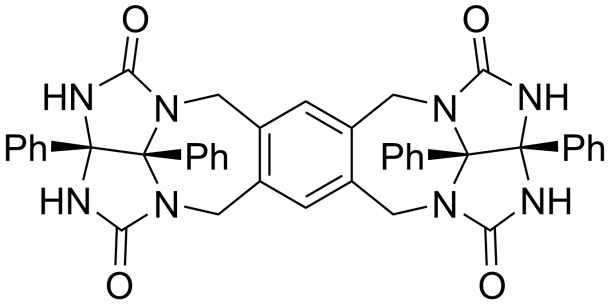
A.1 (13 pt)

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

A9-2

Macedonian (North Macedonia)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) на H^a	број на C_6D_6	број на C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____