MNG-2 C-0 C
Gerel Bayarmagnai

IChO
General instructions
Cover sheet

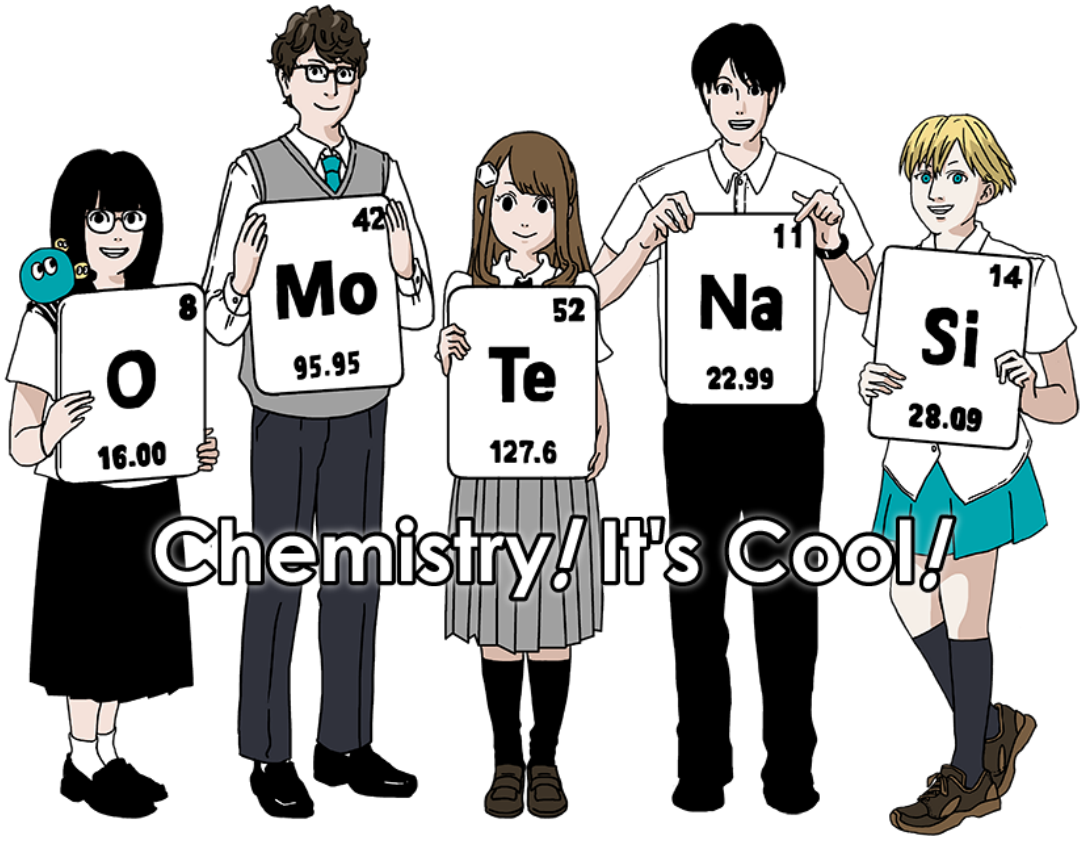
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



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

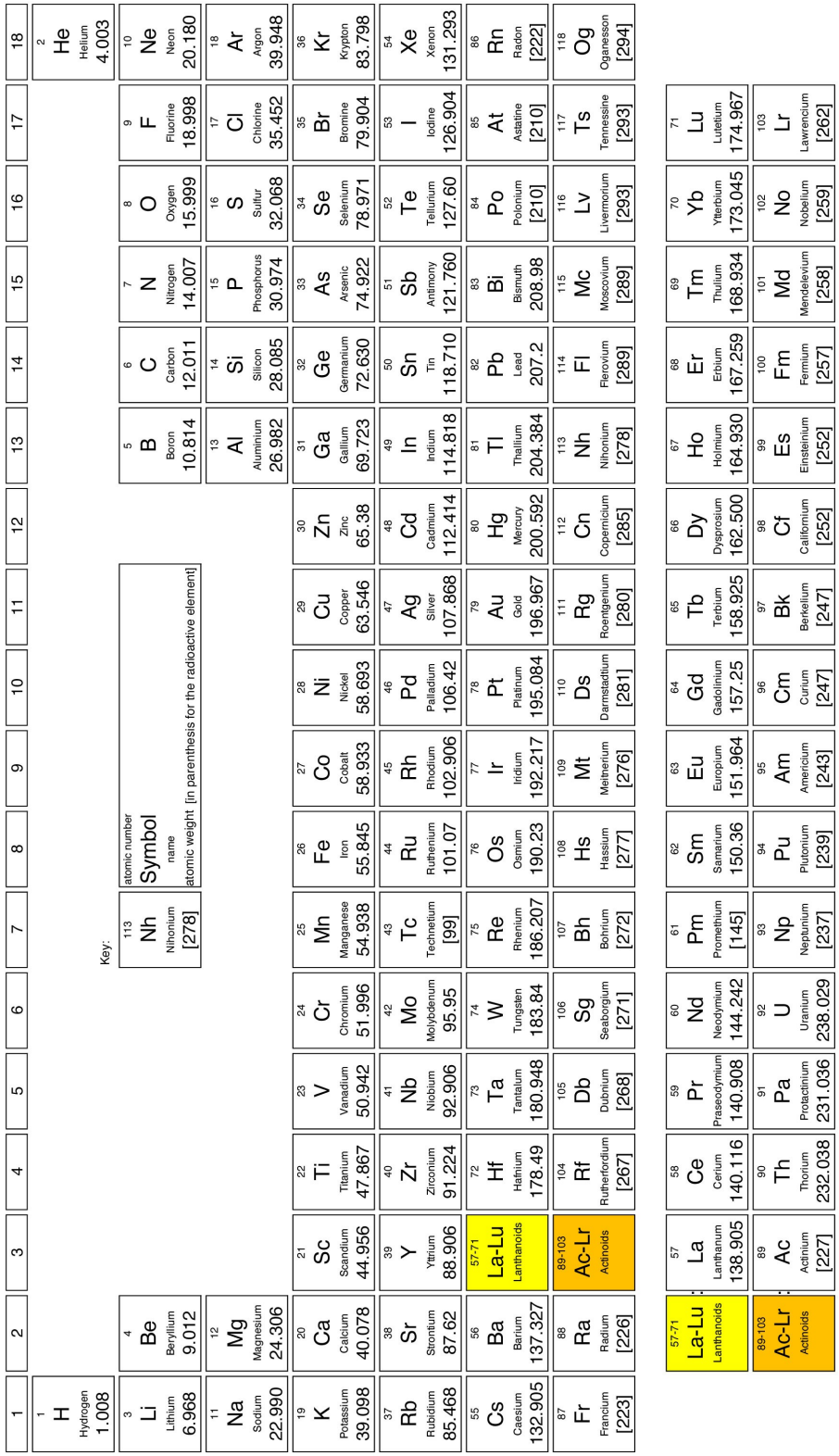
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ 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 $x \ll 1$, $\dfrac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

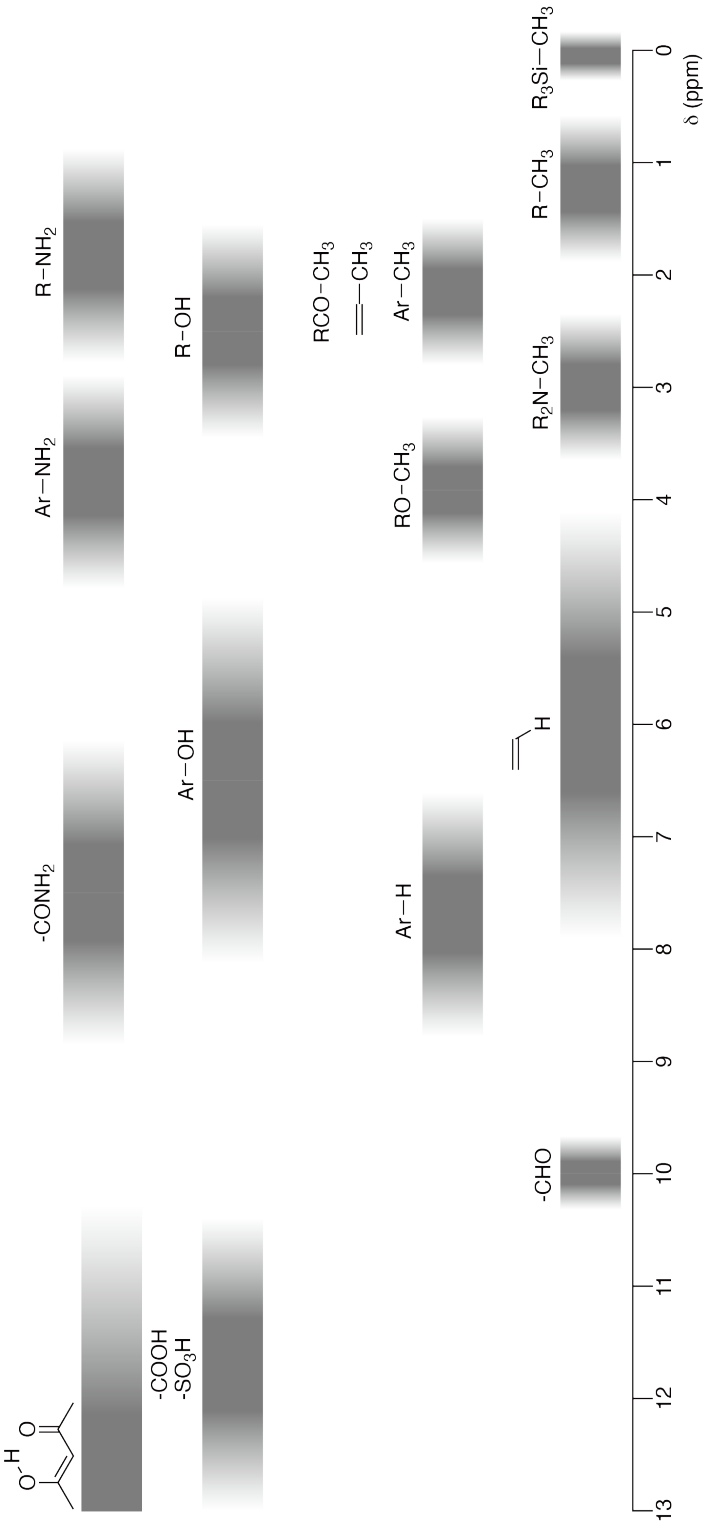
G0-6

English (Official)

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

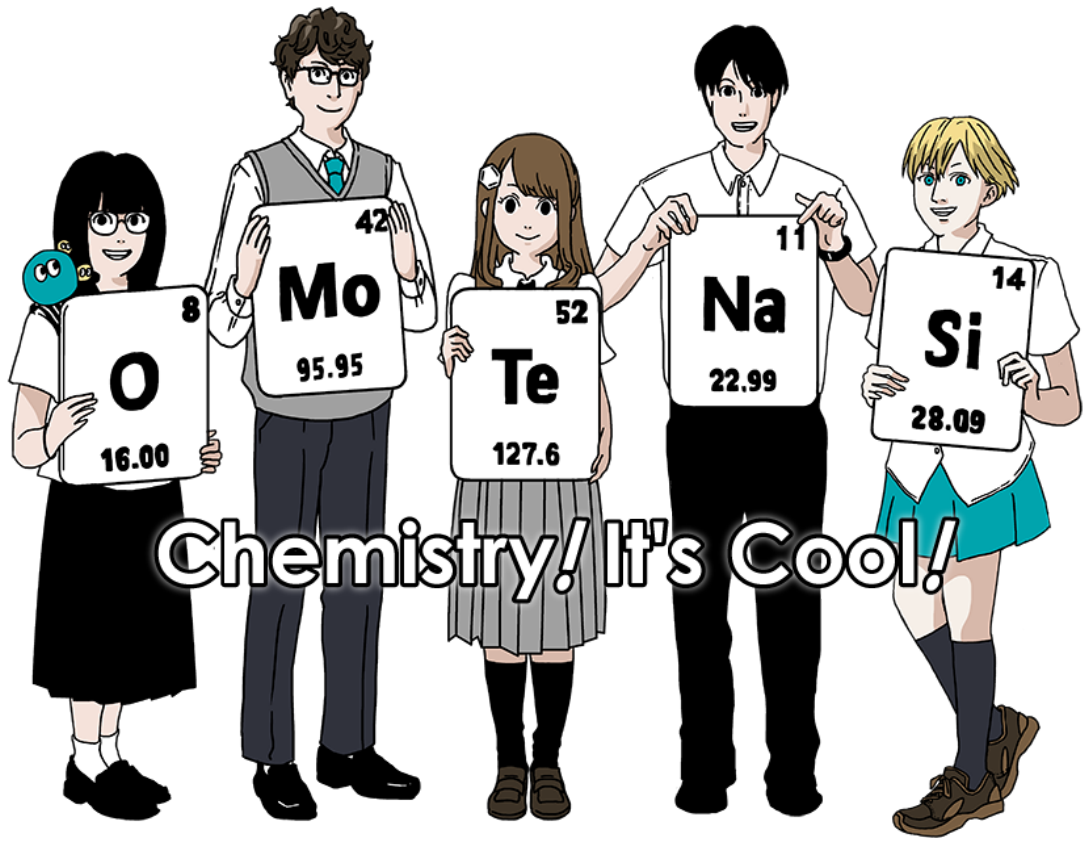
Mongolian (Mongolia)

Олон Улсын химийн олимпиад 2021 Япон

53-р олимпиад IChO2021 Япон

7 сарын 25 – аас 8 сарын 2, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Mongolian (Mongolia)

Ерөнхий удирдамж

- Хариултыг зөвхөн үзгээр бичнэ.
- Программчилдаггүй тооны машин ашиглах ёстой.
- Энэ тэмцээн **9 даалгавартай**.
- Даалгаврыг ямар ч дарааллаар гүйцэтгэж болно.
- Даалгаврыг **5 цагийн хугацаанд** гүйцэтгэнэ.
- **ЭХЭЛ** команд өгсний дараа даалгаврыг **гүйцэтгэж эхэлнэ.**
- Бодолт, үр дүнгээ **хариултын хуудсан** дээрх тохирох хариултын нүдэнд үзгээр бичнэ. Нооорог цаас шаардлагатай тохиолдолд асуултын хуудасны ар талыг ашиглаж болно. Хариултын хуудас дахь хариултын хайрцагнаас гадна бичсэн бичиглэлийг тооцохгүй.
- Шаардлагатай тохиолдолд хариултын нүдэнд харгалзах бодолтыг заавал хийх ба бодолт бичсэн тохиолдолд зөв хариуд бүрэн оноо тооцогдоно.
- Хянагч багш **ХУГАЦАА ДУУСАХ**-аас **30 минутын** өмнө сануулна.
- **ЗОГС** команд өгмөгц ажлаа дуусгах ёстой. Дуусгаагүй тохиолдолд гүйцэтгэлийг тооцохгүй байх үндэслэл болно.
- Зөвхөн тодруулах шаардлагатай үед албан ёсны англи хэл дээрх хувилбарыг үзүүлнэ.
- Зөвшөөрөл авахгүйгээр өрөөг орхин гарч болохгүй. Хэрэв ямар нэг тусламж (тооны машин эвдрэх, ариун цэврийн өрөө орох гэх мэт) шаардлагатай тохиолдолд гараа өргөж хянагч багшийг иртэл хүлээнэ.

АМЖИЛТ ХҮСЬЕ!

Даалгавар ба үнэлгээний мэдээлэл

Гарчиг	Даалгаврын нэр	**Нийт үнэлгээ**	**Гүйцэтгэлийн хувь**
1	Металлын гадаргуу дээрх устөрөгч	**24**	**11**
2	Изотоп - цаг хугацааны капсул	**35**	**11**
3	Ламберт-Бээрийн хууль?	**22**	**8**
4	Цайрын исэлдэн-ангижрах хими	**32**	**11**
5	Нууцлаг цахиур	**60**	**12**
6	Шилжилтийн металлын нэгдлийн хатуу төлөвийн хими	**45**	**13**
7	Бензолын бус ароматик шинжээр тоглоцгооё	**36**	**13**
8	Динамик органик нэгдэл ба тэдгээрийн хираль чанар	**26**	**11**
9	Капсулын дуртай болон дургүй зүйлс	**23**	**10**
		Нийт	**100**

Физик тогтмол ба тэгшитгэл

Тогтмол

Ваакуум дахь гэрлийн хурд	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ м с$^{-1}$
Планкийн тогтмол	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ Ж с
Эгэл цэнэг	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ С
Электроны масс	$m_{\text{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ кг
Цахилгаан тогтмол (ваакуумд дамжуулах)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ Ф м$^{-1}$
Авогадрогийн тоо	$N_{\text{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$
Больцманы тогтмол	$k_{\text{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ Ж К$^{-1}$
Фарадейн тогтмол	$F = N_{\text{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ С моль$^{-1}$
Хийн нийтлэг тогтмол	$R = N_{\text{A}} \times k_{\text{B}} = 8.31446261815324$ Ж К$^{-1}$ моль$^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ л атм К$^{-1}$ моль$^{-1}$
Массын атом нэгж	$u = 1$ Да $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ кг
Стандарт даралт	$p = 1$ бар $= 10^{5}$ Па
Атмосферийн даралт	$p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Па
Цельсийн тэг хэм	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ангстрем	1 Å $= 10^{-10}$ м
Пикометр	1 пм $= 10^{-12}$ м
Электрон вольт	1 эВ $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ Ж
Саяны хэсэг	1 ppm $= 10^{-6}$
Тэрбумны хэсэг	1 ppb $= 10^{-9}$
Их наядын хэсэг	1 ppt $= 10^{-12}$
пи тоо	$\pi = 3.141592653589793$
Натурал логарифмын суурь (Е тоо)	$e = 2.718281828459045$

Тэгшитгэл

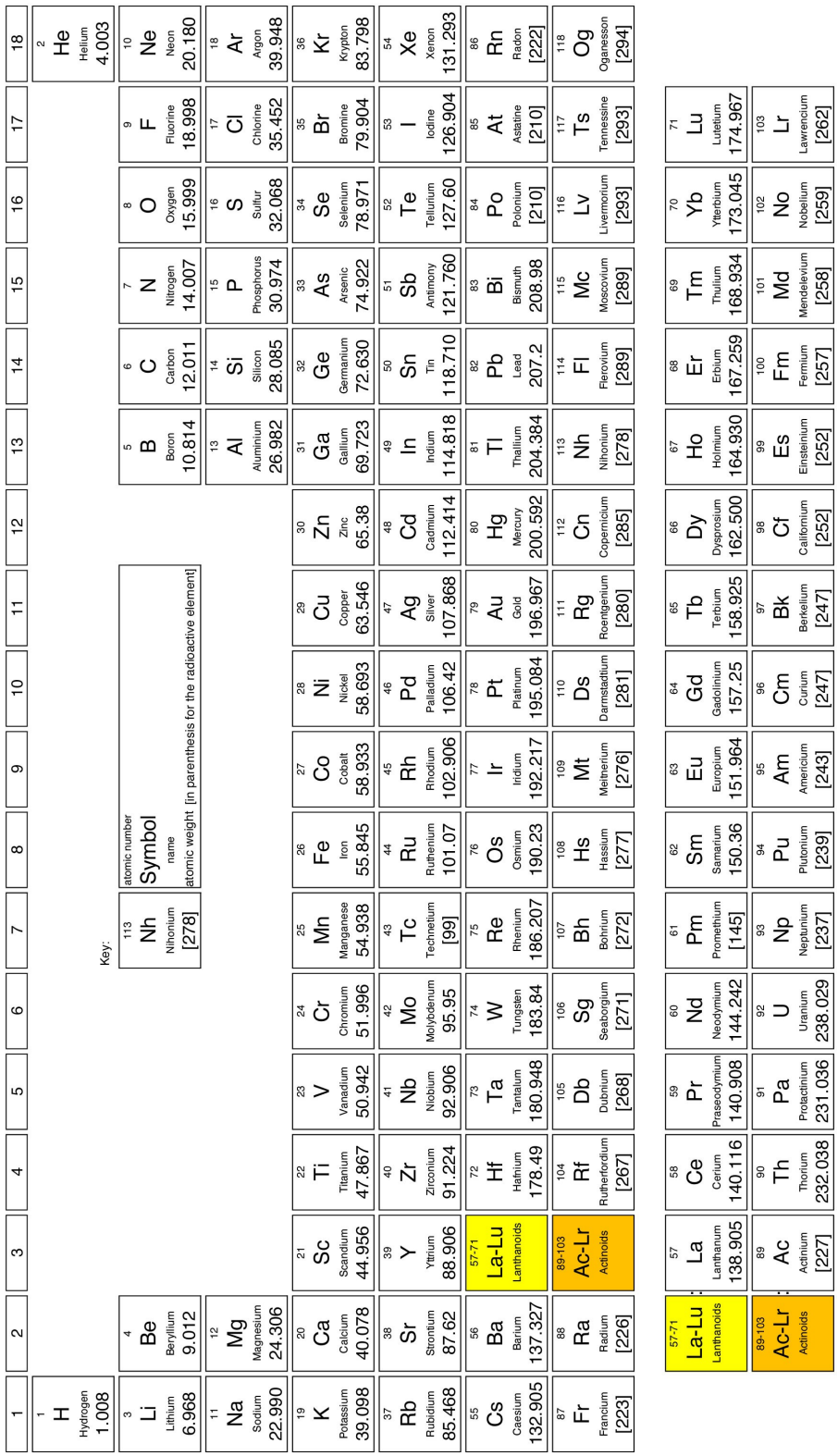
Идеал хийн хууль	$PV = nRT$ P - даралт, V - эзлэхүүн, n - бодисын тоо хэмжээ, T - идеал хийн абсолют температур.
Кулоны хууль	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ F - электростатик хүч, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ - Кулоны тогтмол, q_1 ба q_2 цэнэгийн хэмжигдэхүүн, r - цэнэгүүдийн хоорондох зай.
Термодинамикийн нэгдүгээр хууль	$\Delta U = q + w$ ΔU - дотоод энергийн өөрчлөлт, q дулаан тоо хэмжээ, w - ажил.
Энтальпи H	$H = U + PV$
Энтропи (Больцманы зарчимд үндэслэсэн) S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$ W - микро төлөвийн тоо
Энтропийн өөрчлөлтΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$ q_rev эргэх процессын дулаан.
Гиббсийн чөлөөт энерги G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ K - тэнцвэрийн тогтмол, z -электроны тоо, E° -стандарт электродын потенциал.
Урвалын харьцаа Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Дараах урвалын хувьд $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ [A] - А-гийн концентрац

Дулааны өөрчлөлт Δq	$\Delta q = nc_{\text{m}}\Delta T$ c_{m} - температураас хамаарахгүй молийн дулаан багтаамж.
Нернстийн тэгшитгэл	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ C_{ox} - исэлдсэн бодисын концентрац, C_{red} ангижирсан бодисын концентрац.
Аррениусын тэгшитгэл	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ k - хурдны тогтмол, A - фактор, E_a идэвхжлийн энерги. $\exp(x) = e^x$
Ламберт-Бээрийн хууль	$A = \varepsilon lc$ A -шингээлт, ε молийн шингээлтийн коэффициент, l оптик замын урт, c - уусмалын концентрац.
Хэндерсон - Хасселбахын тэгшитгэл	Дараах тэнцвэрт: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ K_{a} - тэнцвэрийн тогтмол $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Фотоны энерги	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ ν -давтамж, λ - гэрлийн долгионы урт.
Геометр цувааны нийлбэр	$x \neq 1$ үед $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Даалгавар гүйцэтгэхэд ашиглаж болох ойролцоолол	$x \ll 1$ үед $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

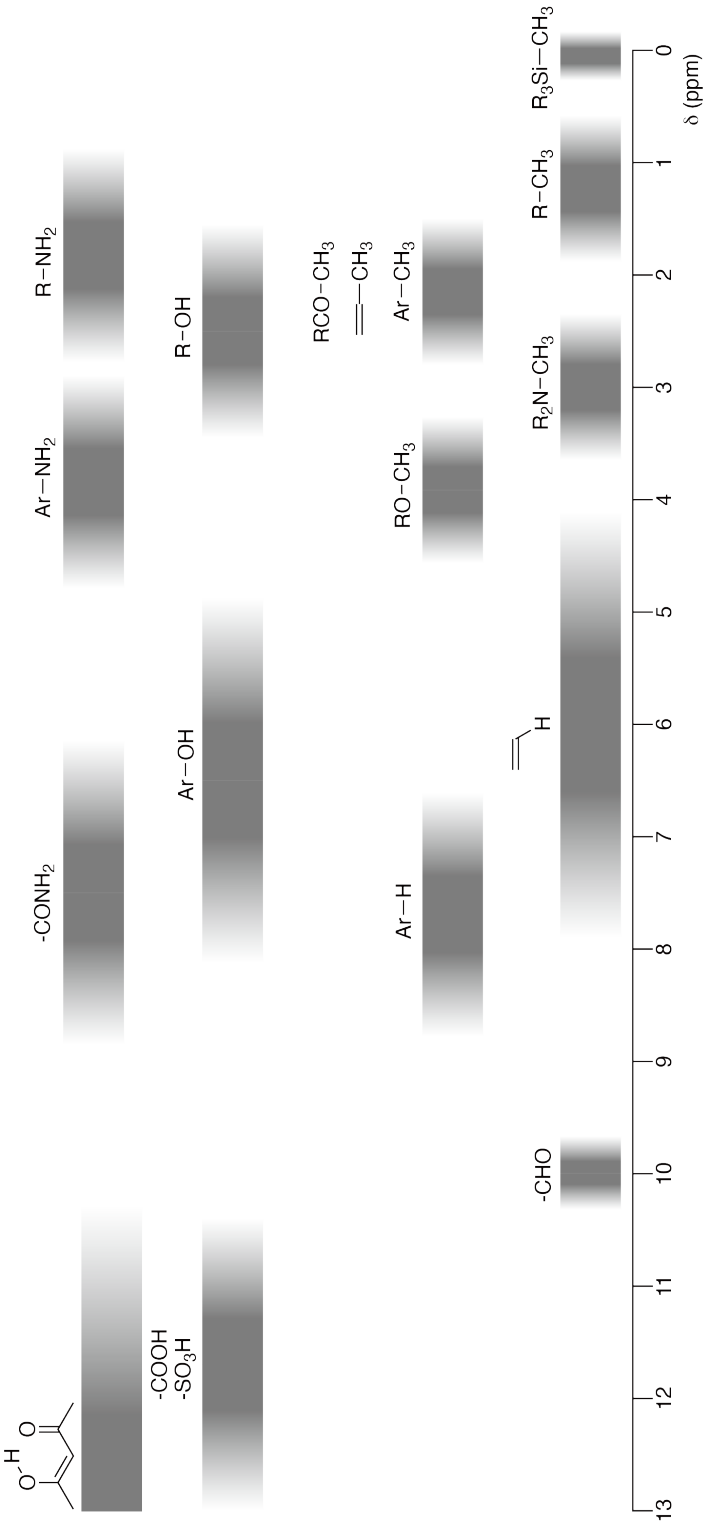
G0-6

Mongolian (Mongolia)

Үелэх хүснэгт



^{1}H NMR химийн шилжилт



$\Delta\delta$ - нэг алкил бүлэг халагдах шилжилт: +0.4 ppm орчим

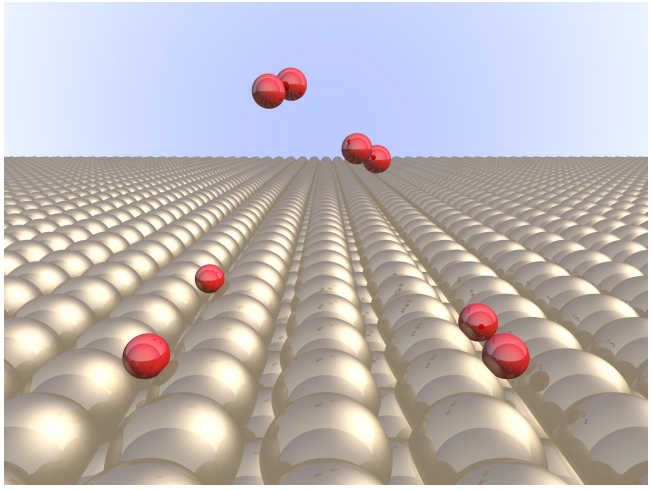
MNG-2 C-1 C
Gerel Bayarmagnai

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.

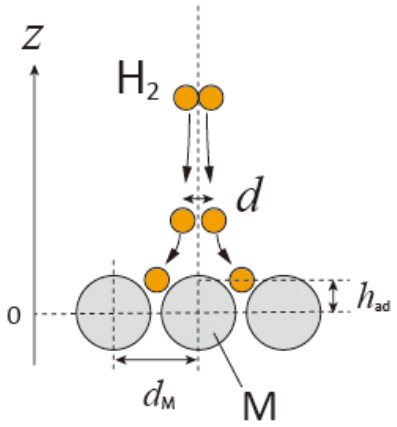


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

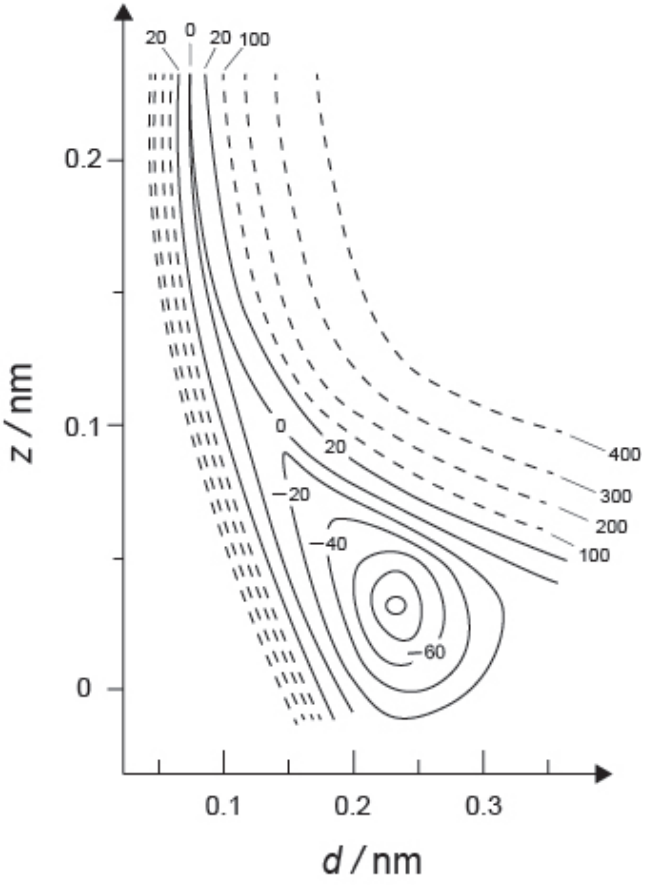


Fig.2

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

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

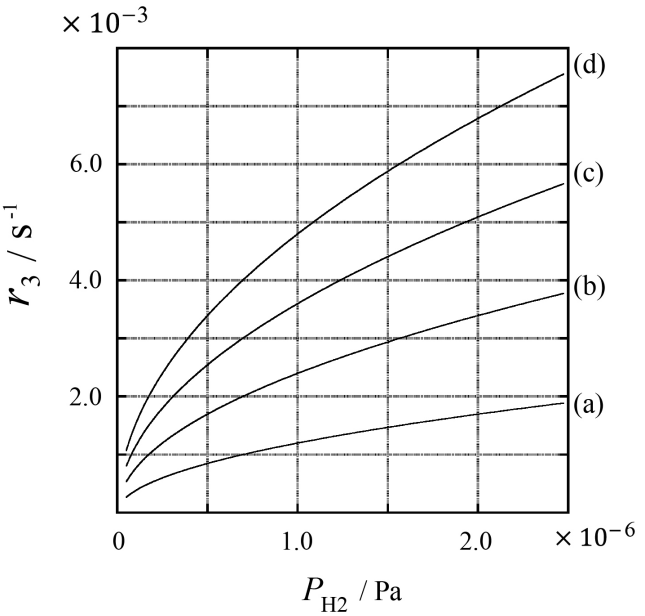
Express C using k_1 and k_2.

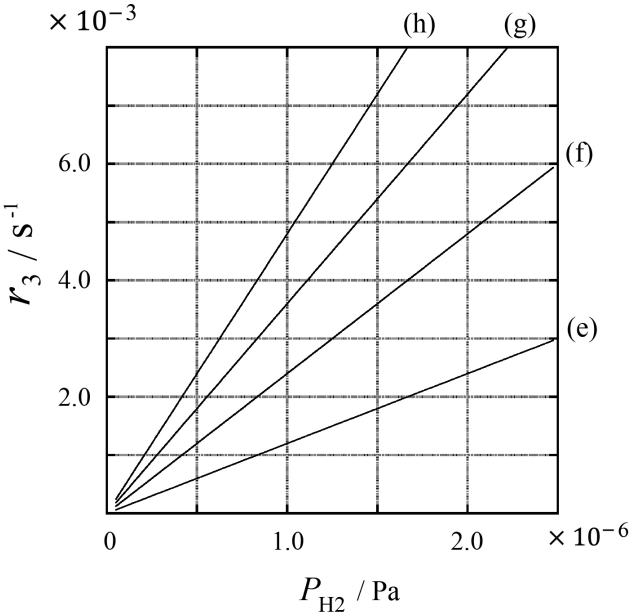
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$ 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



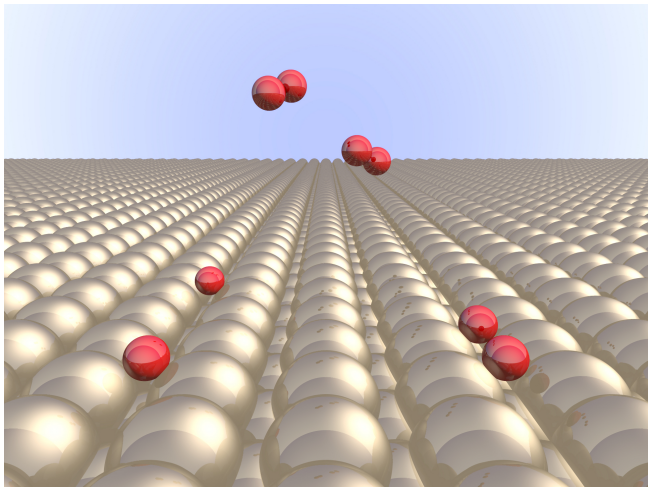


Q1-1

Mongolian (Mongolia)

Металлын гадаргуу дээрх устөрөгч

Нийт онооны 11 %							
Асуулт	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Нийт**
Оноо	6	4	5	3	3	3	**24**
Үнэлгээ							



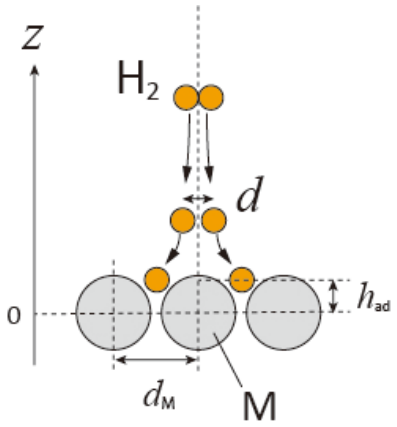
Устөрөгч нь ирээдүйд шатах ашигт малтмалаас үл хамааралтай болох гол энергийн эх үүсвэр байх төлөвтэй байна. Энд бид устөрөгч тээвэрлэх, хадгалах технологитой холбоотой металлд устөрөгч хадгалах үйл явцыг авч үзэх болно.

A хэсэг

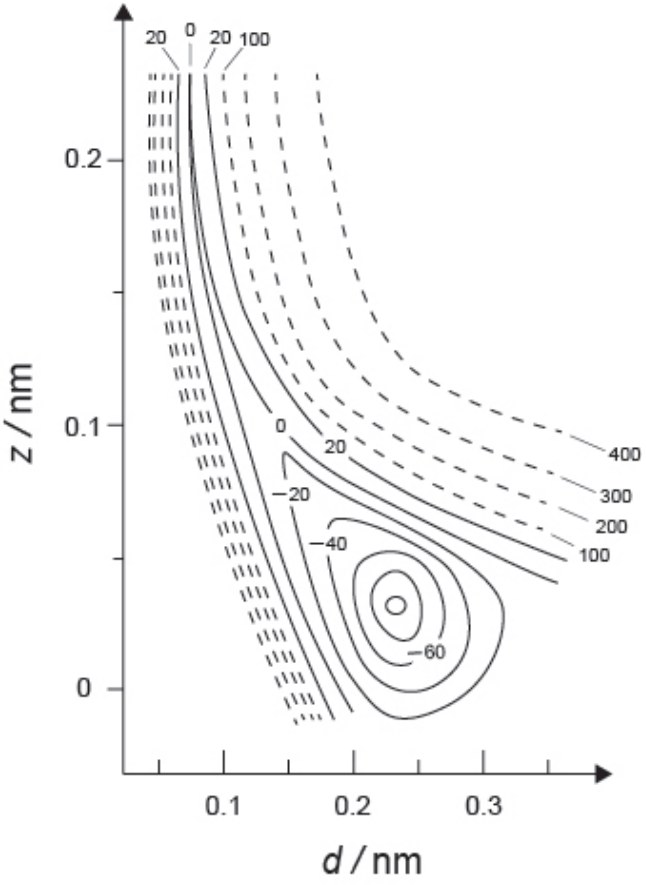
Устөрөгч металлын гадаргуугаар дамжин металлын мөхлөг рүү абсорбцилогдох тул эхлээд металлын гадаргуу дээрх устөрөгчийн адсорбцийн $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ процессыг авч үзье. Энд, хийн болон адсорбцилогдсон төлөвт байгаа устөрөгчийг харгалзан (g) ба (ad) гэж тэмдэглэв.

Устөрөгчийн молекул (H_2) металлын гадаргуу (M)-д хүрээд диссоциацид орж H атом хэлбэрээр адсорбцилогдоно (Зураг 1). Энд, устөрөгчийн молекул H_2 -ийн потенциал энергийг хоёр хувьсагчаар илэрхийлэв: нэгдүгээрт, атом хоорондын зай - d, хоёрдугаарт, гадаргуугийн металлын атомтай харьцуулсан харьцангуй өндөр - z. Хоёр устөрөгчийн атом H-ийг дайрсан тэнхлэг нь гадаргуутай параллель байх бөгөөд хүндийн хүчний төв нь Зураг 1-д үзүүлсэн босоо тасархай шугамын дагуу ямагт байрладаг гэж үзнэ.

Зураг 2-т гадаргуу дээр болох диссоциацийн потенциал энергийн контур диаграммыг харуулав. Потенциал энергийн диаграмм дээрх тоон холбогдол нь 1 моль H_2 тутамд ноогдох кЖ гэсэн нэгжээр илэрхийлэгдэнэ. Үргэлжилсэн шугам хоорондын зай 20 кЖ моль$^{-1}$, тасархай шугам хоорондын зай 100 кЖ моль$^{-1}$, үргэлжилсэн ба тасархай шугам хоорондох зай 80 кЖ моль$^{-1}$. Тэг цэгийн хэлбэлзлийн энергийг үл тооцсон.



Зураг 1. Хувьсах хэмжигдэхүүний тодорхойлолт. Зураг нь масштабгүй болно.



Зураг 2.

A.1 Дараах (i)–(iii) тус бүрийн хувьд хамгийн ойролцоо утгыг A–G-ээс **сонгоно уу**. 6pt

(i) Хий байдалтай H_2 молекул дахь атом хоорондын зай

(ii) Металлын атомуудын хоорондын зай (Зураг 1 дээрх d_M)

(iii) Адсорбцилогдсон H атомуудын гадаргуугаас алслагдсан зай (Зураг 1 дээрх h_{ad})

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

A.2 Дараах (i)–(ii) тус бүрийн хувьд хамгийн ойролцоо утгыг A–H-ээс **сонгоно уу**. 4pt

(i) H_2 хийг H хий болгон задлахад шаардагдах энерги

[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) H_2 хийг адсорбцилоход ялгарах энерги

[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

B хэсэг

Адсорбцилогдсон устөрөгчийн атом нь цаашид хоорондоо дахин нэгдэж хийн фаз руу десорбцилогдоно (1a тэгшитгэл), мөн металлын мөхлөг руу абсорбцилогдоно (1b тэгшитгэл). H(ab) нь-металлын мөхлөг рүү абсорбцилогдсон устөрөгчийн атомыг илэрхийлнэ.

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

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

Гадаргуугийн нэгж цэгт болох адсорбц, десорбц, абсорбцийн хурд нь харгалзан $r_1[\mathrm{c}^{-1}], r_2[\mathrm{c}^{-1}]$, $r_3[\mathrm{c}^{-1}]$ байна. Тэдгээрийг дараах байдлаар илэрхийлнэ:

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

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

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

энд $k_1\,[\mathrm{c}^{-1}\,\mathrm{Па}^{-1}], k_2\,[\mathrm{c}^{-1}]$, $k_3\,[\mathrm{c}^{-1}]$ нь урвалын хурдны тогтмол, харин $P_{\mathrm{H_2}}$ нь $\mathrm{H_2}$-ийн даралт юм. Гадаргуу дээр байгаа боломжит цэгүүдээс θ ($0 \le \theta \le 1$) нь H-ийн атомд эзлэгдсэн хэсгийн доль юм. Адсорбци ба десорбци нь абсорбцитой харьцуулахад хурдан ($r_1, r_2 \gg r_3$) бөгөөд θ нь тогтмол гэж үзэж болно.

B.1 r_3 -ийг дараах байдлаар илэрхийлж болно: 5pt

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

k_1 болон k_2-ийг ашиглан C-г **илэрхийлнэ үү** .

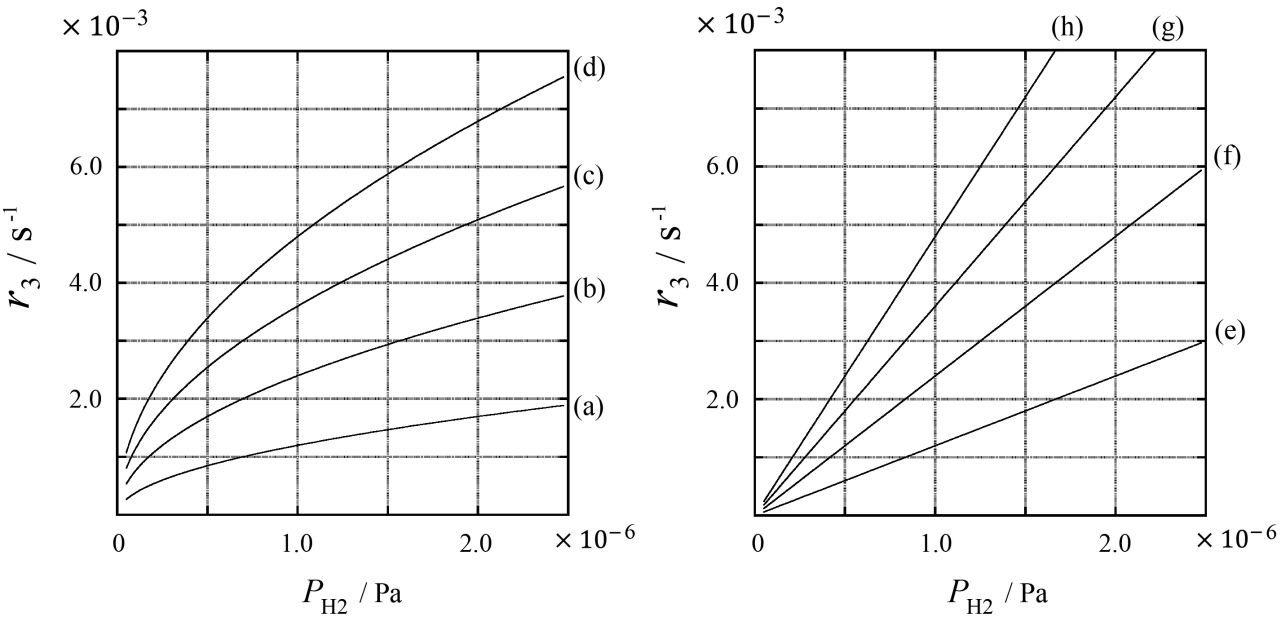
$S = 1.0 \times 10^{-3}$ м^2 гадаргуугийн талбай бүхий металлын дээжийг H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Па) бүхий сав (1л = 1.0×10^{-3} м^3)-нд байрлуулсан. Гадаргуу дээр устөрөгчийн атомын адсорбцилогдсон цэгийн нягтрал $N = 1.3 \times 10^{18}$ м$^{-2}$байв. Гадаргуугийн температурыг $T = 400$ K байлгасан. Урвал (1) явагдахад устөрөгчийн даралт P_{H_2} тогтмол $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Па с$^{-1}$ хурдтайгаар бууравв.

Устөрөгч H_2-ийг идеаль хий, металлын эзэлхүүнийг тооцохооргүй маш бага гэж тус тус үзнэ.

B.2 Нэгж хугацаанд гадаргуугийн нэгж талбайд абсорбцилогдсон H атомын молийн тоо, A [моль с$^{-1}$ м$^{-2}$]-г **тооцоолно уу**. 3pt

B.3 $T = 400$ K үед C нь 1.0×10^2 Па$^{-1}$-тэй тэнцүү байна. k_3-ийг 400 K-д **тооцоолно уу**. 3pt
Хэрэв **B.2**-т хариулж чадаагүй бол $A = 3.6 \times 10^{-7}$ моль с$^{-1}$ м$^{-2}$-ийг энэ тооцоондоо ашиглана уу.

B.4 Өөр нэгэн T-ийн үед $C = 2.5 \times 10^3$ Па$^{-1}$ болон $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ с$^{-1}$ гэж өгөгджээ. Энэ температурт P_{H_2}-ээс хамаарсан функц болох r_3-ийн хувьд тохирох графикийг (a)–(h)-ээс **сонгоно уу**. 3pt



Металлын гадаргуу дээрх устөрөгч

А хэсэг

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

В хэсэг

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ моль $с^{-1}$ $м^{-2}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ $с^{-1}$

B.4 (3 pt)

_____

MNG-2 C-2 C
Gerel Bayarmagnai

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

Изотоп - Цаг хугацааны капсул

Нийт онооны 11 %					
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	Нийт
Оноо	8	8	10	9	**35**
Үнэлгээ					



Молекулын бүтэц нь зөвхөн изотопын найрлагаараа ялгаатай CH_4, CH_3D зэрэг бодисуудыг изотополог гэж нэрлэдэг. Изотопологийг ижил химийн шинж чанартай гэж үздэг боловч үнэндээ ялимгүй ялгаатай.

Энэ даалгаварт харуулсан бүх бодисууд хийн төлөвт байна гэж үзнэ.

Дараах тэнцвэрийг авч үзье:

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

Системийн боломжит микро төлөв байдлын тоо W ихсэхэд энтропи, S ихэсдэг:

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

$^{12}C^{16}O_2$ ба $^{12}C^{18}O_2$ хувьд $W = 1$ байна. Эсрэгээрээ, $^{12}C^{16}O^{18}O$ молекулын хувьд $W = 2$ байдаг нь энэ молекул дахь хүчилтөрөгчийн атомууд ялгаатай байдгаас болно. Тэгшитгэл 1-д харуулснаар тэнцвэрийн баруун талд хоёр молекул $^{12}C^{16}O^{18}O$ байгаа учир, $W = 2^2 = 4$ болно.

A.1 Тэгшитгэл 3-ын энтальпийн өөрчлөлт, ΔH температураас үл хамааран эерэг байна. 8pt

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

Тэгшитгэл 3-ын хувьд маш бага ($T \rightarrow 0$) ба маш өндөр ($T \rightarrow +\infty$) температурт тэнцвэрийн тогтмол, K-г **тооцоолно уу**. Эдгээр температурт урвал өөрчлөгдөөгүй хэвээр байх ба ΔH нь өндөр температурт тогтмол утгад шилждэг гэж үзнэ.

Дараах процессын ΔH-ийг молекулын хэлбэлзлээр тайлбарлаж болдог.

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

T = 0 K үед хэлбэлзлийн давтамж нь ν [с$^{-1}$] байх диатомт молекулын хэлбэлзлийн энергийг дараах байдлаар илэрхийлнэ:

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

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

Энд k нь хүчний тогтмол, μ нь ангижирсан масс бөгөөд ангижирсан массыг диатомт молекул дахь хоёр атомын масс m_1 ба m_2-оор дараах тэгшитгэлийн дагуу тодорхойлно:

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

A.2 H_2-ийн хэлбэлзлийг долгионы тоогоор илэрхийлэхэд 4161.0 см$^{-1}$ байжээ. Тэгшитгэл 4-ийн ΔH-ийг T = 0 K үед Ж моль$^{-1}$ нэгжээр **тооцоолно уу.** 8pt

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

- Зөвхөн хэлбэлзлийн энерги ΔH-д өөрчлөлт оруулдаг
- H_2, HD, D_2-ийн k утга ижил
- H-ийн масс 1 Да, D-ийн масс 2 Да

байна гэж үзнэ.

Тэнцвэр тогтсон системд H_2, HD, D_2-ийн молийн харьцаа температураас хамаарна. Энд Δ_{D_2} нь D_2-ийн молийн харьцааны өөрчлөлтөөр тодорхойлогдоно.

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

Энд: R_{D_2} нь дээжин дэх $\frac{[D_2]}{[H_2]}$-г, $R^*_{D_2}$ нь $T \to +\infty$ үеийн $\frac{[D_2]}{[H_2]}$-г илэрхийлнэ. Изотопын тархалт $T \to +\infty$ үед санамсаргүй болж байгааг анхаарна уу.

A.3 Тэгшитгэл 4-ийн тэнвэрийн тогтмол K нь 0.300 байх температурт тэнцвэр тогтсон үед байгаль дахь D тархалтаар **Δ_{D_2}-ыг тооцоолно уу**. D ба H-ийн байгаль дахь тархалтын молийн доль 1.5576×10^{-4} ба $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ байна гэж үзнэ. 10pt

Ерөнхийдөө нэг молекулд хоёр хүнд изотопын атом агуулдаг давхар халагдсан изотопологийн молийн доль температур буурах тусам нэмэгддэг. 44 ба 47 молекулын жинтэй CO_2 молекулуудын молийн харьцааг авч үзье, тэдгээрийг доор $CO_2[44]$ ба $CO_2[47]$ гэж тэмдэглэсэн болно. Δ_{47}хэмжигдэхүүнийг дараах байдлаар тодорхойлно.

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

R_{47} нь дээжин дэх $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ ба R_{47}^* нь $T \to +\infty$ үеийн $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$-г илэрхийлнэ. Байгаль дахь нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн изотопуудын тархалтын молийн долийг доор харуулав. Энд харуулаагүй изотопуудыг тооцохгүй орхино.

	^{12}C	^{13}C
байгаль дахь тархалт	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
байгаль дахь тархалт	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47}-ийн температураас хамаарах хамаарлыг дараах байдлаар тодорхойлно, энд T-ийг Кельвиний нэгжээр өгсөн:

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

A.4 Антарктидын далайн ёроолоос олдсон чулуужсан планктоны R_{47} нь 4.50865×10^{-5} байв. Энэ R_{47}-г ашиглан температурыг **тооцоолно уу.** Энэ температурыг планктон амьдарч байсан үеийн агаарын температур гэж үздэг. Тооцоонд зөвхөн хамгийн түгээмэл изотополог $CO_2[47]$ авна. 9pt

Изотоп - Цаг хугацааны капсул

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ Ж моль$^{-1}$

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

MNG-2 C-3 C
Gerel Bayarmagnai

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.

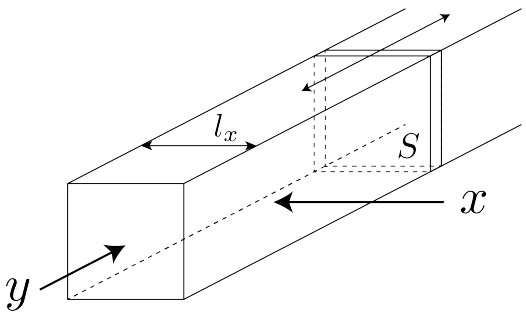
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Q3-1

Mongolian (Mongolia)

Ламберт-Бээрийн хууль?

Нийт онооны 8%				
Асуулт	A.1	B.1	B.2	Нийт
Оноо	10	6	6	**22**
Үнэлгээ				

Энэхүү бодлогод уусгагч болон савны шингээлтийг тооцохгүй. Бүх уусмал болон хийн температур нь тогтмол 25 °C байсан.

A хэсэг

HA болон NaA-г ашиглан **X**-ийн усан уусмалыг бэлтгэсэн. **X**-ийн уусмал дахь $[A^-]$, $[HA]$, $[H^+]$-ийн концентрац тус бүр 1.00×10^{-2} моль $л^{-1}$, 1.00×10^{-3} моль $л^{-1}$, 1.00×10^{-4} моль $л^{-1}$ ба дараах хүчил-суурийн тэнцвэрт хамаарна:

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

A хэсэгт оптик замын урт l болно. Шингэрүүлэлтийн дараах нягтын өөрчлөлтийг тооцохгүй. Тэгшитгэл 1-ээс өөр химийн урвал явагдахгүй гэж үзнэ үү.

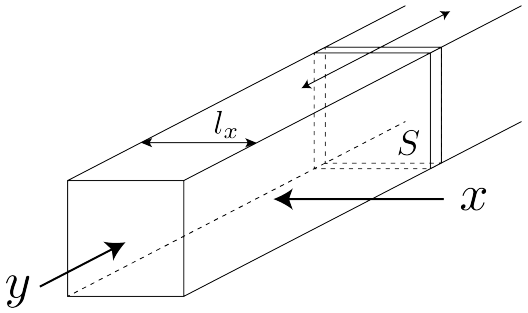
A.1 λ_1 долгионы уртад **X**-ийн шингээлт A_1. **X**-ийн уусмалыг pH = 2.500-тай давсны хүчлийн уусмалаар анхны эзэлхүүнийг 2 дахин их болтол шингэрүүлсэн. Шингэрүүлэлтийн дараах шингээлт λ_1-тA_1 хэвээр байв. λ_1-т HA болон A^--ийн шингээлтийн коэффициентууд харгалзан ε_{HA} ба ε_{A^-} бол $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ -ийн харьцааг **тодорхойлно уу**. 10pt

B хэсэг

Хийн фаз дахь дараах тэнцвэрийг авч үзье.

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

S хөндлөн огтлолтой хөдөлгөөнт хана бүхий тэгш өнцөгт тунгалаг сав (доорх зургийг харна уу)-ыг P даралттай цэвэр D хийгээр дүүргэсэн ба тэнцвэр тогтсоны дараа нийт даралт P өөрчлөгдөөгүй. Хийн шингээлт нь $A = \varepsilon(n/V)l$ бөгөөд ε, n, V ба l нь харгалзан шингээлтийн коэффициент, хийн молийн тоо, хийн эзэлхүүн, оптик замын урт юм. Хийн холимог дахь бүх хийг идеаль хий гэж үзнэ.



Тооцоонд дараах тэмдэглэгээг хэрэглээрэй.

	Анхны төлөв		Тэнцвэрийн дараах	
	D	M	D	M
Парциал даралт	P	0	p_{D}	p_{M}
Молийн тоо	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Эзэлхүүн	V_0		V	

B.1 λ_{B1}-т хийн шингээлтийг x ($l = l_x$) чиглэлийн дагуу хэмжихэд анхны төлөв болон тэнцвэрийн дараах хоёулаа A_{B1} байв. D болон M-ийн шингээлтийн коэффициент харгалзан ε_{D} ба ε_{M} бол λ_{B1} дэх $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ -ийн харьцааг **тодорхойлно уу.** 6pt

B.2 λ_{B2} дэх хийн шингээлтийг y чиглэлийн дагуу хэмжихэд анхны төлөв ($l = l_{y0}$) болон тэнцвэрийн дараах ($l = l_y$) хоёулаа A_{B2} байв. λ_{B2} дэх $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$-ийн харьцааг **тодорхойлно уу.** 6pt

Ламберт-Бээрийн хууль?

А хэсэг

A.1 (10 pt)

(Үргэлжлэл дараагийн хуудсанд)

A.1 (cont.)

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

В хэсэг

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

MNG-2 C-4 C
Gerel Bayarmagnai

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 $-38\,^{\circ}$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 $-38\,^{\circ}$C and 1 bar.

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

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

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

Цайрын исэлдэн-ангижрах хими

Нийт онооны 11%							
Асуулт	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Нийт**
Оноо	6	5	4	3	5	9	**32**
Үнэлгээ							



Цайрыг удаан хугацааны туршид гууль болон ган материалын хайлш болгон хэрэглэж ирсэн. Усыг хоргүйжүүлэхийн тулд үйлдвэрийн бохир усанд агуулагддаг цайрыг тунадасжуулан салгаж, гарган авсан тунадасыг ангижруулан металл цайр болгоод дахин ашигладаг.

A хэсэг

25 °C-т цайрын гидроксид $Zn(OH)_2(s)$-ийн уусахын тэнцвэр болон холбогдох тэнцвэрийн тогтмолуудыг тэгшитгэл 1-4-т өгөв.

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

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

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

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

Цайрын уусах чанар, S (ханасан уусмал дахь цайрын концентрац)-г тэгшитгэл 5-т өгөв.

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

A.1 Тэгшитгэл 1-4-д тэнцвэр тогтсон үед $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ гурваас pH-ийн ямар мужид $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ нь хамгийн их байхыг **тооцоолно уу.** 6pt

A.2 pH = 7.00-тай $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$-ийн ханасан уусмал бэлтгэж, шүүсэн. Шүүгдэсний pH-ийг 12.00 болтол NaOH нэмсэн. pH-ийг 7.00-с 12.00 болтол ихэсгэхэд тунадасжсан цайрын молийн хувийг **тооцоолно уу**. Эзэлхүүн болон температурын өөрчлөлтийг тооцохгүй. 5pt

B хэсэг

Тунадасжсан цайрын гидроксидыг халааж доорх урвалын дагуу цайрын оксидыг гарган авдаг.

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

Цайрын оксидыг устөрөгчтэй урвалд оруулж металл цайр болтол ангижруулна.

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

B.1 Урвал (7)-д устөрөгчийн даралтыг 1 бар байлгахын тулд үүссэн усны уурын парциал даралтыг бууруулах шаардлагатай байдаг. 300 °C-т урвал (7)-г явуулах үеийн усны уурын парциал даралтын дээд хязгаарыг **тооцоолно уу.** Энд, бүх хийн хувьд 300 °C, 1 бар даралтанд цайрын оксид болон усны уурын үүсэхийн Гиббсийн энерги $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ кЖ моль$^{-1}$ болон $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ кЖ моль$^{-1}$ болно. 4pt

Металл цайрыг металл-агаарын батарейнд сөрөг электрод (анод)-ын материал болгон ашигладаг. Электрод нь Zn ба ZnO-ээс бүрдэнэ. Батарейд явагдах исэлдэн-ангижрах урвалын тэгшитгэл болон 25 °C, 1 бар даралтанд цахилгаан хөдөлгөх хүч (ц.х.х), E°-г доор харуулав.

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

B.2 Цайр-агаарын батарейг 20 мА гүйдлийн хүчээр 24 цаг хэрэглэхэд цэнэггүй болдог. Батарейн сөрөг электрод (анод)-ын массын өөрчлөлтийг **тооцоолно уу.** 3pt



Фүжи уул

B.3 Цайр-агаарын батарейн ц.х.х-ний хүрээлэн буй орчноос хамаарсан өөрчлөлтийг авч үзье. Фүжи уулын оргил - 3776 м өндөрт, $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (2-р сар)-т ц.х.х-ийг **тооцоолно уу.** 5pt

Атмосферын даралтыг h [м] өндөр ба T [°C] температураас хамааруулан дараах томьёогоор тооцдог:

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

Атмосфер дэх хүчилтөрөгчийн молийн харьцаа 21%.

Урвал (8)-ийн Гиббсийн энергийн өөрчлөлт нь $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$, 1 бар даралтад $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^{2}\ \mathrm{кЖ\,моль^{-1}}$ байна.

B.4 $25\,^{\circ}\mathrm{C}$-д урвал (6)-ийн Гиббсийн энергийн өөрчлөлтийг **тооцоолно уу**. 9pt

$25\,^{\circ}\mathrm{C}$, 1 бар даралтад $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ ба $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ гэсэн стандарт ангижрах потенциалуудыг тэгшитгэл (10) ба (11)-т өгөв.

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

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

Цайрын исэлдэн-ангижрах хими

А хэсэг

A.1 (6 pt)

< pH <

A.2 (5 pt)

_____ %

В хэсэг

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ бар

B.2 (3 pt)

_____ г

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ Ж моль$^{-1}$

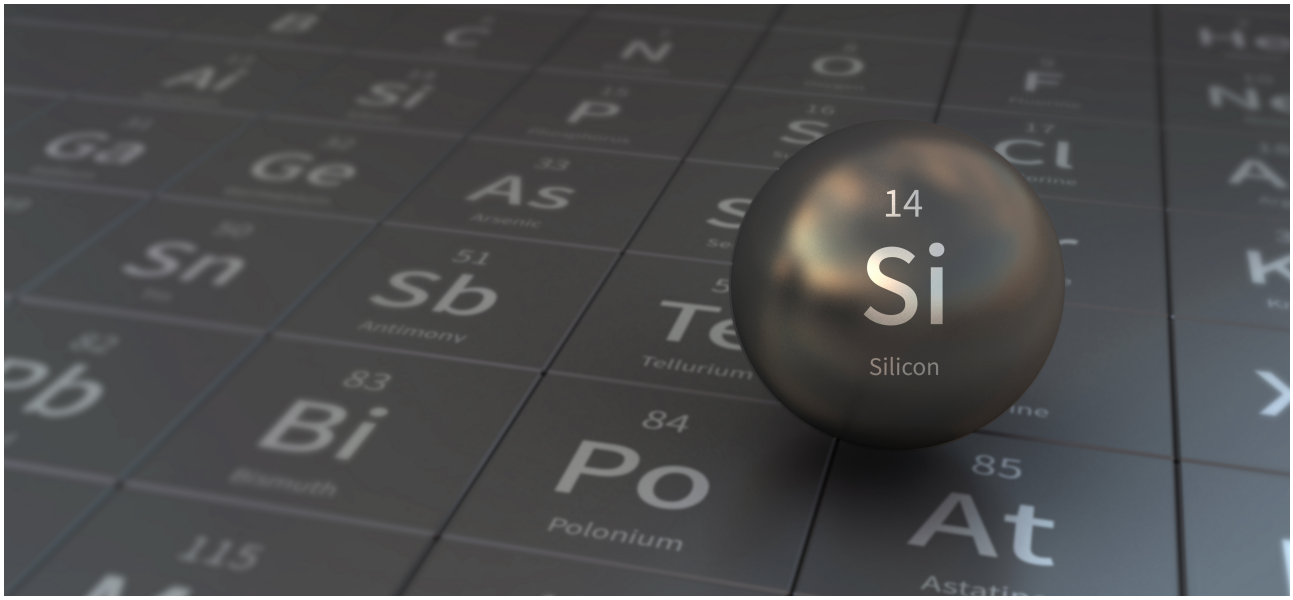
MNG-2 C-5 C
Gerel Bayarmagnai

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

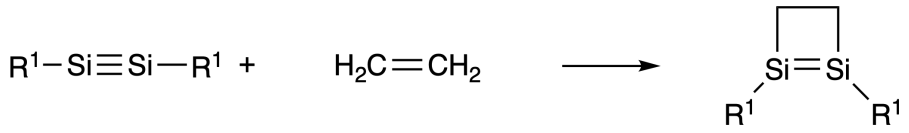
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



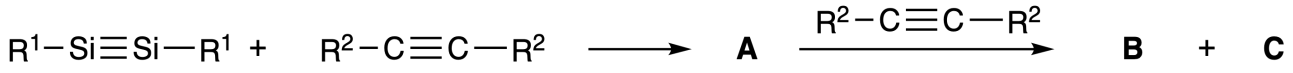
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

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

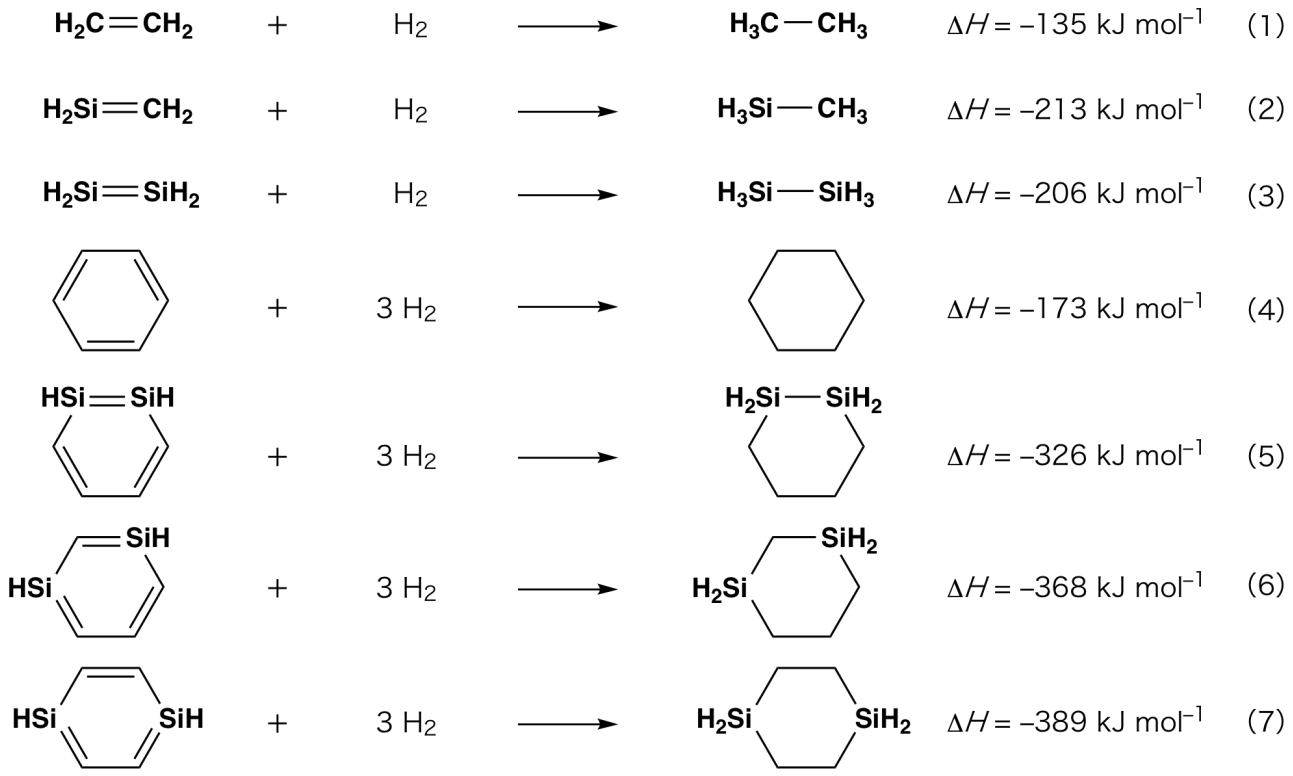


Fig. 1

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

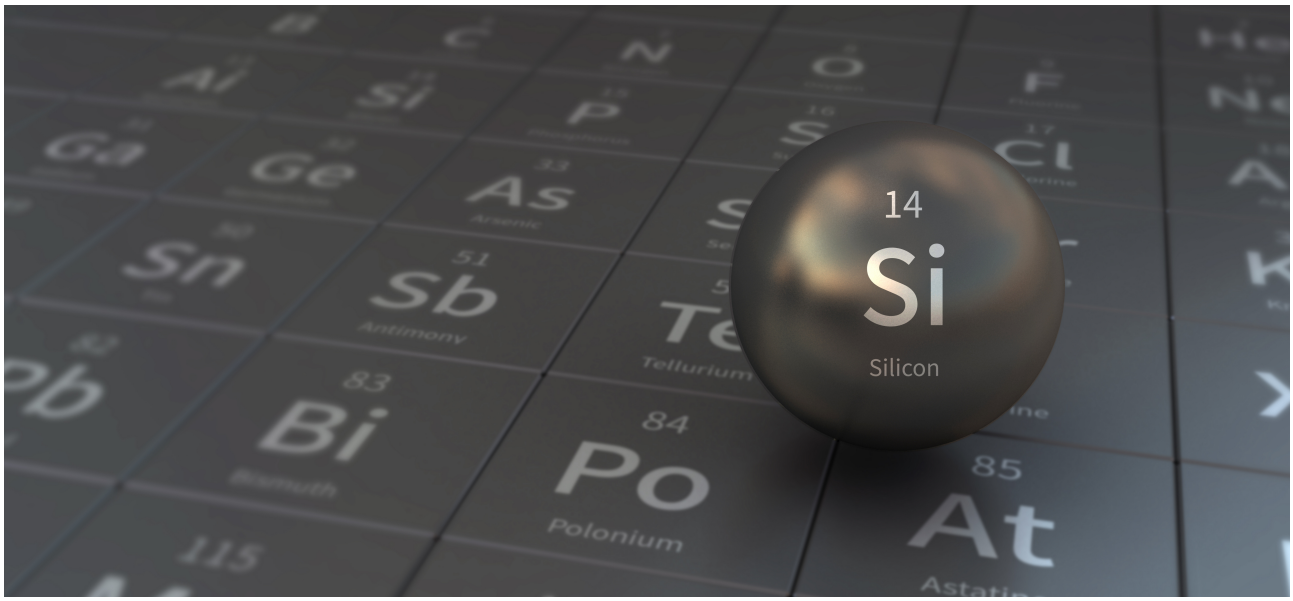
B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Q5-1

Mongolian (Mongolia)

Нууцлаг цахиур

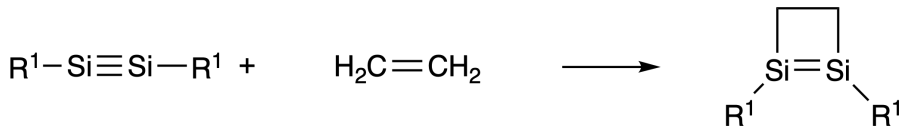
Нийт онооны 12 %								
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Нийт**
Оноо	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Үнэлгээ								



Цахиур нь нүүрстөрөгчийн нэгэн адил 14-р бүлгийн элемент боловч тэдгээрийн шинж чанар эрс ялгаатай байдаг.

A хэсэг

R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: органик халагч) гэх Si-Si гурвалсан холбоотой нэгдэл нь урвалын өндөр идэвхтэй байдгаараа C-C гуравчийн холбоотой нэгдлүүдээс ялгаатай. Жишээ нь үүнийг этилентэй урвалд оруулбал дөрвөн гишүүнтэй цагираг агуулсан бүтээгдэхүүн үүсгэдэг.

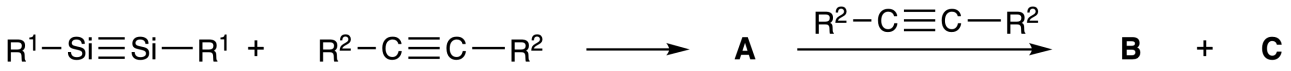


R^1–Si ≡ Si–R^1 бодисыг алкин (R^2–C ≡ C–R^2)-аар үйлчлэхэд дөрвөн гишүүнтэй цагираг бүхий **A** бодис эхний завсрын бүтээгдэхүүн хэлбэрээр үүсдэг. **A** бодис өөр нэг R^2–C ≡ C–R^2 молекултай урвалд орж **B** ба **C** изомеруудыг үүсгэдэг бөгөөд эдгээр нь хоёулаа бензолтой төстэй коньюгацлагдсан цагираг

Q5-2

Mongolian (Mongolia)

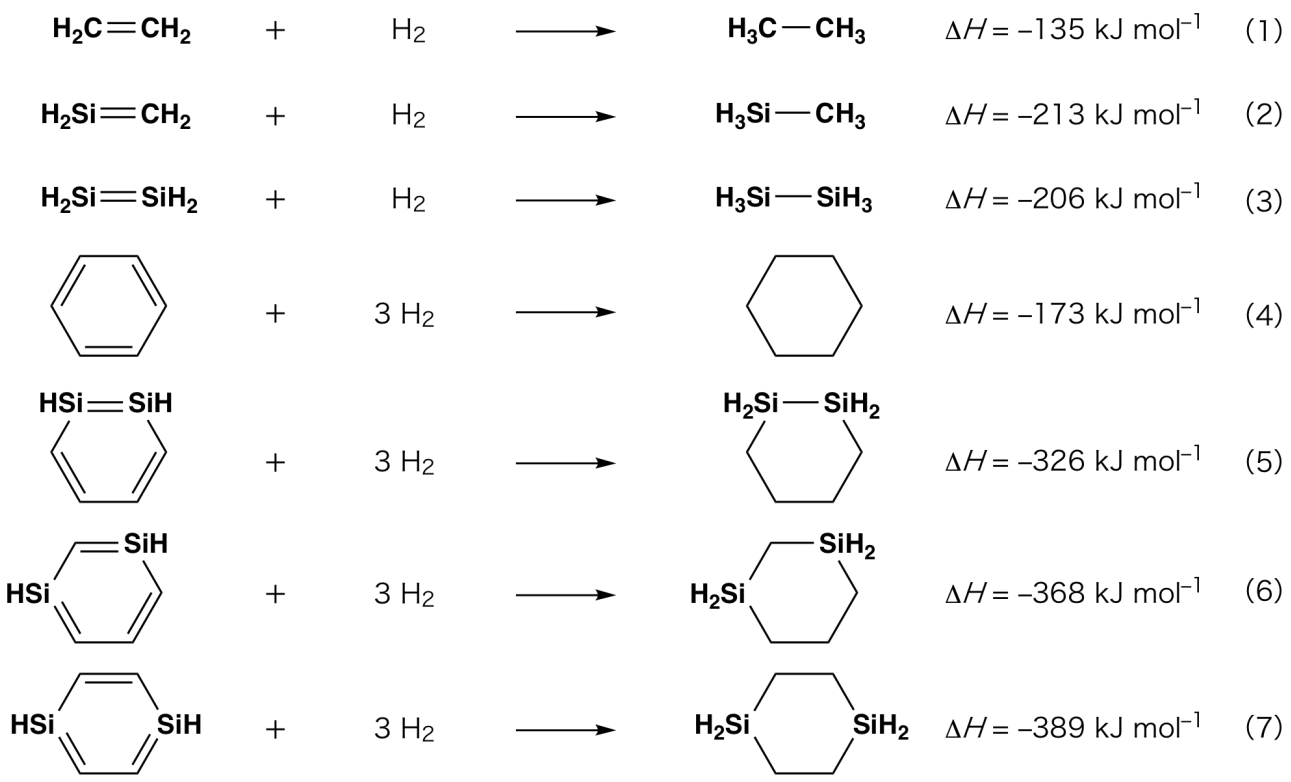
бүтэцтэй бөгөөд "дисилабензол" гэж нэрлэдэг. $(R^1\text{–}Si)_2(R^2\text{–}C)_4$ гэж томьёологдох зургаан гишүүнтэй цагираг агуулдаг.



^{13}C NMR шинжилгээгээр Si_2C_4 зургаан гишүүнтэй үндсэн цагираг нь **B** бодисынх хоёр, **C** бодисынх нэг сигнал өгсөн.

A.1 R^1, R^2, Si, C ашиглан **A, B, C** бодисуудын боломжит нэг резонанс бүтцийн томьёог **зурна уу.** 9pt

A.2 Доор үзүүлсэн (Зураг 1) зарим ханаагүй системийн устөрөгчжүүлэх урвалын энтальпийн өөрчлөлтийг ашиглан бензол ба **C** бодисын ($R^1 = R^2 = H$ гэж үзнэ) ароматик тогтворжилтийн энергийг эрэг утгатайгаар **тооцоолно уу.** 7pt



Зураг 1

C бодисын ксилолийн уусмалыг халаахад изомержих урвалд орж, **D** ба **E** нэгдлүүдийн тэнцвэрийн холимогийг үүсгэнэ. Молийн харьцаа 50.0 ˚C-д **D : E** = 1 : 40.0 ба 120.0 ˚C-д **D : E** = 1 : 20.0 байна.

A.3	**D** бодис нь **E** бодис болж хувирах урвалын ΔH-г **тооцоолно уу**. ΔH температураас хамаарахгүй гэж үзнэ.	6pt

C бодисоос **D** ба **E** болох изомержих урвал нь ямар ч σ холбоог таслалгүйгээр, π холбоог σ холбоо болгон хувиргах замаар явагддаг. ^{13}C-ЦСР шинжилгээгээр **D** бодисын Si_2C_4 үндсэн хэлхээ нэг сигнал, **E** бодис хоёр сигнал үзүүлэв. **D** бодисын үндсэн хэлхээнд гурван гишүүнтэй цагираг байхгүй бол **E** бодис нь нэг талаа хуваалцсан хоёр ширхэг гурван гишүүнт цагирагтай.

A.4	R^1, R^2, Si, C ашиглан **D** ба **E** бодисуудын бүтцийн томъёог **зурна уу**.	10pt

B хэсэг

Цахиур нь фтор зэрэг цахилгаан сөрөг чанар ихтэй элементүүдтэй хүрээллийн тоо өндөр (дөрвөөс илүү халагчтай) координацийн нэгдлүүд үүсгэх чадвартай. Металлын фторидуудыг ихэвчлэн фторжуулагч урвалж болгон ашигладаг, мөн түүнчлэн цахиурын фторидын координацийн нэгдлүүд нь фторжуулагч урвалж болдог.

Na_2SiF_6 ашиглан CCl_4-ийг фторжуулах урвалыг дараах байдлаар явуулдаг.

- **Na_2SiF_6-ын уусмалын стандарт тогтоох**:

· Бэлтгэх

F усан уусмал: 0.855 г Na_2SiF_6 (188.053 г / моль) усанд уусгана. (Нийт эзэлхүүн 200 мл)

G усан уусмал: 6.86 г $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 г / моль) усанд уусгана. (Нийт эзэлхүүн 200 мл)

· Ажлын явц

50 мл **F** уусмал дээр **G** уусмалыг дуслаар нэмж тунадасжуулах урвалын титрлэлтийг хийнэ. Ксиленол оранж нь Ce^{3+} ионтой холбогдож индикаторын үүрэг гүйцэтгэнэ. 18.8 мл **G** уусмал зарцуулагдсаны дараа уусмалын өнгө шараас ягаан өнгөтэй болов. Үүссэн тунадас нь Ce^{3+} агуулсан бинар нэгдэл байсан ба цахиурын нэгдэл нь зөвхөн $Si(OH)_4$ байв.

B.1	Na_2SiF_6-ын $Ce_2(SO_4)_3$-тай урвалд орох урвалын тэгшитгэлийг **бичиж** тэнцүүлнэ үү.	5pt

- **CCl_4-ийн Na_2SiF_6-тай урвал:**

(Дараах үйл ажиллагааны явцад ууршилт гэх мэт бодисын алдагдалыг тооцохгүй.)

Na_2SiF_6 (x [г])-ыг авч CCl_4 (500.0 г) дээр нэмж даралтад тэсвэртэй саванд битүүмжлээд 300˚C хүртэл халааж урвалыг явуулна. Урвалд ороогүй Na_2SiF_6 ба үүссэн NaCl-ыг шүүж зайлуулав. Шүүгдэсийг 1.00 л хүртэл CCl_4-өөр шингэлэв (**H** уусмал). **H** уусмалын ^{29}Si ба ^{19}F ЦСР спектрүүдээр SiF_4 нь цахиур агуулсан ганц нэгдэл болохыг харуулжээ. ^{19}F ЦСР спектрүүдэд SiF_4-оос гадна $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, CF_4 харгалзах сигналууд ажиглагдсан (хүснэгт 1). ^{19}F ЦСР спектрийн интеграцийн харьцаа фторын цөмийн тоотой пропорциональ байна.

Хүснэгт 1

^{19}F ЦСР дүн	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Интеграцийн харьцаа	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 гидролизын урвалд дараах тэгшитгэл (8)-ийн дагуу орж H_2SiF_6 үүсгэдэг:

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

H уусмал (10 мл) дээр илүүдэл хэмжээний ус нэмж SiF_4-ийг бүрэн гидролизод оруулсан. Усан уусмал дахь гидролизоос үүссэн H_2SiF_6-ийг салгасны дараа саармагжуулж, бүрэн Na_2SiF_6 (**J** усан уусмал) болгон хувиргав.

Эхний шатанд шүүж зайлуулсан (доогуур зураастай) урвалд ороогүй Na_2SiF_6 ба NaCl-ын тунадасыг усанд бүрэн уусгаж усан уусмал (уусмал **K**; 10.0 л) болгов.

Дараа нь **G** уусмалыг ашиглан тунадасжих урвалын титрлэлт хийхэд титрлэлтийн эцсийн цэгүүд дараах байдалтай байна:

· **J** уусмалд (бүх уусмал): 61.6 мл.

· 100 мл **K** уусмалд: 44.4 мл.

NaCl эсвэл SiO_2 зэрэгцэн орших нь тунадасжих титрлэлтэд ямар ч нөлөө үзүүлэхгүй гэдгийг анхаарна уу.

B.2	Урвалын саванд (доогуур зураастай мэдээлэл) үүссэн NaCl-ийн масс, эх бодис болгон ашигласан Na_2SiF_6-ын массыг (x[г]) тус тус **тооцоолно уу.**	15pt

B.3	Эх бодис болгосон ашигласан CCl_4-ийн 77.8 % нь урвалд ороогүй. Үүссэн CF_3Cl-ийн массыг **тооцоолно уу.**	8pt

Нууцлаг цахиур

А хэсэг

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : кЖ моль$^{-1}$, **C** : кЖ моль$^{-1}$

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ кЖ моль$^{-1}$

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Part B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(Үргэлжлэл дараагийн хуудсанд)

B.2 (cont.)

NaCl : г, Na_2SiF_6 : г

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : r

MNG-2 C-6 C
Gerel Bayarmagnai

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:

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

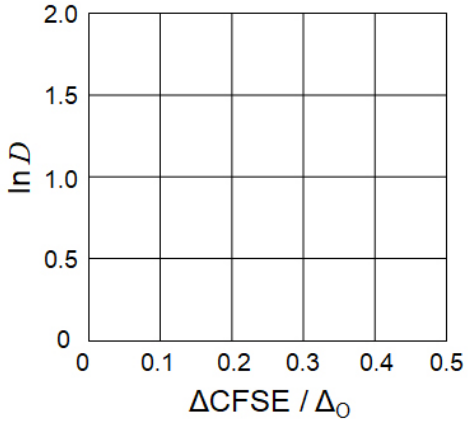
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	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}).

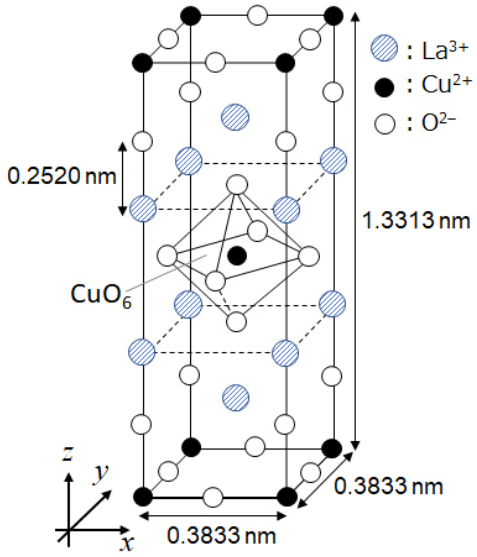


Fig. 1

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.

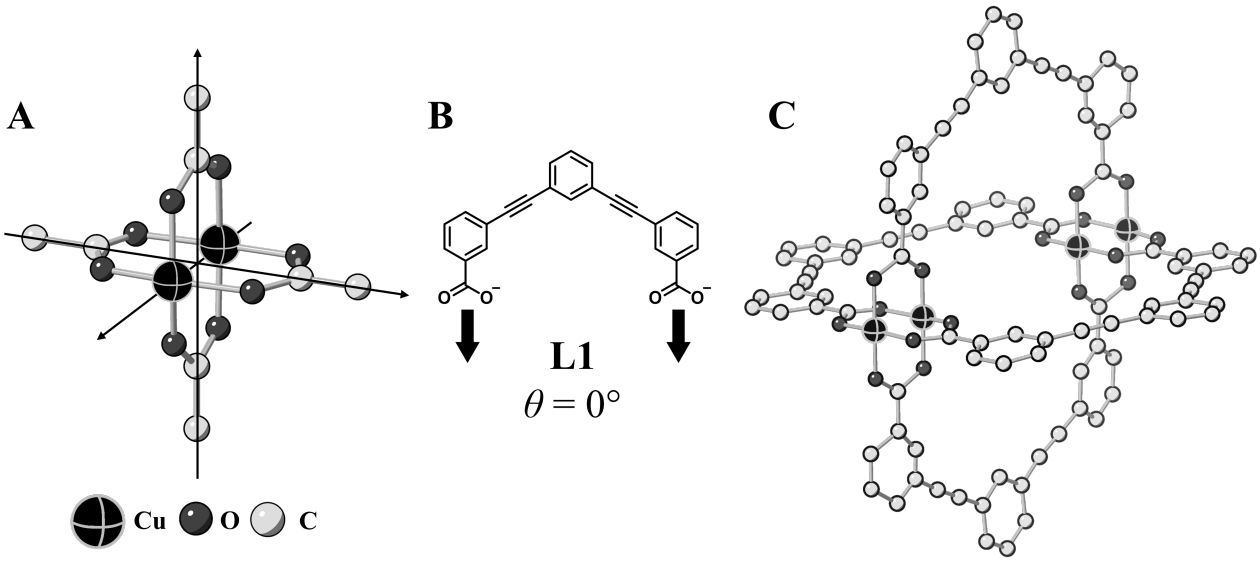
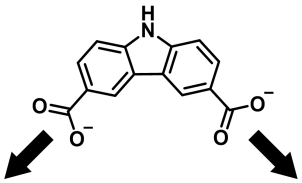


Fig. 2

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.

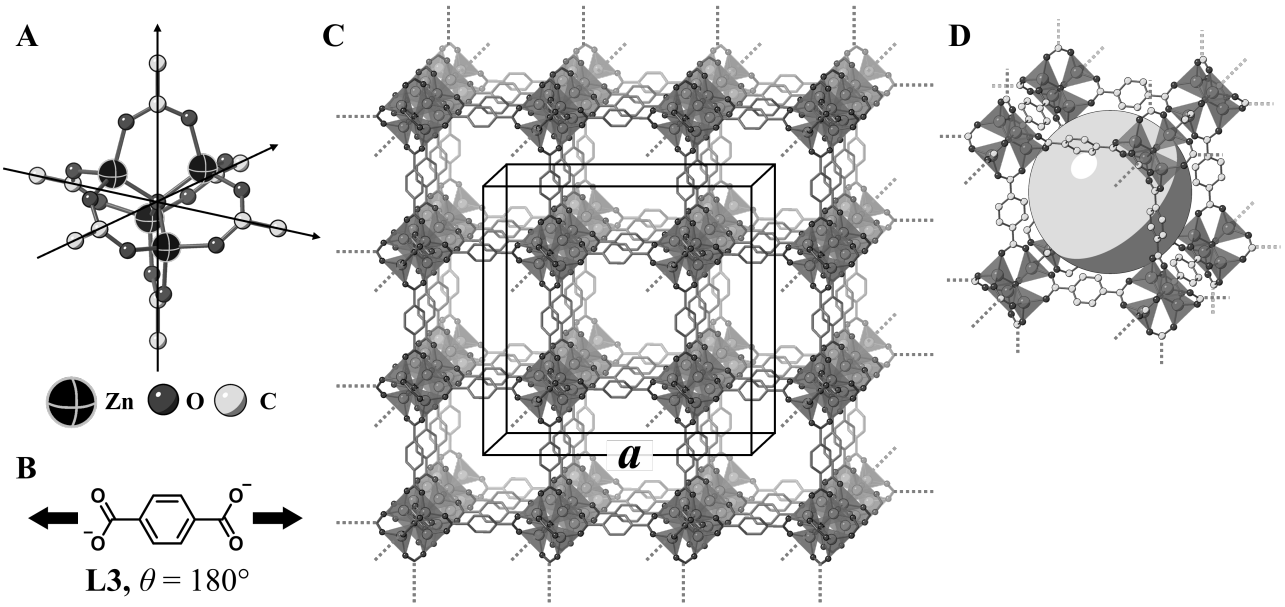


Fig. 3

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

Mongolian (Mongolia)

Шилжилтийн металлын нэгдлийн хатуу төлөвийн хими

Нийт онооны 13 %											
Асуулт	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Нийт**
Оноо	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Үнэлгээ											



Сакуражима арал дахь галт уул

A хэсэг

Япон бол дэлхийд хамгийн олон галт уултай улсуудын нэг юм. Силикатын эрдэсүүд галт уулын магмаас талсжихад магма дахь шилжилтийн металлын ионуудын нэг хэсэг (M^{n+}) нь силикатын эрдсийн бүрэлдэхүүнд орж ирдэг. Энэ бодлогод судлах M^{n+} нь оксид ион (O^{2-})-оор хүрээлэгдсэн, магмад дөрвөн хүрээллийн атомтай тетраэдр (T_d) геометртэй, силикат эрдсүүдэд зургаан хүрээллийн атомтай октаэдр (O_h) геометртэй, хоёулаа өндөр спинт электрон конфигурацтай байдаг. Силикат эрдэс ба магмын хоорондох M^{n+}-ийн түгэлтийн коэффициентийг дараахь байдлаар илэрхийлж болно:

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

энд $[M]_s$ ба $[M]_l$ нь харгалзан силикат эрдэс ба магм дахь M^{n+}-ийн концентрац юм. Доорх хүснэгтэд Cr^{2+}ба Mn^{2+}-ийн хувьд D-ийн утгыг харуулав.

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

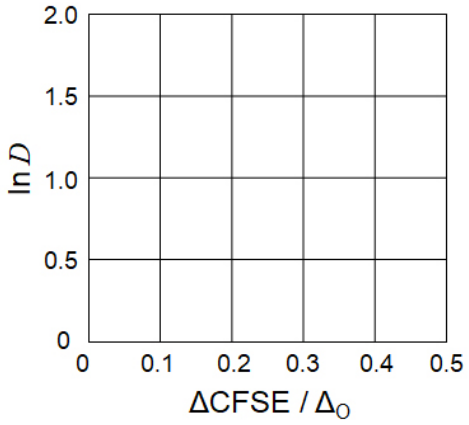
Q6-2

Mongolian (Mongolia)

Октаэдр O_h орон дахь M^{n+}-ийн d-орбиталын хуваагдлын энергийн нь Δ_O, талст орны тогтворжилтын энерги (CFSE) нь $CFSE^O$ байна гэе. Харин тетраэдр T_d оронд харгалзан Δ_T ба $CFSE^T$ байна гэе.

A.1 Cr^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}-ийн хувьд $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE-ийг тооцоолж Δ_O-оор **илэрхийлнэ үү**. 6pt
$\Delta_T = 4/9\Delta_O$ гэж үзнэ.

A.2 Дараах зураг үзүүлсэн Декартын координатын систем дээр $\ln D$-ийн ΔCFSE/Δ_O -ээс хамаарах хамаарлыг зурахад шугаман хамаарал ажиглагдана. 3pt
Co^{2+}-ийн хувьд D-г нь **тооцоолно уу**.



Металлын оксид, MO (M: Ca, Ti, V, Mn, эсвэл Co) нь чулуун давсны бүтэцтэй талсжихад M^{n+} нь O_h геометртэй, өндөр спинт электронт бүтэцтэй байдаг. Эдгээр оксидуудын талст торын энтальпи нь ионы радиус ба цэнэг, O_h орон дахь M^{n+}-ийн CFSE-ийн зарим хувь нэмэрт суурилсан Кулоны харилцан үйлчлэлээр голлон тодорхойлогддог.

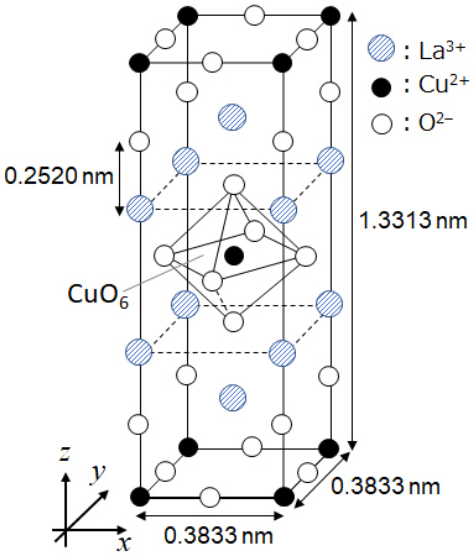
A.3 (a) - (f) сонголтуудаас тохирох талст торын энтальпи [кЖ моль$^{-1}$]-ийн багцыг **сонгоно уу**. 3pt

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

B хэсэг

La^{3+} ба Cu^{2+} агуулсан холимог оксид **A** нь Зураг 1-д үзүүлсэн тетрагональ эгэл үүртэй талстаар талстжидаг.

$[CuO_6]$ октаэдрт *z* тэнхлэгийн дагуух Cu – O зай (l_z) нь *x* тэнхлэгийн дагуух зай (l_x)-наас илүү урт бөгөөд $[CuO_6]$ нь зөв октаэдр O_h геометрээс гажсан байдаг. Энэ гажилт нь e_g орбиталууд ($d_{x^2-y^2}$ ба d_{z^2})-ийг үл мөхөөгдсөн болгодог.



Зураг 1.

Металлын хлоридуудыг скварайны хүчил $C_4H_2O_4$ (хоёр суурьт хүчил) агуулсан аммиакийн шингэрүүлсэн уусмалд холиход **B** комплекс үүсэх ба **B**-г дулааны задрал (пиролиз)-д оруулж **A**-г синтезлэдэг.

Хуурай агаарт 200°C хүртэлх температурт **B**-ийн пиролизоор талстжсан усаа алдсанаас болж жин нь 29.1%-иар багасаж, цааш нь 700°C хүртэл халаахад CO_2 ялгарснаас дахин жин нь багасдаг. **B**-ээс **A** үүсэх үеийн нийт жингийн алдагдал 63.6% байна. Пиролизийн урвалд зөвхөн ус ба CO_2 ялгарсан болохыг анхаарна уу.

B.1	**A** болон **B**-ийн химийн томьёог **бичнэ үү**.	6pt
B.2	Зураг 1-ийг ашиглан l_x болон l_z -ийг **тооцоолно уу**.	4pt
B.3	Зураг 1-д үзүүлсэн **A** эгэл үүр дэх $[CuO_6]$ гажсан октаэдрийн Cu^{2+}-ийн хувьд e_g орбитал ($d_{x^2-y^2}$ ба d_{z^2})-ийн хуваагдлыг (i) ба (ii)-д зурж орбиталуудын нэрийг **бичиж**, хариултын хуудас дахь тасархай зураасаар хүрээлсэн хайрцагт электронт бүтцийн диаграммыг **зурна уу**.	4pt

Q6-4

Mongolian (Mongolia)

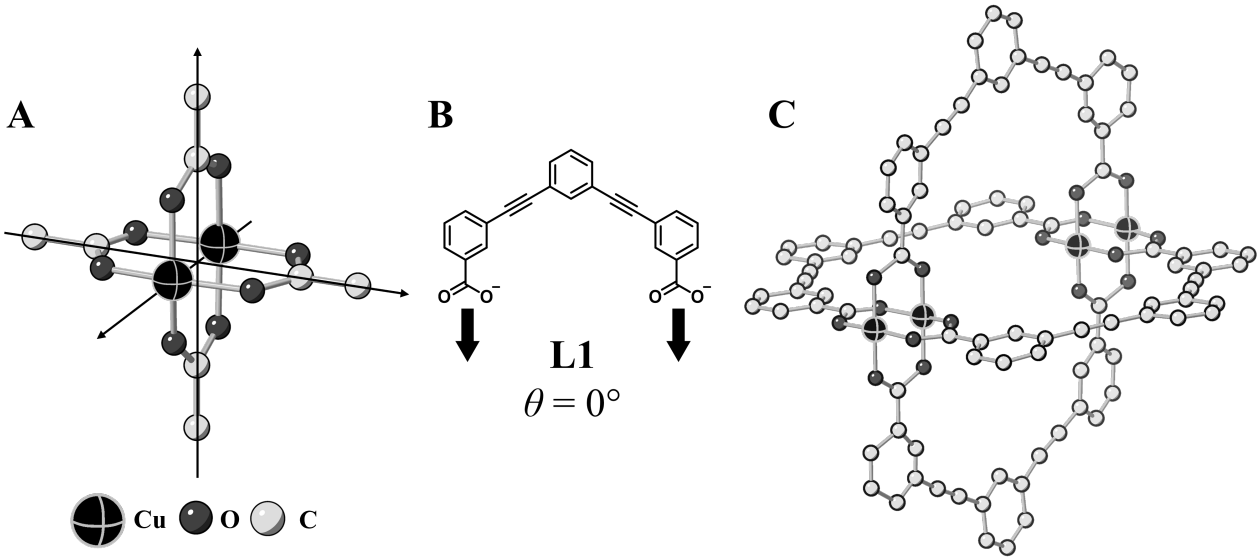
A нь тусгаарлагч юм. Нэг La^{3+} ионыг нэг Sr^{2+} ионоор халахад талст торд цахилгаан дамжуулах чадвартай нэг нүх үүснэ. Үүний дүнд Sr^{2+}-жуулсан **A** нь 38 K-ээс доош температурт хэт дамжуулагч болдог. Халах урвал явагдахад **A**-д үүсэх нүхний концентрац 2.05×10^{27} $м^{-3}$ байна.

B.4	Халах урвал дахь молийн харьцаанд үндэслэн Sr^{2+} -ээр халагдсан La^{3+}-ийн долийг **тооцоолно уу**. Халах урвалаар ионуудын валент болон талстын бүтэц өөрчлөгддөггүйг анхаарна уу.	4pt

C хэсэг

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ нь дөрвөн $CH_3CO_2^-$-оор хүрээлэгдсэн хоёр Cu^{2+}-ээс тогтоно (Зураг 2-ын A). Дөрвөн $CH_3CO_2^-$-ийн нүүрстөрөгчийн атомууд хоёр тэнхлэгийн дагуу, хоёр Cu^{2+} нь нөгөө тэнхлэгийн дагуу тус тус байрласан, бүгд бие биетэйгээ харилцан ортогональ (перпендикуляр) чиглэл бүхий $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ нь бүтцийн өндөр тэгш хэмтэй байна.

$CH_3CO_2^-$-ын оронд дикарбоксилатын лиганд хэрэглэхэд "торын комплекс" үүсдэг. $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ (Зураг 2-ын C) гэсэн торын комплекс нь хавтгай дикарбоксилат **L1** (Зураг 2-ын B) ба Cu^{2+}-ээс тогтоно. Зураг 2-ын B-д карбоксилатын координацын сумаар заасан хоёр чиглэлийн хоорондох θ өнцөг нь торын комплексын бүтцийг тодорхойлдог. **L1**-ийн хувьд θ өнцөг нь 0° байна. Зураг 2-т устөрөгчийн атомыг харуулаагүй болохыг анхаарна уу.



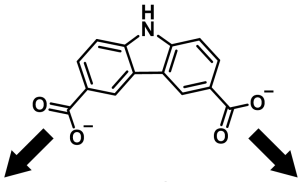
Зураг 2

Q6-5

Mongolian (Mongolia)

C.1 Доорх хавтгай дикарбоксилат **L2**-ийн θ нь 90˚байдаг. Хэрэв **L2** ба Cu^{2+}-ээс үүссэн торын комплексын найрлага нь $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ байдаг бол *n* ба *m*-ийн хамгийн бага бүхэл утгыг **тодорхойлно уу**. 5pt

L2-ийн зөвхөн CO_2^- бүлгүүд Cu^{2+} ионтай координацын холбоо үүсгэдэг гэж үзнэ.



L2

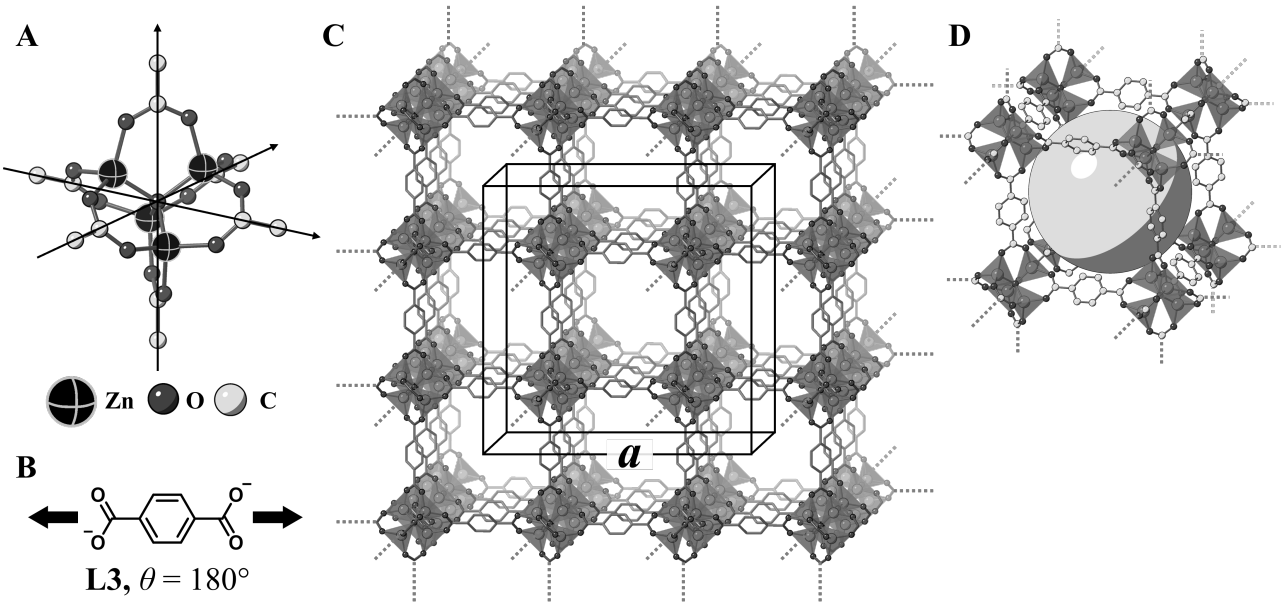
$\theta = 90°$

Q6-6

Mongolian (Mongolia)

Цайрын комплекс, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ нь тетраэдр байрлалтай дөрвөн Zn^{2+} зургаан $CH_3CO_2^-$, нэг O^{2-} агуулдаг (Зураг 3-ын A). $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$-д O^{2-} нь тэнхлэгийн эхлэл дээр байрладаг ба гурван тэнхлэгийн дагууд нүүрстөрөгчийн атом нь байрлах $CH_3CO_2^-$-үүд нь хоорондоо харилцан ортогональ чиглэлтэй байна.

$CH_3CO_2^-$-ийн оронд *n*-бензолдикарбоксилат (Зураг 3-ын B, **L3**, θ = 180°)-ийг ашиглахад Zn^{2+} кластерууд хоорондоо холбогдож “сүвэрхэг координацын полимер” (Зураг 3-ын C) гэж нэрлэгддэг талст хатуу (**X**)-г үүсгэдэг. **X**-ийн найрлага нь $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ бөгөөд нано хэмжээтэй хөндий бүхий куб талст бүтэцтэй. Зураг 3-ын D-д нэг хөндийг бөмбөрцөг хэлбэрээр, Zn^{2+}-ийн кластерийг Зураг 3-ын C, D-д хар саарал олон талтаар тус тус дүрсэлсэн болно. Устөрөгчийн атомыг Зураг 3-т харуулаагүй болохыг анхаарна уу.



Зураг 3

C.2	**X** нь хажуу талын урт нь a байх (Зураг 3-ын C), 0.592 g cm^{-3} нягттай куб эгэл үүрээс бүрдэнэ. a-ийг [см]-ээр **тооцоолно уу**.	5pt

C.3	**X** нь нэлээд олон тооны хөндий агуулдаг бөгөөд 1 бар даралт, 25°C-т 1 г **X** нь хөндийдөө 3.0×10^2 мл CO_2 хийг багтаах чадвартай. Нэг хөндийд байх CO_2-ын молекулын дундаж тоог **тооцоолно уу**.	5pt

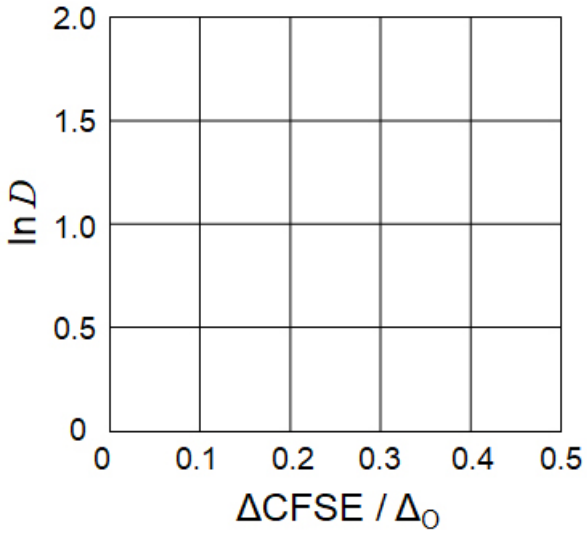
Шилжилтийн металлын хатуу төлөвийн хими

А хэсэг

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

B хэсэг

B.1 (6 pt)

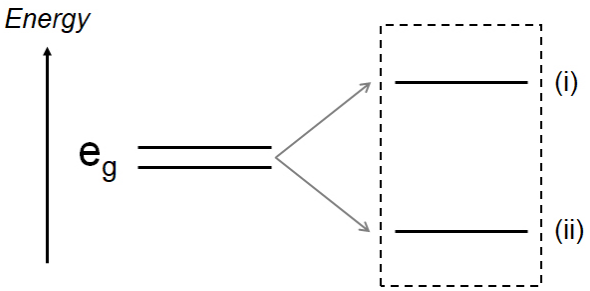
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

С хэсэг

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

MNG-2 C-7 C
Gerel Bayarmagnai

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.



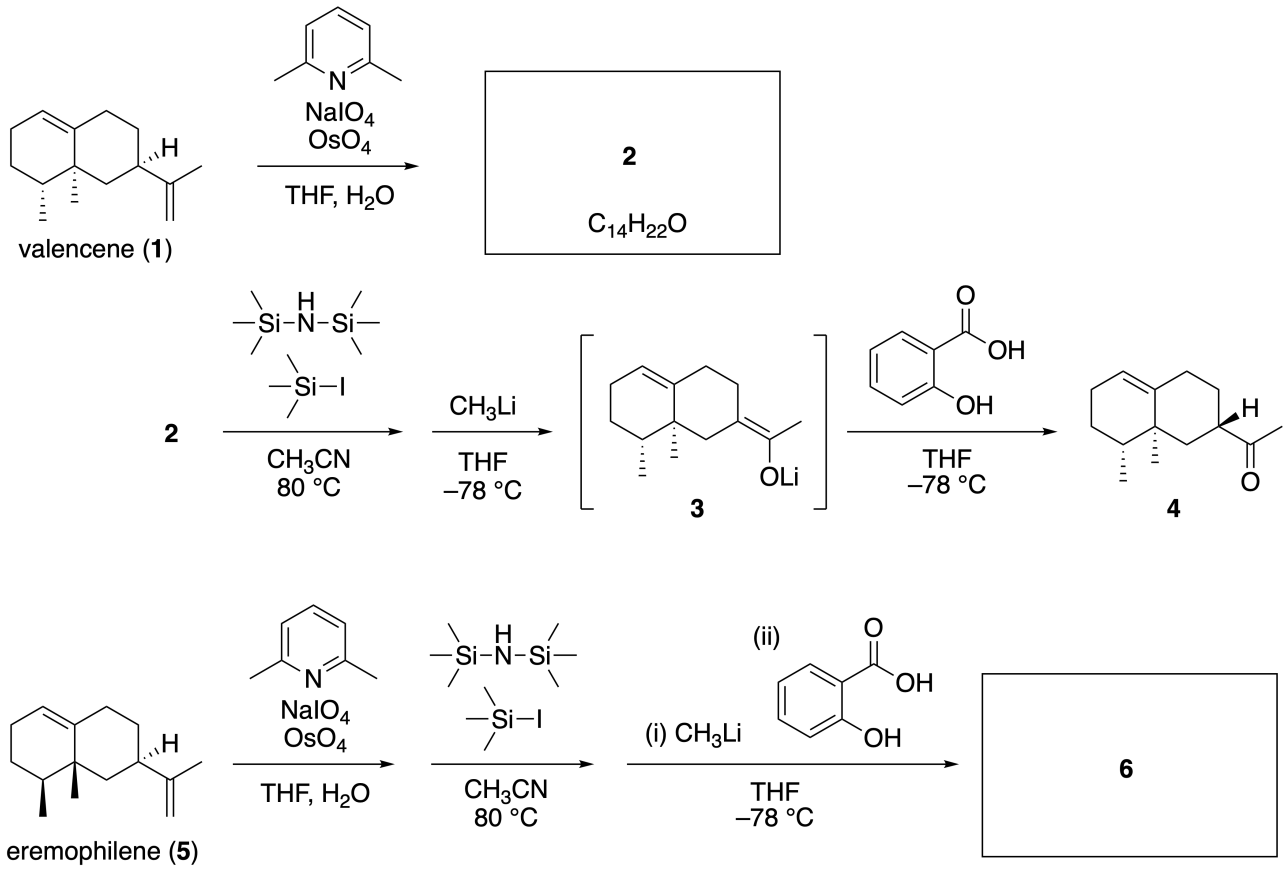
Photo courtesy: Tohoku Univ.

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.



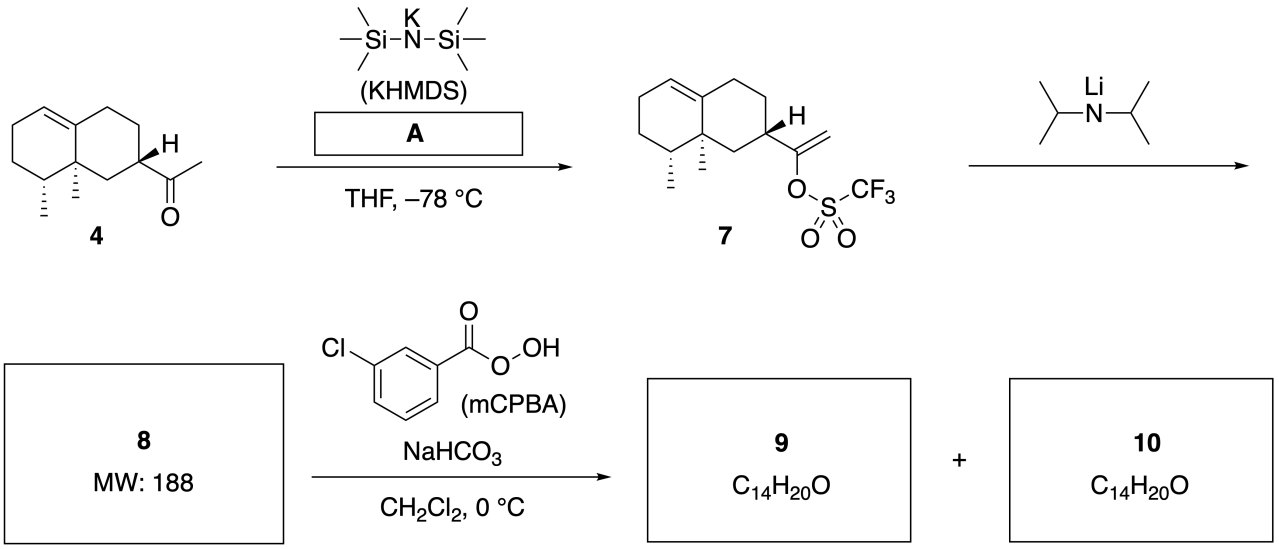
Inula linariifolia

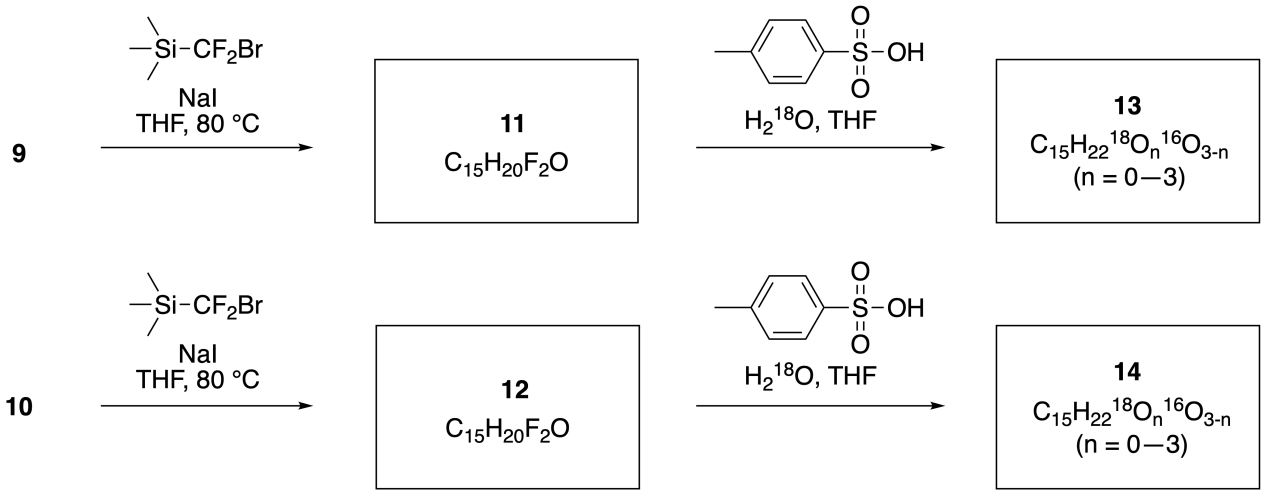


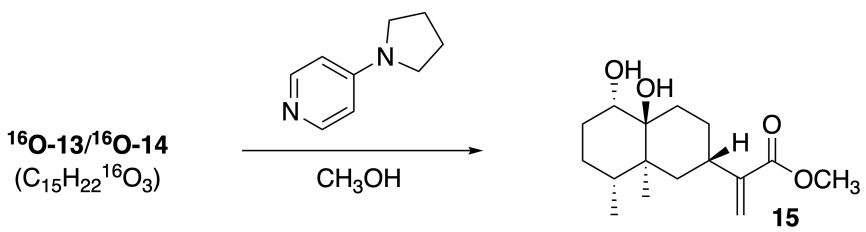
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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.

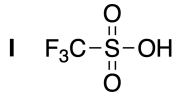




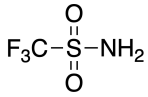


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

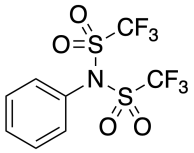
I



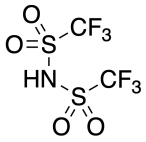
II



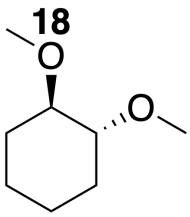
III



IV

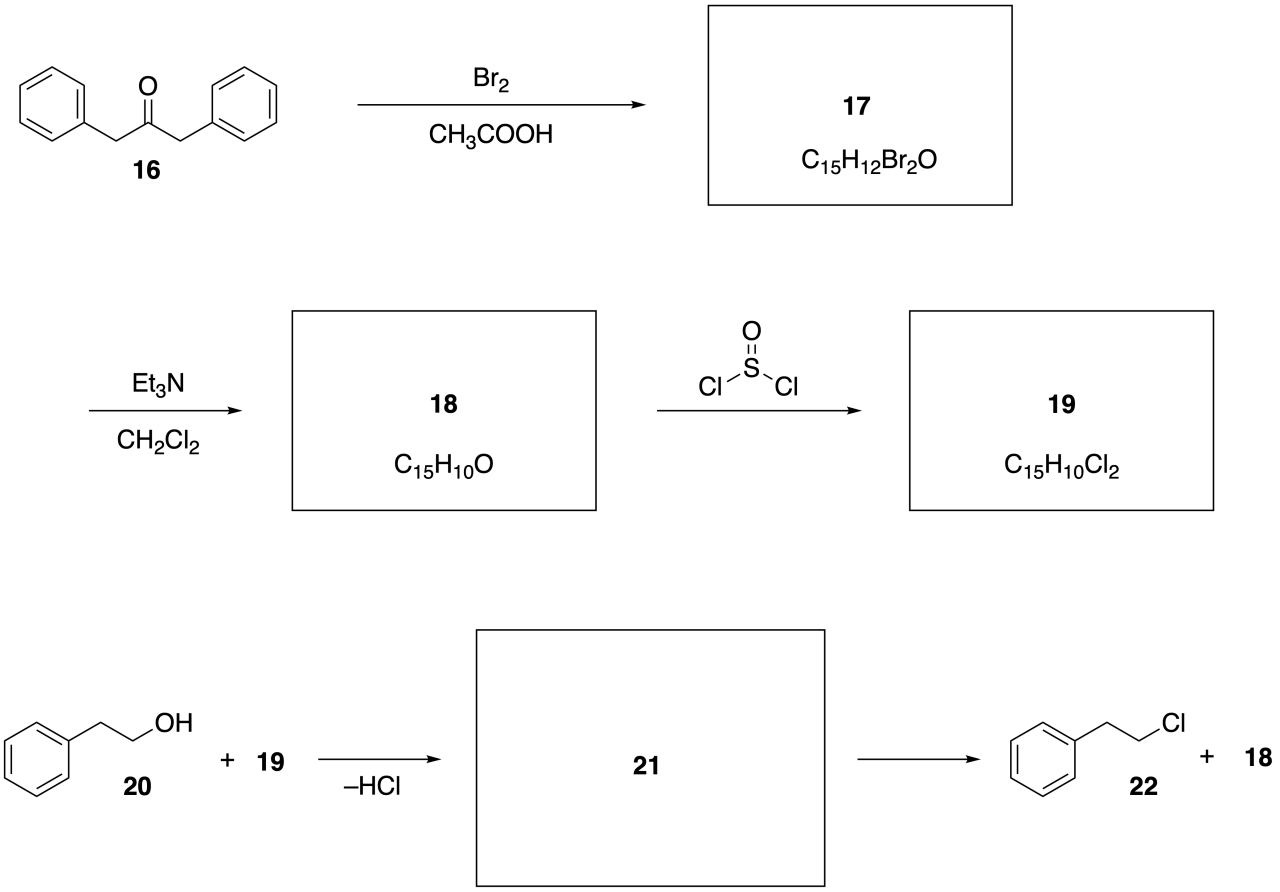


A.3 **Draw** the structures of **8**–**14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



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

Бензолын бус ароматик шинжээр тоглоцгооё

Нийт онооны 13 %					
Асуулт	A.1	A.2	A.3	B.1	**Нийт**
Оноо	5	2	19	10	**36**
Үнэлгээ					

Профессор Нозоэ (1902-1996) нь органик химид маш өргөн тархсан бензолын бус ароматик нэгдлүүдийн судалгааны эхлэлийг тавьсан.



Хүндэтгэлийн зураг: Тохокүгийн Их Сургууль

A хэсэг

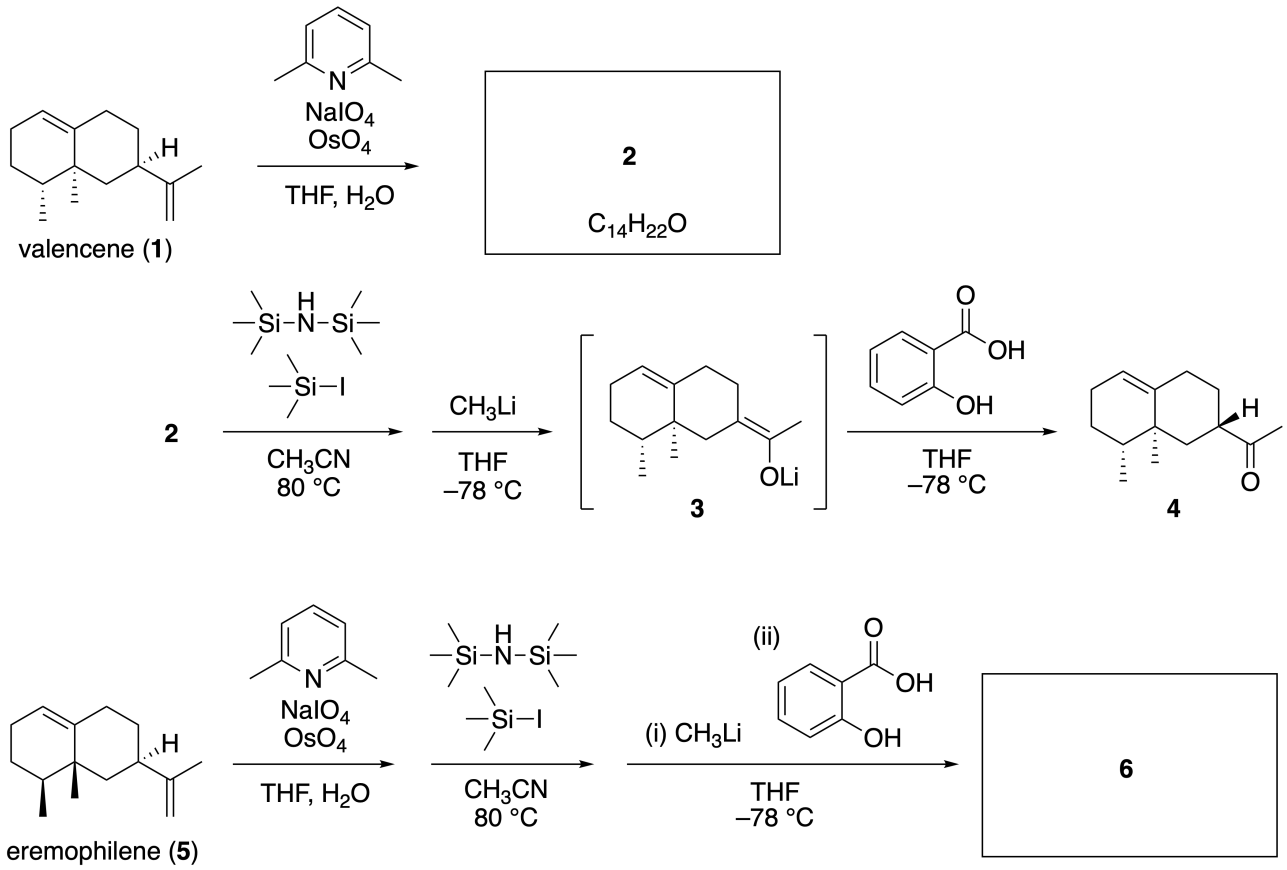
Лайнерийфолианон нь зажлуур навчит зоосон цэцэг (*Inula linariifolia*)–ээс ялган авсан өвөрмөц бүтэцтэй байгалийн нэгдэл юм. Валенцин (**1**)-ээс нэг шаттай урвалаар **2** нэгдэл үүсдэг ба **3** нэгдлээр дамжин гурван шаттай хувирлаар **4** кетон үүсдэг. Эримофиллен (**5**) нь мөн дөрвөн шаттай хувирлаар **6** нэгдэл үүсдэг.

Q7-2

Mongolian (Mongolia)



Зажлуур навчит зоосон цэцэг (*Inula linariifolia*)



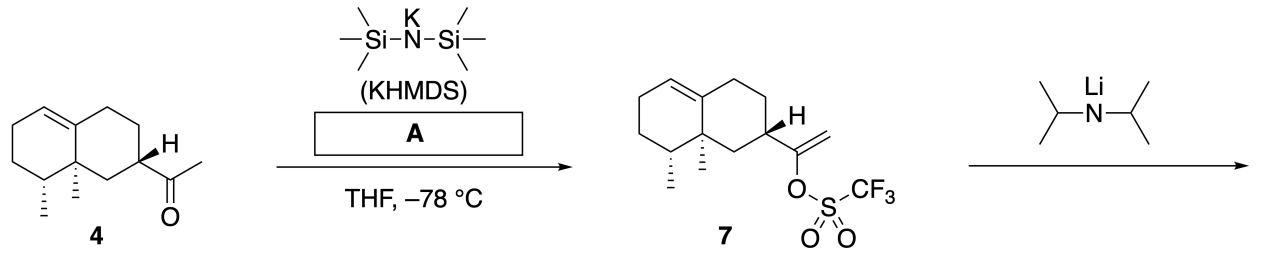
A.1 **2** ба **6** нэгдлийн бүтцийг **дүрсэлж** шаардлагатай байрлал дахь стереохимийг нь тогтооно уу. 5pt

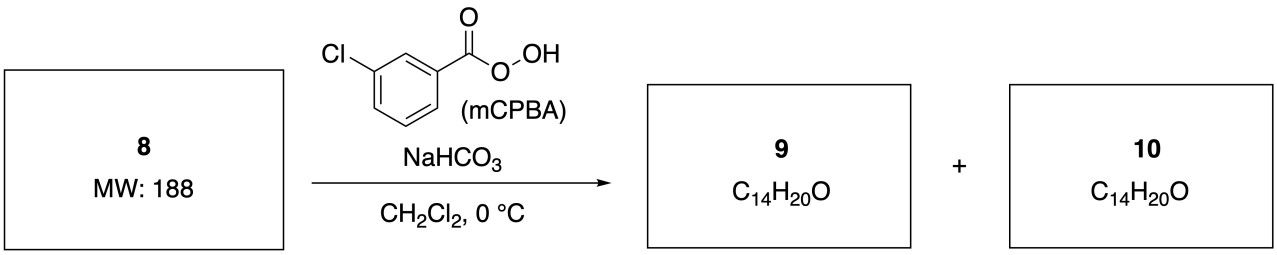
Кетон **4** нь нийлмэл эфир **15**-г үүсгэдэг. **7** нэгдлийн бүх стерео төвүүд нь нэгдэл **8** (молекул масс: 188)-д хэвээр агуулагддаг. Нэгдэл **9** ба **10** нь таван стерео төвтэй ба нүүрстөрөгч-нүүрстөрөгчийн

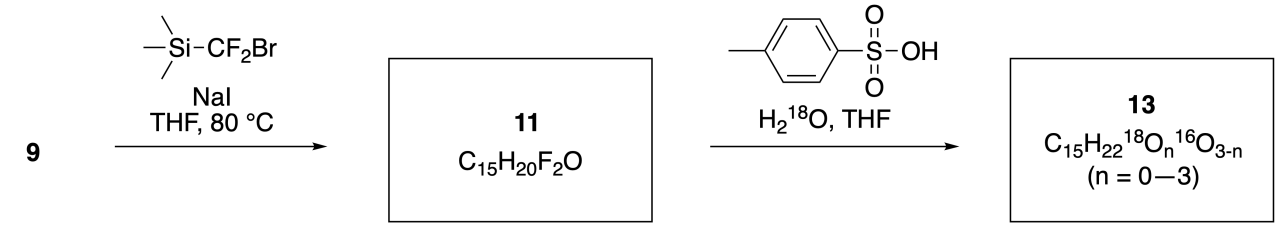
Q7-3

Mongolian (Mongolia)

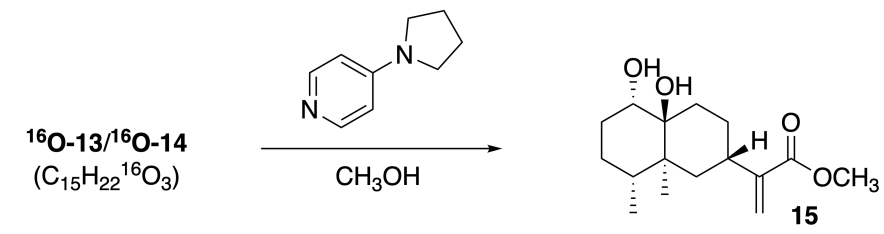
хоорондын давхар холбоо байхгүй. $H_2{}^{16}O$ оронд $H_2{}^{18}O$ ашиглан **11** ба **12** нэгдлүүдээс ^{18}O-тэмдэгт атомтай лайнерийфолианонууд болох **13** ба **14** нэгдлүүдийг синтезлэдэг. **13** ба **14** нь ^{18}O-тэмдэгт атомтай изотопомерүүд юм. Изотоп тэмдэгт атомыг нь тооцохгүй бол **13** ба **14** нь стереохимийн хувьд ижил **15** нэгдлийг үүсгэдэг.



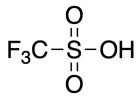


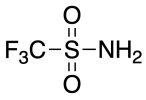


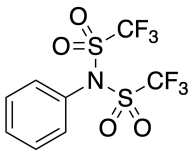


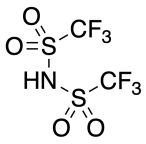


A.2 **A** нэгдлийн тохирох бүтцийг **сонгоно уу.** 2pt

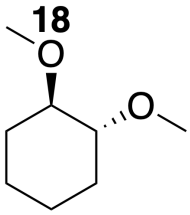
I 

II 

III 

IV 

A.3 **8-14** нэгдлүүдийн бүтцийг **дүрсэлж,** шаардлагатай байрлал дахь стереохимийг нь тогтооно уу. Мөн **13** ба **14** нэгдэл дэх ^{18}O атомыг доорх зурагт үзүүлсэн шиг **тэмдэглэнэ үү**. 19pt

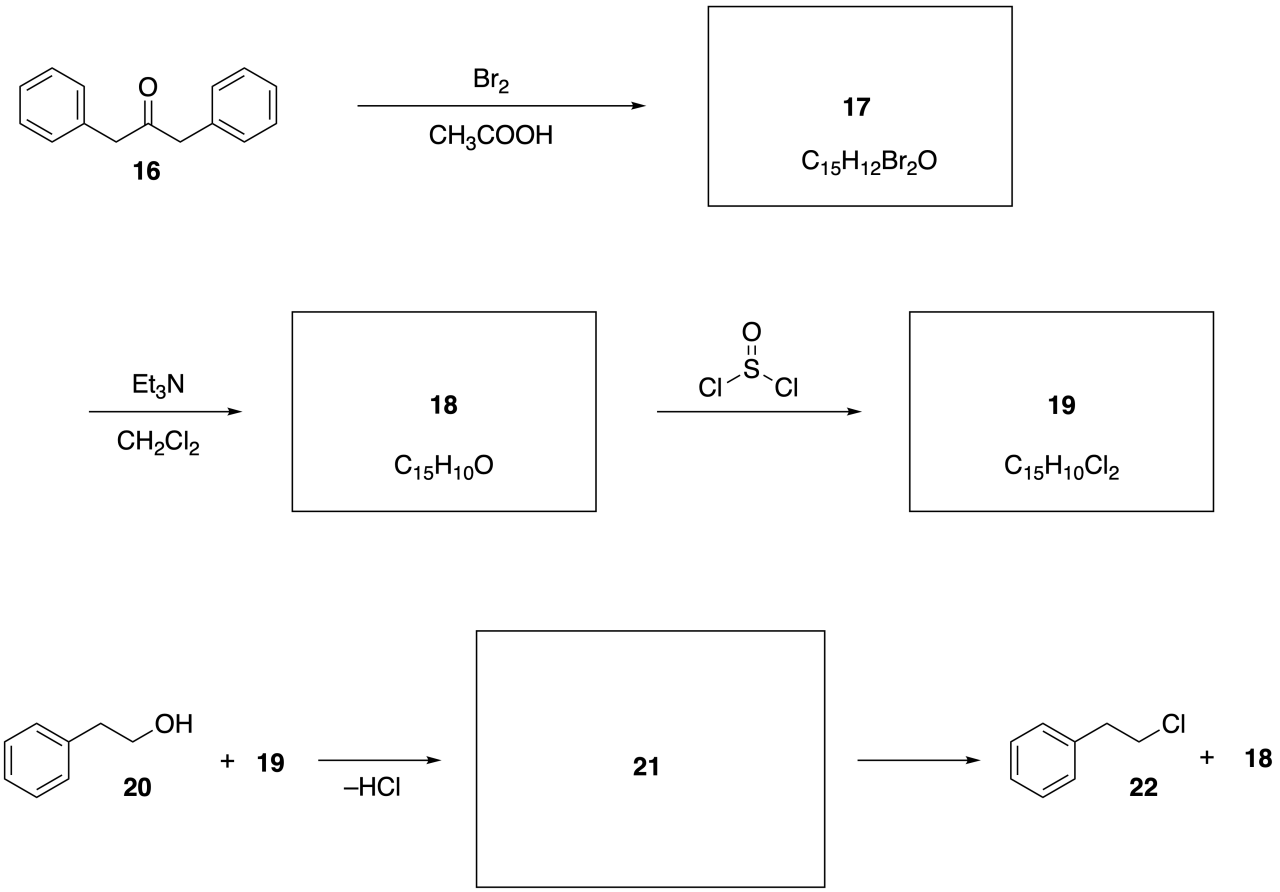


Q7-5

Mongolian (Mongolia)

В хэсэг

19 нэгдлийг дор үзүүлсний дагуу синтезлэдэг. Бензолын бус ароматиктай холбоотойгоор, **19** нэгдлийг спиртийн идэвхжүүлэгчээр ашиглаж **20** нэгдлийг ионы хос завсрын бүтээгдэхүүн **21** нэгдлээр дамжуулан **22** нэгдэлд хувиргадаг. **21** нэгдэл үүсдэг нь ЦСР спектрээр батлагдсан ч аажим задарч **18** ба **22** нэгдлүүдийг үүсгэдэг.



^{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 **17**–**19** ба **21** нэгдлүүдийн бүтцийг **дүрсэлнэ үү.** Стереохими шаардлагагүй. 10pt

Бензолын бус ароматик шинжээр тоглоцгооё

А хэсэг

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

В хэсэг

B.1 (10 pt)

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

MNG-2 C-8 C
Gerel Bayarmagnai

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

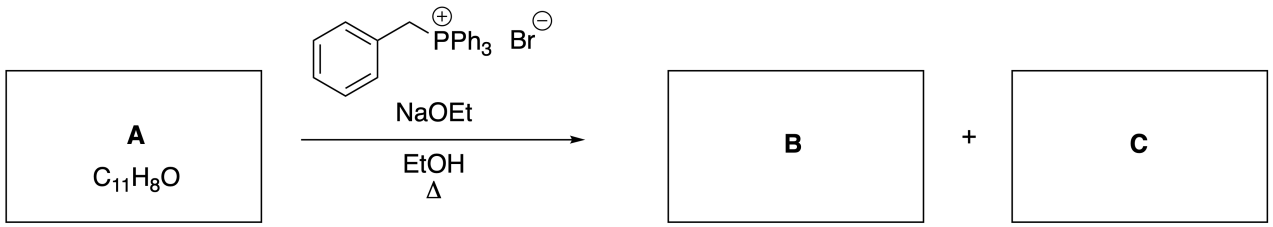
English (Official)

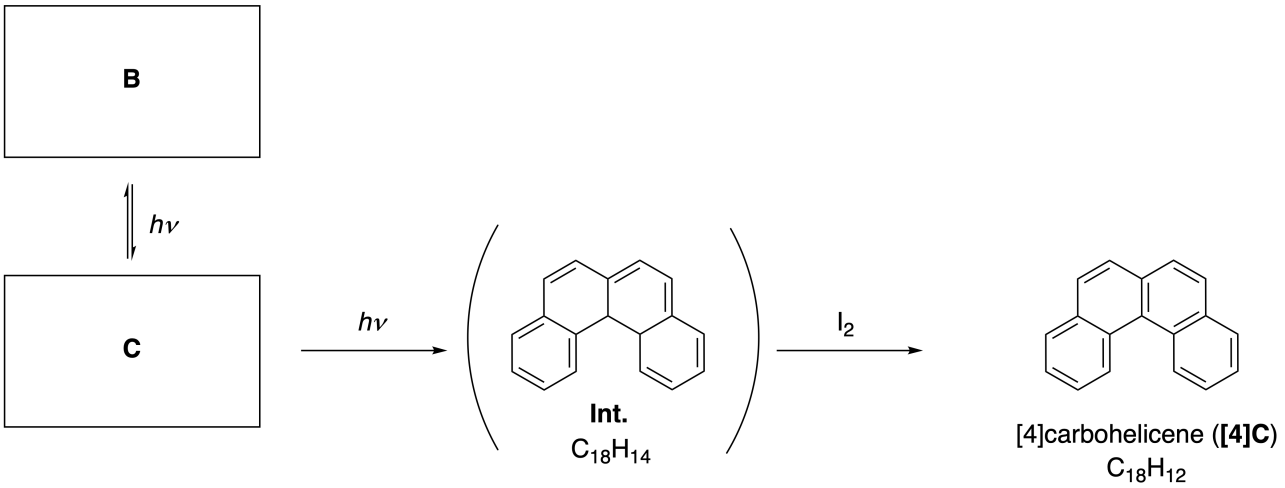
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

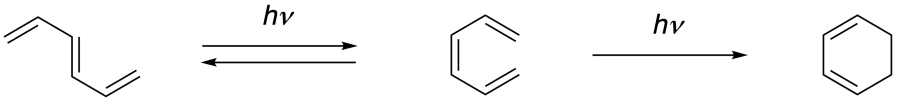
Part A

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.

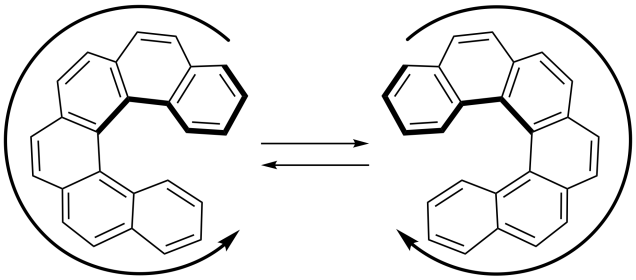


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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.

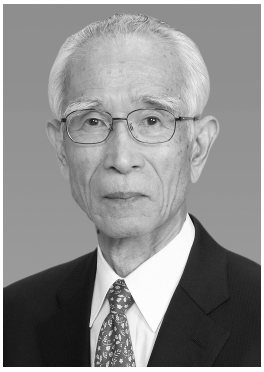
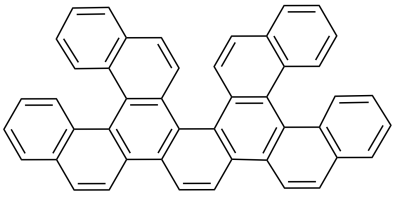
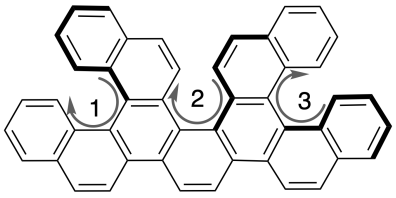


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

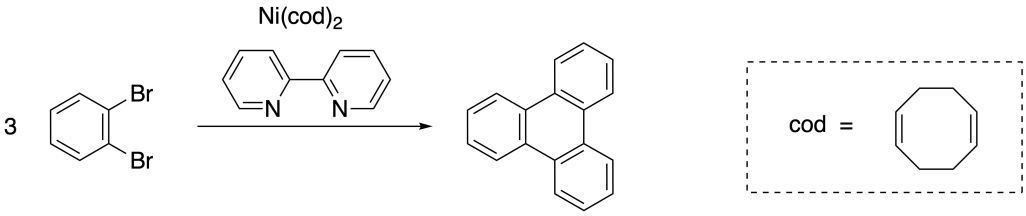


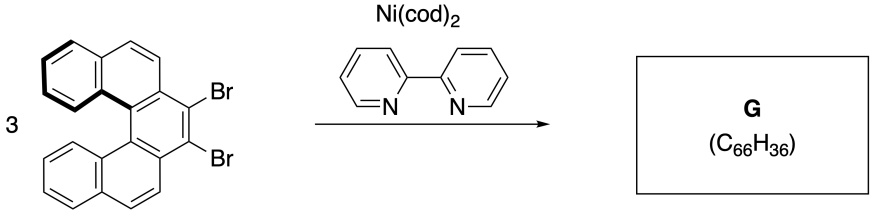
E



(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

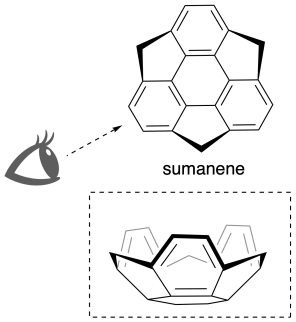




(*P*)-**F**

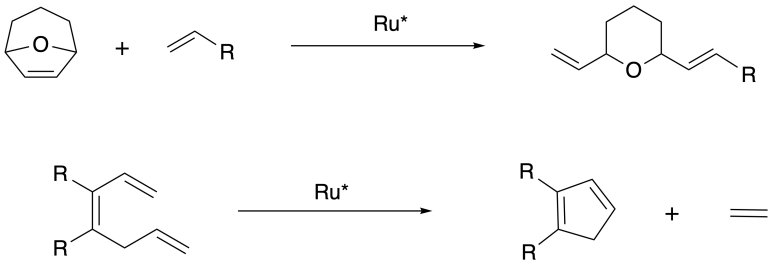
Part B

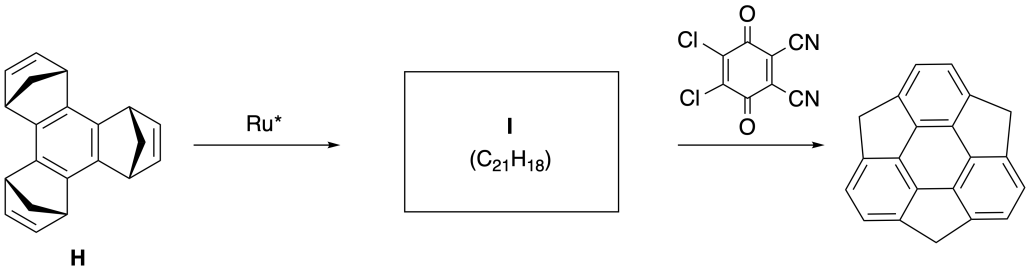
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



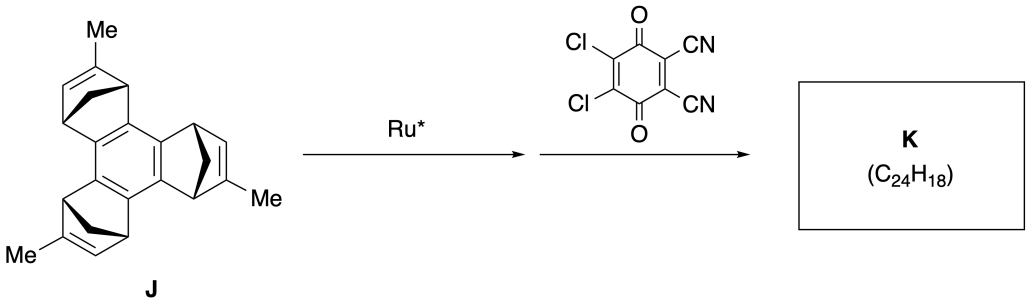


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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

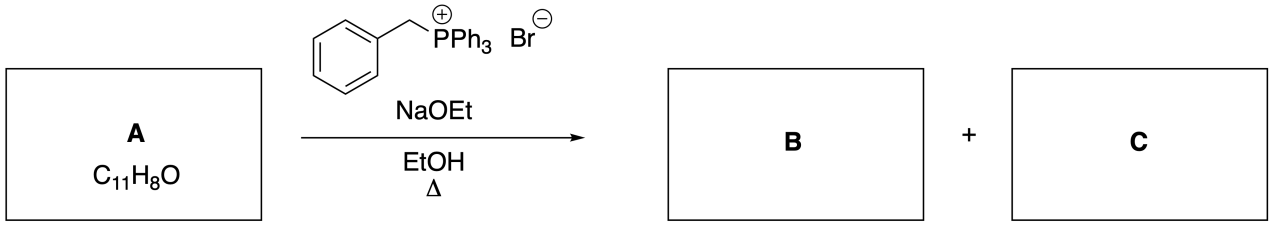
Mongolian (Mongolia)

Динамик органик нэгдлүүд ба тэдгээрийн хираль чанар

Нийт онооны 11%						
Асуулт	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Нийт**
Оноо	9	3	7	3	4	**26**
Үнэлгээ						

A хэсэг

Орто-холбогдсон полицагиргт ароматик нүүрсустөрөгчдийг [n]карбохелицен (n нь зургаан-гишүүнт цагирагийн тоо) гэнэ (дор үзүүлсэн). [4]Карбохелицен(**[4]C**)-ийг фото-урвал ашигласан дор үзүүлсэн аргаар завсрын бүтээгдэхүүн (**Int.**)-ийг иодоор хялбар исэлдүүлж гарган авдаг.



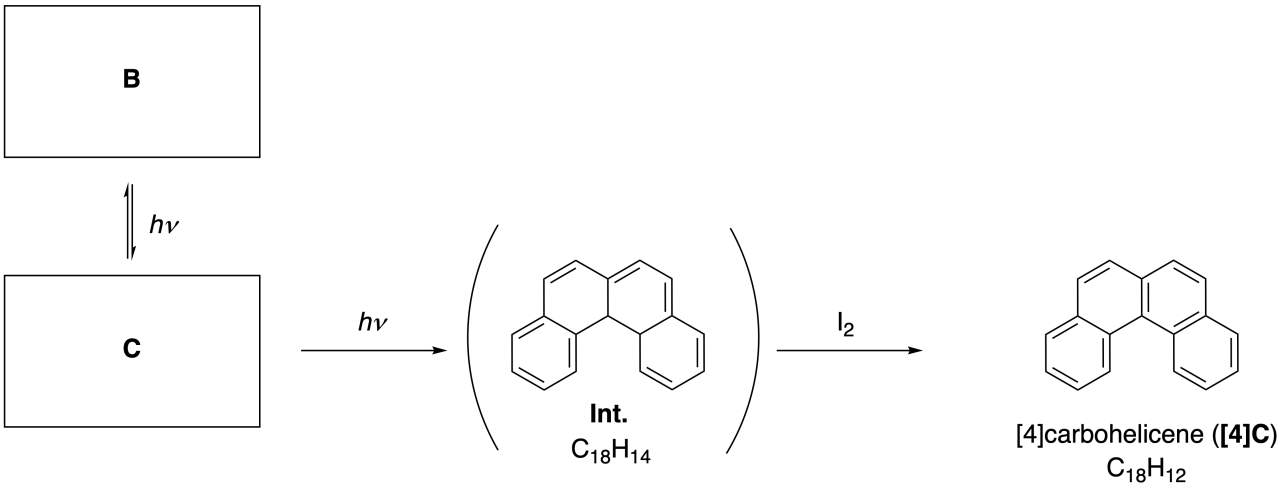
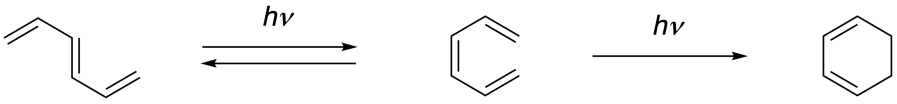


Фото-урвал нь дараах жишээнд үзүүлсэнтэй адилаар явагддаг.



Q8-2

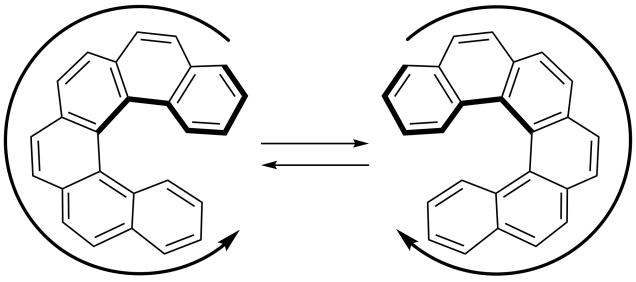
Mongolian (Mongolia)

Жич: Даалгавар 8-ын бүх асуултад хариулахдаа хелицен шиг дан болон давхар холбоог ээлжлэн зураарай. Коньюгацилагдсан π системийг тэмдэглэдэг цагирагийг ашиглахгүй.

A.1 **A–C** нэгдлүүдийн бүтцийг **дүрсэлнэ үү**. Стереоизомерүүдийг ялгаж бичнэ үү. 9pt

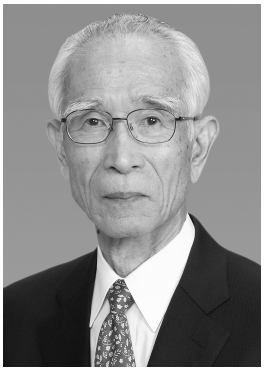
A.2 [5]карбохелиценийг тохирох эх бодис болон ижил фосфоны давснаас синтезлэхэд [5]карбохелицен маш бага үүсч түүний оронд 2 Да-оор бага молекул масстай **D** нэгдэл үүсдэг. **D** нэгдлийн ^{1}H ЦСР спектрийн химийн шилжилтийн утгыг дор өгсөн болно. **D** нэгдлийн бүтцийг **дүрсэлнэ үү**.
[D (δ, ppm CS_2-д уусгасан, тасалгааны температурт), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]** 3pt

[5]- ба түүнээс дээш гишүүнтэй [n]карбохелицен нь хираль шинж чанартай байдаг ба тасалгааны температурт өөр хоорондоо энантиомерүүд нь харьцангуй удаан шилждэг. [n]карбохелицений хираль шинж чанарыг (*M*) юмуу (*P*) гэж тодорхойлдог ба дараах зурагт үзүүлэв.



(*M*) (*P*)

4-өөс дээш тоотой [n]карбохелицений энантиомерүүдийг хираль баганан хроматографиар ялгах аргыг профессор Ёошио Окамото боловсруулсан юм.

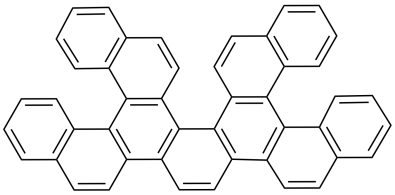


Хүндэтгэлийн зураг: Японы шагналын сан

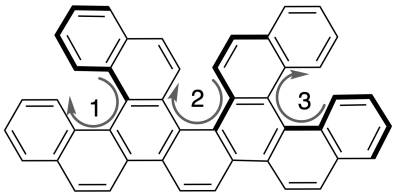
Q8-3

Mongolian (Mongolia)

Хоёр ба түүнээс дээш хелицен шиг бүтэц агуулсан нэгдлүүдийг олон төвт хелицений молекул гэнэ. Ийм олон төвт хелицений хувьд эргэлтийн хирал чанарыг тооцвол олон стерео изомертэй. Тухайлбал, **E** нэгдлийн нэг молекул [5]карбохелицен шиг гурван хэсэгтэй. Түүний нэг стерео изомер (*P*, *P*, *P*)-ийг доорх зурагт үзүүлэв.

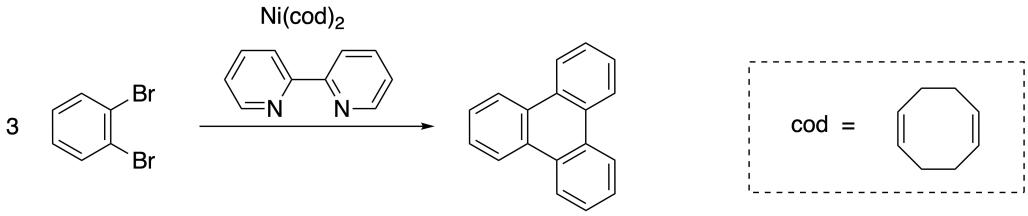


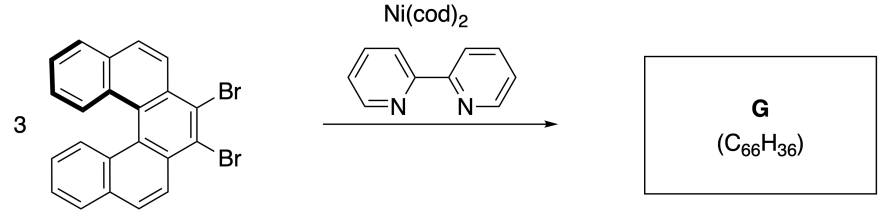
E



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

A.3 1,2-дибромбензолын никель-катализатортай тримержилтээр трифенилен үүсдэг. **F** нэгдлийн энантиомер (*P*)-**F**-ийг яг иймэ урвалд оруулж олон төвт хелицен **G** ($C_{66}H_{36}$)-г гарган авдаг. Урвалын явцад стерео изомерүүдийн хоорондын хувирал явдаггүй бөгөөд үүссэн **G** нэгдлийн боломжит **бүх стереоизомерүүдийг** давхардуулалгүйгээр **тогтооно уу**. Дээрх жишээн дэх нэгдлийн дугаарлалтыг ашиглан хираль чанарыг нь нэг изомерт бүрэн дүрсэлж бусад изомерийг нь уг дугаартаа үндэслэн *M* ба *P* тэмдэглэгээгээр бичиж жагсааж бичнэ. Жишээлбэл, **E** нэгдлийн стерео изомерүүдийг (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), ба (*M*, *P*, *M*) гэж тэмдэглэж болно. 7pt





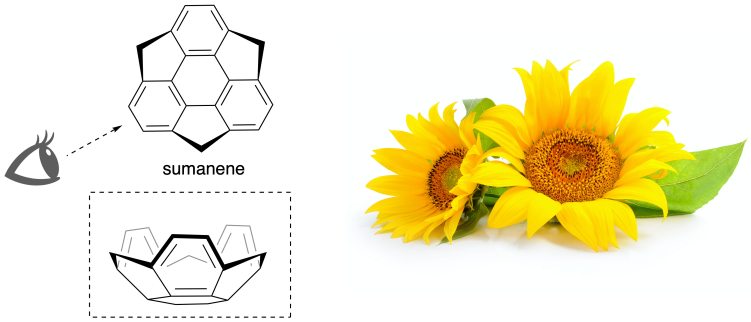
(*P*)-**F**

Q8-4

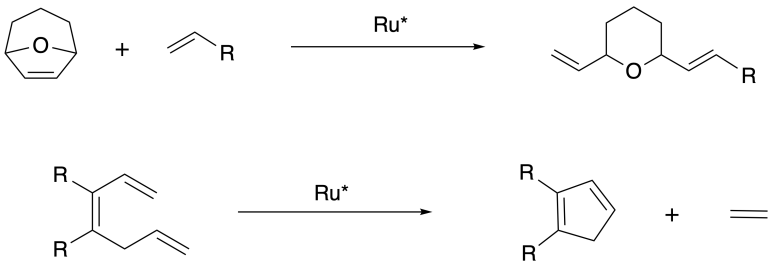
Mongolian (Mongolia)

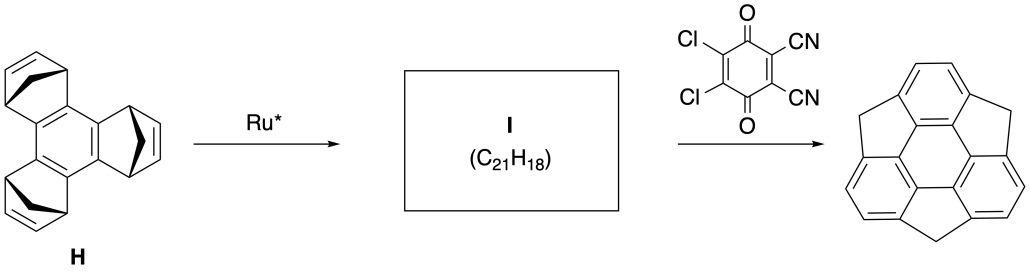
В хэсэг

Суманен нь аяган-хэлбэртэй нүүрсустөрөгч бөгөөд 2003 онд Японд анх тэмдэглэгдэж байжээ. “Суманен” гэдэг нэр нь “суман” буюу наранцэцэг гэсэн утгатай Санскрит-Хинди үгнээс гаралтай. Суманенийг цагираг нээх, цагираг хаах урвалуудаас бүрдсэн дараалсан синтезийн урвалаар гарган авдаг.



Рутини (Ru*) катализатор ашигласан жишээ синтезийг дор үзүүлэв.

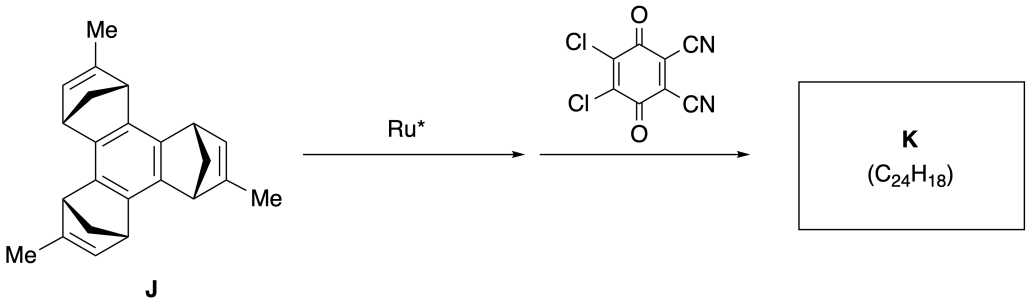




B.1 Завсрын бүтээгдэхүүн **I** -ийн бүтэц (стереохими шаардлагагүй)-ийг зурсэлнэ үү. 3pt

Q8-5

Mongolian (Mongolia)



J

B.2 Оптик идэвхтэй **J** нэгдлээс ижил дараалалтай урвалын схемээр оптик идэвхтэй суманений уламжлал болох **K** нэгдэл үүсдэг. Энэ процессын дүнд **J** нэгдлийн стерео төвүүд хувирдаггүй. **K** нэгдлийн тохирох стерео бүтцийг **дүрсэлнэ үү.** 4pt

A8-1

Mongolian (Mongolia)

Динамик органик нэгдлүүд ба тэдгээрийн хираль чанар

A хэсэг

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

B хэсэг

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

MNG-2 C-9 C
Gerel Bayarmagnai

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

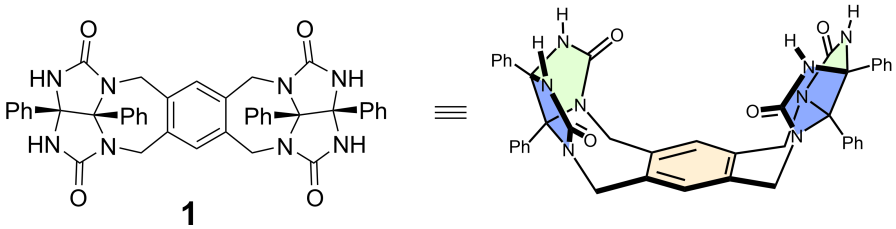
Likes and Dislikes of Capsule

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

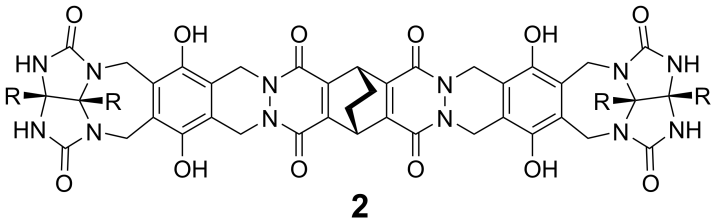
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



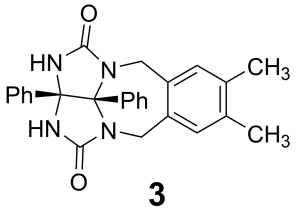
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

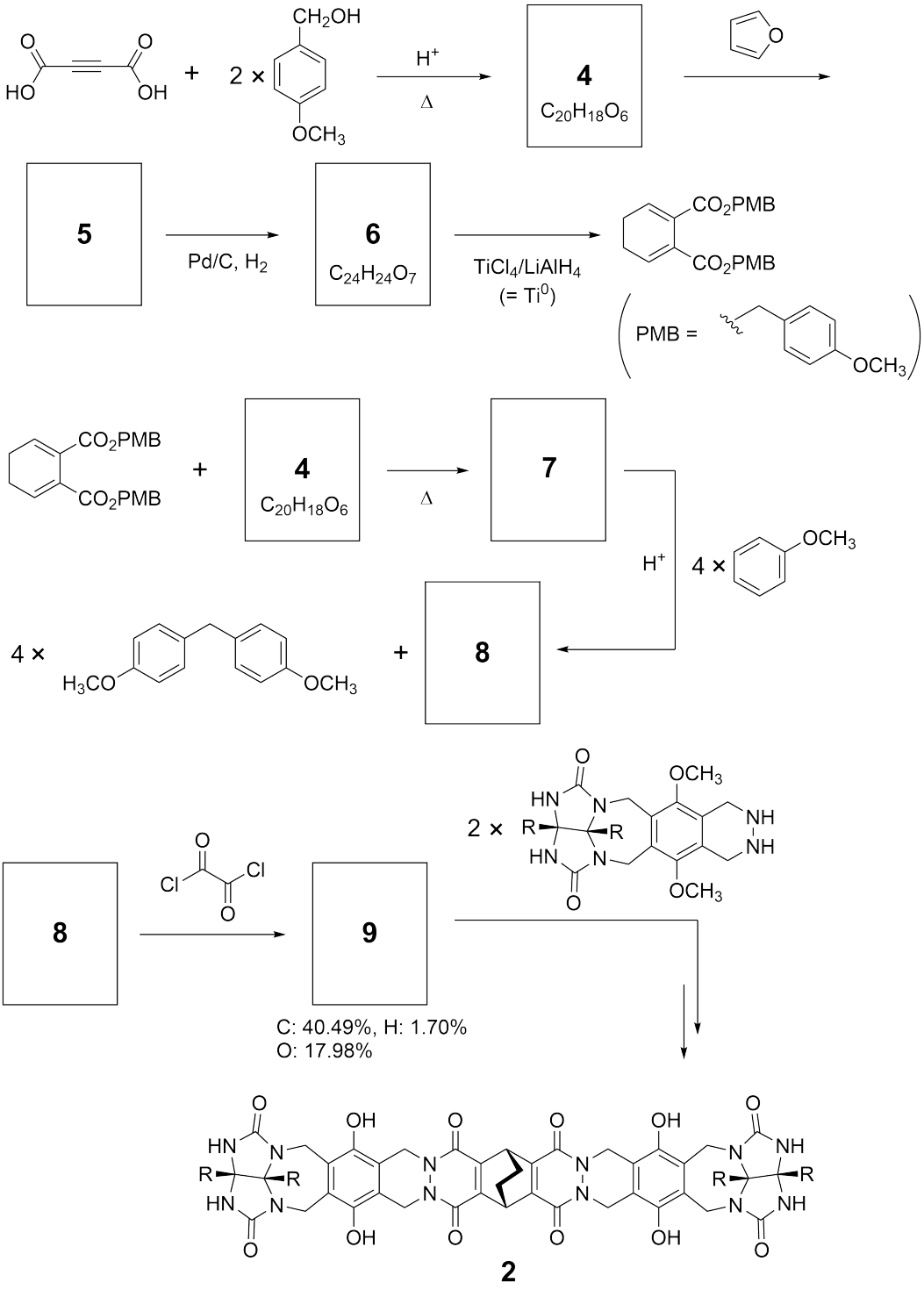


2



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:

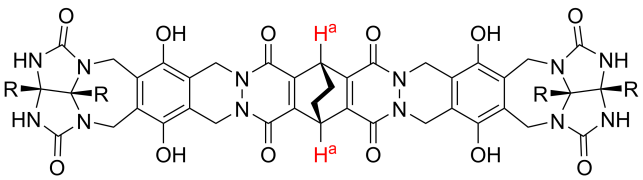
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

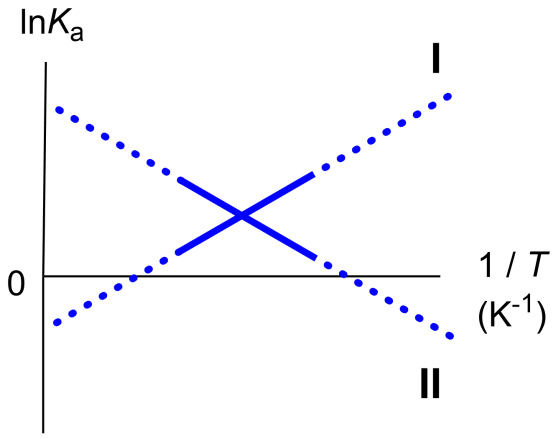
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

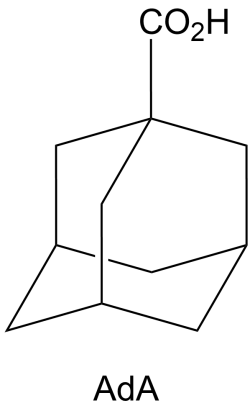
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

^{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.

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

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.





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

Mongolian (Mongolia)

Капсулын дуртай болон дургүй зүйлс

Нийт онооны 10 %						
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Нийт**
Оноо	13	2	2	3	3	**23**
Үнэлгээ						

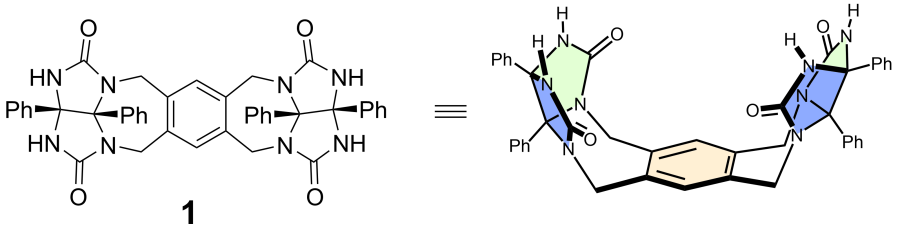
Сайн хүүхдүүд ингэхгүй л байх, гэхдээ та теннисний бөмбөгийг зураасын дагуу задалбал U хэлбэртэй хоёр хэсэгт хуваагдана.



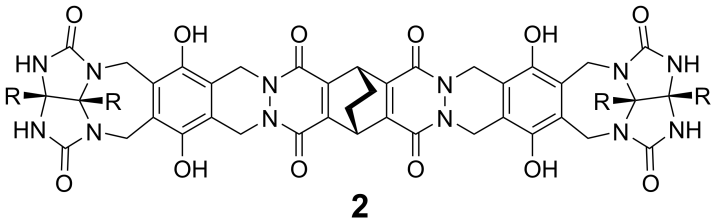
Дээрх санаанд үндэслэн өөр өөр хэмжээтэй U хэлбэрийн молекулууд болох **1** ба **2** нэгдлүүдийг нийлэгжүүлэн гарган авчээ. **3** бодисыг **1** бодистой харьцуулахын тулд гарган авсан бөгөөд эдгээр нэгдлүүдийн капсул үүсгэх шинж чанарыг харьцуулан судлав.

Q9-2

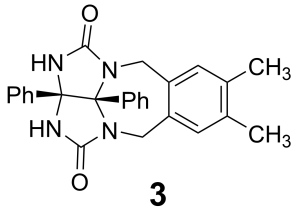
Mongolian (Mongolia)



1

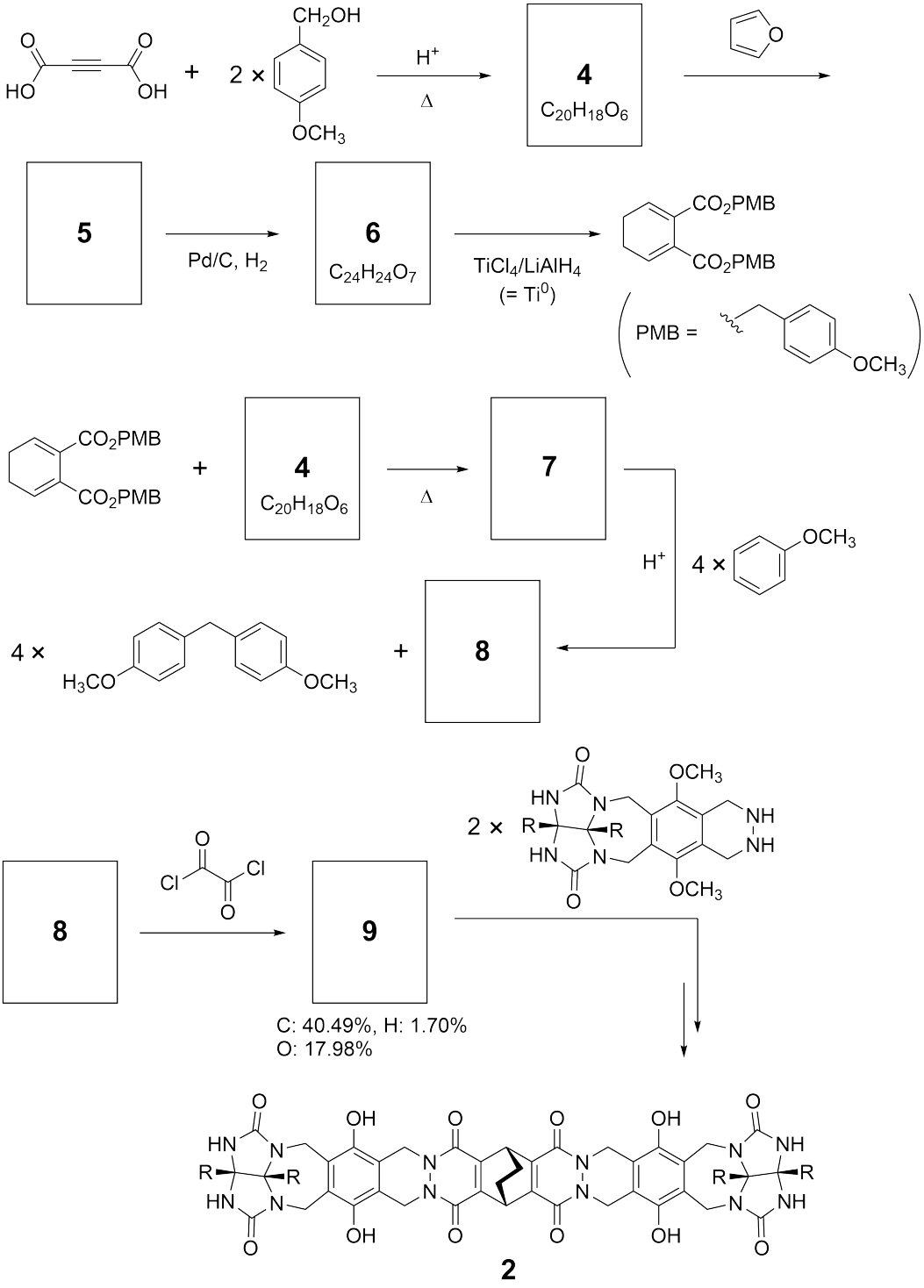


2



3

2 нэгдлийг нийлэгжүүлэх схемийг доор харуулав. **9** бодисын элементийн найрлага массын хувиар C 40.49%, H 1.70%, O 17.98% байдаг.



2

A.1	**4-9** бодисуудын бүтцийг **зурна уу**; стереохимийг зурахгүй орхиж болно. Дээрх схемд харуулсан *пара*-метоксибензил бүлгийн бүтцийг бүхэлд нь зурахын оронд ”PMB” товчлолыг ашиглана.	13pt

Q9-4

Mongolian (Mongolia)

1 бодисын масс спектрт түүний димер ($\mathbf{1}_2$)-т харгалзах ионы пик тод ажиглагдсан бол **3** бодисын спектрт $\mathbf{3}_2$-ын ионы пик ажиглагдаагүй. $\mathbf{1}_2$ уусмалын ^{1}H ЦСР спектрт **1** бодист байх бүх NH бүлгийн протонууд эквивалент хэмжээтэй ажиглагдсан ба химийн шилжилт нь **3** бодисын NH протоныхоос эрс ялгаатай байна. Эдгээр өгөгдлүүдээс харахад **1** бодисын нэг молекулын NH нь **1** бодисын өөр нэг молекулын **X** атомтай устөрөгчийн холбоогоор холбогдон димер капсул үүсгэдэг нь харагдана.

A.2 **1** бодисын тохирох бүх **X** атом(ууд)-ыг **дугуйлна уу**. 2pt

A.3 Димер капсул $\mathbf{1}_2$-д **хэдэн ширхэг** устөрөгчийн холбоо байх вэ? 2pt

Q9-5

Mongolian (Mongolia)

Димер капсул **1** ($\mathbf{1}_2$) нь тохирох жижиг молекул Z-ийг багтаах дотоод зайтай. Энэ үзэгдлийг дараах тэгшитгэлээр илэрхийлэв:

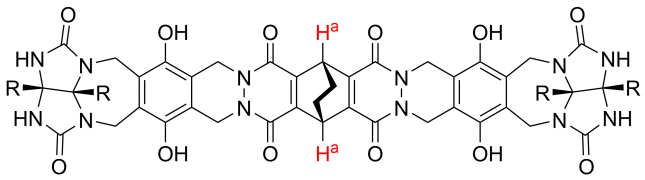
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Z-ийг $\mathbf{1}_2$ капсул дотор багтаах тэнцвэрийн тогтмол дараах байдлаар өгөгдөнө:

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

Молекулыг капсулд багтаж байгааг ЦСР спектроскопоор хянах боломжтой. Жишээлбэл, C_6D_6 дахь $\mathbf{1}_2$ нь CH_4 нэмэхээс өмнө ба дараа ^{1}H ЦСР спектрт өөр өөр сигнал өгдөг.

2 бодис нь уян биш, том хэмжээтэй димер ($\mathbf{2}_2$) капсул үүсгэдэг. $\mathbf{2}_2$ бодисын ^{1}H ЦСР спектрийг C_6D_6, C_6D_5F, C_6D_6/C_6D_5F уусгагчуудад хэмжсэн бөгөөд бусад бүх нөхцлийг тогтмол байлгасан. **2** бодисын дээрх уусгагчууд дахь H^a протоны химийн шилжилтийг дор тоймлон харуулав, доор жагсааснаас өөрөөр **2** бодисын H^a протоны сигнал илрээгүй. Капсулын дотор боломжит хамгийн их тооны уусгагчийн молекулаар дүүргэгдэж, сигнал бүр нэг уусгагчид харгалзана гэж үзнэ.



2

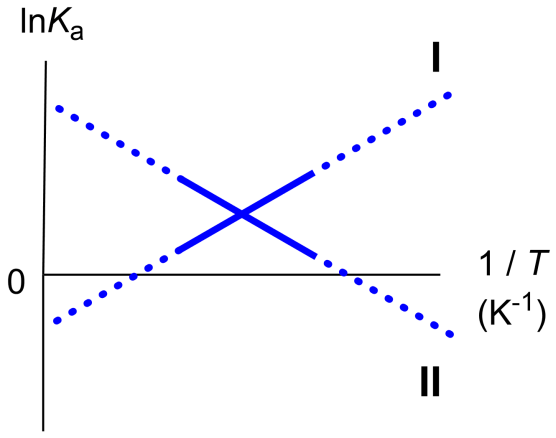
уусгагч	H^a-н δ (ppm)
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

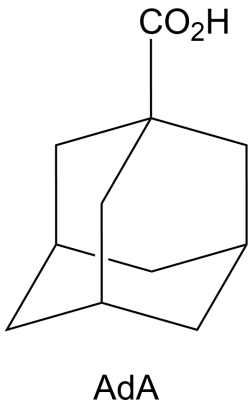
A.4 $\mathbf{2}_2$ капсулын H^a сигналаас багтаасан C_6D_6 ба C_6D_5F молекулуудын тоог тодорхойлно уу. 3pt

^{1}H ЦСР хэмжилтийг C_6D_6-д уусган хийснээр $\mathbf{2}_2$ нь 1-адамантан карбон хүчил (AdA)-ийн нэг молекултай харилцан үйлчилдгийг тогтоосон бөгөөд доор илэрхийлсэн ассоциацийн тогтмол (K_a)-ийг янз бүрийн температурт тодорхойлсон болно. [solvent@$\mathbf{2}_2$] нь нэг буюу хэд хэдэн уусгагчийн молекул агуулсан байгааг илэрхийлнэ.

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

Үүнтэй адилаар CH_4 ба $\mathbf{1}_2$ бодисын C_6D_6-д ^{1}H-ЦСР хэмжилтээр K_a утгуудыг янз бүрийн температурт тодорхойлсныг тэгшитгэл (2)-д өгсөн. Хоёр ассоциацийн тогтмолыг (ln K_a-ын 1 / T-ээс хамаарах хамаарал) доор харуулав.





$\mathbf{1}_2$ капсулд C_6D_6 молекул ороогүй. **II** шугаманд энтропийн өөрчлөлт (ΔS) нь (1) ба энтальпийн өөрчлөлт (ΔH) нь (2), **II** шугамны капсулжилтийн хөдөлгөгч хүч нь (3) болохыг илэрхийлнэ. Тиймээс, **I** шугам (4), **II** шугам (5)-тай харгалзана.

A.5 Дээрх мэдээлэл дэх (1) - (5) хүртэлх цифрт тохирох өгөгдлийг дараах хүснэгтийн A ба B баганаас **<u>сонгоно уу</u>**. 3pt

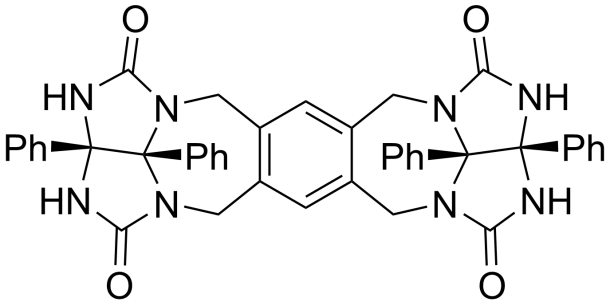
	A	B
(1)	эерэг	сөрөг
(2)	эерэг	сөрөг
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ ба CH_4	$\mathbf{2}_2$ ба AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ ба CH_4	$\mathbf{2}_2$ ба AdA

Капсулын дуртай болон дургүй зүйлс

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

H^a-ийн δ (ppm)	C_6D_6-н тоо	C_6D_5F-н тоо
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :