

MNG-4 C-0 C-1

**MNG-4 C-0 C**  
Bumchin Dolgormaa

**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>





MNG-4 C-0 G-2

# G0-2

English (Official)

## General Instruction

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

**GOOD LUCK!**

## Problems and Grading Information

	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
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



## Physical Constants and Equations

### Constants

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

## Equations

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

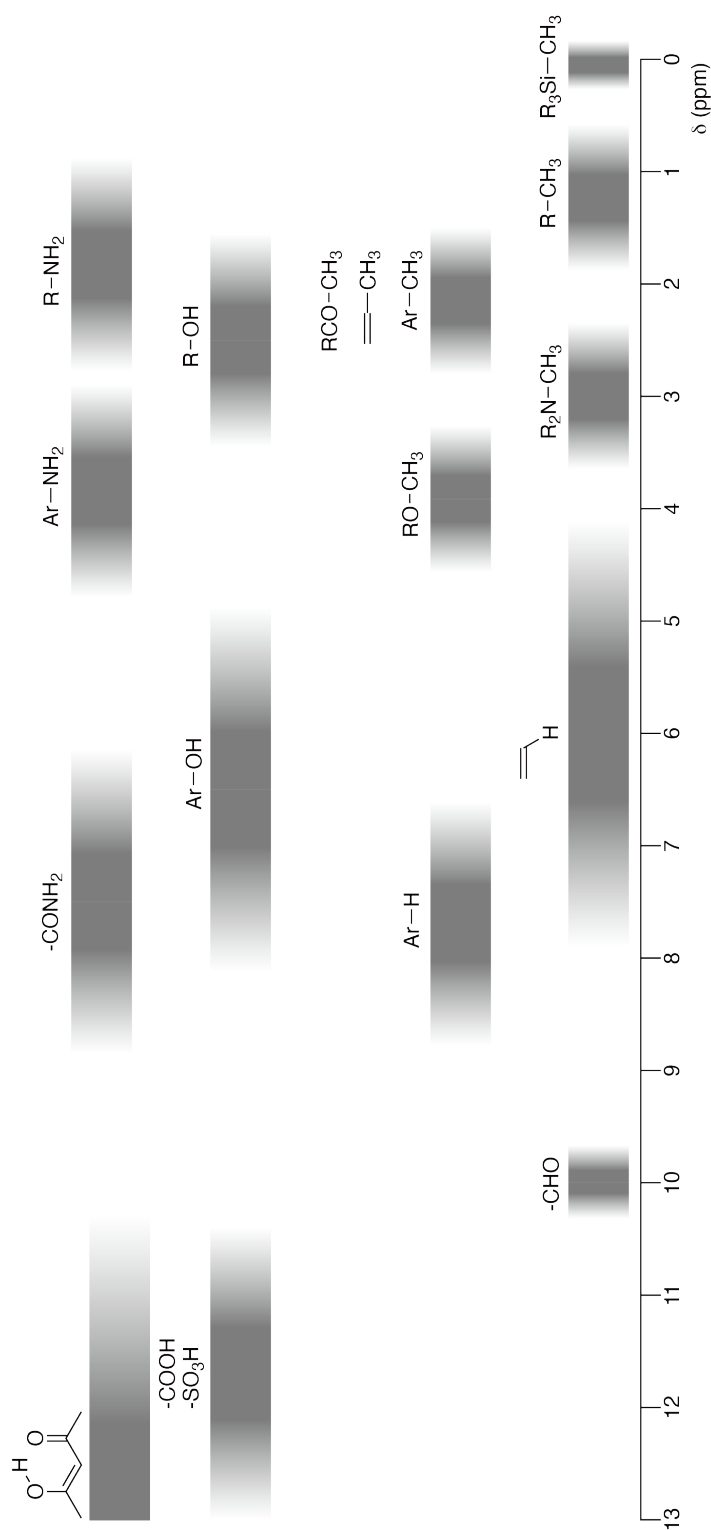
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for re-dox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$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

## Periodic Table

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

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

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



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





MNG-4 C-0 G-1

# G0-1

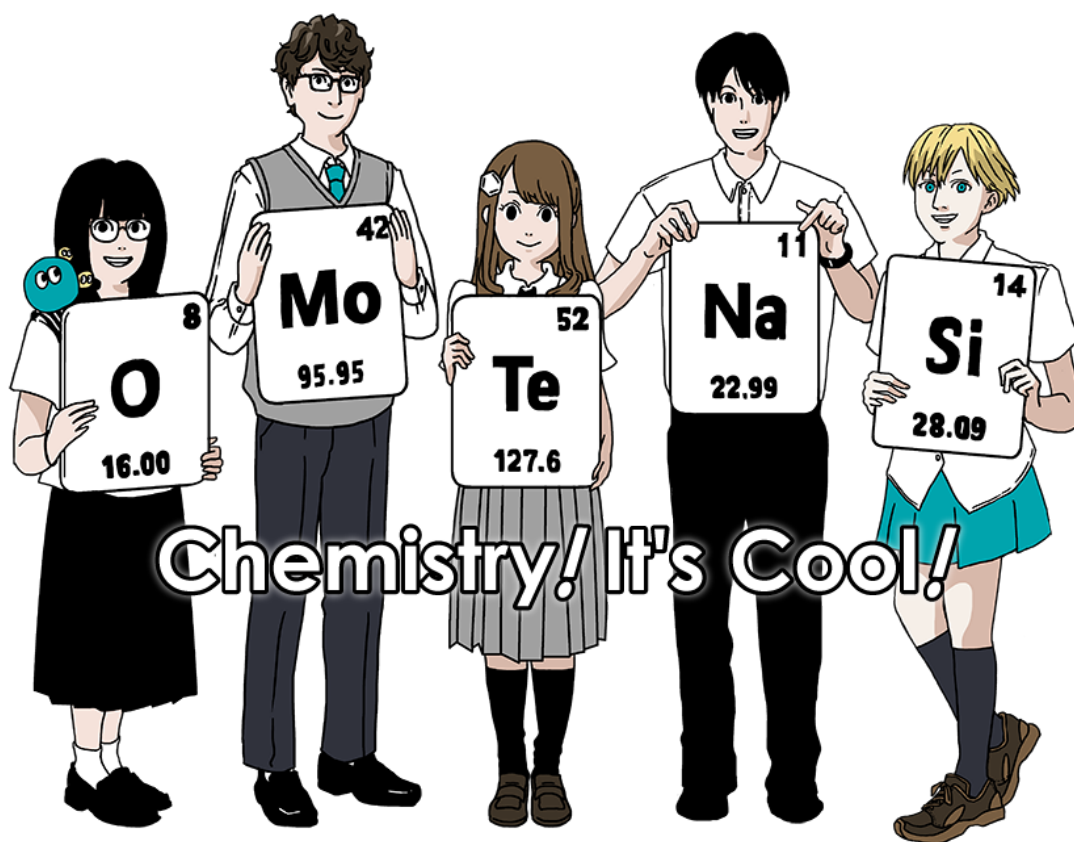
Mongolian (Mongolia)

Олон Улсын химийн олимпиад 2021 Япон

53-р олимпиад IChO2021 Япон

7 сарын 25 - аас 8 сарын 2, 2021

<https://www.icho2021.org>





MNG-4 C-0 G-2

**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. Ноорог 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 ХУСЬЕ!

### 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
		<b>Нийт</b>	<b>100</b>



MNG-4 C-0 G-3

# G0-3

Mongolian (Mongolia)

## Физик тогтмол ба тэгшитгэл

### Тогтмол

Ваакуум дахь гэрлийн хурд	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Планкийн тогтмол	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Ж с}$
Эгэл цэнэг	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ С}$
Электроны масс	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Цахилгаан тогтмол (ваакуумд дамжуулах)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F м}^{-1}$
Авогадрийн тоо	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Больцманы тогтмол	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ Ж К}^{-1}$
Фарадейн тогтмол	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ С моль}^{-1}$
Хийн нийтлэг тогтмол	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ Ж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ л атм К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Массын атом нэгж	$u = 1 \text{ Да} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Стандарт даралт	$p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферийн даралт	$p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па}$
Цельсийн тэг хэм	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Пикометр	$1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$
Электрон вольт	$1 \text{ эВ} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Ж}$
Саяны хэсэг	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Тэрбумны хэсэг	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Их наядын хэсэг	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
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	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ $F$ - электростатик хүч, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ - Кулоны тогтмол, $q_1$ ба $q_2$ цэнэгийн хэмжигдэхүүн, $r$ - цэнэгүүдийн хоорондох зай.
Термодинамикийн нэгдүгээр хууль	$\Delta U = q + w$ $\Delta U$ - дотоод энергийн өөрчлөлт, $q$ дулаан тоо хэмжээ, $w$ - ажил.
Энтальпи $H$	$H = U + PV$
Энтропи (Больцманы зарчимд үндэслэсэн) $S$	$S = k_B \ln W$ $W$ - микро төлөвийн тоо
Энтропийн өөрчлөлт $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ $q_{\text{rev}}$ эргэх процессын дулаан.
Гиббсийн чөлөөт энерги $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ $K$ - тэнцвэрийн тогтмол, $z$ - электроны тоо, $E^\circ$ - стандарт электродын потенциал.
Урвалын харьцаа $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Дараах урвалын хувьд $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ [A] - А-гийн концентрац



MNG-4 C-0 G-5

# G0-5

Mongolian (Mongolia)

Дулааны өөрчлөлт $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ $c_m$ - температураас хамаарахгүй молийн дулаан багтаамж.
Нернстийн тэгшитгэл	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ $C_{\text{ox}}$ - исэлдсэн бодисын концентрац, $C_{\text{red}}$ 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	$A = \epsilon lc$ $A$ - шингээлт, $\epsilon$ 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 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Фотоны энерги	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ $\nu$ - давтамж, $\lambda$ - гэрлийн долгионы урт.
Геометр цувааны нийлбэр	$x \neq 1$ үед $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Даалгавар гүйцэтгэхэд ашиглаж болох ойролцоолол	$x \ll 1$ үед $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$



MNG-4 C-0 G-6

# G0-6

Mongolian (Mongolia)

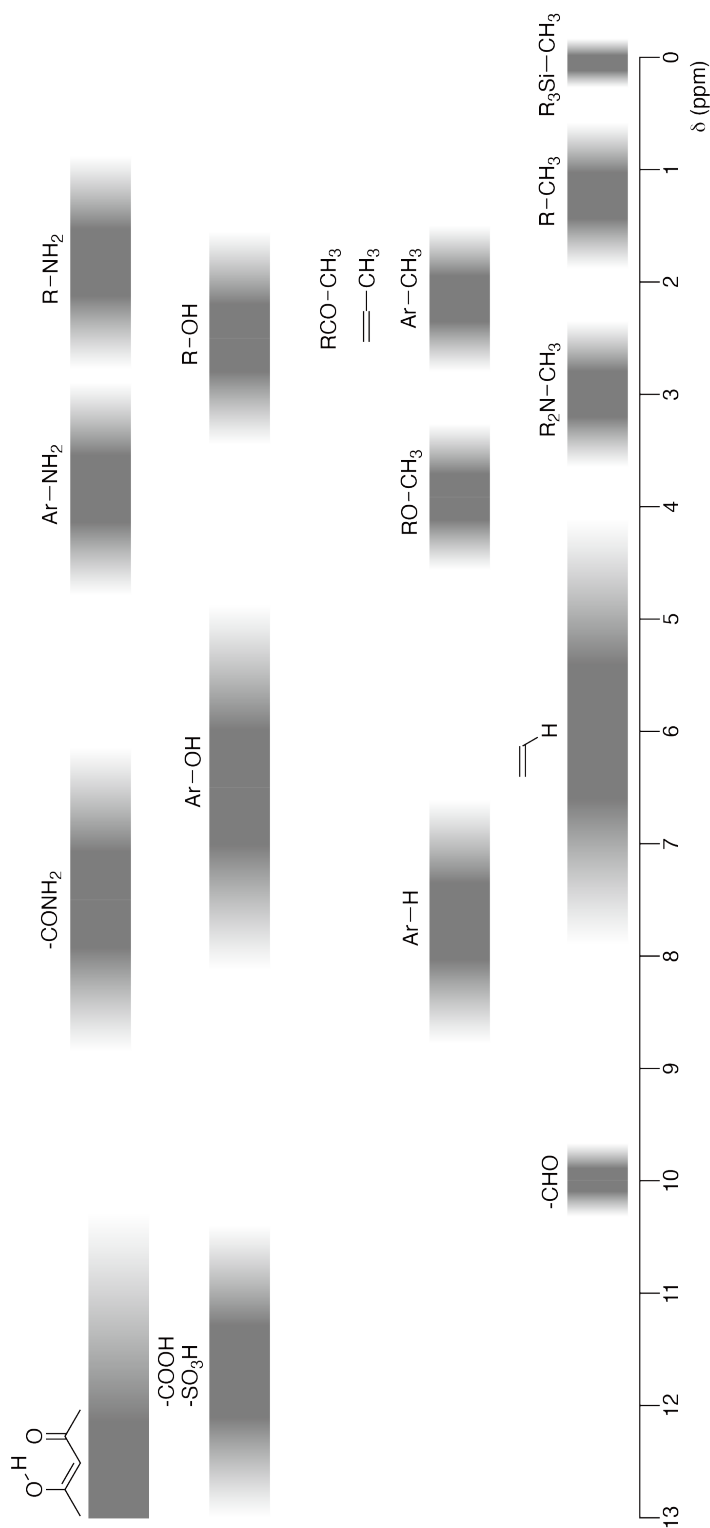
## Үелэх хүснэгт

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

Key:

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

**<sup>1</sup>H NMR химийн шилжилт**



Δδ - нэг алкил бүлэг халагдах шилжилт: +0.4 ppm орчим

MNG-4 C-1 C-1

**MNG-4 C-1 C**  
Bumchin Dolgormaa

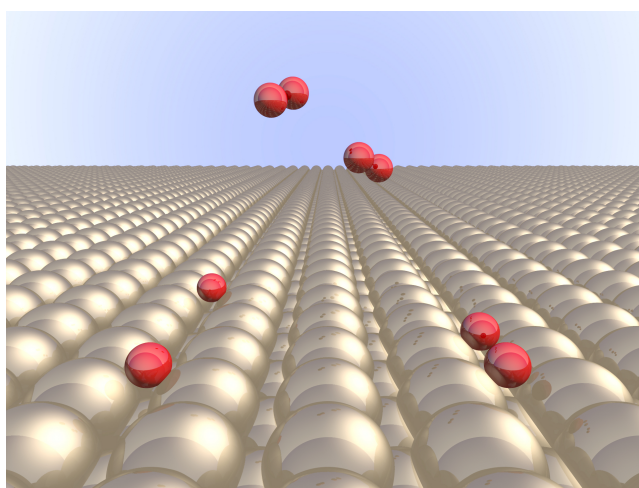
**ICHO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

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

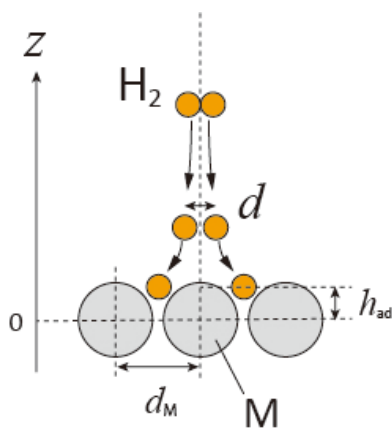


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

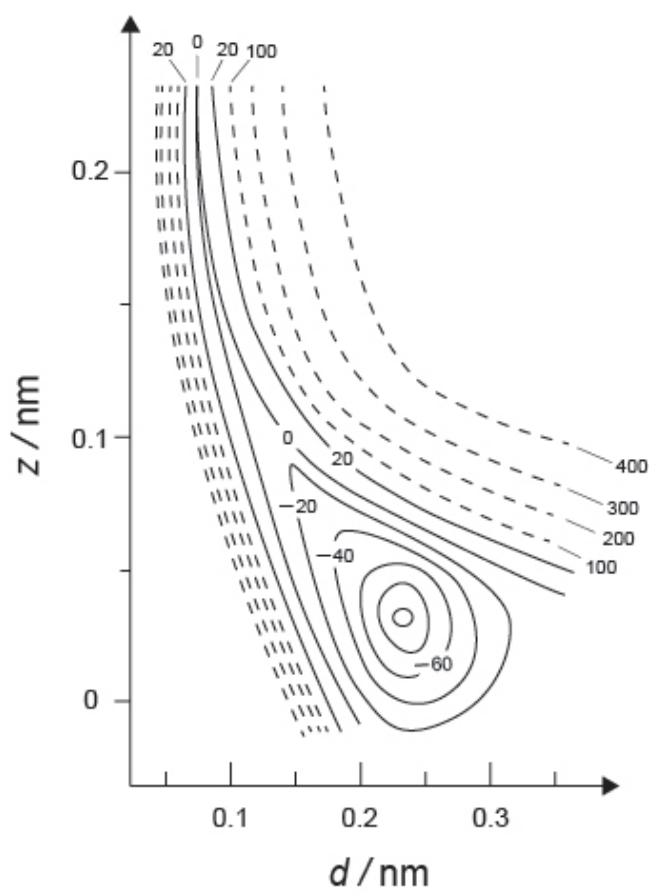


Fig.2

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

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

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

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

## Part B

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



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

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

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

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

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

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

5pt

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

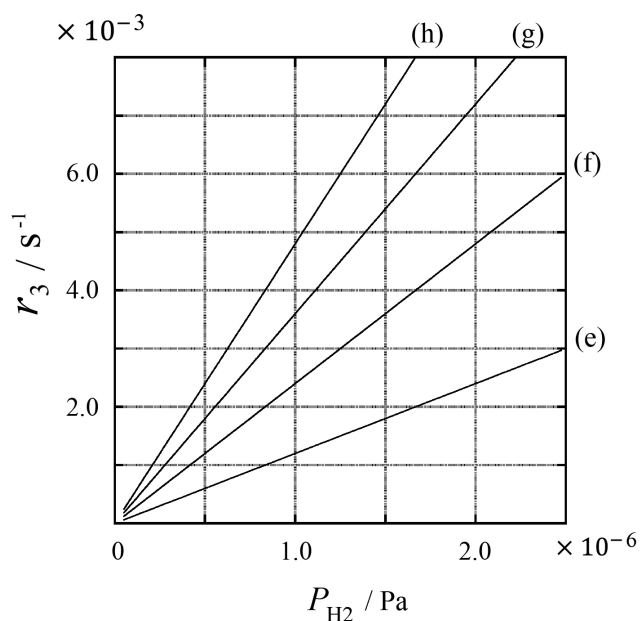
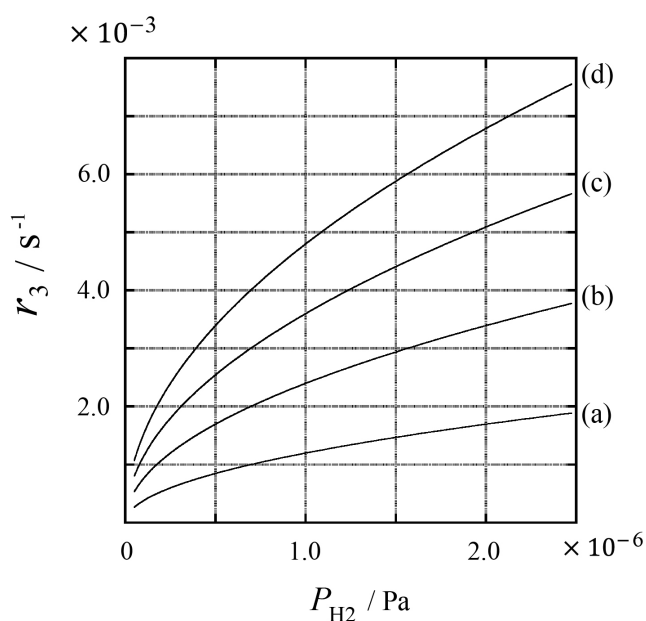
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

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

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

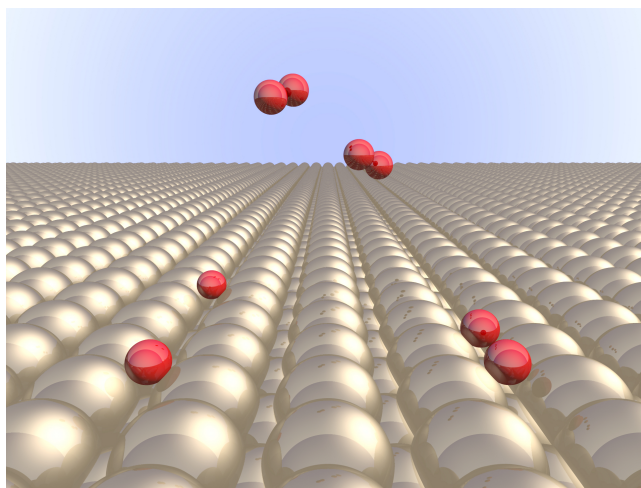
**B.3** At  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equals  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculate the value of  $k_3$  at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

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



## 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	<b>24</b>
Үнэлгээ							



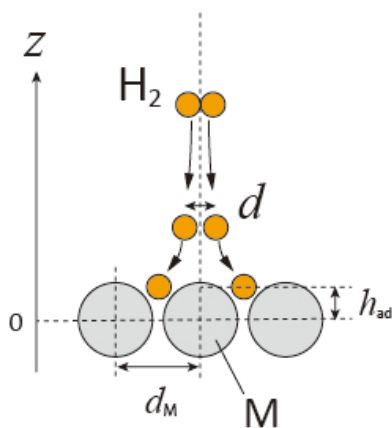
Устөрөгч нь ирээдүйд шатах ашигт малтмалаас үл хамааралтай болох гол энергийн эх үүсвэр байх төлөвтэй байна. Энд бид устөрөгч тээвэрлэх, хадгалах технологитой холбоотой металлд устөрөгч хадгалах үйл явцыг авч үзэх болно.

### А хэсэг

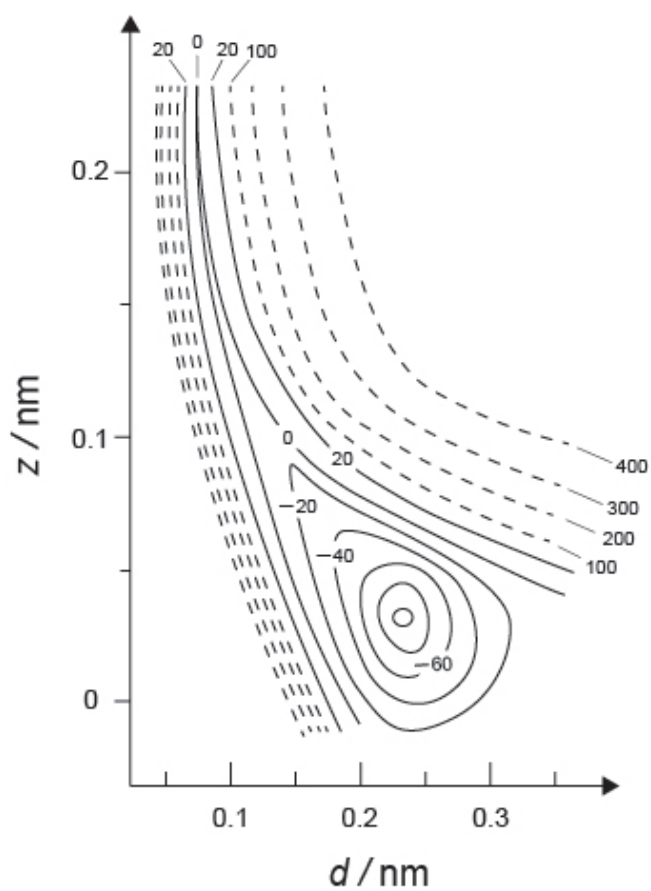
Устөрөгч металлын гадаргуугаар дамжин металлын мөхлөг рүү абсорбцилогдох тул эхлээд металлын гадаргуу дээрх устөрөгчийн адсорбцийн  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$  процессыг авч үзье. Энд, хийн болон адсорбцилогдсон төлөвт байгаа устөрөгчийг харгалзан (g) ба (ad) гэж тэмдэглэв.

Устөрөгчийн молекул ( $\text{H}_2$ ) металлын гадаргуу (M)-д хүрээд диссоциацид орж H атом хэлбэрээр адсорбцилогдоно (Зураг 1). Энд, устөрөгчийн молекул  $\text{H}_2$  -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  $\text{H}_2$  тутамд ноогдох кЖ гэсэн нэгжээр илэрхийлэгдэнэ. Үргэлжилсэн шугам хоорондын зай  $20 \text{ кЖ моль}^{-1}$ , тасархай шугам хоорондын зай  $100 \text{ кЖ моль}^{-1}$ , үргэлжилсэн ба тасархай шугам хоорондох зай  $80 \text{ кЖ моль}^{-1}$ . 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 6рт **сонгоно уу.**

- (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.** 4рт

- (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<sup>-1</sup>   B. 40 кЖ моль<sup>-1</sup>   C. 60 кЖ моль<sup>-1</sup>   D. 100 кЖ моль<sup>-1</sup>  
E. 150 кЖ моль<sup>-1</sup>   F. 200 кЖ моль<sup>-1</sup>   G. 300 кЖ моль<sup>-1</sup>   H. 400 кЖ моль<sup>-1</sup>





## В хэсэг

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



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

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

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

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

энд  $k_1 [\text{c}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{c}^{-1}]$ ,  $k_3 [\text{c}^{-1}]$  нь урвалын хурдны тогтмол, харин  $P_{\text{H}_2}$  нь  $\text{H}_2$ -ийн даралт юм. Гадаргуу дээр байгаа боломжит цэгүүдээс  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) нь Н-ийн атомд эзлэгдсэн хэсгийн доль юм. Адсорбци ба десорбци нь абсорбцитай харьцуулахад хурдан ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) бөгөөд  $\theta$  нь тогтмол гэж үзэж болно.

**В.1**  $r_3$  -ийг дараах байдлаар илэрхийлж болно:

5pt

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

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

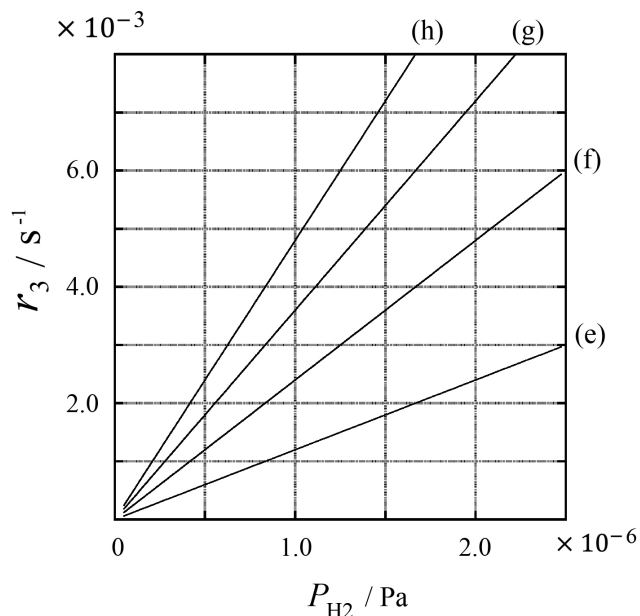
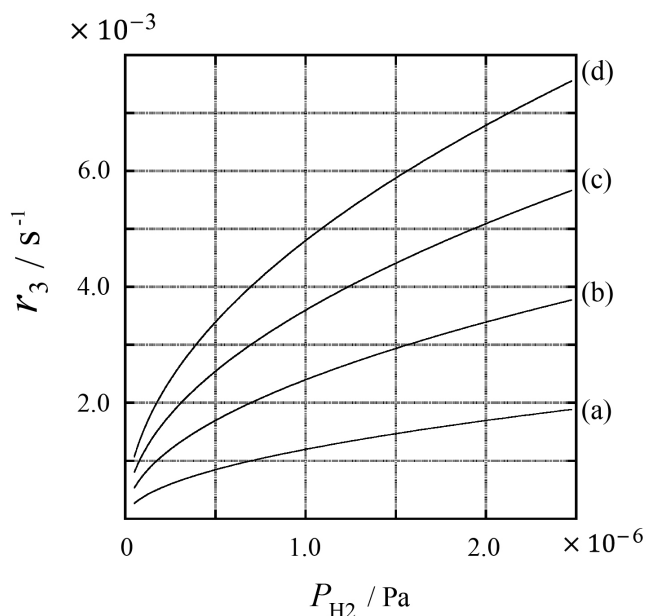
$S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  гадаргуугийн талбай бүхий металлын дээжийг  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ) бүхий сав ( $1 \text{ л} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ )-нд байрлуулсан. Гадаргуу дээр устөрөгчийн атомын адсорбцилогдсон цэгийн нягтрал  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$  байв. Гадаргуугийн температурыг  $T = 400 \text{ K}$  байлгасан. Урвал (1) явагдахад устөрөгчийн даралт  $P_{\text{H}_2}$  тогтмол  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$  хурдтайгаар буурав.

Устөрөгч  $\text{H}_2$ -ийг идеаль хий, металлын эзэлхүүнийг тооцохооргүй маш бага гэж тус тус үзнэ.

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

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

**B.4** Өөр нэгэн  $T$ -ийн үед  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  болон  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  гэж өгөгджээ. Энэ температурт  $P_{\text{H}_2}$ -ээс хамаарсан функц болох  $r_3$ -ийн хувьд тохирох графикийг (a)–(h)-ээс сонгоно уу. 3рт





MNG-4 C-1 A-1

**A1-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Металлын гадаргуу дээрх устөрөгч

### А хэсэг

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



MNG-4 C-1 A-2

**A1-2**  
Mongolian (Mongolia)

**В хэсэг**

**B.1** (5 pt)

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



MNG-4 C-1 A-3

# A1-3

Mongolian (Mongolia)

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_ моль с<sup>-1</sup> м<sup>-2</sup>

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_ с<sup>-1</sup>

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

MNG-4 C-2 C-1

**MNG-4 C-2 C**  
Bumchin Dolgormaa

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

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

## Isotope Time Capsule

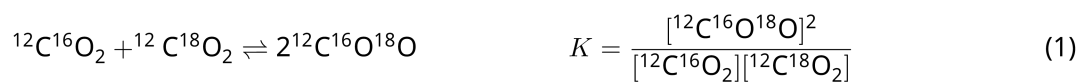
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



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

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

Let us consider the following equilibrium:



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

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

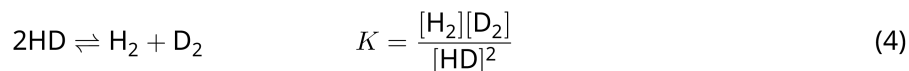
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

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



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

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



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

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

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

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

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

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



Assume that:

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Изотоп - Цаг хугацааны капсул

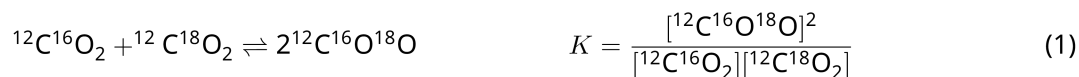
Нийт онооны 11 %					
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	Нийт
Оноо	8	8	10	9	<b>35</b>
Үнэлгээ					



Молекулын бүтэц нь зөвхөн изотопын найрлагаараа ялгаатай  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  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:



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

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

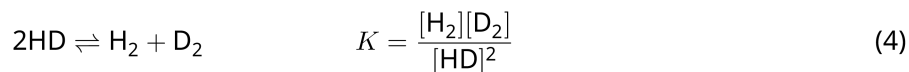
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ба  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  хувьд  $W = 1$  байна. Эсрэгээрээ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  молекулын хувьд  $W = 2$  байдаг нь энэ молекул дахь хүчилтөрөгчийн атомууд ялгаатай байдгаас болно. Тэгшитгэл 1-д харуулснаар тэнцвэрийн баруун талд хоёр молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  байгаа учир,  $W = 2^2 = 4$  болно.

**A.1** Тэгшитгэл 3-ын энтальпийн өөрчлөлт,  $\Delta H$  температураас үл хамааран эерэг байна. 8pt



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  $\Delta H$  нь өндөр температурт тогтмол утгад шилждэг гэж үзнэ.

Дараах процессын  $\Delta H$ -ийг молекулын хэлбэлзлээр тайлбарлаж болдог.



$T = 0$  К үед хэлбэлзлийн давтамж нь  $\nu$  [ $\text{с}^{-1}$ ] 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,  $\mu$  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**  $\text{H}_2$ -ийн хэлбэлзлийг долгионы тоогоор илэрхийлэхэд  $4161.0 \text{ см}^{-1}$  байжээ. 8pt  
Тэгшитгэл 4-ийн  $\Delta H$ -ийг  $T = 0$  К үед Ж моль $^{-1}$  нэгжээр **тооцоолно уу**.



- Зөвхөн хэлбэлзлийн энерги  $\Delta H$ -д өөрчлөлт оруулдаг
- $\text{H}_2$ , HD,  $\text{D}_2$ -ийн  $k$  утга ижил
- H-ийн масс 1 Да, D-ийн масс 2 Да байна гэж үзнэ.



MNG-4 C-2 Q-3

# Q2-3

Mongolian (Mongolia)

Тэнцвэр тогтсон системд  $\text{H}_2$ , HD,  $\text{D}_2$ -ийн молийн харьцаа температураас хамаарна. Энд  $\Delta_{\text{D}_2}$  нь  $\text{D}_2$ -ийн молийн харьцааны өөрчлөлтөөр тодорхойлогдоно.

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

Энд:  $R_{\text{D}_2}$  нь дээжин дэх  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ -г,  $R_{\text{D}_2}^*$  нь  $T \rightarrow +\infty$  үеийн  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ -г илэрхийлнэ. Изотопын тархалт  $T \rightarrow +\infty$  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  $\Delta_{\text{D}_2}$ -ыг тооцоолно уу. D ба H-ийн байгаль дахь тархалтын молийн доль  $1.5576 \times 10^{-4}$  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  $\text{CO}_2$  молекулуудын молийн харьцааг авч үзье, тэдгээрийг доор  $\text{CO}_2[44]$  ба  $\text{CO}_2[47]$  гэж тэмдэглэсэн болно.  $\Delta_{47}$ -хэмжигдэхүүнийг дараах байдлаар тодорхойлно.

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

$R_{47}$  нь дээжин дэх  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  ба  $R_{47}^*$  нь  $T \rightarrow +\infty$  үеийн  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ -г илэрхийлнэ. Байгаль дахь нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн изотопуудын тархалтын молийн долийг доор харуулав. Энд харуулаагүй изотопуудыг тооцохгүй орхино.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
байгаль дахь тархалт	0.988888	0.011112

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

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

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

**A.4** Антарктидын далайн ёроолоос олдсон чулуужсан планктоны  $R_{47}$  нь 9pt  $4.50865 \times 10^{-5}$  байв. Энэ  $R_{47}$ -г ашиглан температурыг **тооцоолно уу**. Энэ температурыг планктон амьдарч байсан үеийн агаарын температур гэж үздэг. Тооцоонд зөвхөн хамгийн түгээмэл изотополог  $\text{CO}_2[47]$  авна.



MNG-4 C-2 A-1

**A2-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Изотоп - Цаг хугацааны капсул

**A.1** (8 pt)

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



MNG-4 C-2 A-2

**A2-2**  
Mongolian (Mongolia)

**A.2** (8 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_ Ж моль<sup>-1</sup>





MNG-4 C-2 A-3

# A2-3

Mongolian (Mongolia)

**A.3** (10 pt)





MNG-4 C-2 A-4

**A2-4**  
Mongolian (Mongolia)

**A.4** (9 pt)

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

MNG-4 C-3 C-1

**MNG-4 C-3 C**  
Bumchin Dolgormaa

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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

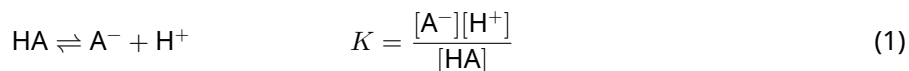
## Lambert-Beer Law?

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

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

### Part A

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



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

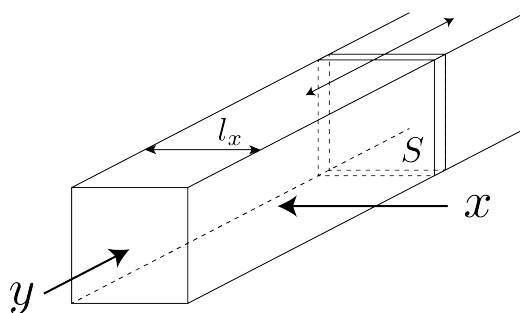
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

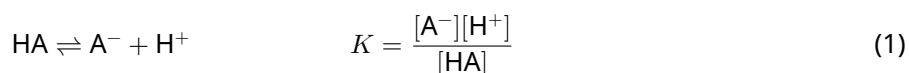
## Ламберт-Бээрийн хууль?

Нийт онооны 8%				
Асуулт	A.1	B.1	B.2	Нийт
Оноо	10	6	6	<b>22</b>
Үнэлгээ				

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

### А хэсэг

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



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

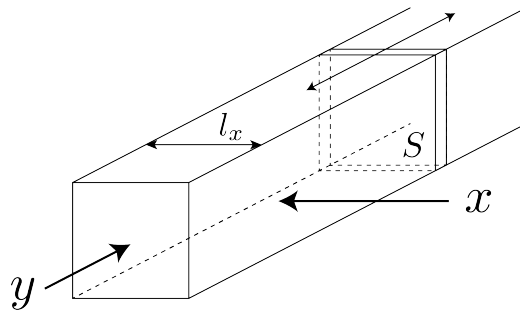
- A.1**  $\lambda_1$  долгионы уртад X-ийн шингээлт  $A_1$ . X-ийн уусмалыг pH = 2.500-тай давсны хүчлийн уусмалаар анхны эзэлхүүнийг 2 дахин их болтол шингэрүүлсэн. Шингэрүүлэлтийн дараах шингээлт  $\lambda_1$ -т  $A_1$  хэвээр байв.  $\lambda_1$ -т HA болон  $A^-$ -ийн шингээлтийн коэффициентууд харгалзан  $\epsilon_{HA}$  ба  $\epsilon_{A^-}$  бол  $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ -ийн харьцааг **тодорхойлно уу.** 10pt

## В хэсэг

Хийн фаз дахь дараах тэнцвэрийг авч үзье.

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

$S$  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  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  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	$V_0$		$V$	

**В.1**  $\lambda_{B1}$ -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  $\varepsilon_D$  ба  $\varepsilon_M$  бол  $\lambda_{B1}$  дэх  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ -ийн харьцааг **тодорхойлно уу.** 6рп

**В.2**  $\lambda_{B2}$  дэх хийн шингээлтийг  $y$  чиглэлийн дагуу хэмжихэд анхны төлөв ( $l = l_{y0}$ ) болон тэнцвэрийн дараах ( $l = l_y$ ) хоёулаа  $A_{B2}$  байв.  $\lambda_{B2}$  дэх  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ -ийн харьцааг **тодорхойлно уу.** 6рп



MNG-4 C-3 A-1

**A3-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Ламберт-Бээрийн хууль?

А хэсэг

A.1 (10 pt)

(Үргэлжлэл дараагийн хуудсанд)





MNG-4 C-3 A-2

**A3-2**  
Mongolian (Mongolia)

A.1 (cont.)

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



MNG-4 C-3 A-3

**A3-3**  
Mongolian (Mongolia)

**В хэсэг**

**B.1** (6 pt)

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



MNG-4 C-3 A-4

**A3-4**  
Mongolian (Mongolia)

**B.2** (6 pt)

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

MNG-4 C-4 C-1

**MNG-4 C-4 C**  
Bumchin Dolgormaa

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

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

## The Redox Chemistry of Zinc

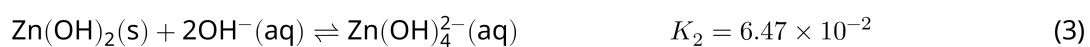
11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Points	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Score							



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

### Part A

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



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

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

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

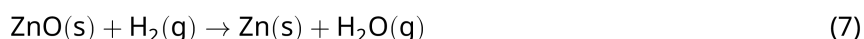
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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

## Part B

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



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



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

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



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



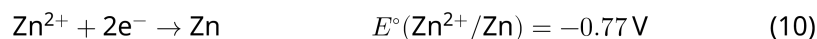
Mt. Fuji

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

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

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

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



## Цайрын исэлдэн-ангигжрах хими

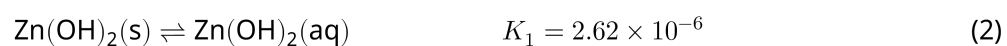
Нийт онооны 11%							
Асуулт	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Нийт
Оноо	6	5	4	3	5	9	32
Үнэлгээ							



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 ангигжруулан металл цайр болгоод дахин ашигладаг.

### А хэсэг

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







MNG-4 C-4 Q-2

# Q4-2

Mongolian (Mongolia)

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

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

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

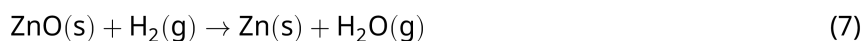
**A.2** рН = 7.00-тай  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ -ийн ханасан уусмал бэлтгэж, шүүсэн. Шүүгдэсний рН-ийг 12.00 болтол NaOH нэмсэн. рН-ийг 7.00-с 12.00 болтол ихэсгэхэд тунадасжсан цайрын молийн хувийг **тооцоолно уу.** Эзэлхүүн болон температурын өөрчлөлтийг тооцохгүй. 5pt

## В хэсэг

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

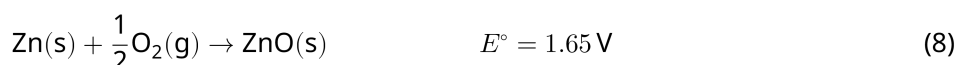


Цайрын оксидыг устөрөгчтэй урвалд оруулж металл цайр болтол ангижруулна.



**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  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ кЖ моль}^{-1}$  болон  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ кЖ моль}^{-1}$  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),  $E^\circ$ -г доор харуулав.



**B.2** Цайр-агаарын батарейг 20 mA 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,  $-38^\circ\text{C}$  (2-р сар)-т ц.х.х-ийг тооцоолно уу. 5pt

Атмосферын даралтыг  $h$  [м] өндөр ба  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] температураас хамааруулан дараах томъёогоор тооцдог:

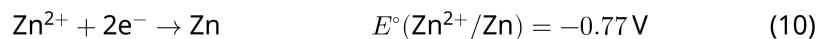
$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left( 1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

Атмосфер дэх хүчилтөрөгчийн молийн харьцаа 21%.

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

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

$25^\circ\text{C}$ , 1 бар даралтад  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  ба  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  гэсэн стандарт ангижрах потенциалуудыг тэгшитгэл (10) ба (11)-т өгөв.





MNG-4 C-4 A-1

**A4-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Цайрын исэлдэн-ангигжрах хими

А хэсэг

A.1 (6 pt)

< pH <



MNG-4 C-4 A-2

**A4-2**  
Mongolian (Mongolia)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



MNG-4 C-4 A-3

**A4-3**  
Mongolian (Mongolia)

**В хэсэг**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ г



MNG-4 C-4 A-4

**A4-4**  
Mongolian (Mongolia)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V



MNG-4 C-4 A-5

**A4-5**  
Mongolian (Mongolia)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_ Ж моль<sup>-1</sup>

MNG-4 C-5 C-1

**MNG-4 C-5 C**  
Bumchin Dolgormaa

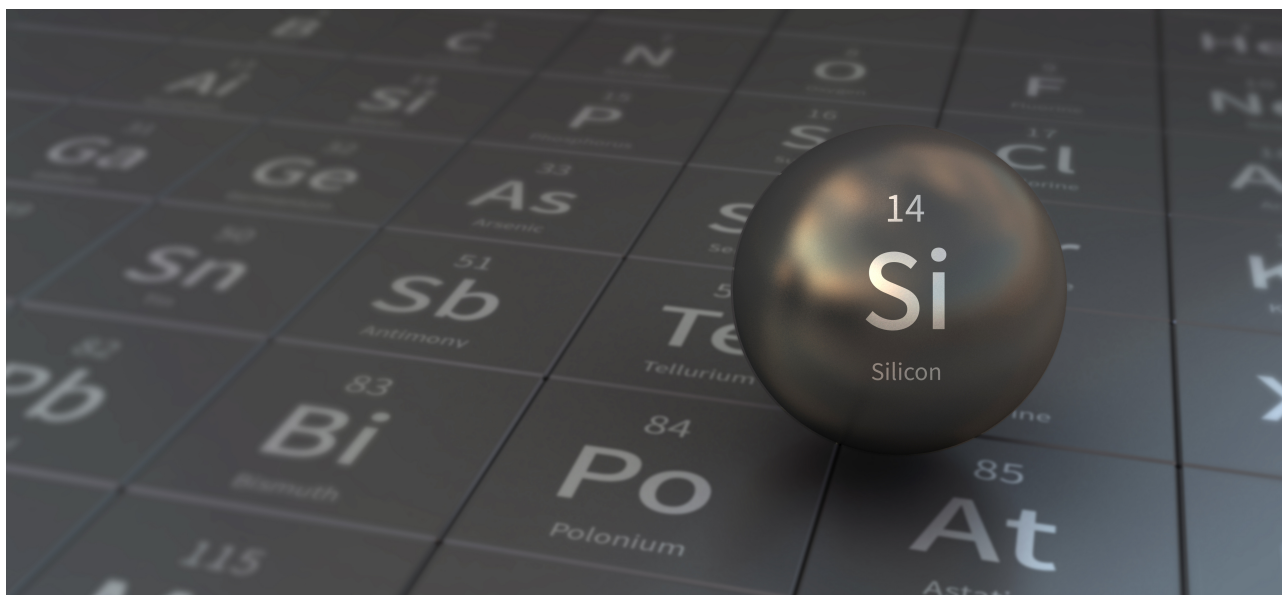
**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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



## Mysterious Silicon

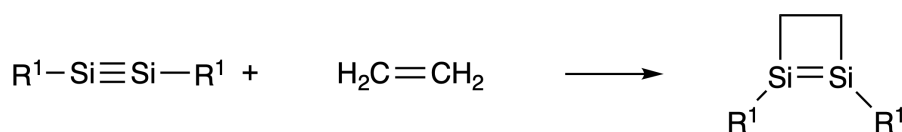
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



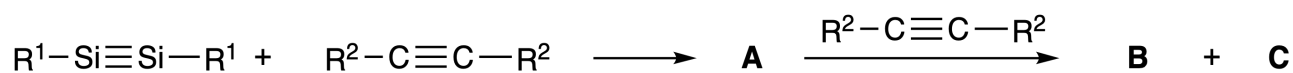
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



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



The  $^{13}\text{C}$  NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1). 7pt

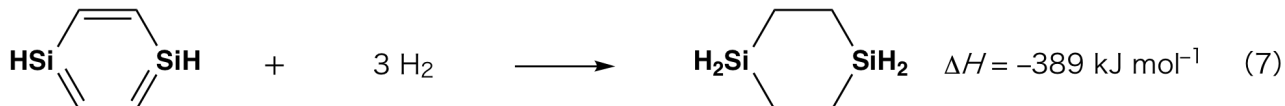
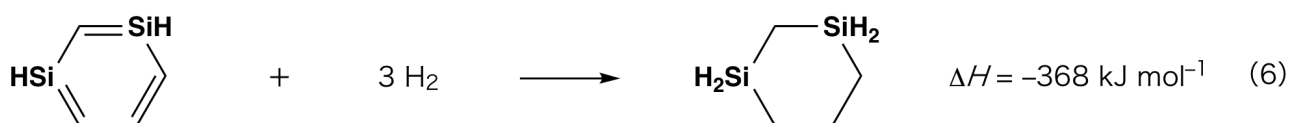


Fig. 1

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

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

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

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

## Part B

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

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

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

- Preparation

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

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

- Procedure

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

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

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

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

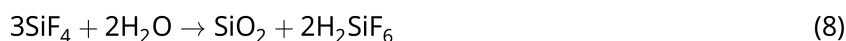
$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$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

Table 1

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



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



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

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

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

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

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

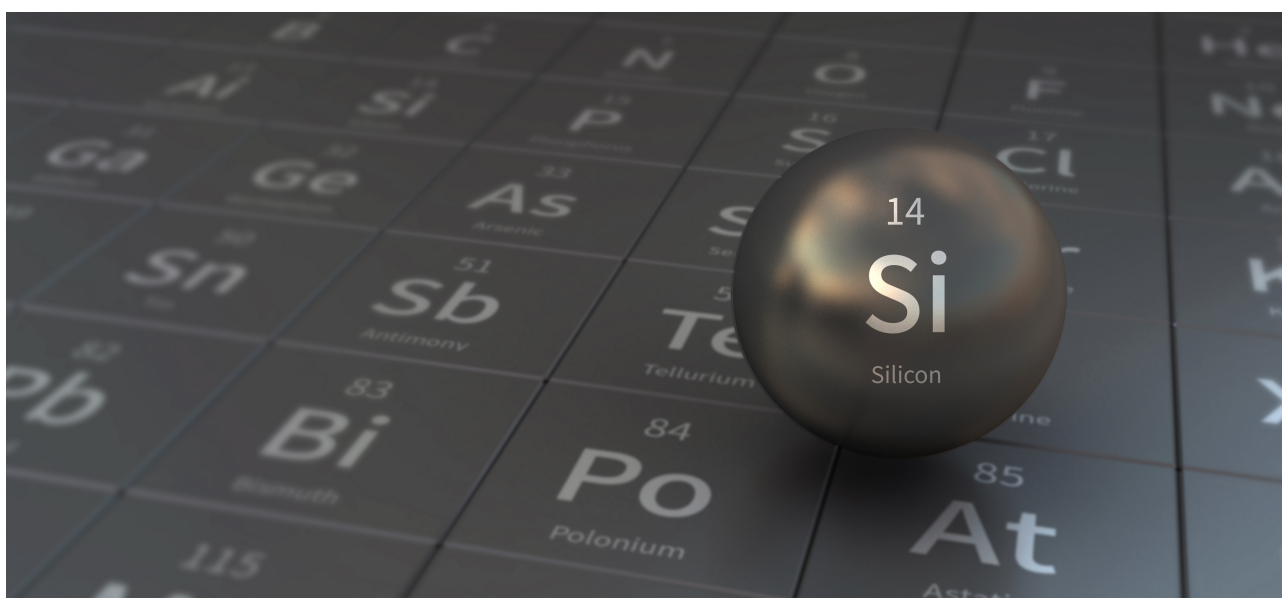
It should be noted here that the coexistence of  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

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

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

## Нууцлаг цахиур

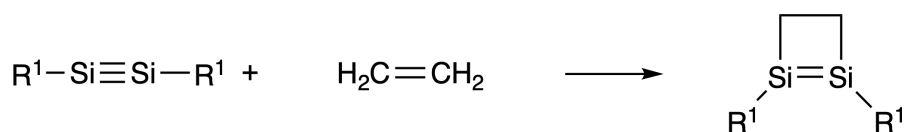
Нийт онооны 12 %								
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Нийт
Оноо	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Үнэлгээ								



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

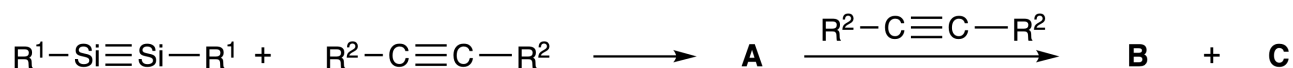
### А хэсэг

$R^1-Si \equiv Si-R^1$  ( $R$ : 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.



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

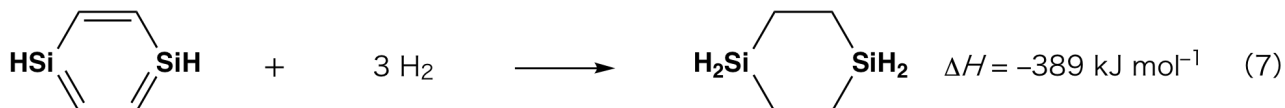
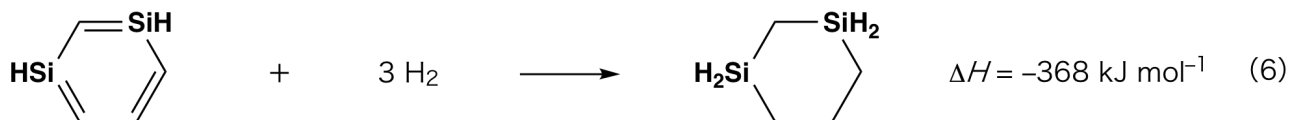
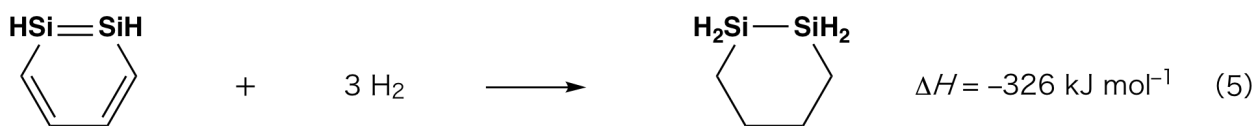
бүтэцтэй бөгөөд "дисилабензол" гэж нэрлэдэг.  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$  гэж томъёологдох зургаан гишүүнтэй цагираг агуулдаг.



$^{13}C$  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 томъёог 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 эерэг утгатайгаар тооцоолно уу. 7pt



Зураг 1



**C** бодисын ксилолийн уусмалыг халаахад изомержих урвалд орж, **D** ба **E** нэгдлүүдийн тэнцвэрийн холимогийг үүсгэнэ. Молийн харьцаа  $50.0\text{ }^\circ\text{C}$ -д **D** : **E** = 1 : 40.0 ба  $120.0\text{ }^\circ\text{C}$ -д **D** : **E** = 1 : 20.0 байна.

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

**C** бодисоос **D** ба **E** болох изомержих урвал нь ямар ч  $\sigma$  холбоог таслалгүйгээр,  $\pi$  холбоог  $\sigma$  холбоо болгон хувиргах замаар явагддаг.  $^{13}\text{C}$ -ЦСР шинжилгээгээр **D** бодисын  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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**  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, C ашиглан **D** ба **E** бодисуудын бүтцийн томъёог зурна уу. 10pt

## В 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.

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ашиглан  $\text{CCl}_4$ -ийг фторжуулах урвалыг дараах байдлаар явуулдаг.

### • $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -ын уусмалын стандарт тогтоох:

• Бэлтгэх

**F** усан уусмал: 0.855 г  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (188.053 г / моль) усанд уусгана. (Нийт эзэлхүүн 200 мл)

**G** усан уусмал: 6.86 г  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  (568.424 г / моль) усанд уусгана. (Нийт эзэлхүүн 200 мл)

• Ажлын явц

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

**B.1**  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -ын  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -тай урвалд орох урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү. 5pt

### • $\text{CCl}_4$ -ийн $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -тай урвал:

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $x$  [г])-ыг авч  $\text{CCl}_4$  (500.0 г) дээр нэмж даралтад тэсвэртэй саванд битүүмжлээд  $300\text{ }^\circ\text{C}$  хүртэл халааж урвалыг явуулна. Урвалд ороогүй  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ба үүссэн  $\text{NaCl}$ -ыг шүүж зайлуулав. Шүүгдэсгийг 1.00 л хүртэл  $\text{CCl}_4$ -өөр шингэлэв (**H** уусмал). **H** уусмалын  $^{29}\text{Si}$  ба  $^{19}\text{F}$  ЦСР спектрүүдээр  $\text{SiF}_4$  нь цахиур агуулсан ганц нэгдэл болохыг харуулжээ.  $^{19}\text{F}$  ЦСР спектрүүдэд  $\text{SiF}_4$ -оос гадна  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_4$  харгалзах сигналууд ажиглагдсан (хүснэгт 1).  $^{19}\text{F}$  ЦСР спектрийн интеграцийн харьцаа фторын цөмийн тоотой пропорциональ байна.



MNG-4 C-5 Q-4

# Q5-4

Mongolian (Mongolia)

Хүснэгт 1

$^{19}\text{F}$ ЦСР дүн	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Интеграцийн харьцаа	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  гидролизын урвалд дараах тэгшитгэл (8)-ийн дагуу орж  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  үүсгэдэг:



**H** уусмал (10 мл) дээр илүүдэл хэмжээний ус нэмж  $\text{SiF}_4$ -ийг бүрэн гидролизод оруулсан. Усан уусмал дахь гидролизоос үүссэн  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -ийг салгасны дараа саармагжуулж, бүрэн  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (**J** усан уусмал) болгон хувиргав.

Эхний шатанд шүүж зайлуулсан (доогуур зураастай) урвалд ороогүй  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ба  $\text{NaCl}$ -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.

$\text{NaCl}$  эсвэл  $\text{SiO}_2$  зэрэгцэн орших нь тунадасжих титрлэлтэд ямар ч нөлөө үзүүлэхгүй гэдгийг анхаарна уу.

**B.2** Урвалын саванд (доогуур зураастай мэдээлэл) үүссэн  $\text{NaCl}$ -ийн масс, эх бодис болгон ашигласан  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -ын массыг ( $x$ [г]) тус тус тооцоолно уу. 15pt

**B.3** Эх бодис болгосон ашигласан  $\text{CCl}_4$ -ийн 77.8 % нь урвалд ороогүй. Үүссэн  $\text{CF}_3\text{Cl}$ -ийн массыг тооцоолно уу. 8pt





MNG-4 C-5 A-1

**A5-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Нууцлаг цахиур

### A хэсэг

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

кЖ моль<sup>-1</sup>, **C** :

кЖ моль<sup>-1</sup>



MNG-4 C-5 A-2

**A5-2**  
Mongolian (Mongolia)

**A.3** (6 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{кЖ моль}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



MNG-4 C-5 A-3

**A5-3**  
Mongolian (Mongolia)

**Part B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Үргэлжлэл дараагийн хуудсанд)



MNG-4 C-5 A-4

**A5-4**  
Mongolian (Mongolia)

B.2 (cont.)

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



MNG-4 C-5 A-5

**A5-5**  
Mongolian (Mongolia)

**B.3** (8 pt)

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

MNG-4 C-6 C-1

**MNG-4 C-6 C**  
Bumchin Dolgormaa

**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	<b>45</b>
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:

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

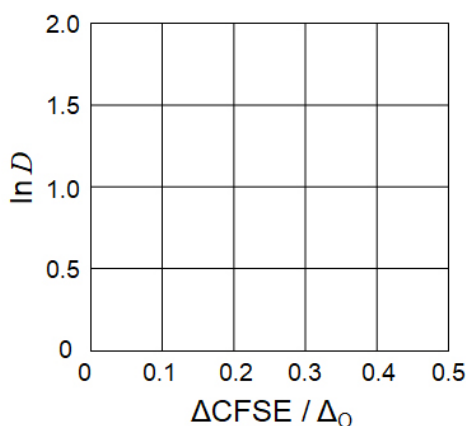
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

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

Let  $\Delta_o$  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  $\Delta_T$  and  $CFSE^T$  be those in a  $T_d$  field.

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

**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  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the  $[\text{CuO}_6]$  octahedron, the Cu–O length along the z-axis ( $l_z$ ) is longer than that of the x-axis ( $l_x$ ), and  $[\text{CuO}_6]$  is distorted from the regular  $O_h$  geometry. This distortion removes the degeneracy of the  $e_g$  orbitals ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ).

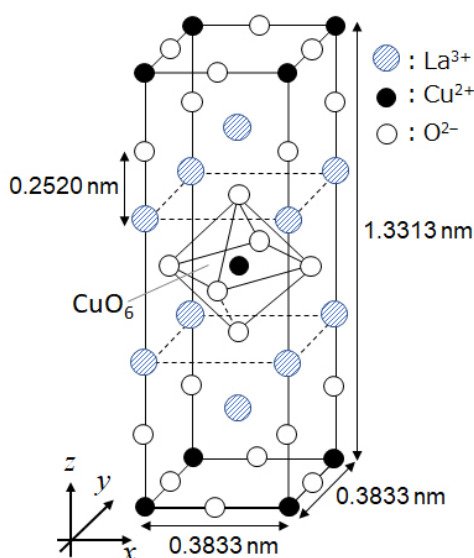


Fig. 1

**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  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , 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  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$  in the distorted  $[\text{CuO}_6]$  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  $\text{La}^{3+}$  is substituted with one  $\text{Sr}^{2+}$ , one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the  $\text{Sr}^{2+}$ -doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**,  $2.05 \times 10^{27}$  holes  $\text{m}^{-3}$  were generated.

**B.4** **Calculate** the percentage of  $\text{Sr}^{2+}$  substituted for  $\text{La}^{3+}$  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

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  is composed of four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinated to two  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and an axis passing through the two  $\text{Cu}^{2+}$ , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a “cage complex” is formed. The cage complex  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). The angle  $\theta$  between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The  $\theta$  is  $0^\circ$  for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

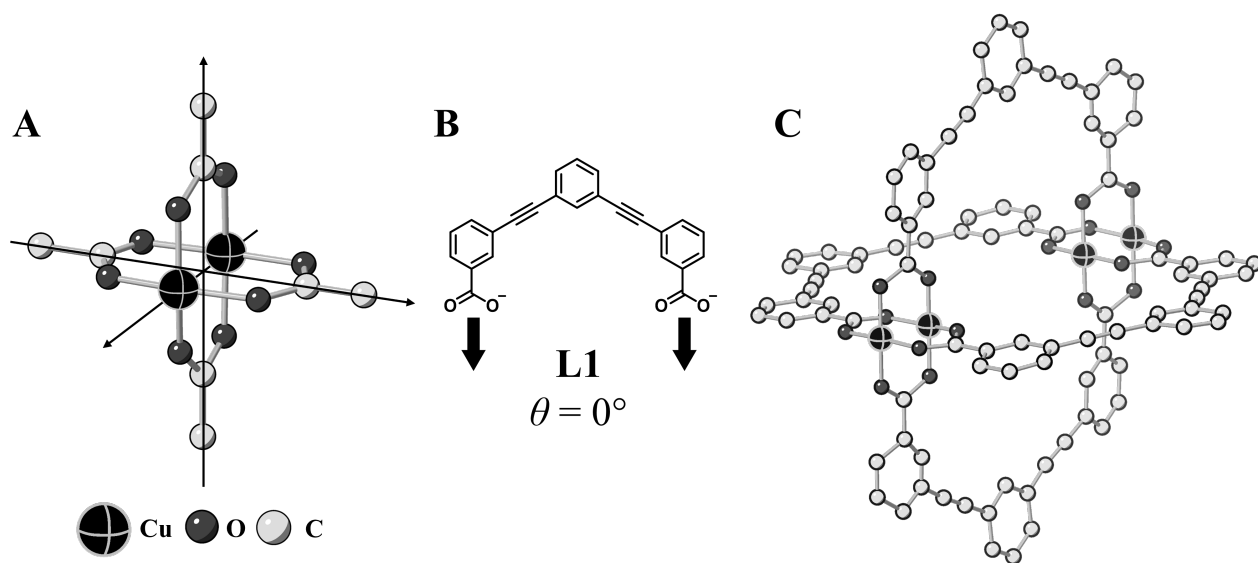
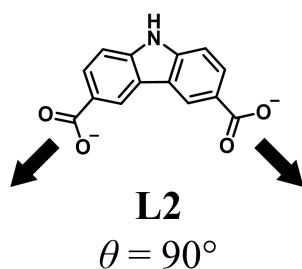


Fig. 2

- C.1** The  $\theta$  of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to  $90^\circ$ . If the composition of the cage complex formed from **L2** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **give** the smallest integer combination of  $n$  and  $m$ . Assume that only the  $\text{CO}_2^-$  groups of **L2** form a coordination bond to  $\text{Cu}^{2+}$  ions. 5pt



A zinc complex,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contains four tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$ , six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , and one  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). In  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , the  $\text{O}^{2-}$  is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the  $\text{Zn}^{2+}$  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  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$  cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

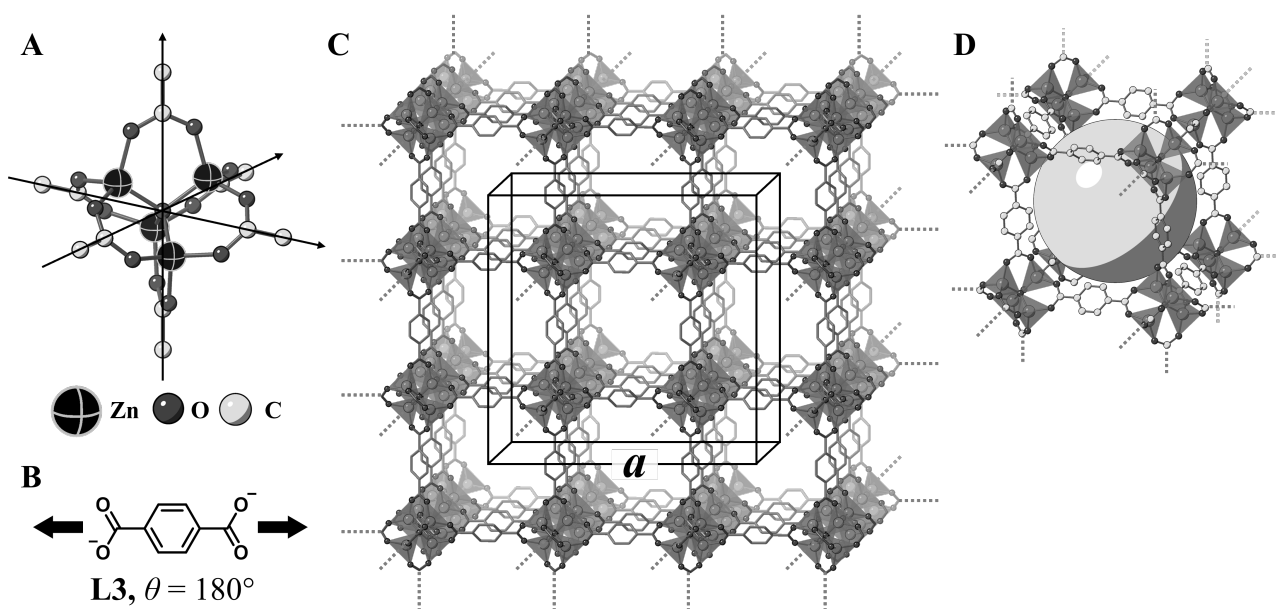


Fig. 3

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

**C.3** **X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  of  $\text{CO}_2$  gas in the pores at 1 bar and  $25^\circ\text{C}$ . **Calculate** the average number of  $\text{CO}_2$  molecules per pore. 5pt

## 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	<b>45</b>
Үнэлгээ											



Сакуражима арал дахь галт уул

### А 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:

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

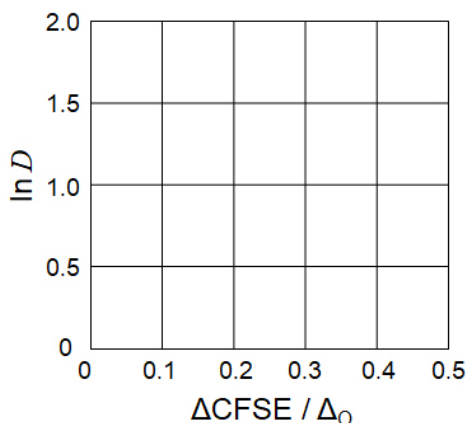
энд  $[M]_s$  ба  $[M]_l$  нь харгалзан силикат эрдэс ба магм дахь  $M^{n+}$ -ийн концентрац юм. Доорх хүснэгтэд  $Cr^{2+}$  ба  $Mn^{2+}$ -ийн хувьд  $D$ -ийн утгыг харуулав.

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

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

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

**A.2** Дараах зурагт үзүүлсэн Декартын координатын систем дээр  $\ln D$ -ийн **3рт**  $\Delta CFSE/\Delta_o$  -ээс хамаарах хамаарлыг зурахад шугаман хамаарал ажиглагдана.  
 $Co^{2+}$ -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.

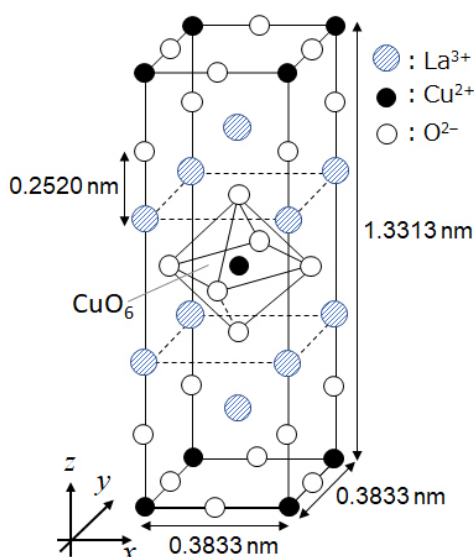
**A.3** (a) - (f) сонголтуудаас тохирох талст торын энтальпи [ $kJ\ mol^{-1}$ ]-ийн багцыг **3рт сонгоно уу.**

	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

## В хэсэг

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

$[\text{CuO}_6]$  октаэдрт  $z$  тэнхлэгийн дагуух  $\text{Cu} - \text{O}$  зай ( $l_z$ ) нь  $x$  тэнхлэгийн дагуух зай ( $l_x$ )-наас илүү урт бөгөөд  $[\text{CuO}_6]$  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 сквараины хүчил  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  (хоёр суурьт хүчил) агуулсан аммиакийн шингэрүүлсэн уусмалд холиход **B** комплекс үүсэх ба **B**-г дулааны задрал (пиролиз)-д оруулж **A**-г синтезлэдэг.

Хуурай агаарт  $200^\circ\text{C}$  хүртэлх температурт **B**-ийн пиролизоор талстжсан усаа алдсанаас болж жин нь 29.1%-иар багасаж, цааш нь  $700^\circ\text{C}$  хүртэл халаахад  $\text{CO}_2$  ялгарснаас дахин жин нь багасдаг. **B**-ээс **A** үүсэх үеийн нийт жингийн алдагдал 63.6% байна. Пиролизийн урвалд зөвхөн ус ба  $\text{CO}_2$  ялгарсан болохыг анхаарна уу.

<b>B.1</b>	<b>A</b> болон <b>B</b> -ийн химийн томъёог <b>бичнэ үү</b> .	6pt
<b>B.2</b>	Зураг 1-ийг ашиглан $l_x$ болон $l_z$ -ийг <b>тооцоолно уу</b> .	4pt
<b>B.3</b>	Зураг 1-д үзүүлсэн <b>A</b> эгэл үүр дэх $[\text{CuO}_6]$ гажсан октаэдрийн $\text{Cu}^{2+}$ -ийн хувьд $e_g$ орбитал ( $d_{x^2-y^2}$ ба $d_{z^2}$ )-ийн хуваагдлыг (i) ба (ii)-д зурж орбиталуудын нэрийг <b>бичиж</b> , хариултын хуудас дахь тасархай зураасаар хүрээлсэн хайрцагт электронт бүтцийн диаграммыг <b>зурна уу</b> .	4pt

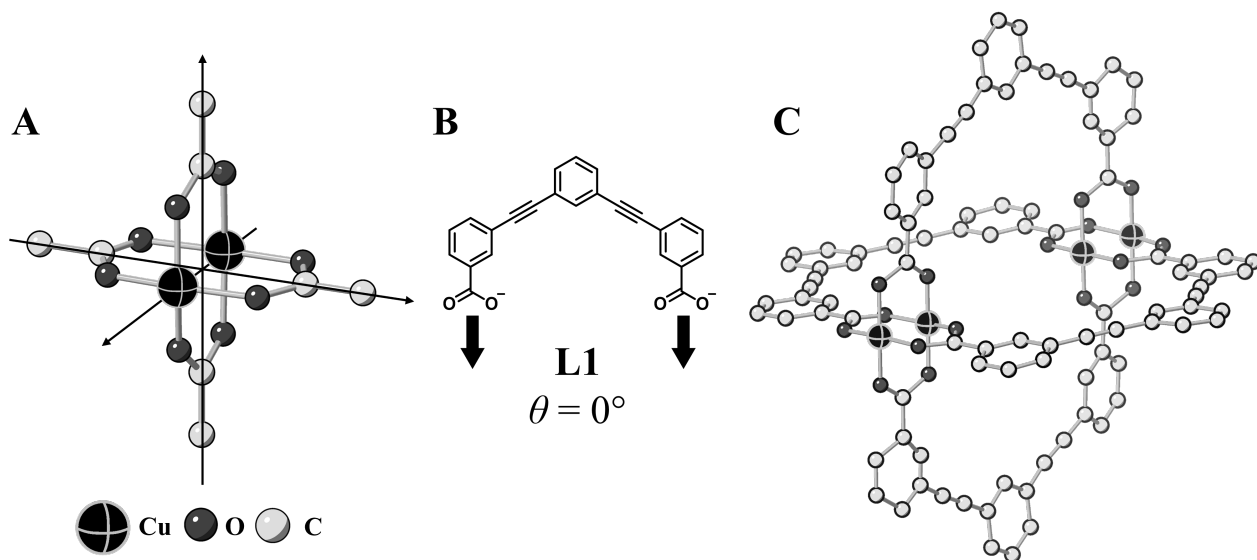
**A** нь тусгаарлагч юм. Нэг  $\text{La}^{3+}$  ионыг нэг  $\text{Sr}^{2+}$  ионоор халахад талст торд цахилгаан дамжуулах чадвартай нэг нүх үүснэ. Үүний дүнд  $\text{Sr}^{2+}$ -жуулсан **A** нь 38 K-ээс доош температурт хэт дамжуулагч болдог. Халах урвал явагдахад **A**-д үүсэх нүхний концентрац  $2.05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

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

### С хэсэг

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  нь дөрвөн  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ -оор хүрээлэгдсэн хоёр  $\text{Cu}^{2+}$ -ээс тогтоно (Зураг 2-ын А). Дөрвөн  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ -ийн нүүрстөрөгчийн атомууд хоёр тэнхлэгийн дагуу, хоёр  $\text{Cu}^{2+}$  нь нөгөө тэнхлэгийн дагуу тус тус байрласан, бүгд бие биетэйгээ харилцан ортогональ (перпендикуляр) чиглэл бүхий  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  нь бүтцийн өндөр тэгш хэмтэй байна.

$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ -ын оронд дикарбоксилатын лиганд хэрэглэхэд “торын комплекс” үүсдэг.  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  (Зураг 2-ын С) гэсэн торын комплекс нь хавтгай дикарбоксилат **L1** (Зураг 2-ын В) ба  $\text{Cu}^{2+}$ -ээс тогтоно. Зураг 2-ын В-д карбоксилатын координацын сумаар заасан хоёр чиглэлийн хоорондох  $\theta$  өнцөг нь торын комплексын бүтцийг тодорхойлдог. **L1**-ийн хувьд  $\theta$  өнцөг нь  $0^\circ$  байна. Зураг 2-т устөрөгчийн атомыг харуулаагүй болохыг анхаарна уу.

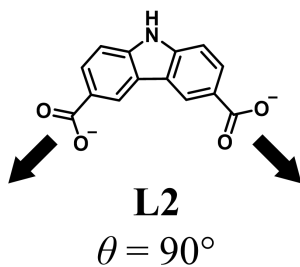


Зураг 2



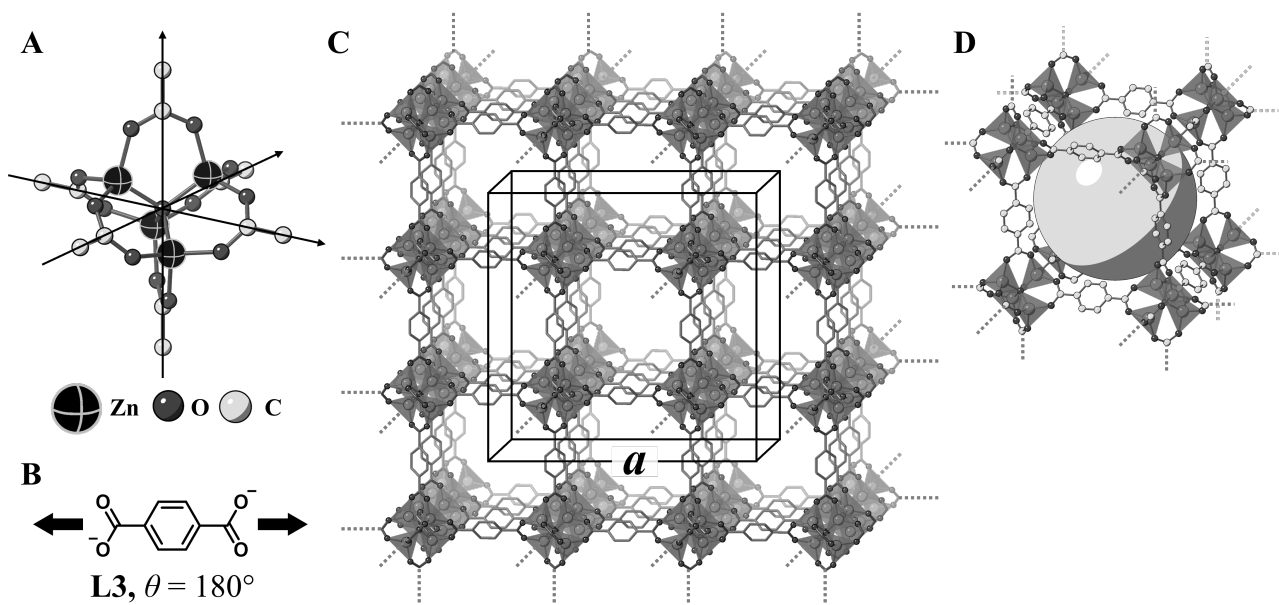
**C.1** Доорх хавтгай дикарбоксилат **L2**-ийн  $\theta$  нь  $90^\circ$  байдаг. Хэрэв **L2** ба  $\text{Cu}^{2+}$ -ээс үүссэн торын комплексн найрлага нь  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$  байдаг бол  $n$  ба  $m$ -ийн хамгийн бага бүхэл утгыг **тодорхойлно уу**. 5pt

**L2**-ийн зөвхөн  $\text{CO}_2^-$  бүлгүүд  $\text{Cu}^{2+}$  ионтой координацын холбоо үүсгэдэг гэж үзнэ.



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 А).  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ -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 В, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ )-ийг ашиглахад  $Zn^{2+}$  кластерууд хоорондоо холбогдож "сүвэрхэг координацын полимер" (Зураг 3-ын С) гэж нэрлэгддэг талст хатуу (**X**)-г үүсгэдэг. **X**-ийн найрлага нь  $[Zn_4O(L3)_3]_n$  бөгөөд нано хэмжээтэй хөндий бүхий куб талст бүтэцтэй. Зураг 3-ын D-д нэг хөндийг бөмбөрцөг хэлбэрээр,  $Zn^{2+}$ -ийн кластерийг Зураг 3-ын С, 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 С),  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$  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,  $25^\circ\text{C}$ -т 1 г **X** нь хөндийдөө  $3.0 \times 10^2$  мл  $\text{CO}_2$  хийг багтаах чадвартай. Нэг хөндийд байх  $\text{CO}_2$ -ын молекулын дундаж тоог **тооцоолно уу**. 5pt



MNG-4 C-6 A-1

**A6-1**  
Mongolian (Mongolia)

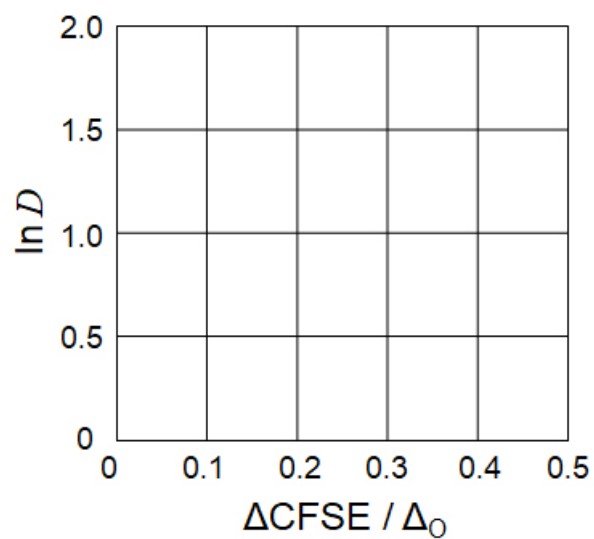
## Шилжилтийн металлын хатуу төлөвийн хими

А хэсэг

A.1 (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



MNG-4 C-6 A-3

# A6-3

Mongolian (Mongolia)

## В хэсэг

**B.1** (6 pt)

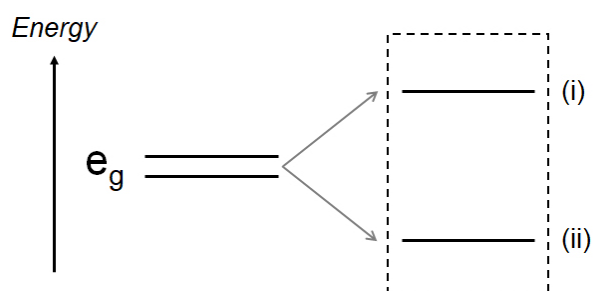
A: \_\_\_\_\_, B: \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



MNG-4 C-6 A-5

**A6-5**  
Mongolian (Mongolia)

**С хэсэг**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



MNG-4 C-6 A-6

**A6-6**  
Mongolian (Mongolia)

**C.3** (5 pt)

---



MNG-4 C-7 C-1

**MNG-4 C-7 C**  
Bumchin Dolgormaa

**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	<b>36</b>
Score					

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



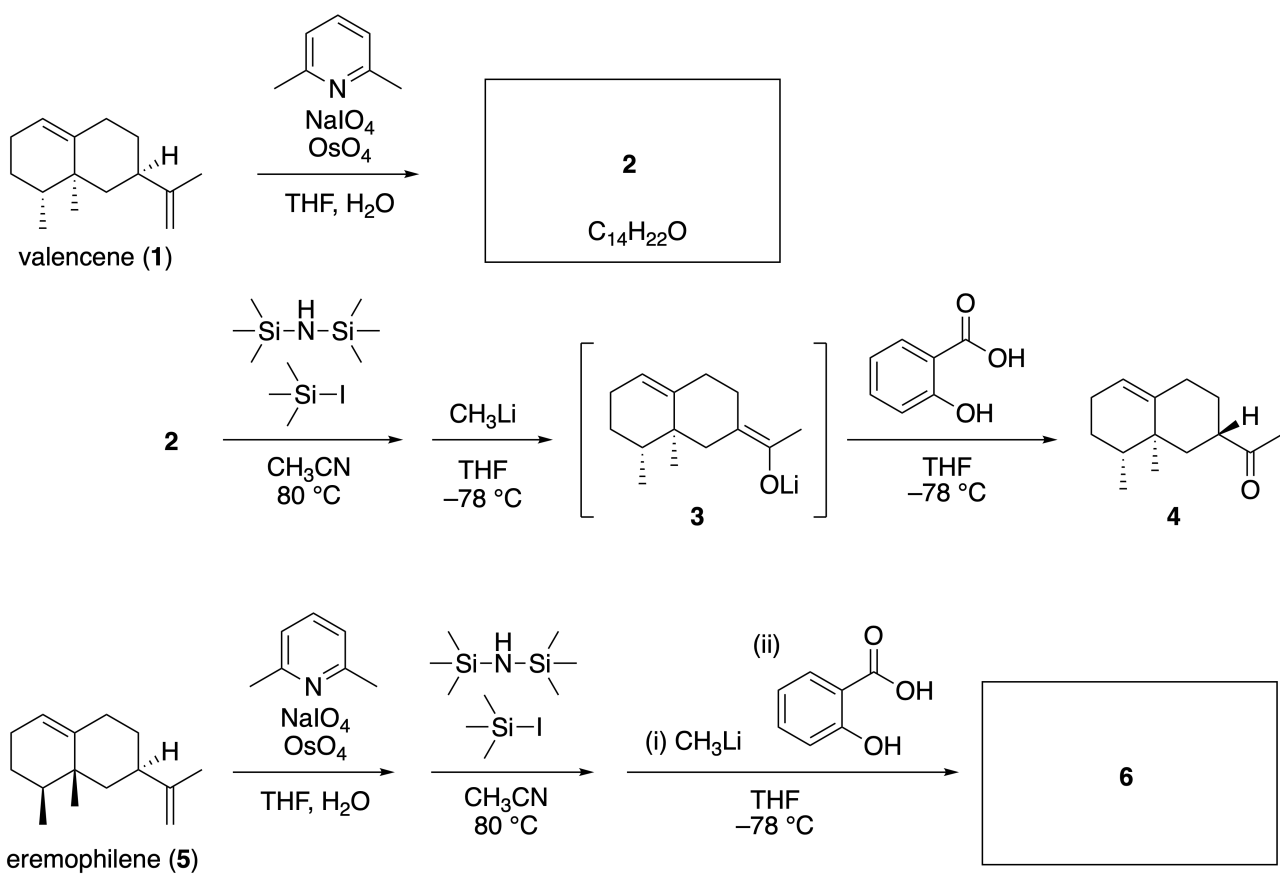
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### Part A

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



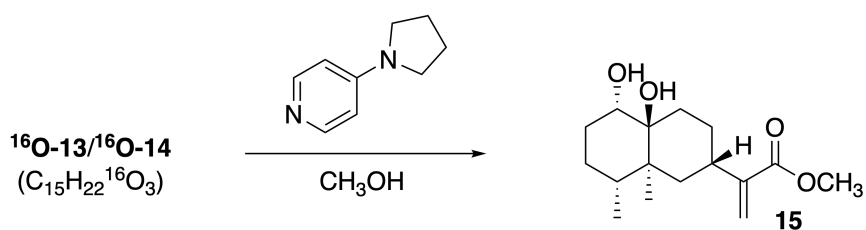
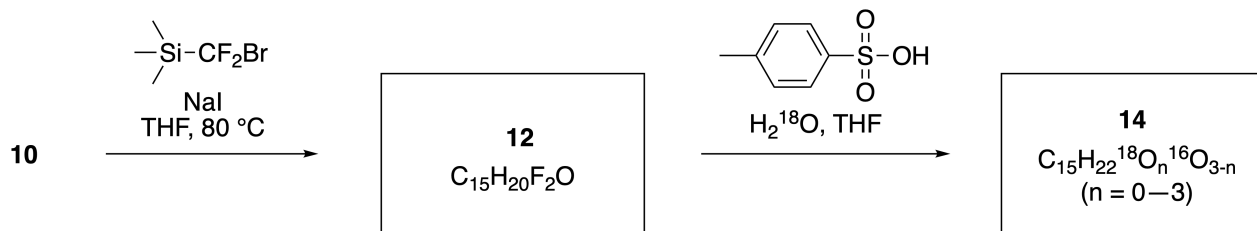
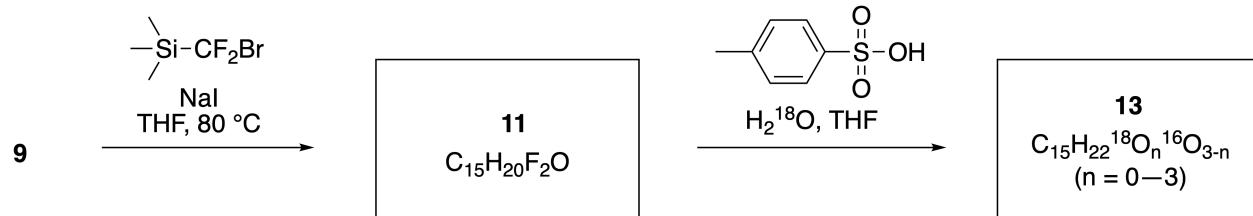
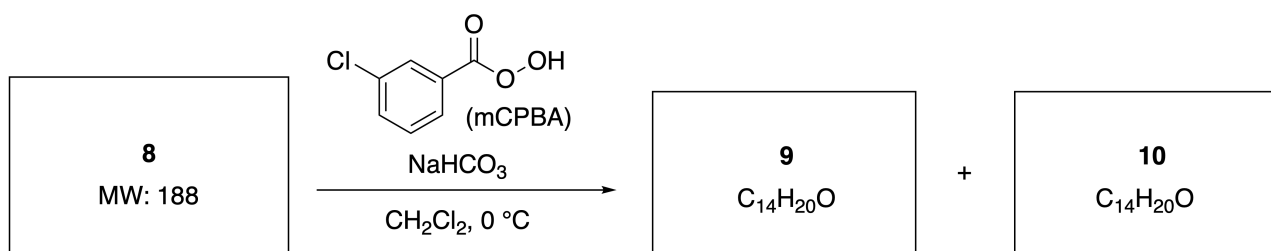
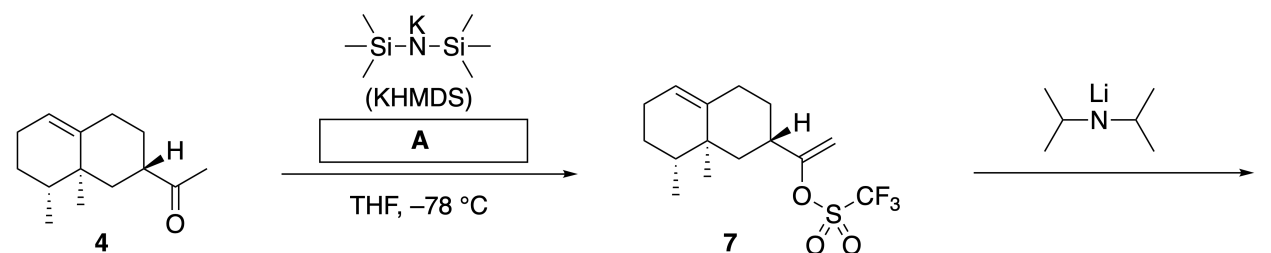
*Inula linariifolia*



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

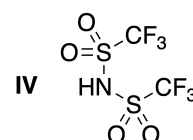
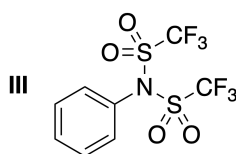
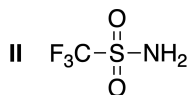
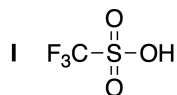
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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



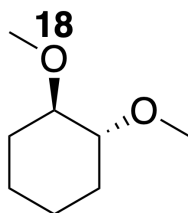
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



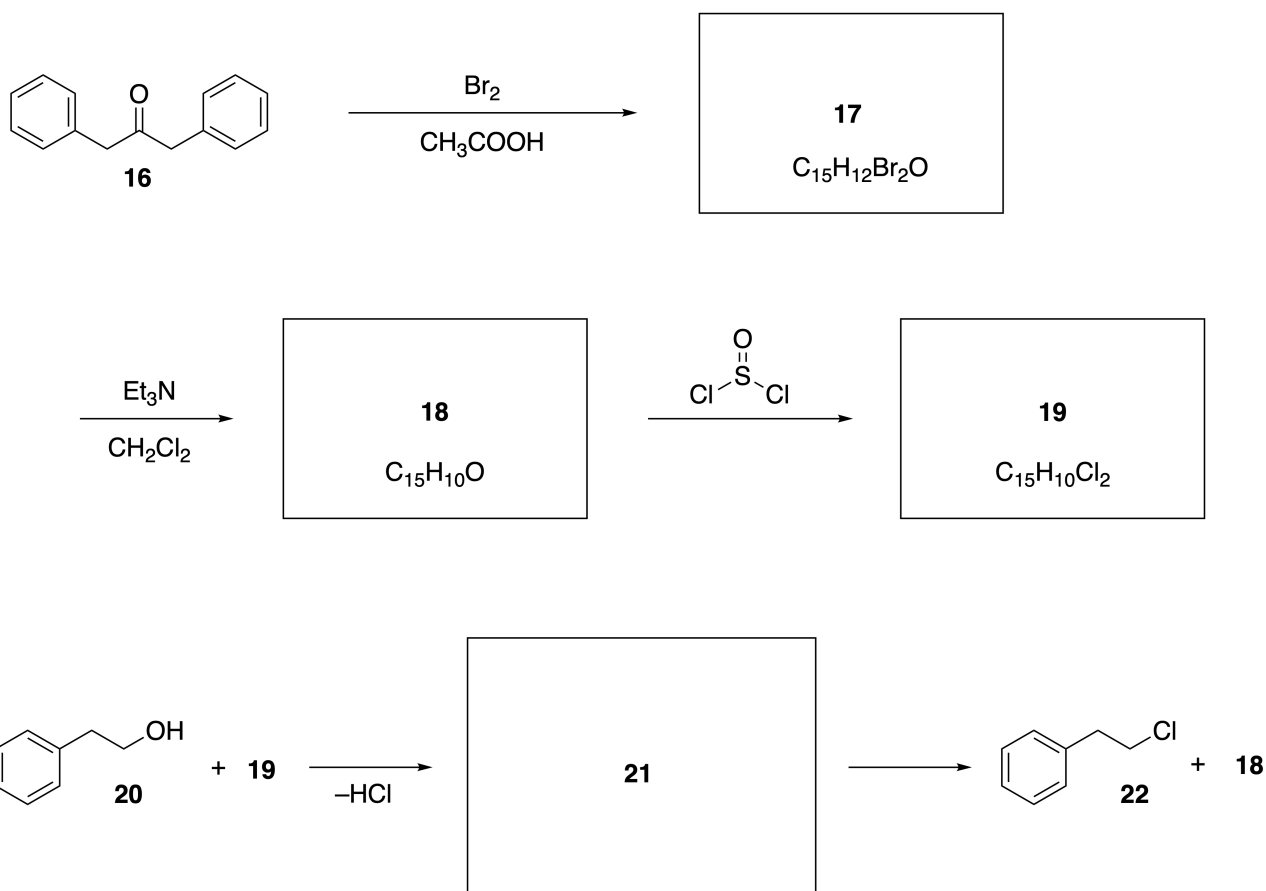
**A.3** Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced  $^{18}\text{O}$  atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



Part B

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



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

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

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

## Бензолын бус ароматик шинжээр тоглоцгооё

Нийт онооны 13 %					
Асуулт	A.1	A.2	A.3	B.1	Нийт
Оноо	5	2	19	10	<b>36</b>
Үнэлгээ					

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



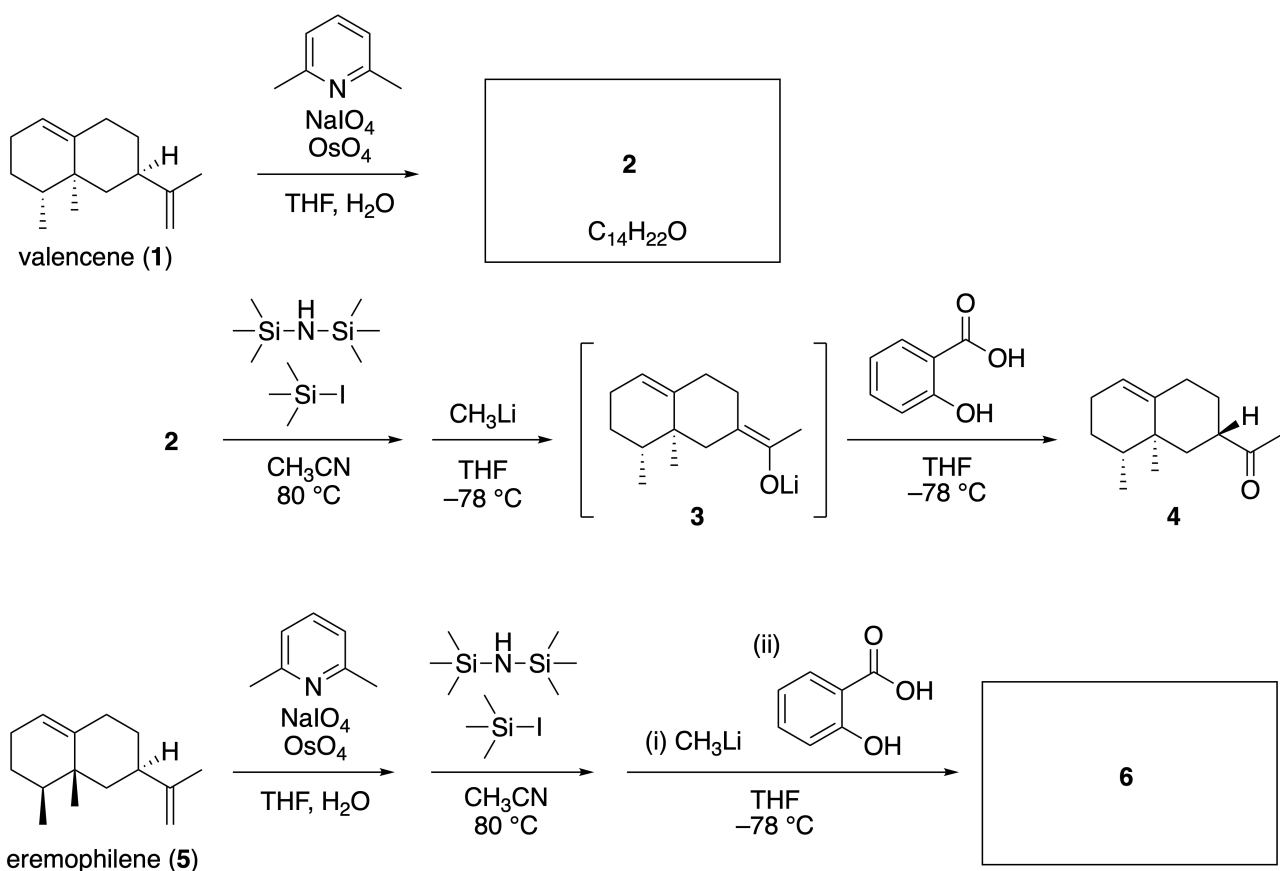
Хүндэтгэлийн зураг: Тохокүгийн Их Сургууль

### А 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.



Зажлуур навчит зоосон цэцэг (*Inula linariifolia*)

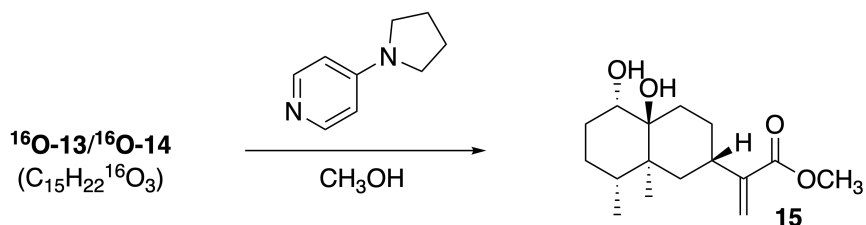
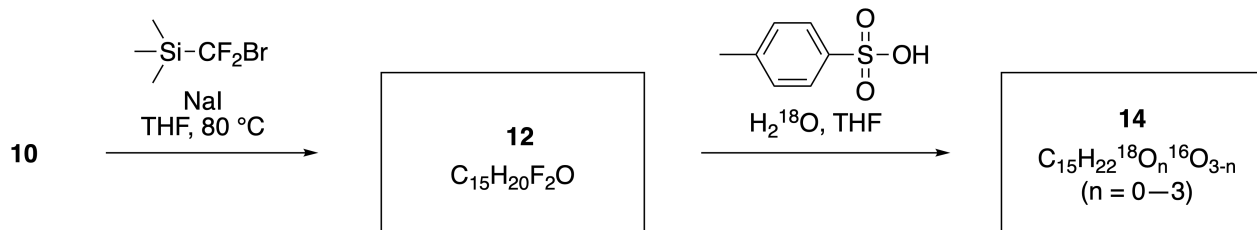
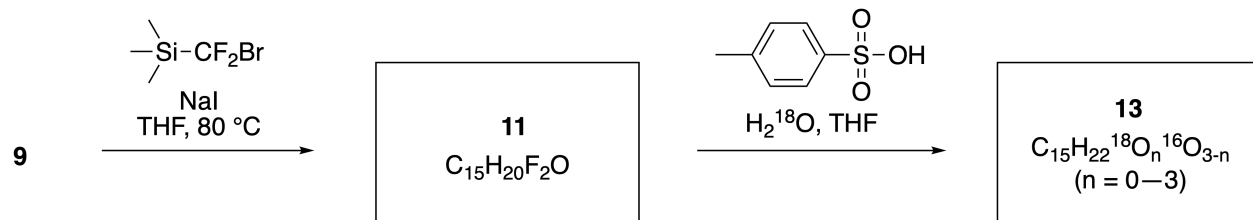
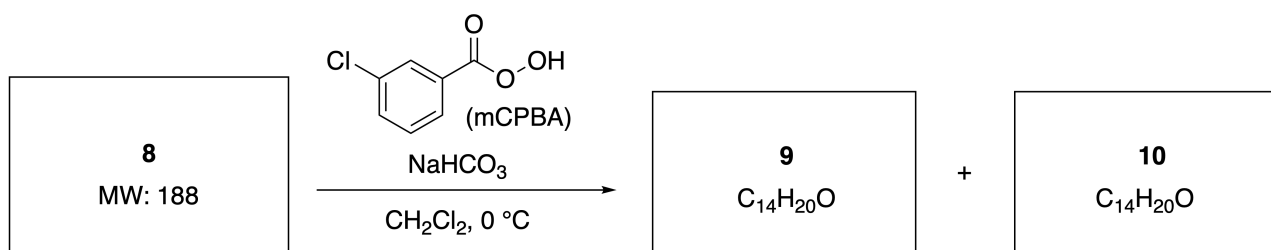
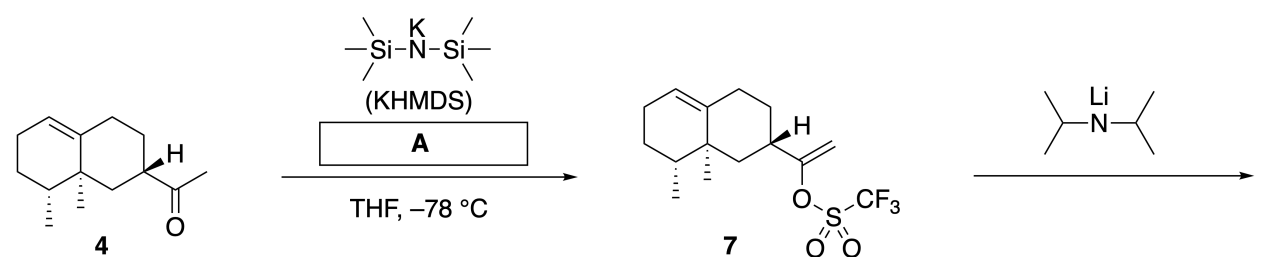


A.1 2 ба 6 нэгдлийн бүтцийг дүрсэлж шаардлагатай байрлал дахь стереохимийг нь тогтооно уу. 5pt

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

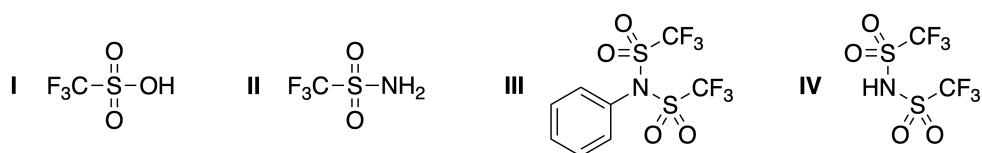


хоорондын давхар холбоо байхгүй.  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  оронд  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ашиглан **11** ба **12** нэгдлүүдээс  $^{18}\text{O}$ -тэмдэгт атомтай лайнерийфолианонууд болох **13** ба **14** нэгдлүүдийг синтезлэдэг. **13** ба **14** нь  $^{18}\text{O}$ -тэмдэгт атомтай изотопомерүүд юм. Изотоп тэмдэгт атомыг нь тооцохгүй бол **13** ба **14** нь стереохимийн хувьд ижил **15** нэгдлийг үүсгэдэг.



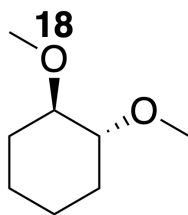
**A.2** А нэгдлийн тохирох бүтцийг сонгоно уу.

2pt



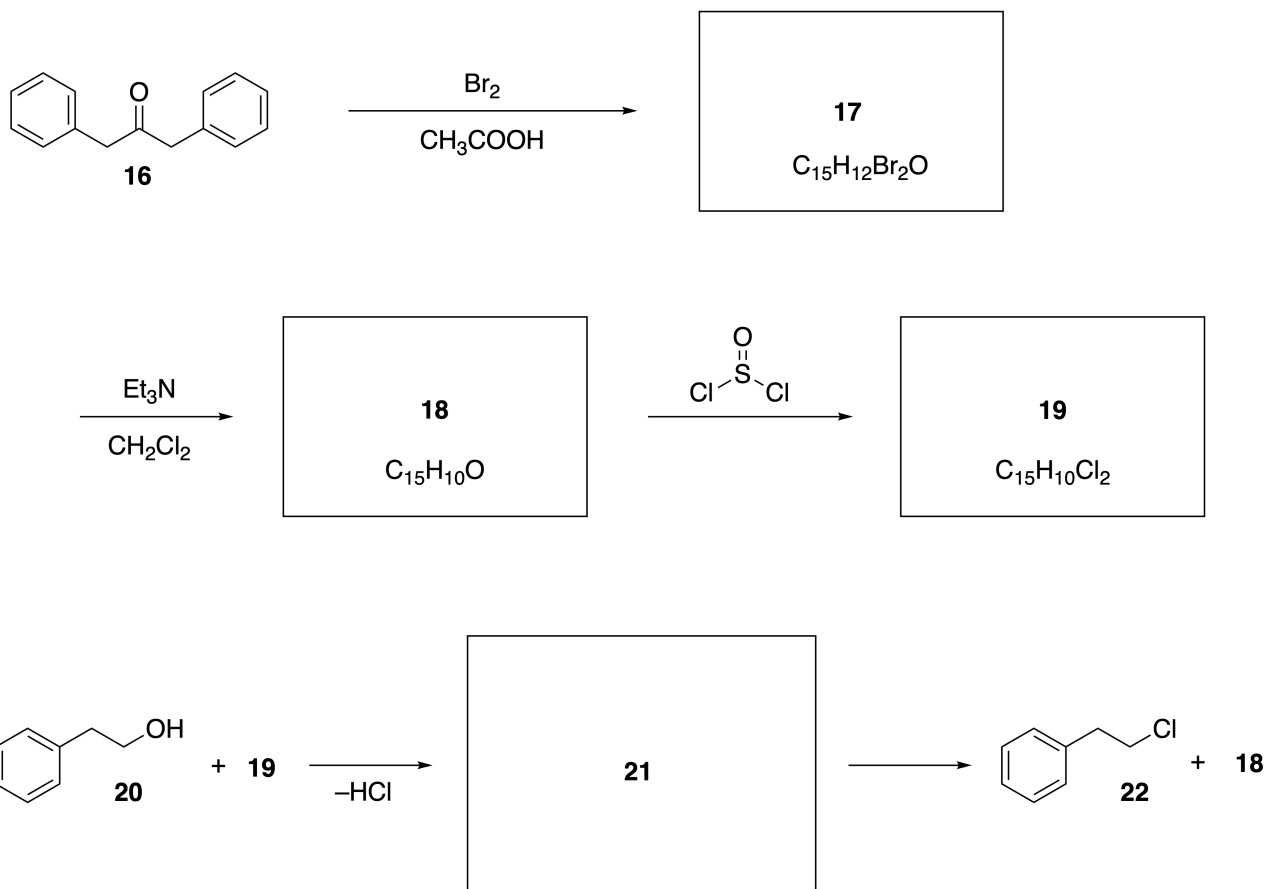
**A.3** 8-14 нэгдлүүдийн бүтцийг дүрсэлж, шаардлагатай байрлал дахь стереохимийг нь тогтооно уу. Мөн 13 ба 14 нэгдэл дэх  $^{18}\text{O}$  атомыг доорх зурагт үзүүлсэн шиг тэмдэглэнэ үү.

19pt



**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.



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

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

**B.1** **17–19** ба **21** нэгдлүүдийн бүтцийг дүрсэлнэ үү. Стереохими шаардлагагүй. 10pt



MNG-4 C-7 A-1

**A7-1**  
Mongolian (Mongolia)

## 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)



MNG-4 C-7 A-3

**A7-3**  
Mongolian (Mongolia)

**В хэсэг**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

MNG-4 C-8 C-1

**MNG-4 C-8 C**  
Bumchin Dolgormaa

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

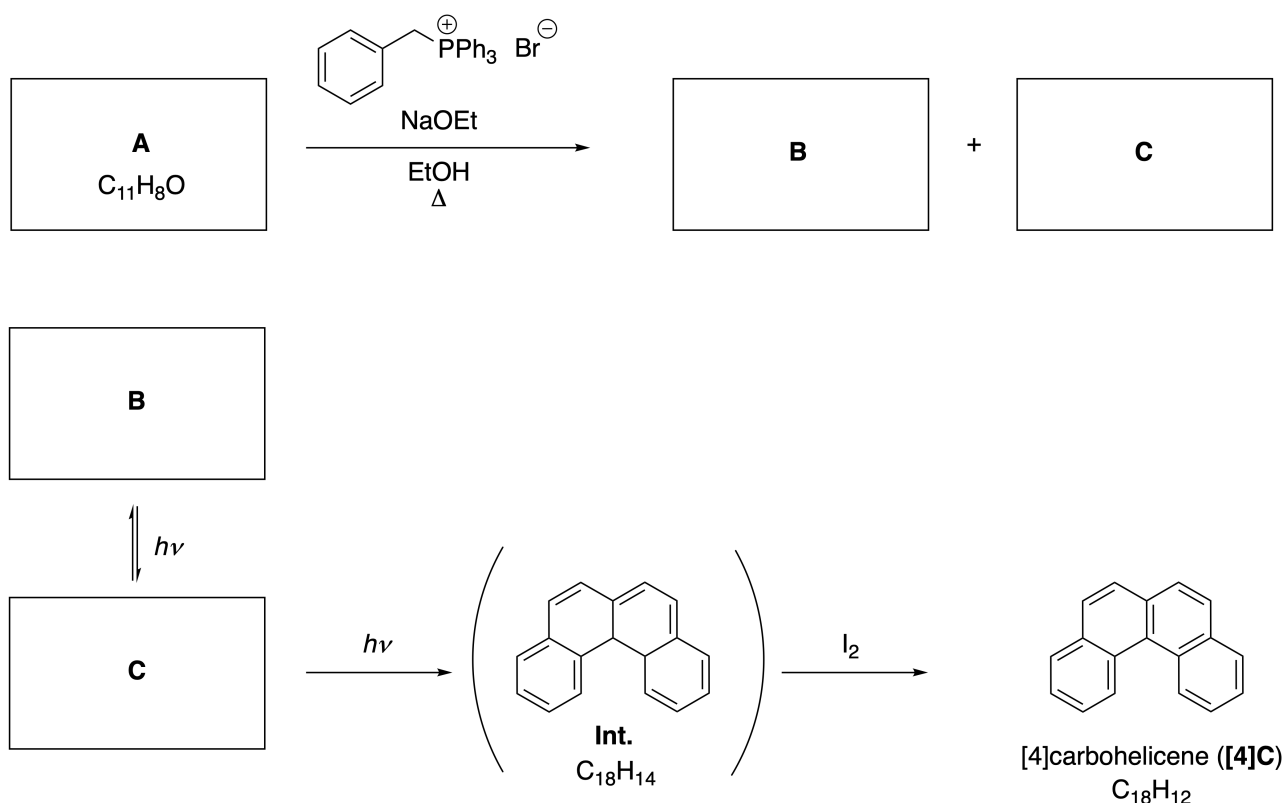
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

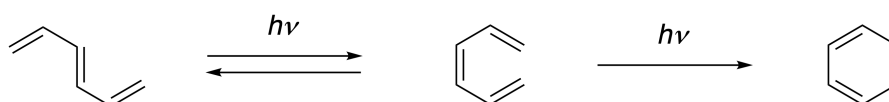
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### Part A

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



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



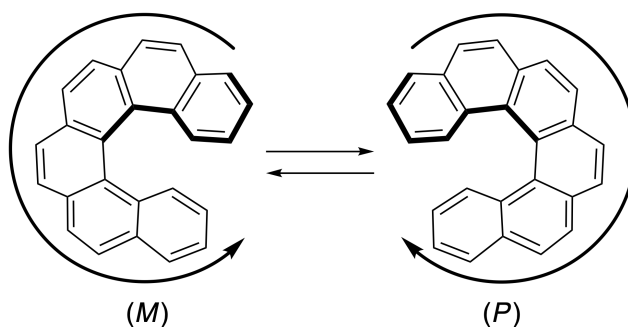


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

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

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

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



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

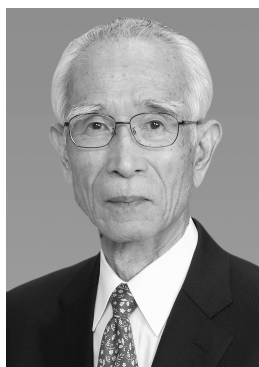
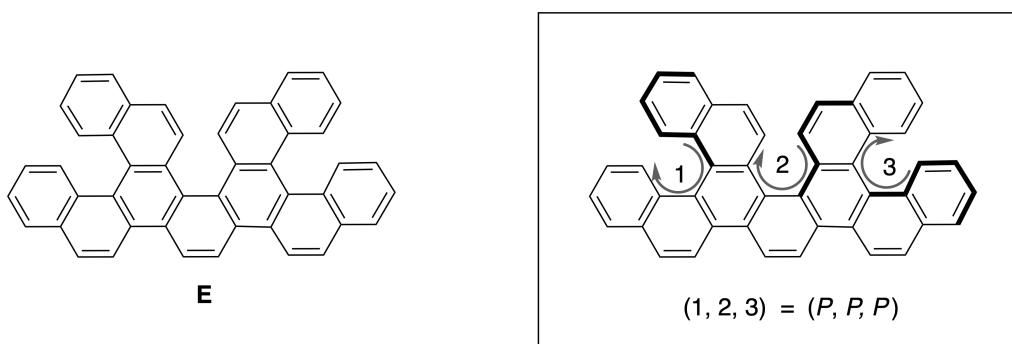
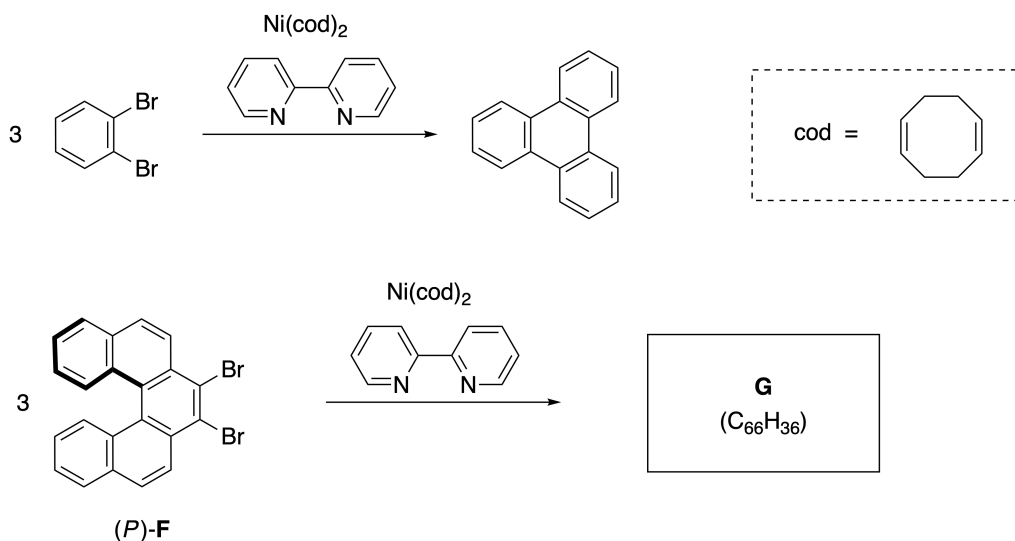


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

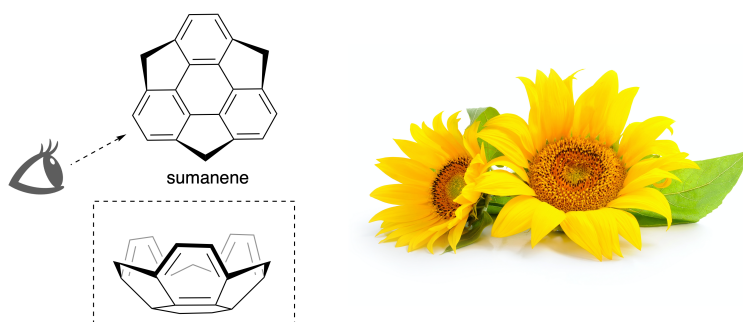


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction,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

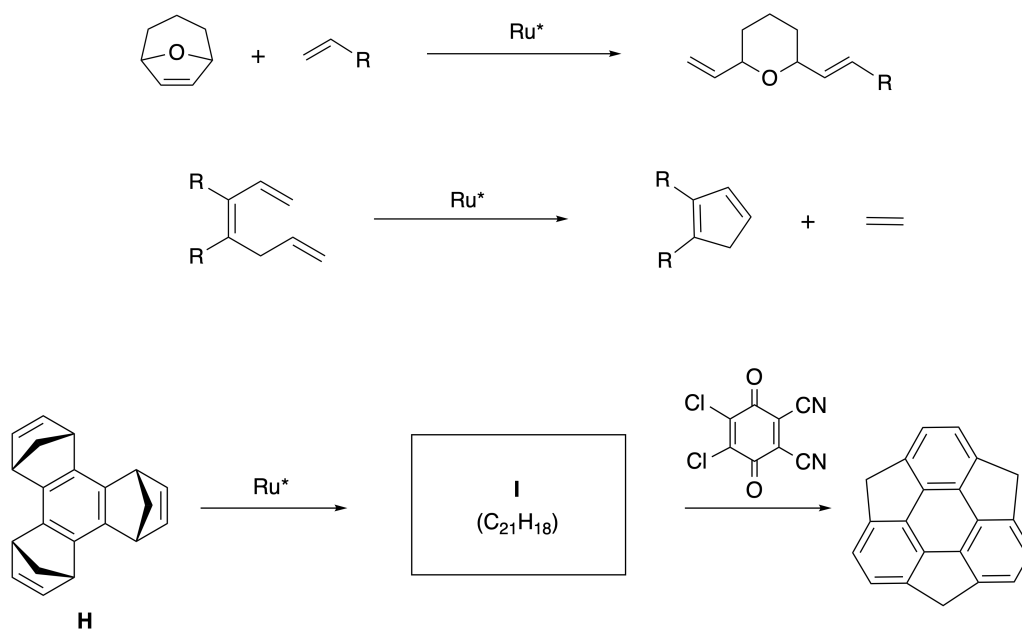


## Part B

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

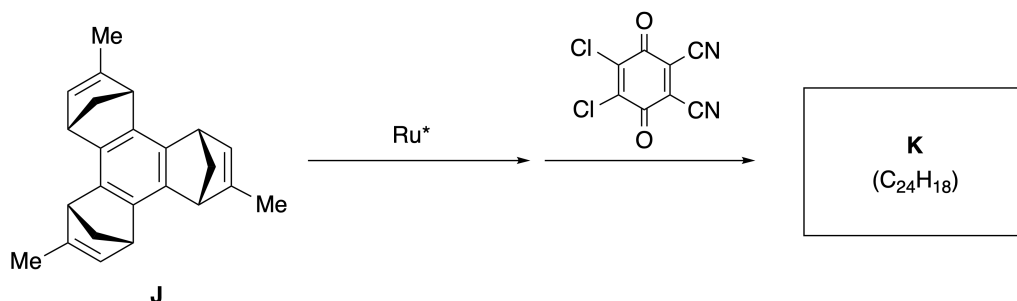


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt



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

## 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	<b>26</b>
Үнэлгээ						

### А хэсэг

Орто-холбогдсон полицагирагт 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.

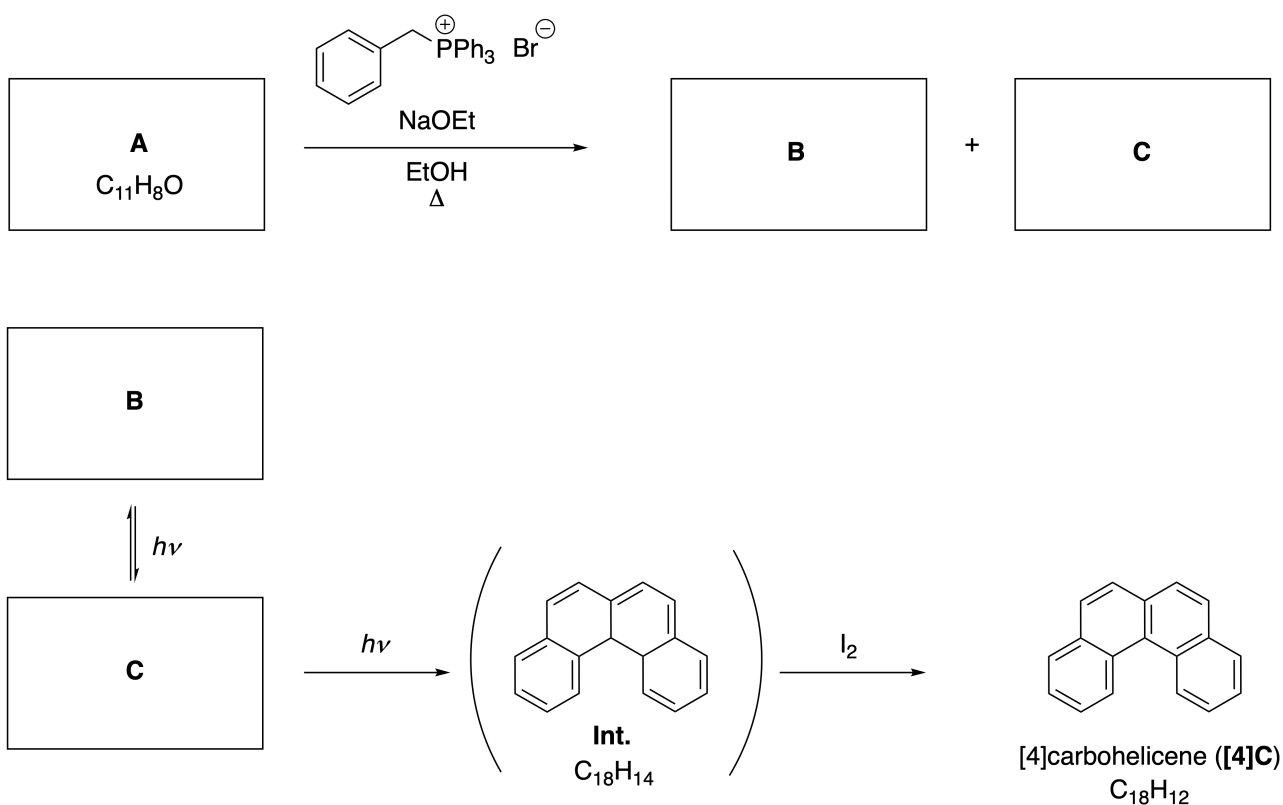
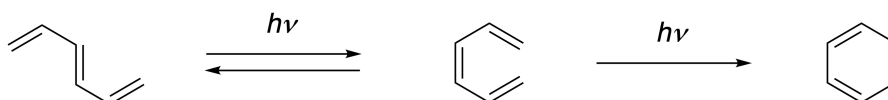


Фото-урвал нь дараах жишээнд үзүүлсэнтэй адилаар явагддаг.

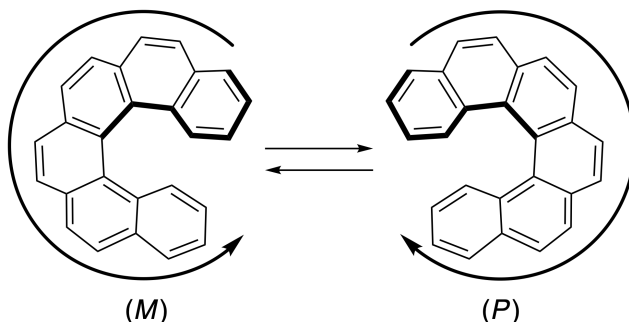


Жич: Даалгавар 8-ын бүх асуултад хариулахдаа хелицен шиг дан болон давхар холбоог ээлжлэн зураарай. Коньюгацилагдсан  $\pi$  системийг тэмдэглэдэг цагирагийг ашиглахгүй.

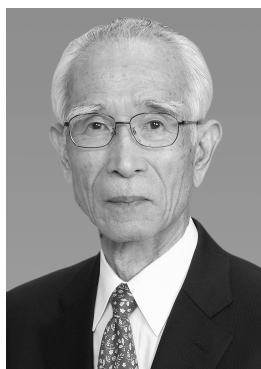
**A.1** А-С нэгдлүүдийн бүтцийг дүрсэлнэ үү. Стереоизомерүүдийг ялгаж бичнэ 9pt  
Үү.

**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  $^1\text{H}$  ЦСР спектрийн химийн шилжилтийн утгыг дор өгсөн болно. **D** нэгдлийн бүтцийг дүрсэлнэ үү.  
[**D** ( $\delta$ , ppm  $\text{CS}_2$ -д уусгасан, тасалгааны температурт), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[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.

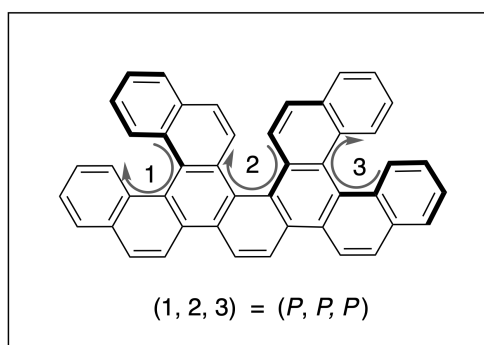
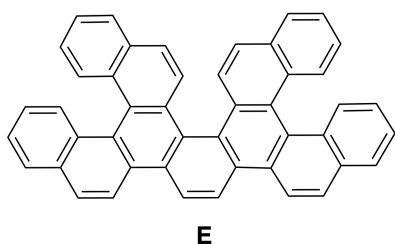


4-өөс дээш тоотой [n]карбохелицений энантиомерүүдийг хираль баганан хроматографиар ялгах аргыг профессор Ёшио Окамото боловсруулсан юм.

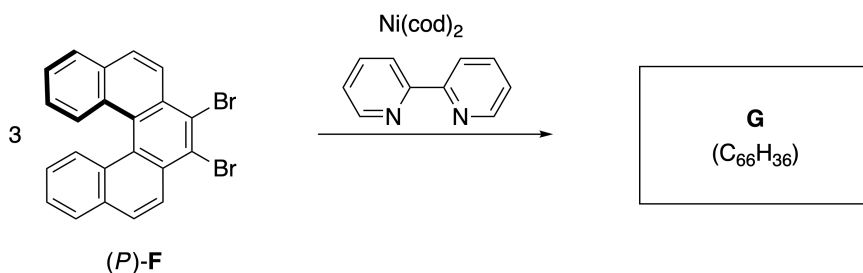
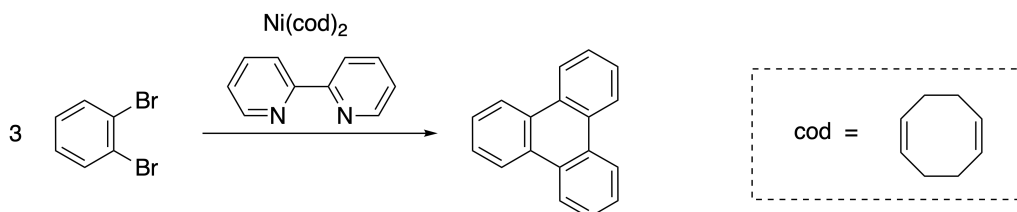


Хүндэтгэлийн зураг: Японы шагналын сан

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.

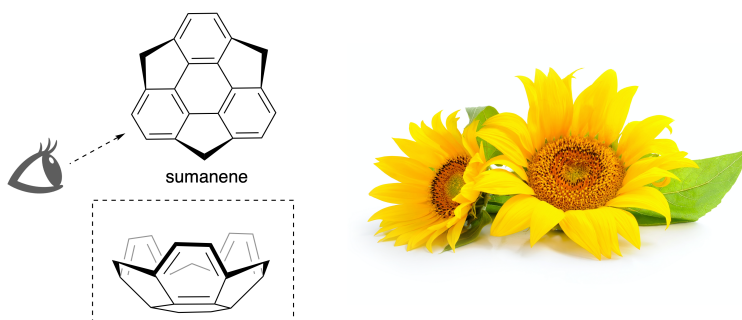


- A.3** 1,2-дибромбензолын никель-катализатортай тримержилтээр трифенилен үүсдэг. **F** нэгдлийн энантиомер (*P*)-**F**-ийг яг ийм урвалд оруулж олон төвт хелицен **G** ( $C_{66}H_{36}$ )-г гарган авдаг. Урвалын явцад стерео изомерүүдийн хоорондын хувирал явдаггүй бөгөөд үүссэн **G** нэгдлийн боломжит **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

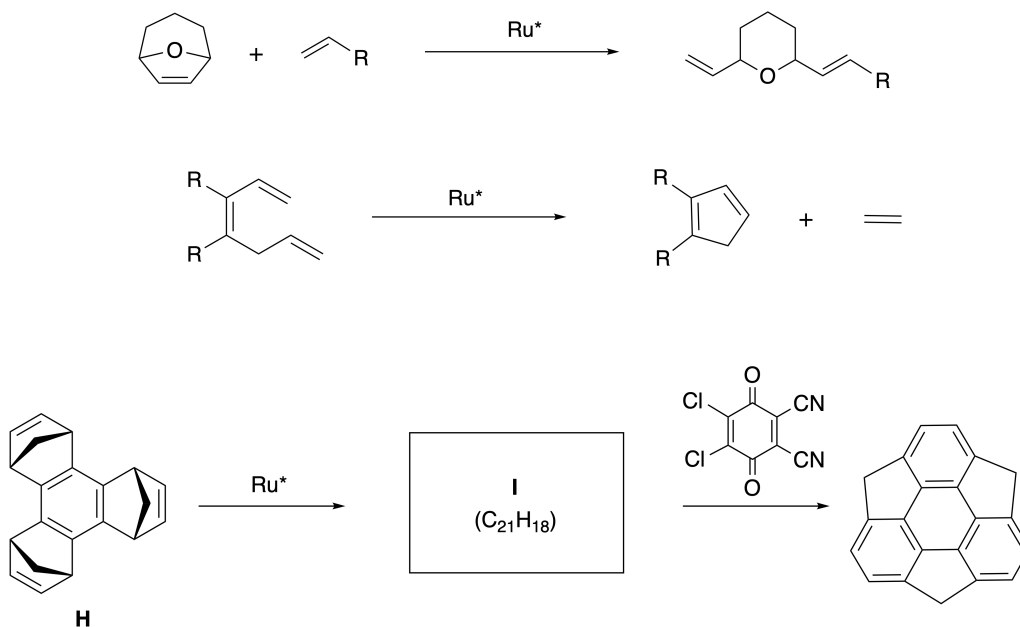


## В хэсэг

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.

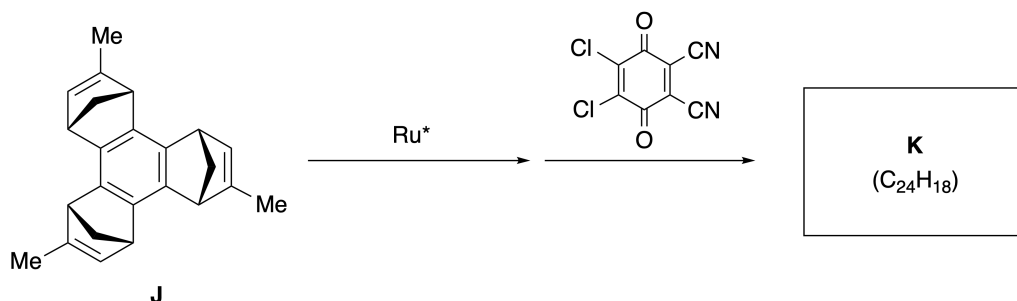


Рутини (Ru<sup>\*</sup>) катализатор ашигласан жишээ синтезийг дор үзүүлэв.



**В.1** Завсрын бүтээгдэхүүн I -ийн бүтэц (стереохими шаардлагагүй)-ийг Зрт дүрсэлнэ үү.





- 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



MNG-4 C-8 A-1

**A8-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Динамик органик нэгдлүүд ба тэдгээрийн хираль чанар

### А хэсэг

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



MNG-4 C-8 A-2

**A8-2**  
Mongolian (Mongolia)

**A.3** (7 pt)



MNG-4 C-8 A-3

**A8-3**  
Mongolian (Mongolia)

**В хэсэг**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

MNG-4 C-9 C-1

**MNG-4 C-9 C**  
Bumchin Dolgormaa

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

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

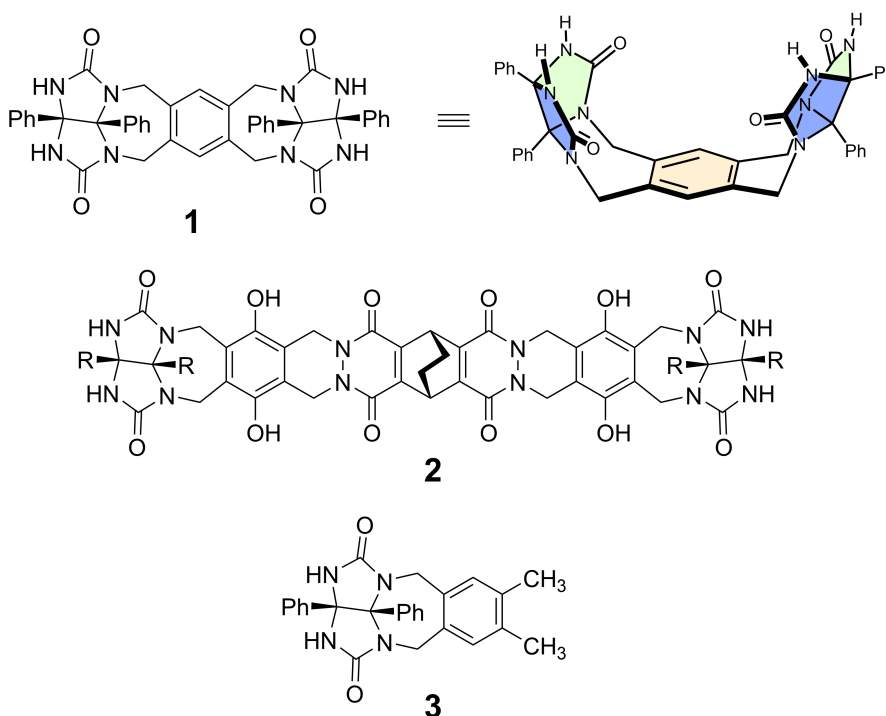
## Likes and Dislikes of Capsule

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

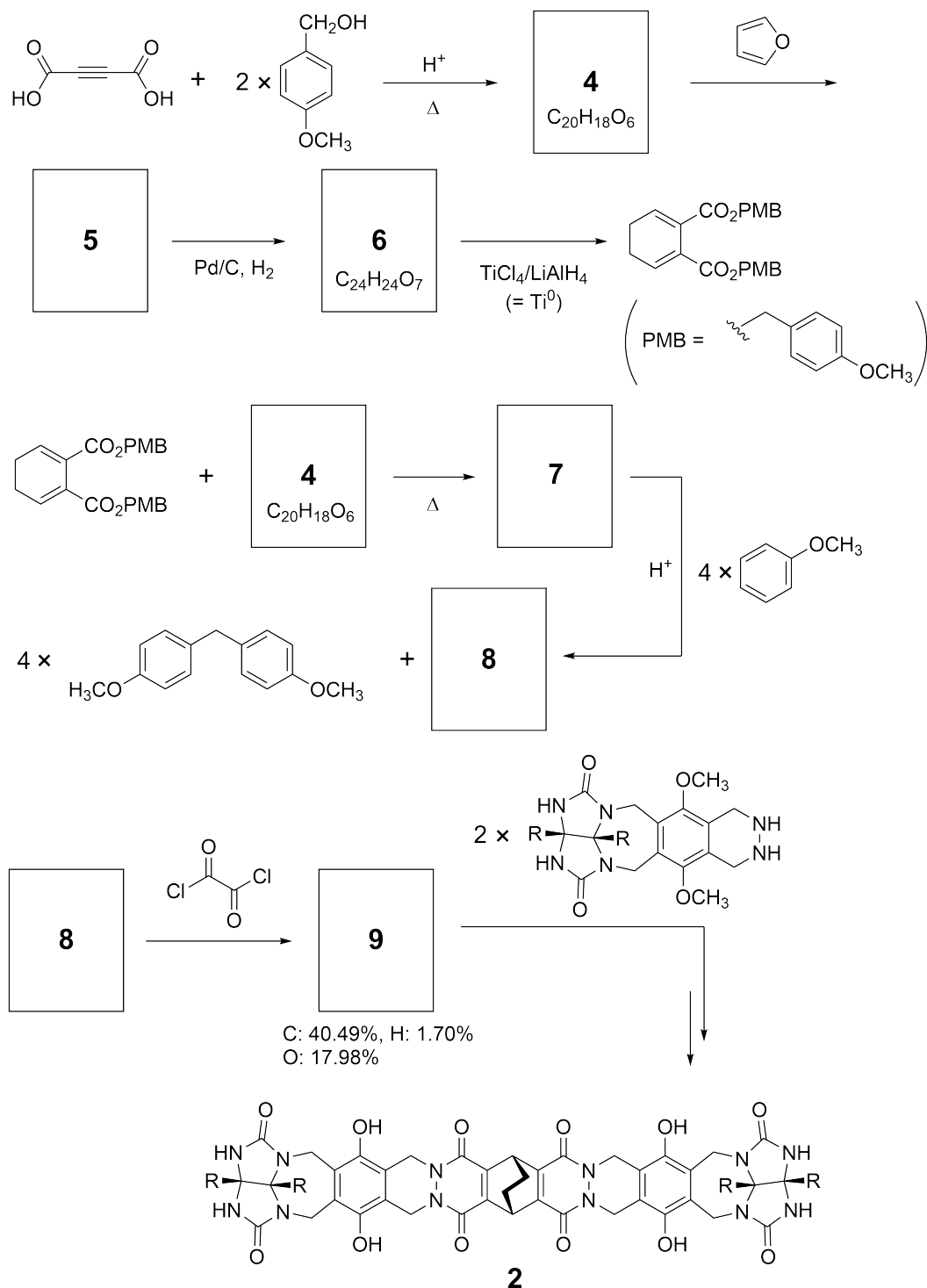
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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



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





MNG-4 C-9 Q-3

# Q9-3

English (Official)

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

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

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

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



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

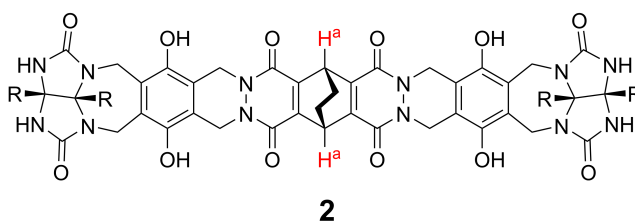


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

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

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



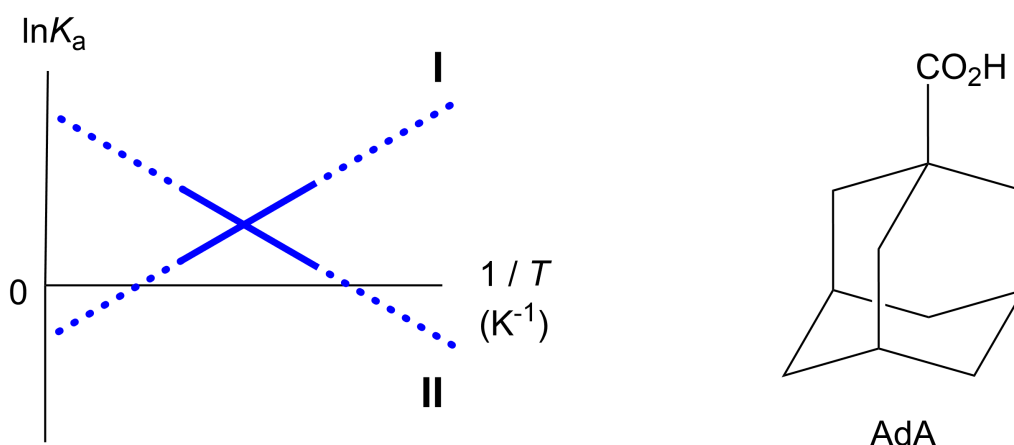
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

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

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

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



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

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

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

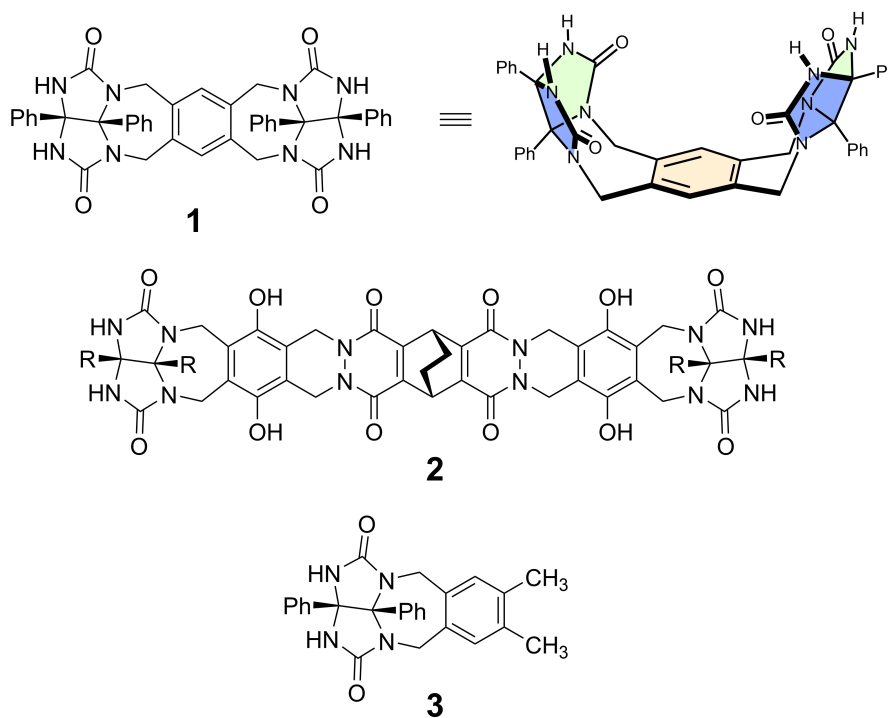
## Капсулын дуртай болон дургүй зүйлс

Нийт онооны 10 %						
Асуулт	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Нийт
Оноо	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Үнэлгээ						

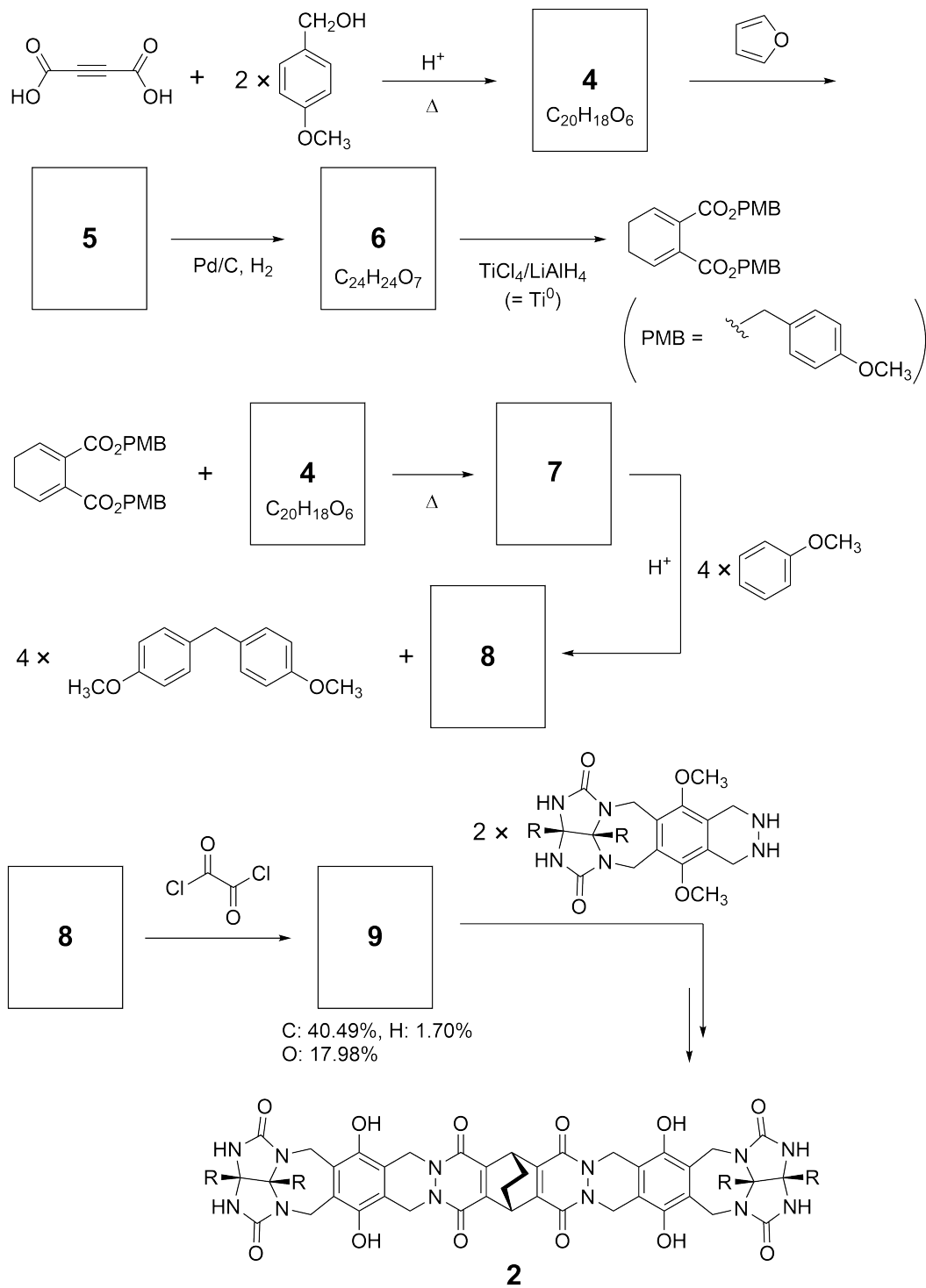
Сайн хүүхдүүд ингэхгүй л байх, гэхдээ та теннисний бөмбөгийг зураасын дагуу задалбал U хэлбэртэй хоёр хэсэгт хуваагдана.



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.



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



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



MNG-4 C-9 Q-4

# Q9-4

Mongolian (Mongolia)

**1** бодисын масс спекрт түүний димер ( $1_2$ )-т харгалзах ионы пик тод ажиглагдсан бол **3** бодисын спекрт  $3_2$ -ын ионы пик ажиглагдаагүй.  $1_2$  уусмалын  $^1\text{H}$  ЦСР спекрт **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.

<b>A.2</b>	<b>1</b> бодисын тохирох бүх <b>X</b> атом(ууд)-ыг <u>дугуйлна уу</u> .	2pt
------------	---	-----

<b>A.3</b>	Димер капсул $1_2$ -д <u>хэдэн ширхэг</u> устөрөгчийн холбоо байх вэ?	2pt
------------	---	-----

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

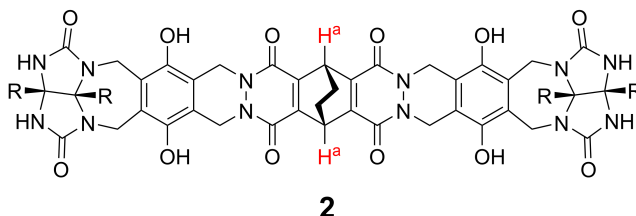


Z-ийг  $1_2$  капсул дотор багтаах тэнцвэрийн тогтмол дараах байдлаар өгөгджээ:

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

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

**2** бодис нь уян биш, том хэмжээтэй димер ( $2_2$ ) капсул үүсгэдэг.  $2_2$  бодисын  $^1H$  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.



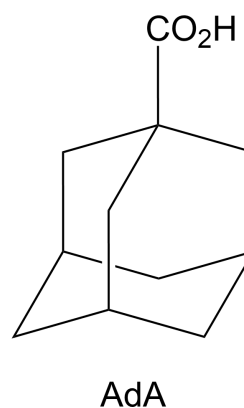
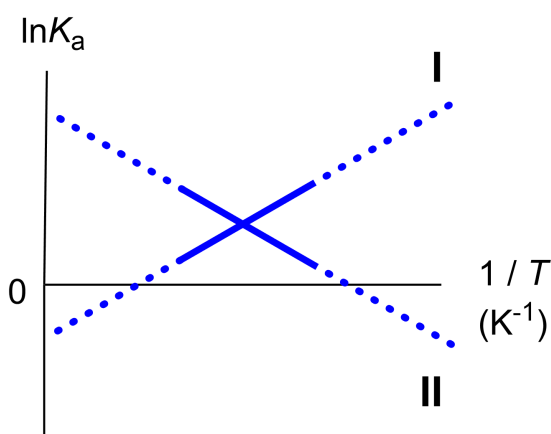
уусгагч	$H^a$ -н $\delta$ (ppm)
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

$^1\text{H}$  ЦСР хэмжилтийг  $\text{C}_6\text{D}_6$ -д уусган хийснээр  $2_2$  нь 1-адамтан карбон хүчил (AdA)-ийн нэг молекултай харилцан үйлчилдгийг тогтоосон бөгөөд доор илэрхийлсэн ассоциацийн тогтмол ( $K_a$ )-ийг янз бүрийн температурт тодорхойлсон болно.  $[\text{solvent}@2_2]$  нь нэг буюу хэд хэдэн уусгагчийн молекул агуулсан байгааг илэрхийлнэ.

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

Үүнтэй адилаар  $\text{CH}_4$  ба  $1_2$  бодисын  $\text{C}_6\text{D}_6$ -д  $^1\text{H}$ -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.



$1_2$  капсуд  $\text{C}_6\text{D}_6$  молекул ороогүй. **II** шугаманд энтропийн өөрчлөлт ( $\Delta S$ ) нь (1) ба энтальпийн өөрчлөлт ( $\Delta H$ ) нь (2), **II** шугамны капсуджилтийн 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 А ба В баганаас сонгоно уу. 3рт

	A	B
(1)	ээрэг	сөрөг
(2)	ээрэг	сөрөг
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$1_2$ ба $\text{CH}_4$	$2_2$ ба AdA
(5)	$1_2$ ба $\text{CH}_4$	$2_2$ ба AdA





MNG-4 C-9 A-1

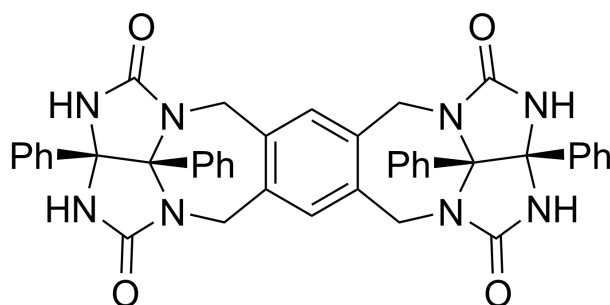
**A9-1**  
Mongolian (Mongolia)

## Капсулын дуртай болон дургүй зүйлс

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

H <sup>a</sup> -ийн $\delta$ (ppm)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> -н тоо	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F-н тоо
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

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

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