OMN-3 C-0 C
ARWA AL HASHIMI

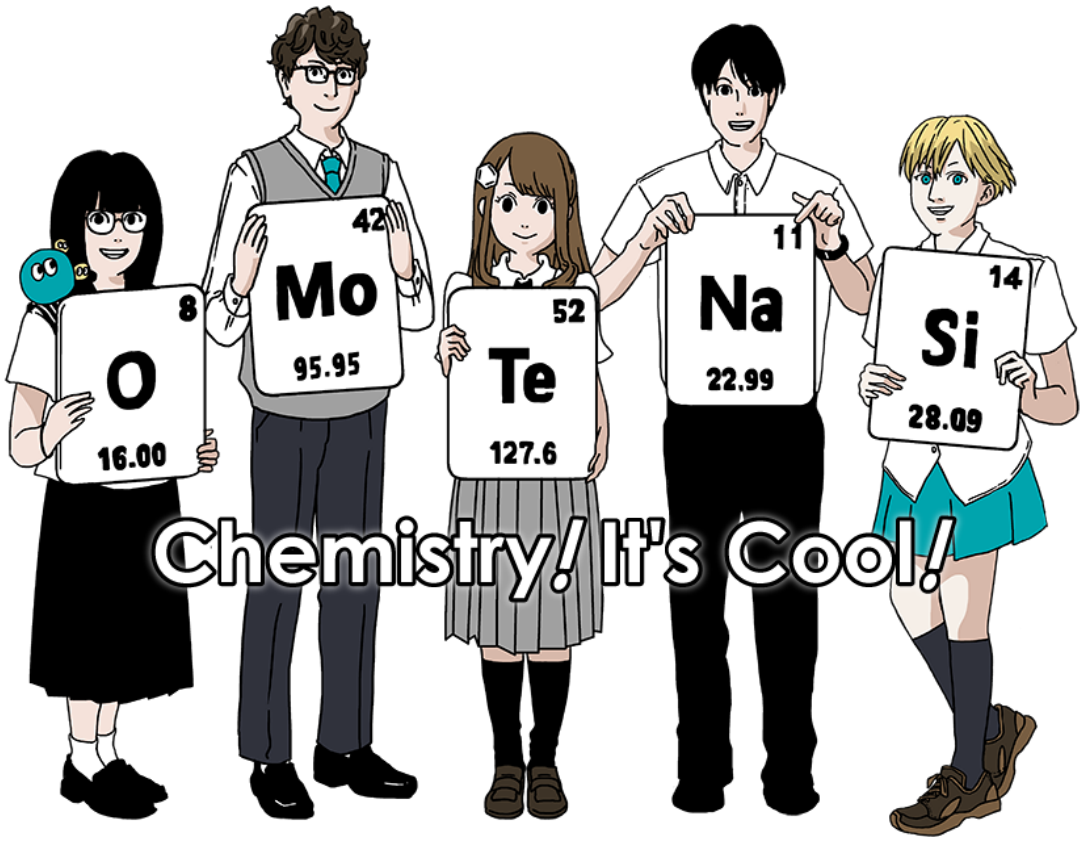
IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

Arabic (Oman)

أولمبياد الكيمياء العالمي 2021 اليابان



G0-2

Arabic (Oman)

تعليمات عامة

- يُسمح لك باستخدام القلم فقط لكتابة الإجابة.
- يجب أن تكون الآلة الحاسبة غير قابلة للبرمجة.
- يتضمن هذا الامتحان 9 مسائل.
- يمكنك حل المسائل بأي ترتيب.
- سيكون لديك 5 ساعات لحل جميع المسائل.
- لا يمكنك بدء العمل إلا بعد إعطاء الأمر بالبدء.
- يجب كتابة جميع النتائج في مربعات الإجابة المناسبة باستخدام قلم على أوراق الإجابة. استخدم الجزء الخلفي من أوراق الأسئلة إذا كنت بحاجة إلى مسودة. تذكر أن الإجابات المكتوبة خارج مربعات الإجابات لن يتم تقديرها.
- اكتب الحسابات ذات الصلة في المربعات المناسبة عند الضرورة. سيتم منح درجات كاملة للإجابات الصحيحة فقط عندما يتم عرض عملك.
- سيقوم المراقب بالتحذير قبل 30 دقيقة من إنتهاء الامتحان.
- يجب أن تتوقف عن العمل عند إعطاء الأمر بالتوقف. سيؤدي عدم التوقف عن الكتابة إلى إبطال امتحانك.
- النسخة الإنجليزية الرسمية من هذا الاختبار متاحة عند الطلب فقط للتوضيح.
- لا يسمح لك بمغادرة قاعة الأمتحان دون إذن. إذا كنت بحاجة إلى أي مساعدة (آلة حاسبة معطلة ، تحتاج الذهاب إلى دورة المياه ، وما إلى ذلك) ، ارفع يدك وانتظر حتى وصول المراقب.

حظاً موفقاً

جدول توزيع الدرجات

	العنوان	مجموع النقاط	النسبة المئوية
1	الهيدروجين على سطح معدني	24	11
2	كبسولة وقت النظائر	35	11
3	قانون لامبرت بير ؟	22	8
4	كيمياء الأكسدة والاختزال للزنك	32	11
5	السيليكون الغامض	60	12
6	كيمياء الحالة الصلبة للمعادن الانتقالية	45	13
7	اللعب بالمركبات العطرية الغير بنزينية	36	13
8	الجزيئات العضوية الديناميكية وتناقضاتها	26	11
9	يحب ويكره الكبسولات	23	10
المجموع			**100**

G0-3

Arabic (Oman)

الثوابت والمعادلات الفيزيائية

الثوابت

سرعة الضوء في الفراغ	
ثابت بلانك	
الشحنة الأولية	
كتلة الإلكترون	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
ثابت كهربائي السماحية في الفراغ	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}}$
ثابت افوجادرو	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
ثابت بولتزمان	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$
ثابت فاراداي	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
ثابت الغاز	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\,\mathrm{L\,atm\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
وحدة الكتل الذرية	$u = 1\,\mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
الضغط القياسي	$p = 1\,\mathrm{bar} = 10^{5}\,\mathrm{Pa}$
الضغط الجوي	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\,\mathrm{Pa}$
نقطة الصفر السليزية	$0\,^\circ\mathrm{C} = 273.15\,\mathrm{K}$
الانجستروم	$1\,\mathrm{Å} = 10^{-10}\,\mathrm{m}$
البيكومتر	$1\,\mathrm{pm} = 10^{-12}\,\mathrm{m}$
شحنة الالكترون	
الميكرومتر	
نانومتر	
البيكومتر	
باي	
قاعدة اللوغارتم الطبيعي رقم يولر	

G0-4

Arabic (Oman)

المعادلات

قانون الغاز المثالي	
قانون كولومب	
القانون الاول للثرموديناميك حفظ الطاقة	
الانثالبية H	
الإنتروبيا العشوائية على أساس مبدأ بولتزمان Entropy S based on Boltzmann's principle	حيث W هو عدد الحالة الصغرى.
التغير في الانتروبية The entropy of change ΔS	حيث q_{rev} الحرارة للعملية العكسية,
طاقة جيبس للطاقة المتحررة	حيث K , ثابت التوازن ، z عدد الالكترونات ، E° الجهد القياسي .
حاصل التفاعل Reaction Q quotient	For a reaction حيث [A] التركيز الى A

التغير في الحرارة	حيث c_m السعة الحرارية النوعية
معادلة نيرنست	حيث C_{ox} تركيز المادة المؤكسدة ، C_{red} تركيز المادة المختزلة
معادلة آرهينيوس equation Arrhenius	حيث k قيمة ثابتة ، A معامل أسي ، E_a طاقة التنشيط
معادلة لامبرت بير equation Lambert–Beer	حيث A هو الامتصاص ، ε معامل الامتصاص ، l طول المسار ، c تركيز المحلول
معادلة هندرسون-هاسلبالتش (Henderson–Hasselbalch equation)	من أجل الاتزان حيث K_a ثابت الاتزان
طاقة الفوتون	حيث ν التردد ، λ الطول الموجي للضوء ،
مجموع السلسلة الهندسية	When
المعادلة التقريبية لحل المسائل Approximation be can that equation problems solve to used	when ,

G0-6

Arabic (Oman)

الجدول الدوري

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											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	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]

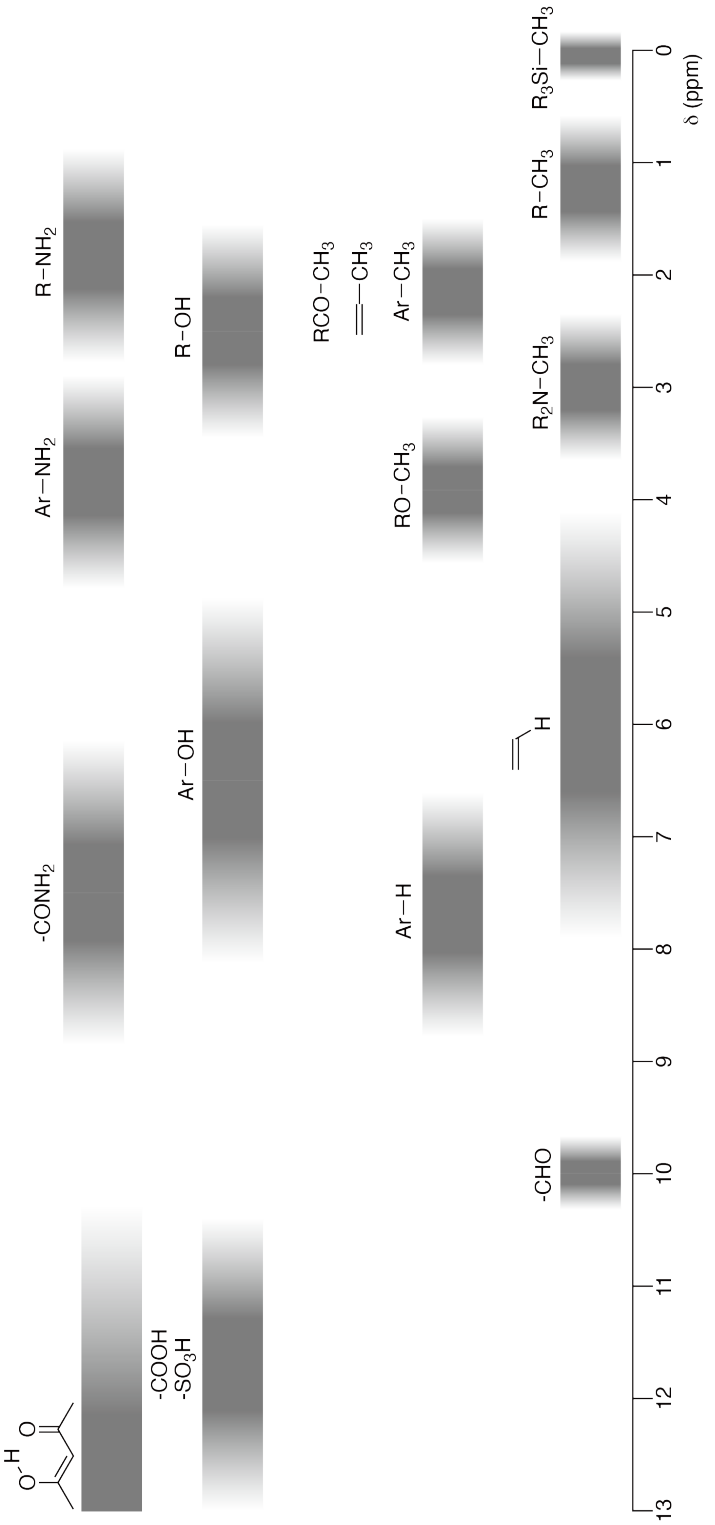
Key: atomic number | Symbol | name | atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

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]

G0-7

Arabic (Oman)

الازاحة الكيميائية للرنين المغناطيسي للبروتون



G0-8

Arabic (Oman)

group-substitution: alkyl one for

الازاحة الكيميائية لمجموعة واحدة متفرعة

G0-1

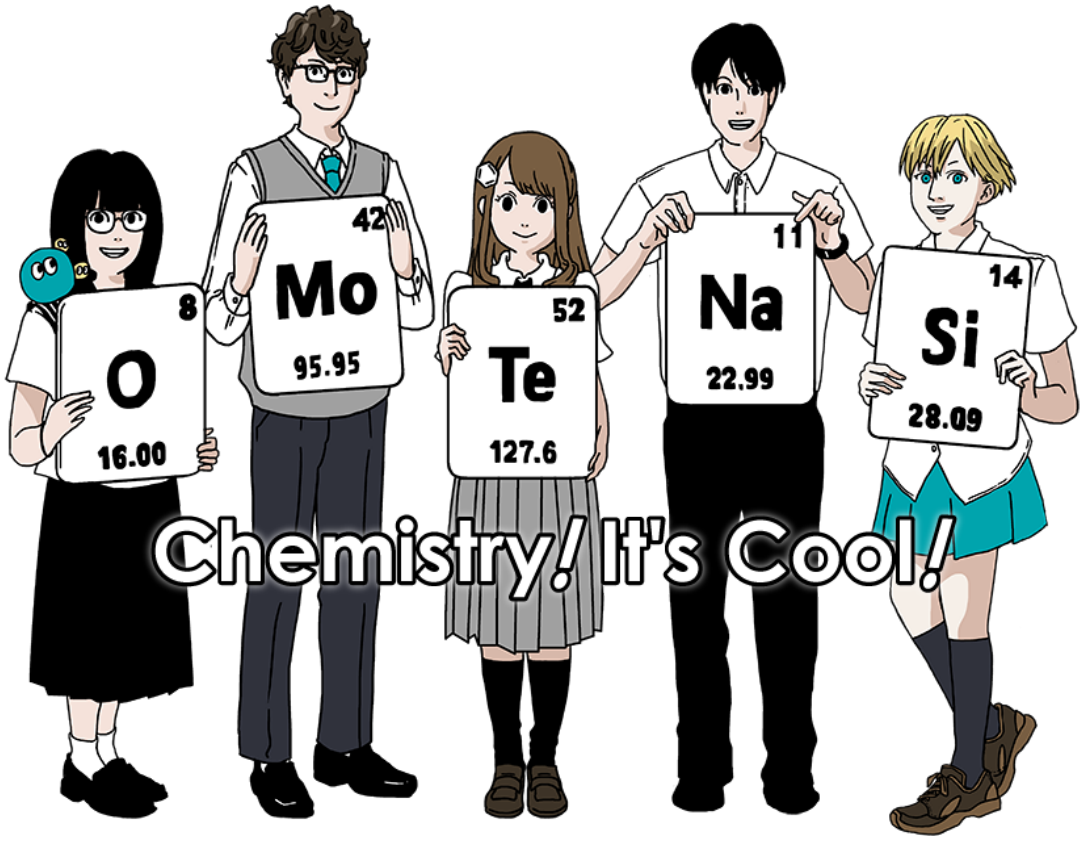
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

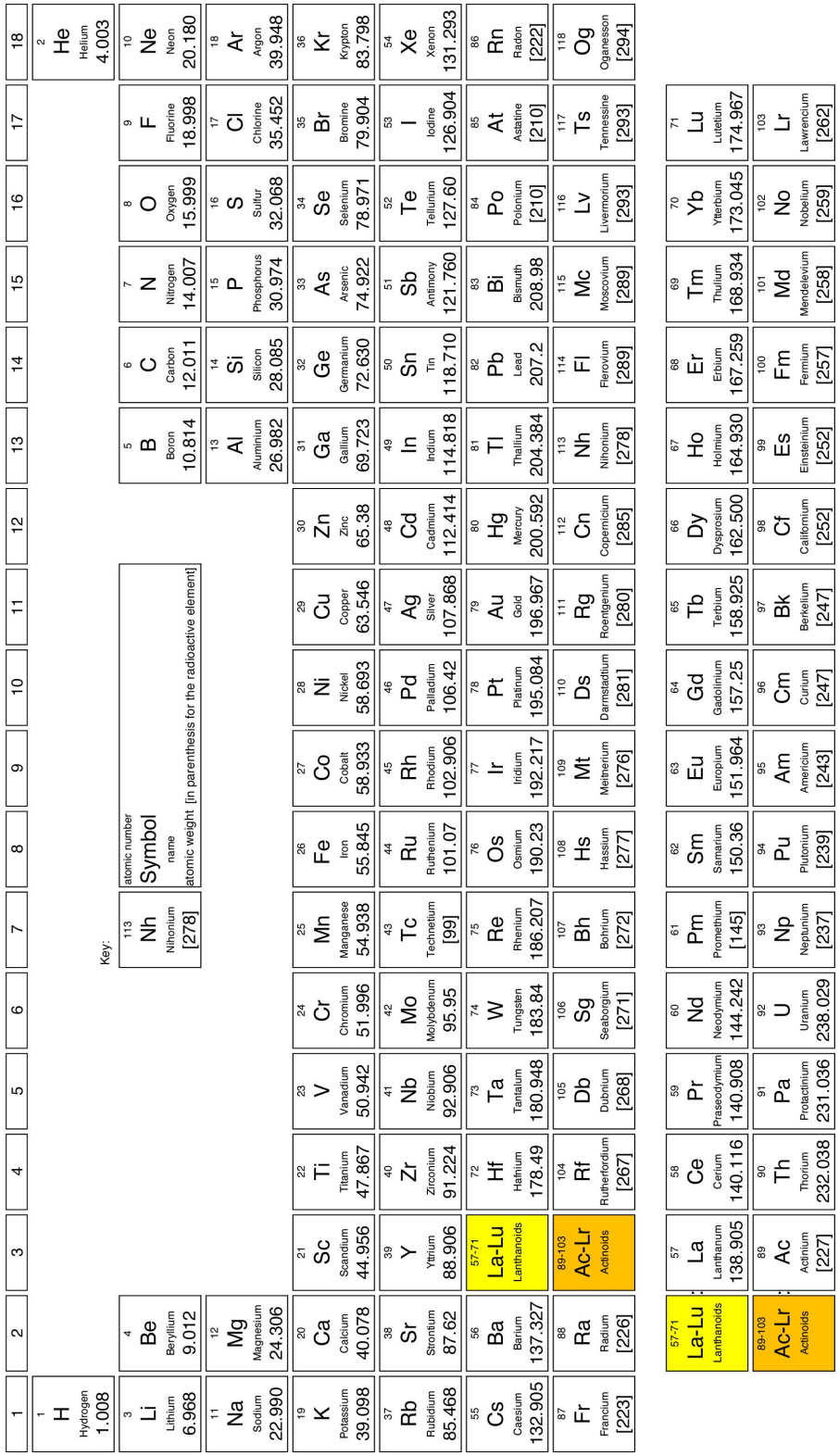
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity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

Equations

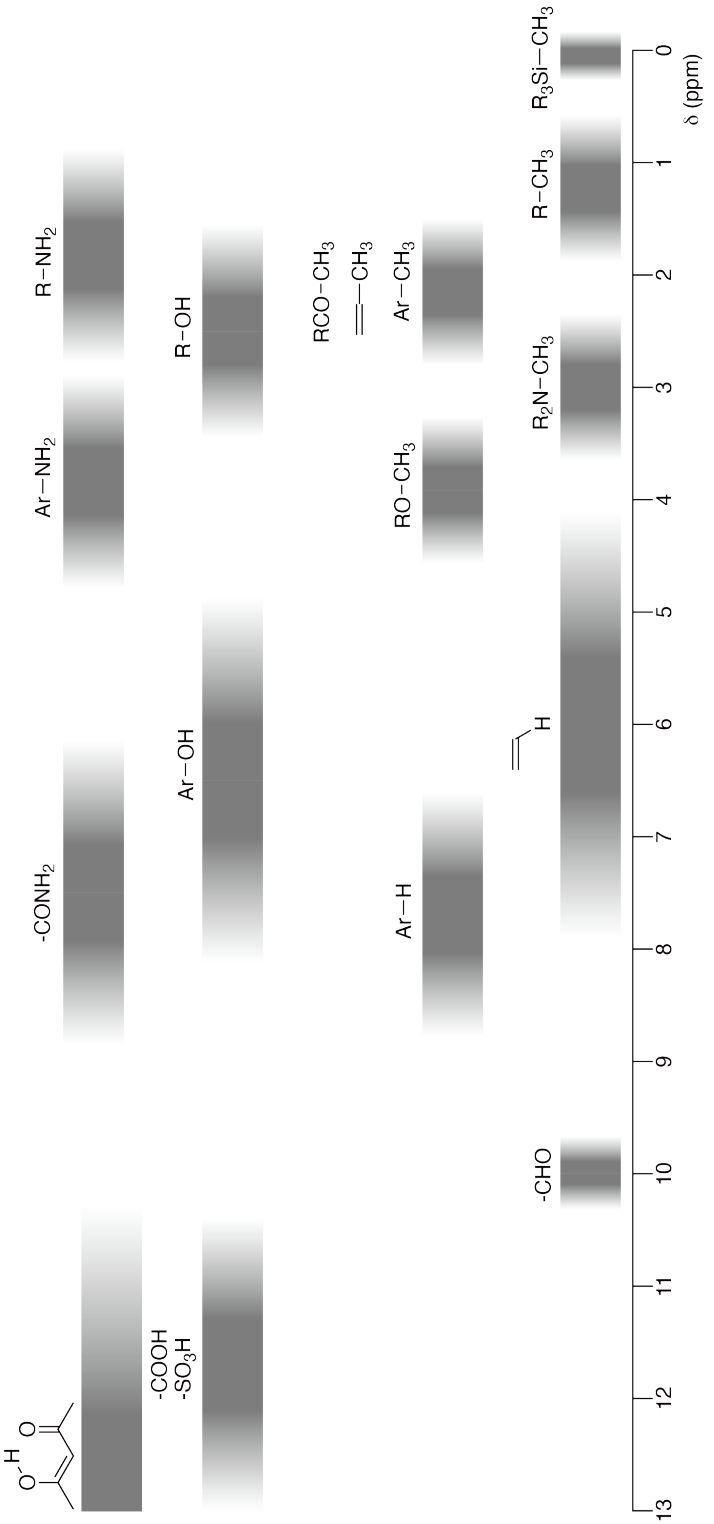
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_\mathrm{e}\dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_\mathrm{e} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$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

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

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

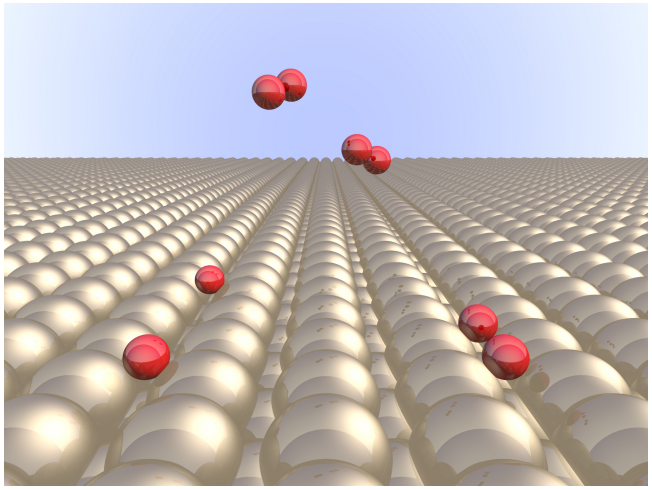
OMN-3 C-1 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

الهيدروجين على سطح معدني

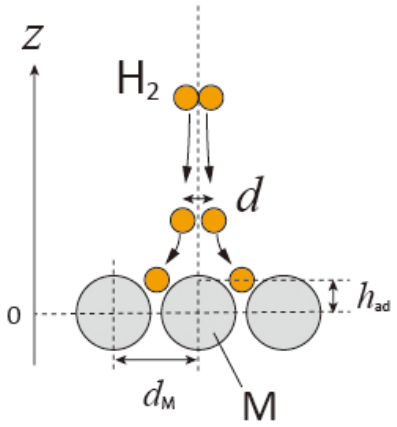
11 % من الإجمالي							
السؤال	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**المجموع**
درجة	6	4	5	3	3	3	**24**
حقق							



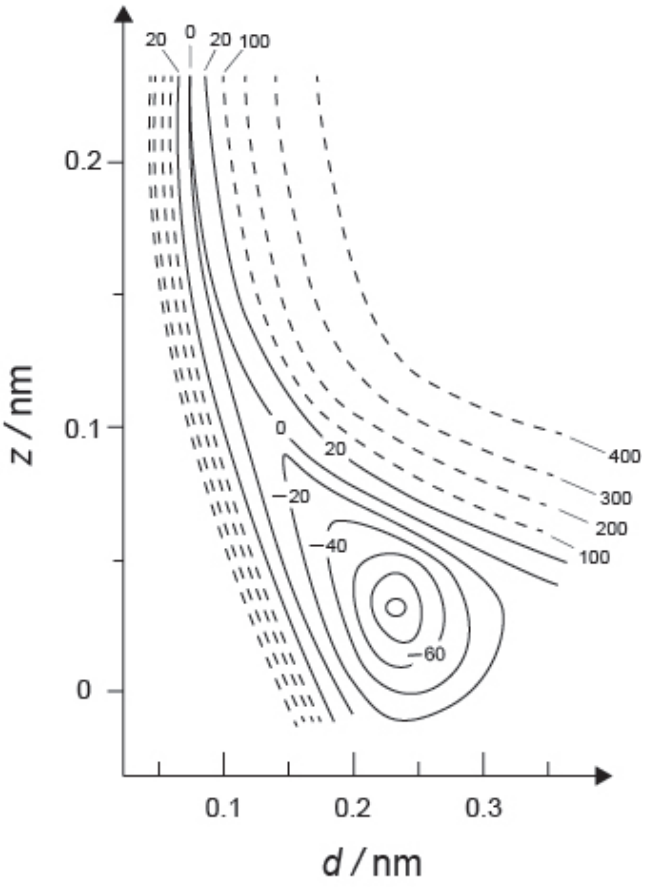
من المتوقع أن يكون الهيدروجين مصدر الطاقة في المستقبل الذي لا يعتمد على الوقود الأحفوري. هنا ، سوف نعتبر عملية تخزين الهيدروجين في المعدن ، والتي ترتبط بتقنية نقل وتخزين الهيدروجين.

الجزء A

عندما يتم إدمصاص وإمتزاز الهيدروجين في الجزء الأكبر من المعدن عبر سطحه ، دعونا أولاً نفكر في عملية إدمصاص وإمتزاز الهيدروجين على سطح المعدن ، $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ، حيث يرمز للحالة الغازية (g) والممتزة (ad) في المعادلة. تنفصل جزيئات الهيدروجين H_2 التي تصل إلى السطح المعدني (M) عند السطح ويتم إمتزازها على شكل ذرات H (الشكل 1). هنا ، يتم تمثيل الطاقة الكامنة لـ H_2 بمتغيرين: المسافة بين الذرات d والارتفاع بالنسبة لسطح الذرة المعدن z . يُفترض أن المحور على طول ذرتي H موازي للسطح وأن مركز الثقل دائمًا على الخط المنقط الرأسي في الشكل 1. يوضح الشكل 2 مخطط كنتور الطاقة الكامنة للانفصال عند السطح. القيم العددية تمثل الطاقة الكامنة بوحدات kJ لكل مول من H_2. تباعد الأسطر الصلبة هو $20\ kJ\ mol^{-1}$, وتباعد الأسطر المتقطع $100\ kJ\ mol^{-1}$ ، والتباعد بين الخطوط الصلبة والمتقطعة $80\ kJ\ mol^{-1}$. يتم اهمال طاقة اهتزاز النقطة الصفرية.



الشكل 1. تعريف المتغيرات. الرسم ليس حسب القياسات الحقيقية.



الشكل 2.

A.1 6pt

لكل من الأسئلة التالية من (i) إلى (iii) ، إختر أقرب قيمة من A إلى G
(i) المسافة بين الذرات لجزيء H_2 الغازي
(ii) المسافة بين الذرات بين ذرات المعدن (d_Mفي الشكل 1)
(iii) مسافة ذرات H الممتزة من السطح (h_{ad} في الشكل 1)

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

A.2 4pt

لكل من الأسئلة التالية من (i) إلى (ii) ، إختر أقرب قيمة من A إلى H.
(i) الطاقة المطلوبة لتفكك غاز H_2 إلى غاز Hحسب المعادلة التالية
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$
(ii) الطاقة المنبعثة أثناء إمتزاز الغاز H_2 حسب المعادلة التالية
$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$

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

الجزء B

ذرات الهيدروجين التي حدث لها إمتزاز adsorbed إما أن تمتص إلى داخل المعدن، أو تتحد وتعود إلى الطور الغازي ، كما هو موضح في المعادلتين (1a) و .(1b). الرمز H(ab) يرمز لذرة هيدروجين ممتصة في داخل المعدن.

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

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

سرعة التفاعلات لكل موقع سطحي لتحرير الغاز adsorption)) r_1 والامتزاز (desorption) r_2، الامتصاص(absorption) r_3 حيث $r_1[\mathrm{s^{-1}}], r_2[\mathrm{s^{-1}}]$ $r_3[\mathrm{s^{-1}}]$

يمكن التعبير عنها على النحو التالي:

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

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

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

حيث $k_1\,[\mathrm{s^{-1}\,Pa^{-1}}], k_2\,[\mathrm{s^{-1}}]$ $k_3\,[\mathrm{s^{-1}}]$ هي ثوابت سرعة التفاعل و $P_{\mathrm{H_2}}$ هي ضغط H_2. من بين المواقع المتاحة على السطح يمثل θ ($0 \le \theta \le 1$) الجزء الذي تشغله ذرات H. ويمكن إعتبار أن الامتزاز وتحرير الغاز سريعان مقارنة بالامتصاص $r_1, r_2 \gg r_3$ وأن θ تظل ثابتة.

B.1 r_3 يمكن التعبير عنها على النحو التالي: 5pt

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

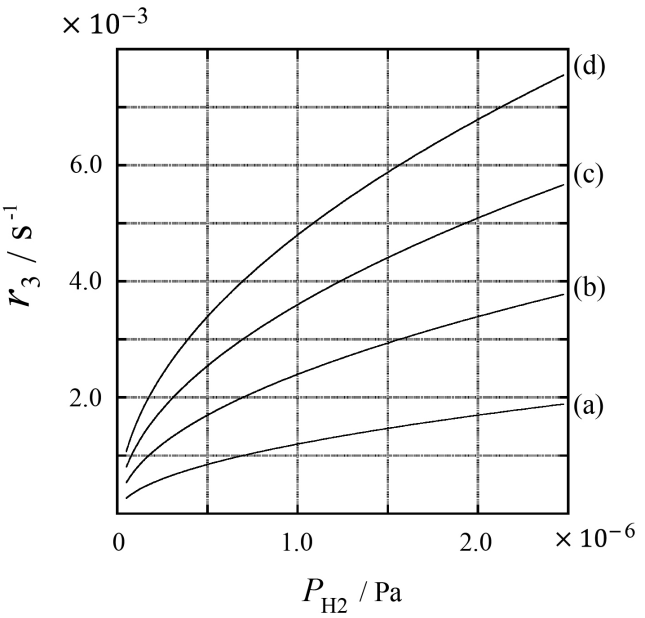
عبر عن C باستخدام k_1 و k_2.

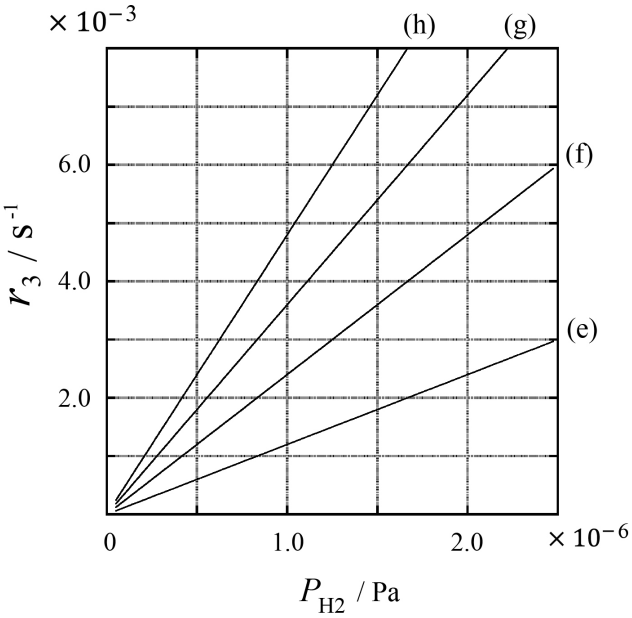
تم وضع عينة معدنية بمساحة سطح $S = 1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^2}$ في وعاء($1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$ =1L)مع H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^{2}\ \mathrm{Pa}$). كانت كثافة مواقع إمتزاز ذرة الهيدروجين على السطح $N = 1.3 \times 10^{18}\ \mathrm{m^{-2}}$. تم تثبيت درجة حرارة السطح عند $T = 400\ \mathrm{K}$. مع استمرار التفاعل (1) ، انخفض ضغط الغاز P_{H_2} بمعدل ثابت مقدارة $v = 4.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{Pa\ s^{-1}}$. افترض أن غاز H_2 هو غاز مثالي وأن حجم عينة المعدن يمكن إهمالها.

B.2 3pt احسب كمية ذرات H في عدد المولات الممتصة لكل وحدة مساحة من السطح لكل وحدة زمنية، $A\ [\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}]$

B.3 3pt عند $T = 400\ \mathrm{K}$ ، فإن C تساوي $1.0 \times 10^{2}\ \mathrm{Pa^{-1}}$. أحسب قيمة k_3 عند 400K. إذا لم تحصل على إجابة B.2 ، فاستخدم $A = 3.6 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

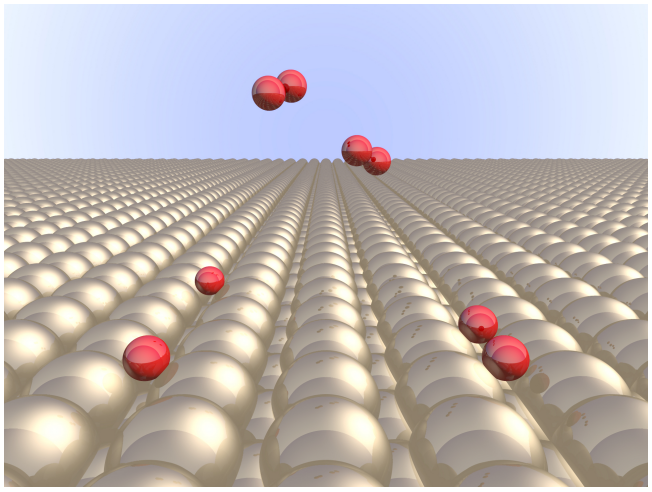
B.4 3pt عند T مختلفة، $C = 2.5 \times 10^{3}\ \mathrm{Pa^{-1}}$ و $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$ معطاة. بالنسبة لـ r3 كدالة P_{H_2} في درجة الحرارة هذه ، إختار المنحنى الصحيح من (a) إلى(h).





Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

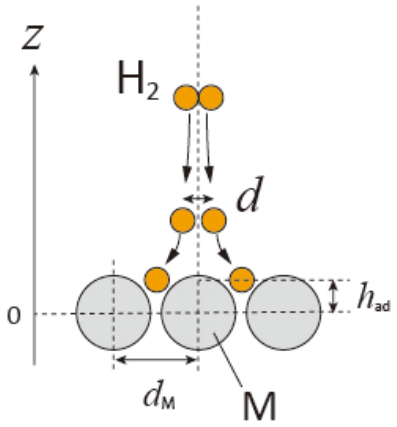


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

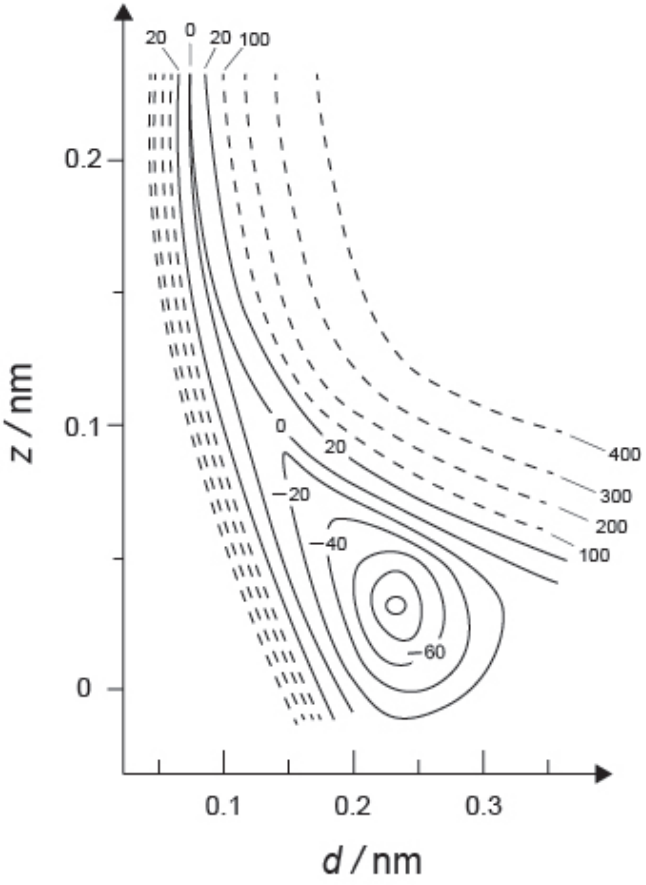


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

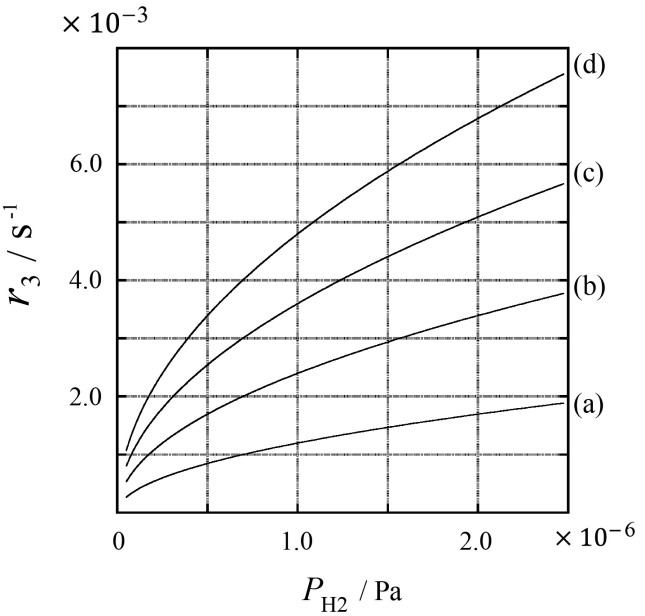
Express C using k_1 and k_2.

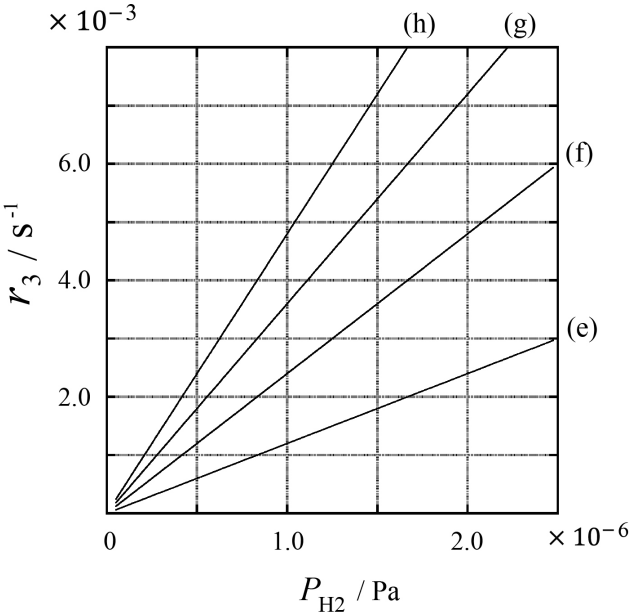
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

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





الهيدروجين في الأسطح المعدنية

الجزء A

(6 pt) **A.1**

(i)	(ii)	(iii)

(4 pt) **A.2**

(i)	(ii)

الجزء B

(5 pt) **B.1**

$C =$ _____

(3 pt) **B.2**

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

(3 pt) **B.3**

$k_3 =$ _____ s^{-1}

(3 pt) **B.4**

_____

OMN-3 C-2 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

كبسولة وقت النظائر (Isotope Capsule) Time

11٪ من الإجمالي					
السؤال	A.1	A.2	A.3	A.4	المجموع
درجة	8	8	10	9	**35**
الدرجة					

الجزء



الكيانات الجزيئية التي تختلف فقط في التركيب النظائري ، مثل CH_4 و CH_3D ، تسمى النظائر isotopologues . تعتبر النظائر أن لها نفس الخصائص الكيميائية. ومع ذلك ، يوجد اختلاف طفيف في الطبيعة.

افترض أن جميع المواد الموضحة في هذا السؤال هي في الطور الغازي.

دعونا نفكر في الإتزان التالي:

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

تزداد الإنتروبيا ، S، مع زيادة عدد الحالات المجهرية المحتملة للنظام ، W:

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

حيث $W = 1$ لـ $^{12}C^{16}O_2$ و 12 $^{12}C^{18}O_2$. في المقابل ، $W = 2$ للجزيء $^{12}C^{16}O^{18}O$ لأن ذرات الأكسجين يمكن تمييزها في هذا الجزيء. لانه يحتوي على جزيئين $^{12}C^{16}O^{18}O$في الطرف الأ لمعادلة الاتزان 1 , يكون $W = 2^2 = 4$.

A.1 تغيير المحتوى الحراري ، ΔH ، للمعادلة 3 موجب دائما بغض النظر عن درجة الحرارة. 8pt

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

احسب ثوابت الإتزان K للمعادلة 3 عند درجة حرارة منخفضة جدًا (فكر في$T \to 0$) و عند درجة حرارة عالية جدًا (فكر في$T \to +\infty$). افترض أن التفاعل لا يتغير عند درجات الحرارة هذه وأن ΔH تصبح قيمة ثابتة عند درجات الحرارة المرتفعة.

يمكن تفسير ΔH ، لهذه العملية من خلال الاهتزازات الجزيئية

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

عند درجة الحرارة $T = 0\ K$، يتم التعبير عن الطاقة الاهتزازية لجزيء ثنائي الذرة تردد اهتزازه ν $[s^{-1}]$ على النحو التالي:

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

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

حيث أن k هو ثابت القوة و μ هي الكتلة المختزلة ، والتي يتم التعبير عنها من حيث كتلة الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة ، m_1 و m_2 ، وفقًا لما يلي:

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

A.2 يكون اهتزاز H_2 عند $4161.0\ cm^{-1}$عند التعبير عنه بالعدد الموجي . **احسب** ΔH للمعادلة التالية عند $T = 0\ K$ بوحدات $J\ mol^{-1}$. 8pt

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

افترض أن:
الطاقة الاهتزازية تساهم فقط في ΔH. قيمة k لـ H_2 و HD و D_2 متطابقة.
كتلة H تساوي 1Da و كتلة D تساوي 2Da.

تعتمد النسبة المولية لـ H_2 و HD و D_2 على درجة الحرارة في نظام في حالة الإتزان . هنا ، يتم تعريف Δ_{D_2} على أنه تغيير في النسبة المولية لـ D_2.

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

هنا ، R_{D_2} يشير إلى $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ في العينة و $R^*_{D_2}$ إلى $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ عند $T \longrightarrow +\infty$. وتجدر الإشارة هنا إلى أن توزيع النظائر يصبح عشوائيًا عند $T \longrightarrow +\infty$.

A.3	**احسب** Δ_{D_2} مع نسبة التواجد الطبيعية (الوفرة الطبيعية) لـ D عندما تتبادل النظائر في حالة الإتزان عند درجة الحرارة حيث Kفي المعادلة. 4 هي 0.300. افترض أن نسب الوفرة الطبيعية لـ D و H هي 1.5576×10^{-4} و $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ ، على التوالي.	10pt

بشكل عام ، تزداد النسبة المولية للنظائر المستبدلة المزدوجة ، والتي تحتوي على ذرتين من النظائر الثقيلة في جزيء واحد ، مع انخفاض درجة الحرارة. دعونا نعتبر أنه في النسبة المولية لجزيئات CO_2 ذات الأوزان الجزيئية 44 و 47 ، والتي توصف أدناه بـ $CO_2[44]$ و $CO_2[47]$. يتم تعريف الكمية Δ_{47} على النحو التالي:

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

يشير R_{47} إلى $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ في العينة و R^*_{47} إلى $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ عند $T \to +\infty$. الوفرة الطبيعية لذرات الكربون والأكسجين موضحة أدناه ؛ تجاهل النظائر غير المعروضة هنا.

النظير	^{12}C	^{13}C
الوفرة طبيعية (نسبة التواجد الطبيعية)	0.988888	0.011112

صف	^{16}O	^{17}O	^{18}O
الوفرة طبيعية (نسبة التواجد الطبيعية)	0.997621	0.0003790	0.0020000

يتم تحديد اعتماد درجة الحرارة لـ Δ_{47} على النحو التالي ، حيث يتم إعتبار T كدرجة الحرارة المطلقة بوحدات K :

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

A.4 9pt

اذا كان R_{47} للعوالق الأحفورية التي تم الحصول عليها من قاع البحر في القطب الجنوبي 4.50865×10^{-5}. **قدر** درجة الحرارة باستخدام R_{47} . يتم تفسير درجة الحرارة هذه على أنها درجة حرارة الهواء خلال العصر الذي عاشت فيه العوالق. ضع في اعتبارك فقط النظير الأكثر شيوعاً ل $CO_2[47]$ للحساب.

Isotope Time Capsule

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



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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

كبسولة وقت النظائر

(8 pt) **A.1**

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

(8 pt) **A.2**

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

(10 pt) **A.3**

$\Delta_{D_2} =$ _____

(9 pt) **A.4**

$T =$ _____ K

OMN-3 C-3 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Q3-1

Arabic (Oman)

قانون لامبرت - بير Law Lambert–Beer

8٪ من الإجمالي				
السؤال	A.1	B.1	B.2	المجموع
الدرجات	10	6	6	**22**
الدرجة				

في هذه المسألة ، تجاهل امتصاص الخلية والمذيب. يتم الاحتفاظ بدرجات حرارة جميع المحاليل والغازات ثابتة عند $25^{\circ}C$.

الجزء A

تم تحضير محلول مائي **X** باستخدام HA و NaA. التركيزات $[A^-]$ ، $[HA]$ ، و $[H^+]$ في المحلول X هي 1.00×10^{-2} mol L^{-1} و 1.00×10^{-3} mol L^{-1} ، و 1.00×10^{-4} mol L^{-1} ، على التوالي ، والتي ترتبط عبر التوازن الحمضي القاعدي equilibrium acid-base التالي:

$$K = [A-][H+]/[HA] HA \leftrightarrow A- + H+ \quad (1)$$

طول المسار الضوئي هو l في الجزء A . تجاهل تغير الكثافة عند التخفيف. افترض أنه لا توجد تفاعلات كيميائية بخلاف المعادلة 1.

A.1 كان امتصاص X هو A_1 بطول موجة λ_1. بعد ذلك ، تم تخفيف المحلول **X** مرتين إلى لحجمه الأولي باستخدام حمض الهيدروكلوريك باستخدام pH = 2.500 . بعد التخفيف ، الامتصاصية لا تزالA_1 عندλ_1. **حدد** النسبة $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ ، حيث تمثل ε_{HA} و ε_{A^-} معامل الامتصاص لـ HA و A^- ، على التوالي ، عند λ_1. 10pt

Q3-2

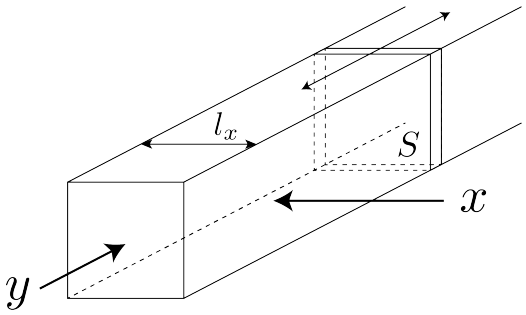
Arabic (Oman)

الجزء B

إعتبر الإتزان التالي في الحالة الغازية.

$$D \leftrightarrow 2M \qquad (2)$$

يُملأ الغاز النقي D في حاوية مكعبة لها جدار متحرك شفاف مع مقطع عرضي من S (انظر الشكل أدناه) عند ضغط P ، ويتم تحقيق الإتزان عندا يتم الاحتفاظ بالضغط الكلي عند P. امصتاص الغاز هو$A = \varepsilon(n/V)l$ ، حيث ε و V و V و l هي معامل الامتصاص وكمية الغاز بالمولات وحجم الغاز وطول المسار الضوئي على التوالي. افترض أن جميع مكونات خليط الغازات تتصرف كغازات مثالية.



استخدم التعريفات التالية عند الضرورة.

	الحالة الإبتدائية		بعد الإتزان	
	D	M	D	M
الضغط الجزئي	الضغط P	0	p_D	p_M
الكمية بالمولات	عدد المولات الإبتدائية n_0	0	n_D	n_M
الحجم	الحجم الإبتدائي V_0		الحجم V	

B.1 6pt

كان امتصاص الغاز عند λ_{B1} المقاس من الاتجاه $x(l = l_x)$ هو A_{B1} في كل من الحالة الأولية وبعد الإتزان . **حدد** النسبة $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ عند λ_{B1}، حيث تمثل ε_D و ε_M معاملات امتصاص D و M على التوالي.

B.2 6pt

كان امتصاص الغاز عند λ_{B2} المقاس من الاتجاه y هو A_{B2} في كل من الحالة الأبتدائية $l = l_{y0}$ وبعد الإتزان $l = l_y$. **حدد** النسبة $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ عند λ_{B2}.

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

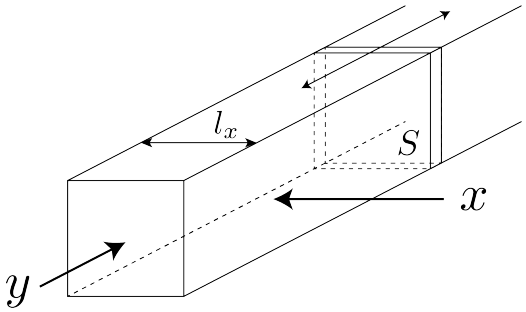
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

A3-1

Arabic (Oman)

قانون لامبرت-بير

الجزء A

(10 pt) **A.1**

(واصل الحل في الصفحة التالية)

(cont.) A.1

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

الجزء B

(6 pt) **B.1**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

(6 pt) **B.2**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

OMN-3 C-4 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Q4-1

Arabic (Oman)

كيمياء الأكسدة والاختزال للزنك (The Redox Chemistry of Zinc)

11٪ من مجموع الدرجات							
السؤال	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
الدرجات	6	5	4	3	5	9	**32**
الدرجة							



يستخدم الخارصين منذ فترة طويلة كسبائك لمواد النحاس و الحديد الصلب. يتم فصل الزنك الموجود في مياه الصرف الصناعي عن طريق الترسيب لإزالة السموم من الماء ، ويتم تقليل الراسب الناتج لاستعادته وإعادة استخدامه كزنك معدني.

الجزء A

يتم إعطاء إتزان انحلال هيدروكسيد الخارصين$Zn(OH)_2(s)$ عند 25°C وثوابت الإتزان ذات الصلة في المعادلة 1-4

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

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

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

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

يتم إعطاء الذوبانية ، S ، للخارصين (تركيز الخارصين في محلول مائي مشبع) في المعادلة 5

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

A.1	عندما الإتزان في المعادلة من 1 إلى 4 تم عملة ، **احسب** مدى pH الذي يكون فيه $[Zn(OH)_2(aq)]$ هو الأكبر بين $[Zn^{2+}(aq)]$ و $[Zn(OH)_2(aq)]$ و $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$.	6pt

A.2	تم تحضير محلول مائي مشبع من $Zn(OH)_2(s)$ مع الرقم الهيدروجيني pH = 7.00 و تم ترشيحه. تمت إضافة NaOH إلى هذا المرشح لزيادة pH إلى 12.00. **احسب** النسبة المولية للخارصين التي تترسب عند زيادة pH من 7.00 إلى 12.00. تجاهل التغييرات في الحجم ودرجة الحرارة.	5pt

الجزء B

بعد ذلك ، يتم تسخين هيدروكسيد الخارصين المستعاد للحصول على أكسيد الخارصين وفقاً للتفاعل أدناه:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

يتم بعد ذلك اختزال أكسيد الخارصين إلى خارصين فلزي بالتفاعل مع الهيدروجين:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1	لكي يستمر التفاعل (7) يجب تثبيت ضغط الهيدروجين عند 1bar، ومن الضروري تقليل الضغط الجزئي لبخار الماء المتولد. **احسب** الحد الأعلى للضغط الجزئي لبخار الماء للسماح للتفاعل (7) للاستمرار عند 300°C . هنا ، طاقات تكوين جيبس لأكسيد الخارصين وبخار الماء عند 300°C و 1bar لجميع الأنواع الغازية هي $\Delta G_{ZnO}(300^\circ C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} و $\Delta G_{H_2O}(300^\circ C) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}، على التوالي.	4pt

يستخدم الخارصين الفلزي كمادة قطب سالب (أنود) (anode) لبطاريات الهواء-الفلزي. يتكون القطب من Zn و ZnO. يستخدم تفاعل الأكسدة والاختزال التالي لتوليد الكهرباء بالقوة الدافعة الكهربائية (emf) (جهد الخلية) عند 25°C وضغط 1bar، E°.

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

B.2	تم تفريغ بطارية الزنك والهواء عند 20mA لمدة 24 ساعة. **احسب** التغير في كتلة القطب السالب (الأنود) للبطارية.	3pt



قمة جبل فوجي Fuji Mt.

B.3 5pt

اعتبر تغيير جهد الخلية e.m.f. لبطارية الخارصين-هواء حسب البيئة. **احسب** قيمة جهد الخليه emf (E°). في قمة جبل فوجي ، حيث درجة الحرارة (في فبراير) $-38\,^\circ\text{C}$ والارتفاع 3776 m ، على التوالي. يتم تمثيل الضغط الجوي بواسطة

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

على ارتفاع $h\,[\text{m}]$ ودرجة الحرارة $T\,[^\circ\text{C}]$. تبلغ النسبة المولية للأكسجين في الغلاف الجوي21%. طاقة تغير جيبس للتفاعل (8) هو $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ عند $-38\,^\circ\text{C}$ و 1bar.

B.4 9pt

احسب التغير في طاقة جيبس للتفاعل (6) عند $25\,^\circ\text{C}$. لاحظ أن جهد الإختزال القياسي $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ ، $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ و عند $25\,^\circ\text{C}$ و 1bar تُعطى كـ (10) و (11) ، على التوالي.

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

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

The Redox Chemistry of Zinc

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



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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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



Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

كيمياء الأكسدة والاختزال للزنك

الجزء A

(6 pt) **A.1**

< pH <

(5 pt) **A.2**

_____ %

الجزء B

(4 pt) **B.1**

$p_{H_2O=}$ _____ bar

(3 pt) **B.2**

_____ g

(5 pt) **B.3**

V

(9 pt) **B.4**

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

OMN-3 C-5 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 5
Cover sheet

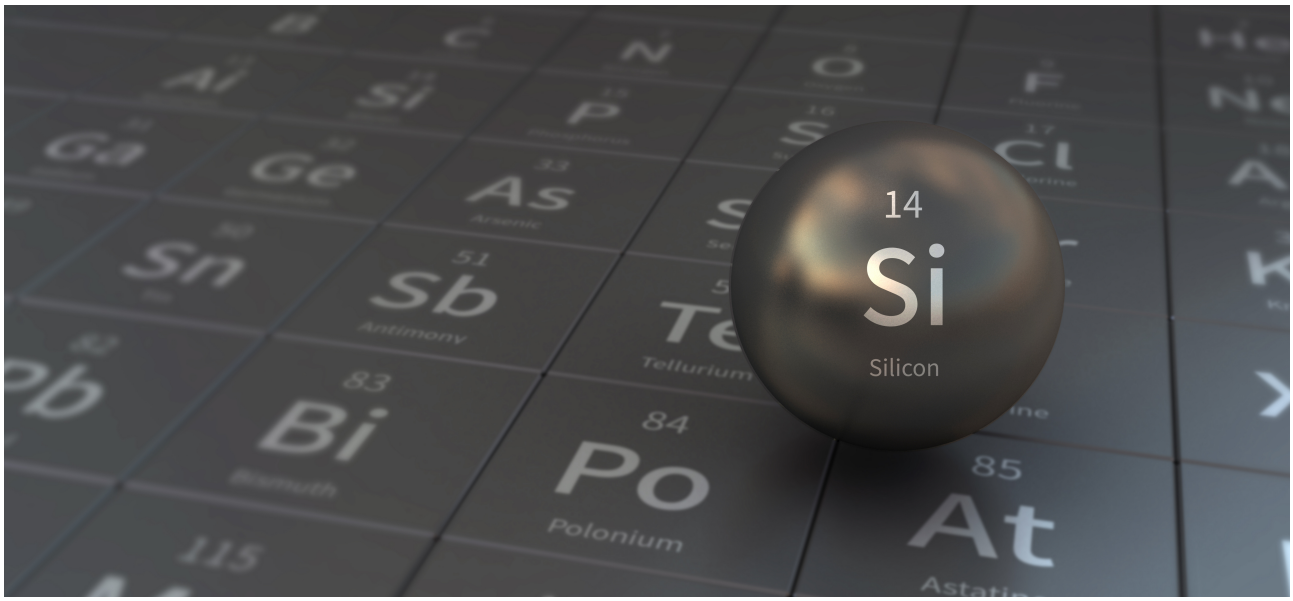
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Arabic (Oman)

السيليكون الغامض Silicon Mysterious

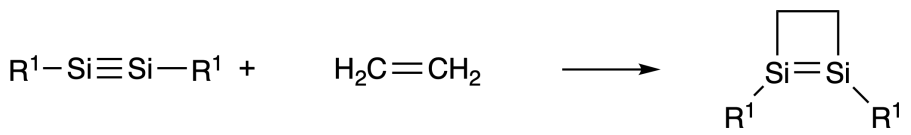
12٪ من إجمالي مجموع الدرجات								
السؤال	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**المجموع**
الدرجات	9	7	6	10	5	15	8	**60**
الدرجة								



على الرغم من أن السيليكون هو أيضاً عنصر من المجموعة 14 مثل الكربون ، إلا أن خصائصه تختلف بشكل كبير.

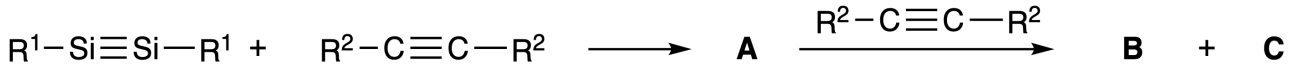
الجزء A

على عكس الرابطة الثلاثية للكربون والكربون ، فإن الرابطة الثلاثية للسيليكون والسيليكون في مركب تمت صياغته على شكل $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: تعتبر متفرعه عضوي ألكيل) شديدة التفاعل. على سبيل المثال ، يتفاعل مع الإيثيلين ethylene CH2=CH2 لتكوين ناتج حلقي يحتوي على حلقة رباعية.



عندما يتم التعامل مع $R^1–Si \equiv Si–R^1$ باستخدام ألكاينalkyne ، $R^2–C \equiv C–R^2$ يتشكل المركب ذو الحلقة الرباعية **A** باعتباره وسيطاً أولياً. يتيح التفاعل الإضافي لجزيء آخر من $R^2–C \equiv C–R^2$ مع **A** لإنتاج المتشابهين **B** و **C** ، وكلاهما له هياكل مترافقة conjugated حلقية شبيهة بالبنزين ، تسمى ثنائي سليكا بنزين "disilabenzenes" التي تحتوي على حلقة سداسية ويمكن كتابة صياغتها العامة على الشكل $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$

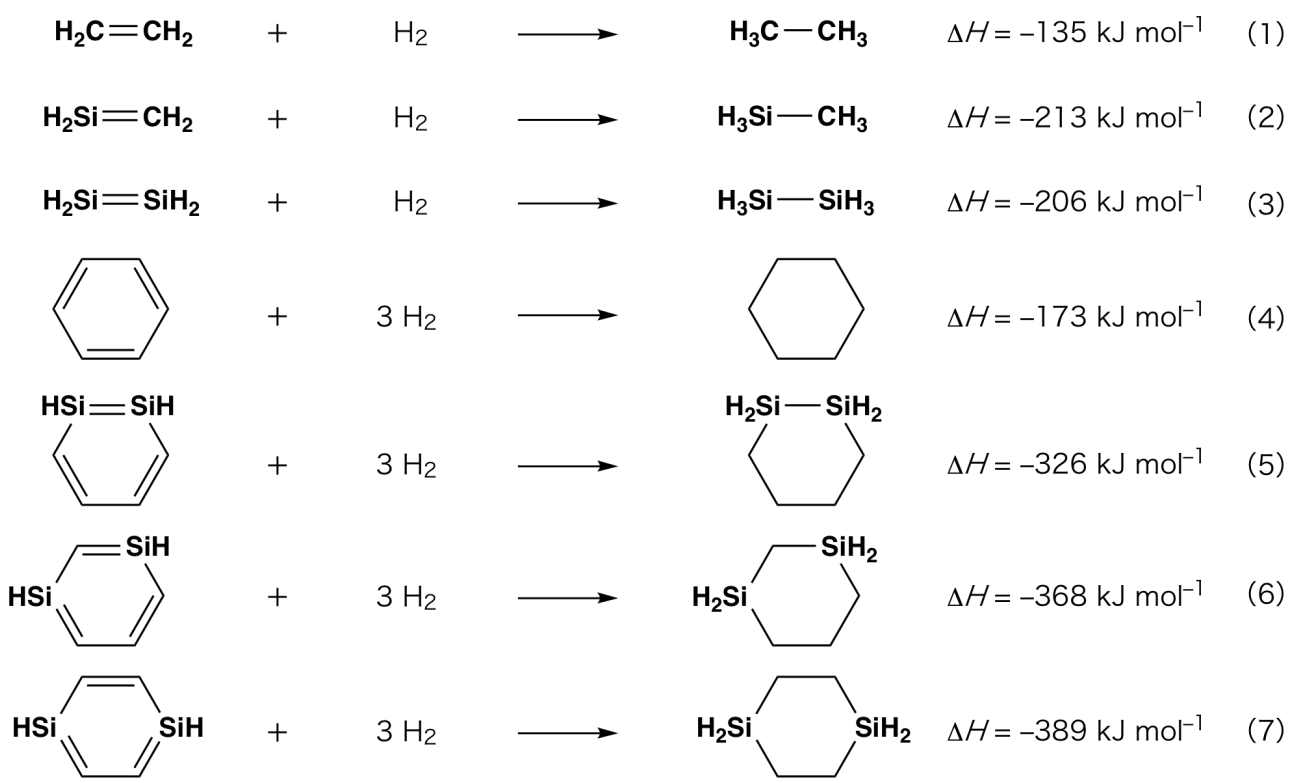
Q5-2



يُظهر تحليل الرنين النووي المغناطيس للكربون13 ^{13}C NMR للتراكيب البنائية ذات الحلقات السداسية Si_2C_4 إشارتين (قمتين) للمركب **B** وإشارة واحدة (قمة واحدة) للمركب **C**.

A.1 **ارسم** التركيب البنائي للمركبات **A** و **B** و **C** باستخدام الصيغ R^1 و R^2 و Si و C ، باستخدام أحد التراكيب الرنينية الممكنة. 9pt

A.2 **احسب** طاقة الاستقرار (التثبيت)العطري (ASE) للبنزين و المركب **C** (في حالة $R^1 = R^2 = H$) كقيم موجبة ، مع الأخذ في الاعتبار تغير المحتوى الحراري في بعض تفاعلات الهدرجة للأنظمة غير المشبعة الموضحة أدناه (الشكل 1). 7pt



الشكل 1

عندما يتم تسخين محلول زيلين للمركب **C** ، فإنه يمر بعملية مشابهة لإعطاء خليط إتزان من المركبات **D** و **E**. النسبة المولية هي $D:E=1:20.0$ عند 50.0 درجة مئوية و $D:E=1:40.0$ عند 120.0درجة مئوية .

A.3	**احسب** ΔH لتحويل المركب **D** إلى **E**. افترض أن ΔH لا تعتمد على درجة الحرارة.	6pt

تستمر عملية المشابهة isomerization من المركب **C** إلى **D** و **E** عبر تحويلات الروابط الثنائية σ إلى الروابط الأحادية π دون كسر أي روابط أحادية .σ كشف تحليل الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR عن إشارة واحدة (قمة واحدة) للتركيب البنائي ل Si_2C_4 للمركب **D** وإشارتين (قمتين) لتلك الخاصة بالمركب **E**. لا يحتوي التركيب البنائي للمركب **D** على أي حلقات ثلاثية ، بينما يحتوي المركب **E** على حلقتين ثلاثية تشترك في الحافة.

A.4	**ارسم** الصيغ البنائية للمركبين **D** و **E** باستخدام الصيغ C. , Si , R^2,R^1	10pt

الجزء B

السيليكون قادر على تكوين مركبات تناسيقة عالية التنسيق (< أربعة تفرعات) مع عناصر لها سالبيةكهربية مثل الفلور. نظرًا لأن الفلوريدات الفلزية غالباً ما تستخدم كواشف للفلورة ، فإن فلوريدات السيليكون عالية التنسيق تعمل أيضاً ككواشف فلورة.

تم إجراء تفاعل الفلورة من CCl_4 باستخدام Na_2SiF_6 على النحو التالي.

تحضير المحلول القياسي **Na_2SiF_6**:

طريقة التحضير لمحلول قياسي من **Na_2SiF_6**

المحلول المائي F يتم تحضيرة : $0.855g$ من Na_2SiF_6 ($188.053\ g\ mol^{-1}$) مذاب في الماء (الحجم الكلي: 200mL).

محلول مائي **G** يتم تحضيرة : $6.86g$ من $Ce_2(SO_4)_3$ ($568,424\ g\ mol^{-1}$) مذاب في الماء (الحجم الكلي: .(200mL

· إجراءات:

معايرة الترسيب لمحلول **F**حجمه (50.0 mL) عن طريق إضافة محلول **G** بالتنقيط في وجود زايلينول برتقاليxylenol orange ، والذي يرتبط إلى Ce^{3+} ، ككاشف. بعد إضافة 18.8mL من المحلول **G** ، يتغير لون المحلول من الأصفر إلى الأرجواني. الراسب المتكون هو مركب ثنائي يحتوي على Ce^{3+} ، ومركب السيليكون الناتج الوحيد هو $Si(OH)_4$.

B.1	اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل Na_2SiF_6 مع $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

تفاعل **CCl_4** مع **Na_2SiF_6**:

(المواد المفقودة عن طريق التبخر على سبيل المثال مهمل أثناء العمليات التالية.)

تمت إضافة x ([g]) من المادة Na_2SiF_6 إلىCCl_4 (500.0 جم) وتم تسخينه إلى 300˚درجة مئوية في وعاء تفاعل محكم الغلق مقاوم للضغط. تمت إزالة Na_2SiF_6 غير المتفاعل وNaCl الناتج عن طريق الترشيح. تم تخفيف المادة المرشحة إلى حجم إجمالي قدره 1.00 لتر باستخدام CCl_4 (محلول **H**). أظهر أطياف الرنين النووي المغناطيسي ل ^{29}Si و ^{19}F (NMR) للمحلول **H** أظهر SiF_4 كمركب السيليكون الوحيد. في طيف ^{19}F NMR ، بالإضافة إلى SiF_4 ، لوحظت الإشارات (القمم) المقابلة لـ $CFCl_3$ و CF_2Cl_2 و CF_3Cl و CF_4 (راجع الجدول 1). تتناسب نسب التكامل في طيف NMR ^{19}F مع عدد نوى الفلور.

الجدول 1

بيانات ^{19}F NMR data (بيانات الرنين المغناطيسي للفلور 19)	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
نسبة تكامل المساحة	45.0	65.0	18.0	2.0

تتحلل المادة SiF_4 بالماء ليشكل H_2SiF_6 حسب المعادلة 8:

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

تمت إضافة محلول **H** ($10\,mL$) إلى كمية زائدة من الماء ، مما أدى إلى التحلل المائي الكامل لـ SiF_4. بعد الفصل ، تم عمل تفاعلا تعادل للمركب H_2SiF_6 الناتج من التحلل المائي في المحلول المائي وتحويله بالكامل إلى Na_2SiF_6 (محلول مائي J).

تم إذابة راسب Na_2SiF_6 و NaCl غير المتفاعل ، والذي تمت إزالته بالترشيح في الخطوة الأولية (تحته خط) ، تم إذابتة تمامًا في الماء لإعطاء محلول مائي (المحلول **K** ؛ 10.0 لتر).

بعد ذلك ، تم إجراء معايرة إضافية لهطول الأمطار باستخدام المحلول **G** ، وكانت نقاط النهاية للمعايرة مع **G** كما يلي:

· للمحلول J (الكمية الكاملة): $61.6\,mL$.

· لكل 100 مل من محلول K هي : $44.4\,mL$

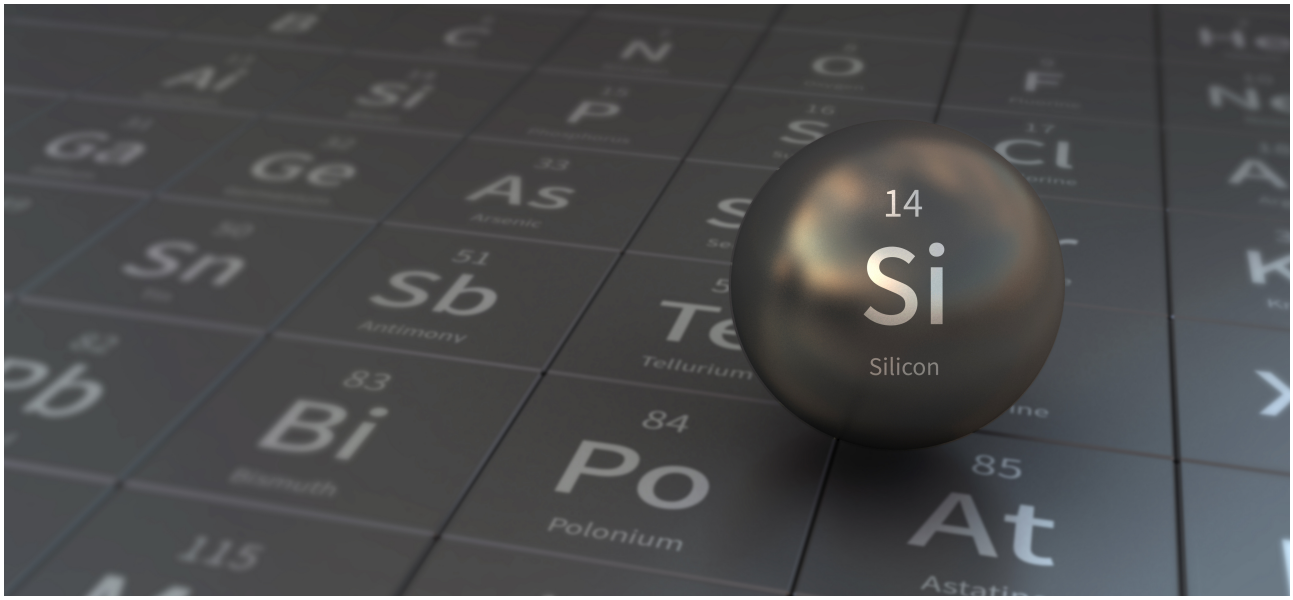
وتجدر الإشارة هنا إلى أن الوجود المشترك للمادتين NaCl أو SiO_2 ليس له أي تأثير على معايرة الترسيب.

B.2	**احسب** كتلة NaCl المنتجة في وعاء التفاعل (المعلومات التي تحتها خط) ، **واحسب** الكتلة ($x\,[g]$) لـ Na_2SiF_6 المستخدمة كمواد بداية.	15pt

B.3	77.8% من CCl_4 المستخدم كمادة بداية لم يتفاعل. **احسب** كتلة CF_3Cl الناتجة.	8pt

Mysterious Silicon

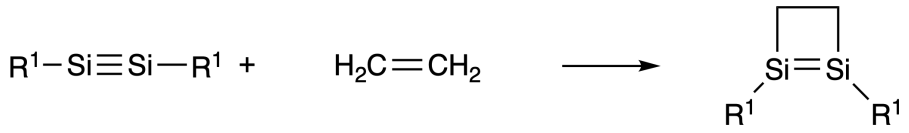
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



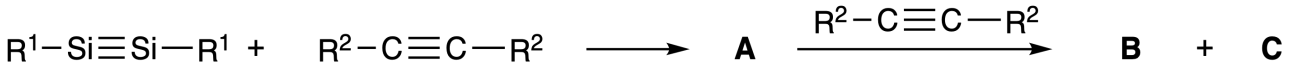
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

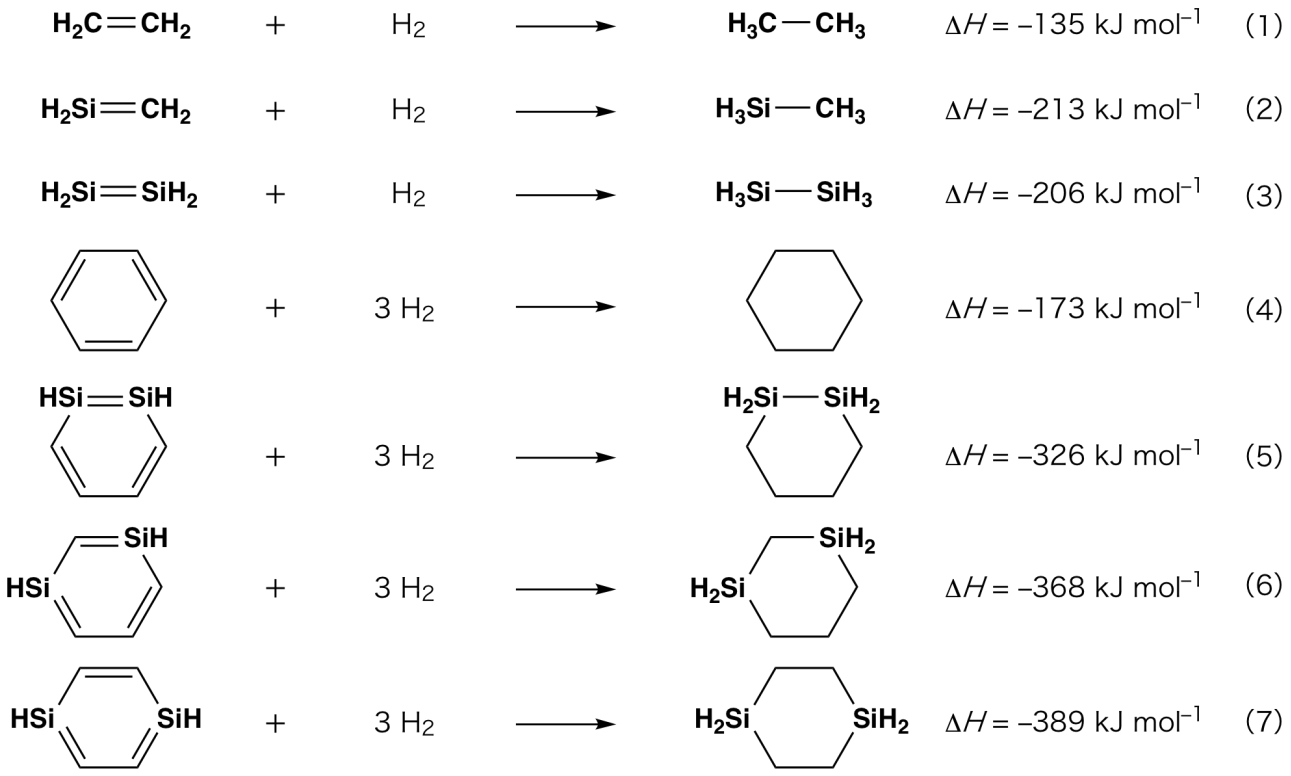


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

السيليكون الغامض Mysterious Silicon

الجزء A

(9 pt) **A.1**

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

(7 pt) **A.2**

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

(6 pt) **A.3**

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

(10 pt) **A.4**

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

الجزء B

(5 pt) **B.1**

(15 pt) **B.2**

(تابع في الصفحه التاليه)

(cont.) B.2

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

(8 pt) **B.3**

CF_3Cl : _____ g

OMN-3 C-6 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Arabic (Oman)

كيمياء الحالة الصلبة الفلزات الانتقالية The Solid State Chemistry of Transition Metals

13٪ من الإجمالي											
السؤال	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**الإجمالي**
الدرجات	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
نتيجة											



بركان في جزيرة ساكوراجيما

الجزء A

اليابان هي واحدة من الدول التي لديها أكبر عدد من البراكين في جميع أنحاء العالم. عندما تتبلور معادن السيليكات من الصهارة الماجما ، يحصل اندماج جزء من أيونات الفلزات الانتقالية (M^{n+}) في الصهارة الماجما مع معادن السيليكات. تكون M^{n+} المدروسة في هذه المسألة مرتبطة تناسقيا مع أيونات الأكسيد (O^{2-})وتشكل عدد تناسقي أربعة في شكل رباعي الأوجة (T_d)في الصهارة الماجما وتشكل عدد تناسقي ستة في شكل ثماني الوجوه الأوجه (O_h) في معادن السيليكات وكلاهما يظهر تكوين دوران الكتروني مرتفع spin. high يمكن التعبير عن معامل التوزيع للايون M^{n+} بين معادن السيليكات والصهارة الماجما D بالعلاقة:

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

حيث أن $[M]_s$ و $[M]_l$ تمثل تراكيز M^{n+} في كل من معادن السيليكات والصهارة ، على التوالي. يوضح الجدول أدناه قيمة D لـ Cr^{2+} , Mn^{2+} كأمثلة.

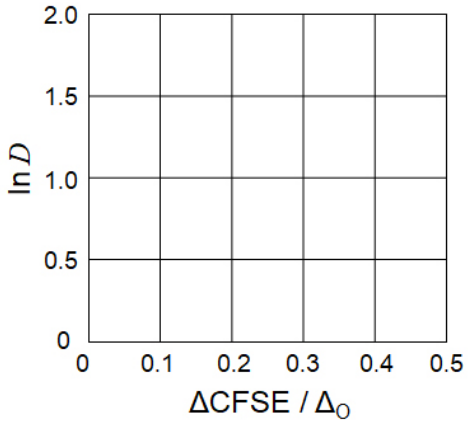
	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

لنفترض أن Δ_O و$CFSE^O$ هما طاقة الفصل لمدارات الفلك d لـM^{n+} وطاقة استقرار المجال البلوري في المجال O_h، على التوالي.

وبفرض أن Δ_T و $CFSE^T$يمثلاناهم في المجالT_d

A.1 6pt **احسب** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ بدلالة Δ_O لكن من Cr^{2+} و Mn^{2+} و Co^{2+} أفترض أن $\Delta_T = 4/9\Delta_O$

A.2 3pt لوحظ وجود علاقة خطية من خلال رسم $\ln D$ مقابل $\Delta CFSE/\ \Delta_O$ في نظام الإحداثيات الديكارتية الموضح أدناه.
عين D لـCo^{2+} بالتقدير



تتبلور أكاسيد المعادن MO حيث المعدن يمثل أي من المعادن التالية، $(M\ :\ Ca, Ti, V. Mn\ \ or\ Co)$على هيئة بلورة الملح حيث يتبنى M^{n+}هندسة O_hمع تركيب إلكتروني عالي الدوران high spin. ترتبط انثالبيات طاقة الشبكة البلورية لهذه الأكاسيد بشكل أساسي بتأثيرات كولوم بين الشحنات على أساس نصف قطر وشحنة الأيونات وبعض المساهمات من CFSE لـ M^{n+} في المجالO_h

Q6-3

Arabic (Oman)

A.3 **اختر** المجموعة المناسبة من انثالبيات طاقة الشبكة البلورية[$kJ\,mol^{-1}$] من أحد الخيارات (a) إلى (f). 3pt

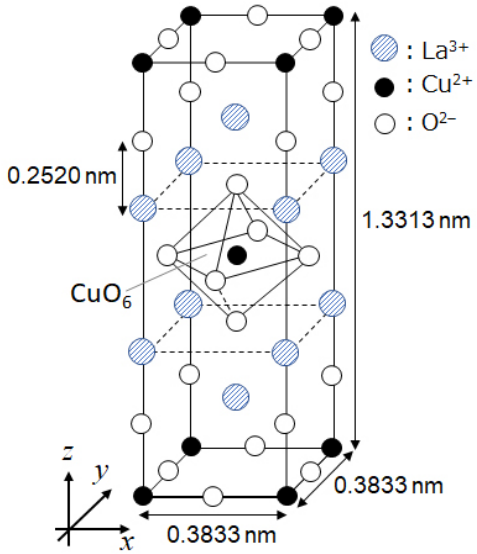
	CaO	**TiO**	**VO**	**MnO**	**CoO**
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-4

Arabic (Oman)

الجزء B

يتبلور أكسيد مختلط **A** ، يحتوي على La^{3+} و Cu^{2+} ، في خلية وحدة رباعية الزوايا كما هو موضح في الشكل 1. في المجسم الثماني $[CuO_6]$ ، يكون طول Cu – O على طول المحور z (l_z) أطول من طول المحور x (l_x) ، ويتشوه $[CuO_6]$ عن هندسة O_h العادية. هذا التشويه يزيل الانحلال بين المدارات e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$).



الشكل 1

يمكن تصنيع **A** عن طريق التحلل الحراري (الانحلال الحراري) للمركب **B** ، والذي يتكون عن طريق خلط كلوريدات المعادن في محلول أمونيا مائي مخفف يحتوي على حمض سكواريك $C_4H_2O_4$ ، أي ثنائي حامض. يُظهر سلوك الانحلال الحراري لـ **B** في الهواء الجاف فقدًا في الوزن بنسبة 29.1% حتى $200\,^{\circ}C$ بسبب فقد ماء التبلور ، يليه فقدان آخر للوزن حتى $700\,^{\circ}C$ بسبب إطلاق CO_2. إجمالي فقدان الوزن أثناء تكوين **A** من **B** هو 63.6%. وتجدر الإشارة إلى أنه يتم إطلاق الماء و CO_2 فقط في تفاعل الانحلال الحراري.

B.1	**اكتب** الصغية الكيميائية لـ A و B .	6pt
B.2	**احسب** l_x و l_z استخدم الشكل 1	4pt
B.3	بالنسبة إلى Cu^{2+}في ثماني السطوح المشوه $[CuO_6]$ في **A** من الشكل 1 ، **اكتب** أسماء المدارات المنقسمة e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) في (i) و (ii) ، **وارسم** التوزيع الإلكتروني في المربع المنقط في ورقة إجابتك.	4pt

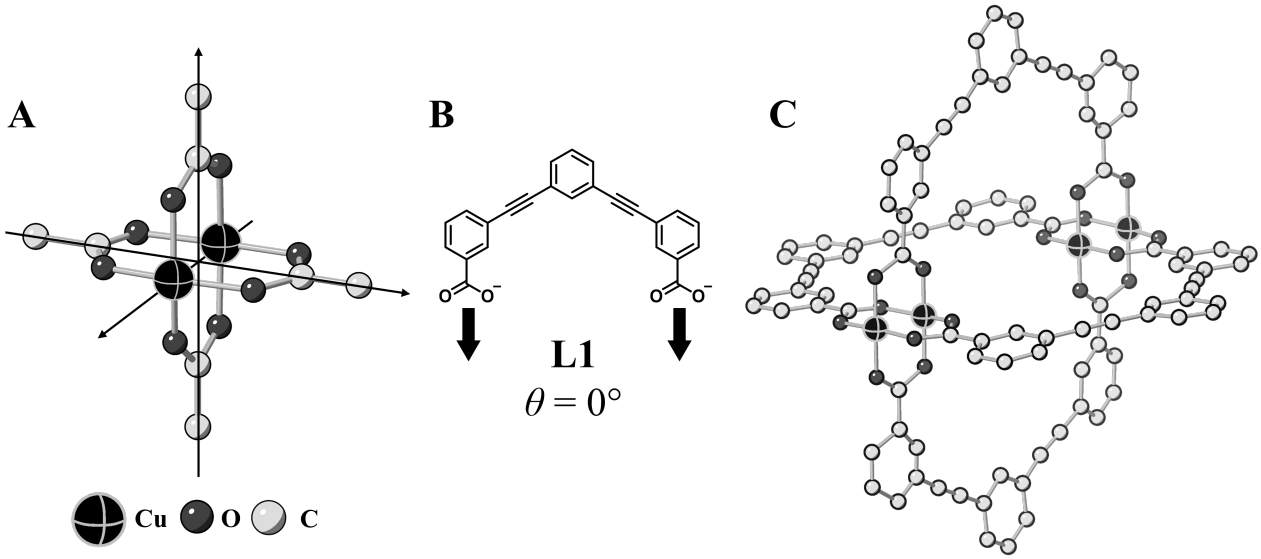
يعتبر **A** مادة عازلة. وعند استبدال أيون واحد من La^{3+} بأيون واحد من Sr^{2+} يظهر بالمقابل ثقب واحد في الشبكة البلورية التي يمكنها من توصيل الكهرباء. نتيجة لذلك، أظهر **A** الذي تم تطعيمه بأيون Sr^{2+} موصلية فائقة تحت 38K . عندما حدث تفاعل استبدال لـ **A** ، يتكون 2.05×10^{27} من الثقوب لكل متر مكعب m^{-3}

B.4	**احسب** النسبة المئوية لأيون Sr^{2+} المستبدل في مواقع أيون La^{3+} بنسبة مولية في تفاعل الاستبدال. لاحظ أن تكافؤات الأيونات المكونة والبنية البلورية لم تتغير أثناء تفاعل الاستبدال.	4pt

الجزء C

يتكون $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ من اربع $CH_3CO_2^-$ مترابطة تناسقيا إلى اثنين Cu^{2+} من الشكل 2A . يظهر $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ مستويات عالية من التناظر الهيكلي، مع محورين يمران عبر ذرات الكربون في الليجاندات (المرتبطة) الاربعة $CH_3CO_2^-$ ومحور يمر عبر أيونين من Cu^{2+}، وجميع المحاور موجهة بشكل متعامد بالنسبة لبعضها البعض. عند استخدام ليجاند ثنائي الكربوكسيل بدلا $CH_3CO_2^-$، يتكون "معقد ذو فجوات قفص" (cage complex).

يتكون معقد القفص $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ من مستوي من ثنائي كربوكسيلات **L1** الشكل 2B و Cu^{2+} الشكل 2C . تحدد الزاوية θ بين اتجاهات التناسق لاثنين من الكربوكسيلات، المشار إليها بواسطة الأسهم في الشكل 2B ، تركيب بنية معقد القفص. $\theta = 0^\circ$ لـ **L1** .لاحظ أن ذرات الهيدروجين غير موضحة في الشكل 2 .

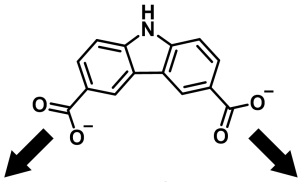


الشكل 2

Q6-6

Arabic (Oman)

C.1 تم تثبيت الزاوية θ لثنائي كربوكسيلات المستوي **L2** الموضح أدناه عند زاوية 90° . إذا كان تركيب معقد القفص المتكون من **L2** و Cu^{2+} هو $Cu_n(L2)_m$ **اذكر** اصغر مجموعة من الاعداد الصحيحة لكل من n و m . افترض أن مجموعات CO_2^- لليجاند **L2** ترتبط فقط برابطة تناسقية الى أيونات Cu^{2+} 5pt



L2

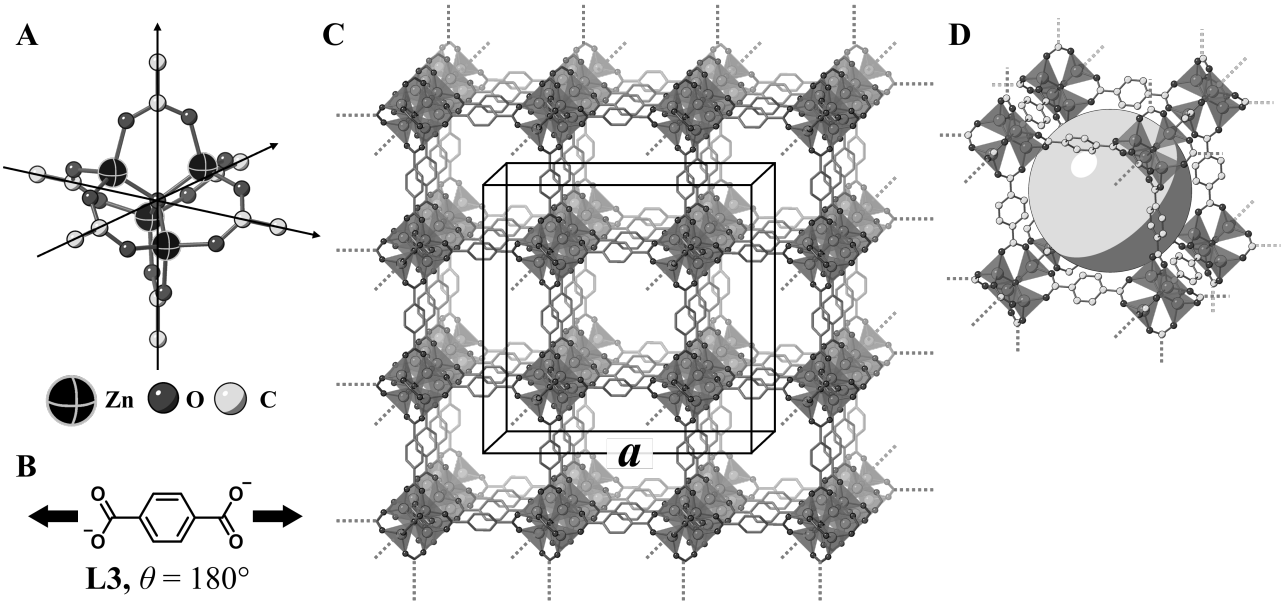
$\theta = 90°$

Q6-7

Arabic (Oman)

يحتوي معقد الخارصين $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ، على أربعة رباعي السطوح Zn^{2+} وستة $CH_3CO_2^-$و واحد O^{2-} (الشكل $3A$).

في المعقد $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ يقع O^{2-} عند نقطة مركز الأصل ، والمحاور الثلاثة التي تمر عبر ذرات الكربون في $CH_3CO_2^-$ متعامدة بالنسبة لبعضها البعض. عند استخدام p-benzenedicarboxylate (الشكل $3B$ $L3\ ,\ \theta = 180^\circ$) بدلاً من $CH_3CO_2^-$، ترتبط مجموعات Zn^{2+} بعضها البعض لتشكيل مادة صلبة بلورية (**X**) تسمى "بوليمر تنسيق مسامي" (الشكل $3C$). تركيبة X هي $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ ولها بنية بلورية مكعبة ذات مسام بحجم النانو. يتم تمثيل المسام الواحدة على شكل كرة في الشكل 3D ، ويتم تمثيل كل رباعي السطوح Zn^{2+} على شكل متعدد السطوح رمادي غامق في الشكل 3C و 3D. لاحظ أن ذرات الهيدروجين غير موضحة في الشكل 3.



الشكل 3

C.2	يحتوي **X** على خلية وحدة تكعيبية طول ضلعها a (الشكل $3C$) وكثافة(592.0g cm^{-3}) **احسب** a بوحدة [cm]	5pt

C.3	يحتوي X على عدد كبير من المسامات ، ويمكن لـ 1g من X استيعاب 3.0×10^2mL من CO_2 في المسام عند 1bar و $25^\circ C$. **احسب** متوسط عدد الجزيئات من CO_2 غاز لكل مسام واحد.	5pt

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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



Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

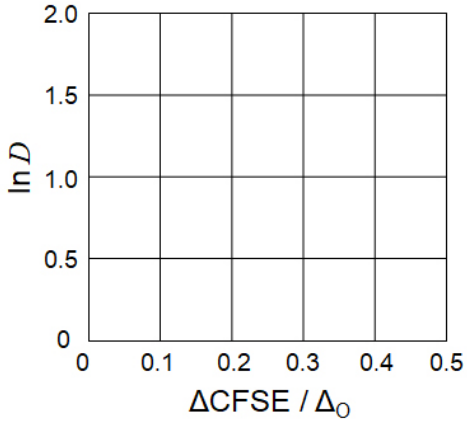
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of $Cr^{2+}$and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

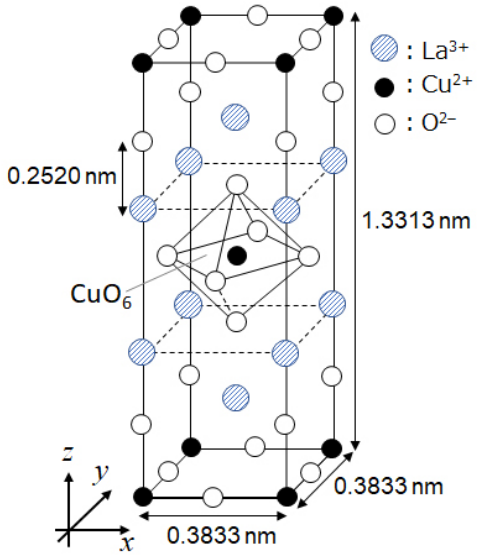


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

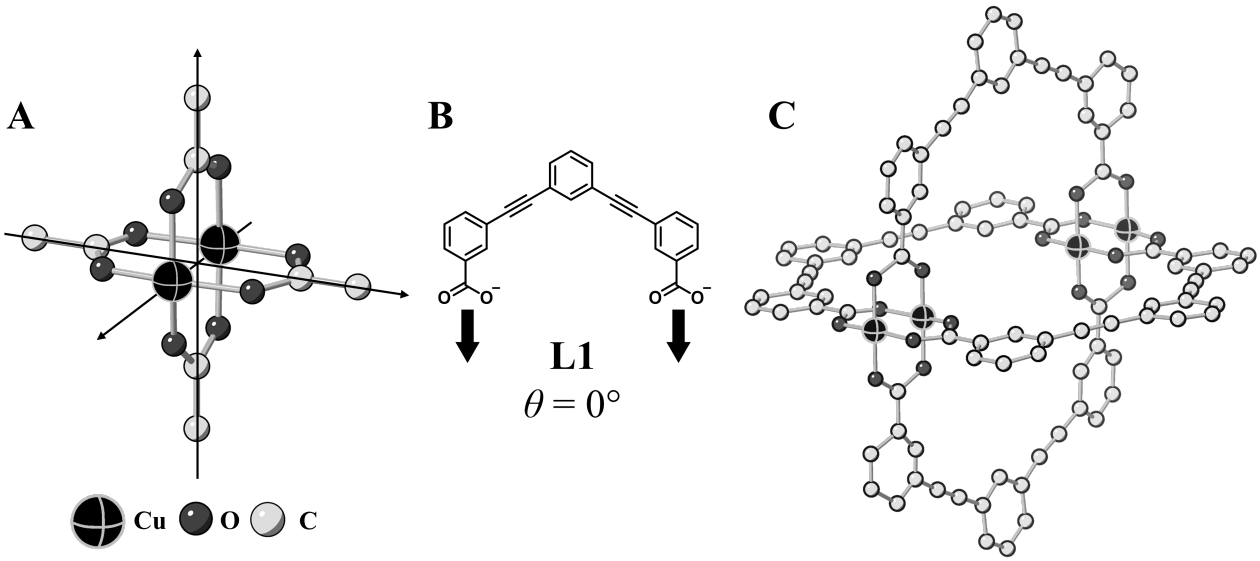
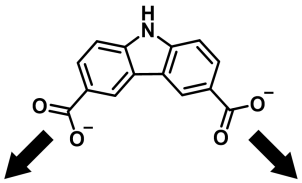


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

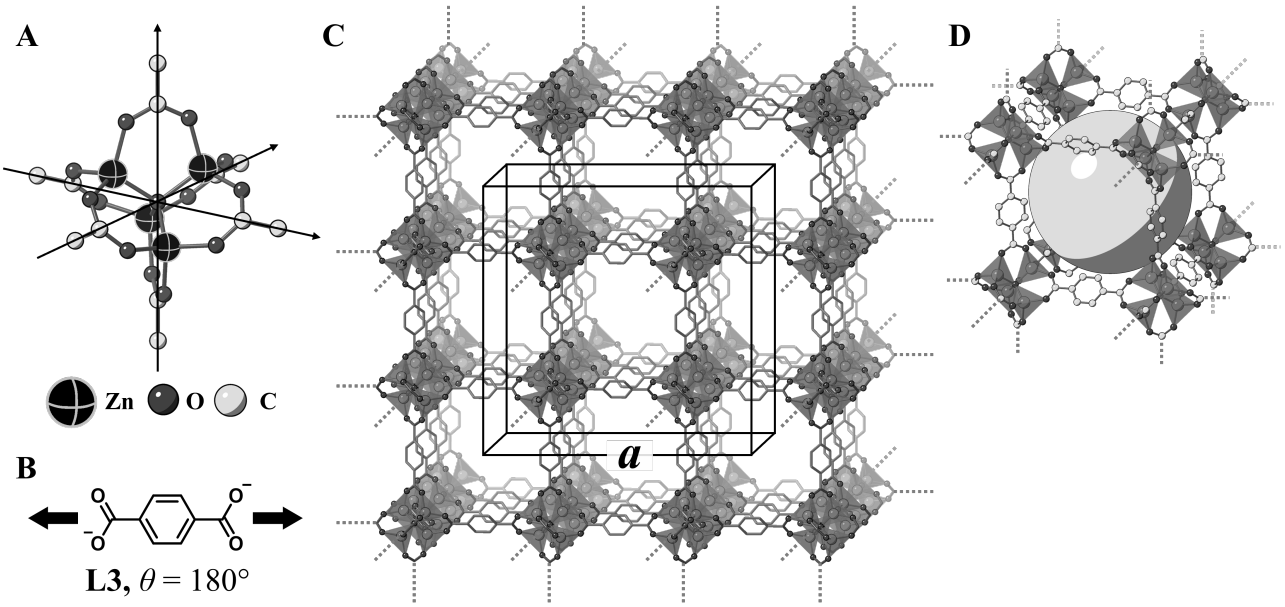


Fig. 3

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

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

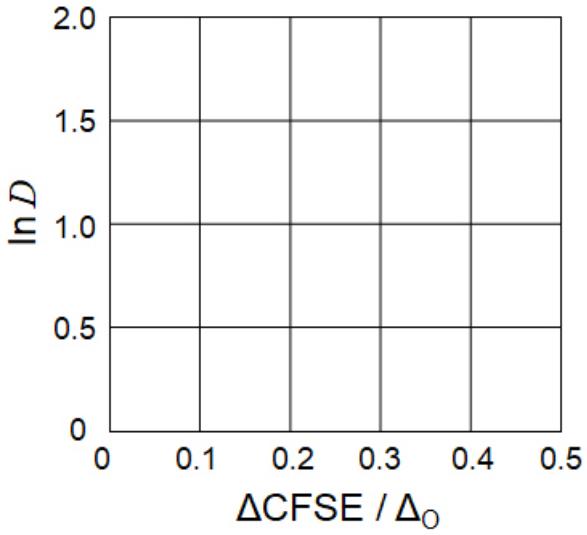
كيمياء الحالة الصلبة للمعادن الانتقالية

الجزء A

(6 pt) **A.1**

$\Delta_O Co^{2+}$: _____ , $\Delta_O Mn^{2+}$: _____ ,$\Delta_O Cr^{2+}$: _____

(3 pt) **A.2**



D : _____

(3 pt) **A.3**

_____

الجزء B

(6 pt) **B.1**

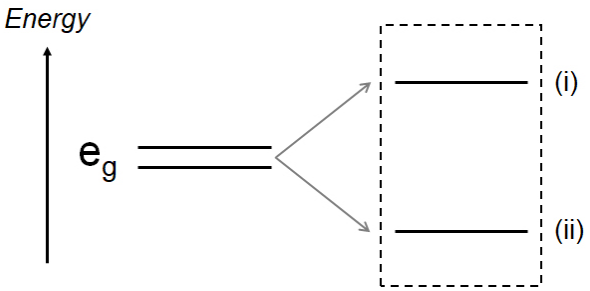
B : _____ ,A : _____

(4 pt) **B.2**

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

(4 pt) **B.3**

(ii) : _____ ,(i) : _____



(4 pt) **B.4**

_____ %

الجزء C

(5 pt) **C.1**

$m =$ _____ ,$n =$ _____

(5 pt) **C.2**

$a =$ _____ cm

(5 pt) **C.3**

OMN-3 C-7 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Q7-1

Arabic (Oman)

اللعب بعطرية المركبات غير البنزينية Non-benzenoid with Playing Aromaticity

13٪ من إجمالي الدرجات					
السؤال	A.1	A.2	A.3	B.1	**المجموع**
الدرجات	5	2	19	10	**36**
درجة					

افتتح البروفيسور نوزوي (1902-1996) مجال البحث عن المركبات العطرية غير البنزينية ، والتي أصبحت الآن منتشرة في كل مكان في الكيمياء العضوية



الصورة البروفيسور نوزوي : جامعة توهوكو.

الجزء A

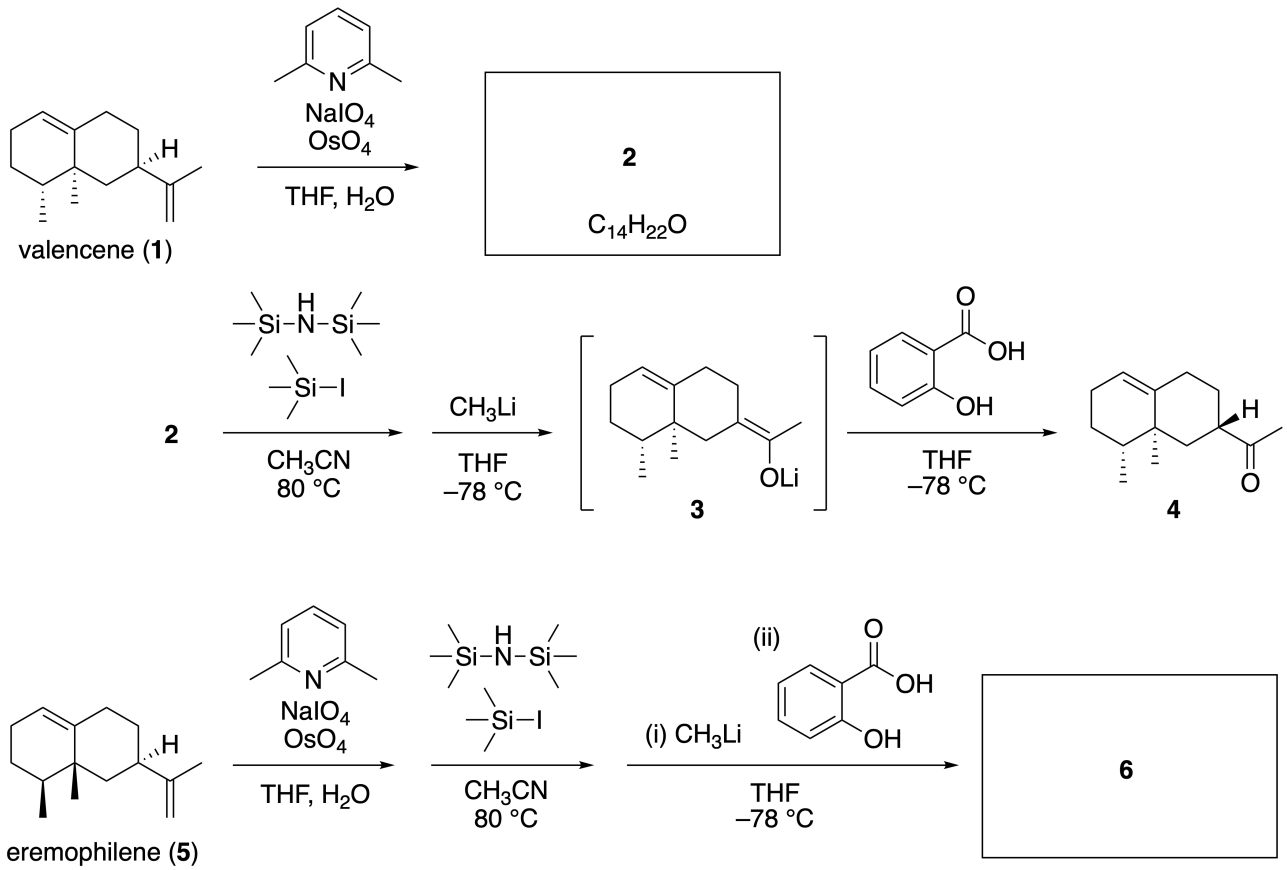
المركب Linearііfolianone هو منتج طبيعي له تركيب بنائي فريد تم فصله من النبتة Inula linariifolia. من فالنسين valencene (**1**) ، ينتج التحويل في خطوة واحدة ينتج المركب **2** ، قبل التحويل من ثلاث خطوات عبر المركب **3** ينتج الكيتون **4**. يتم تحويل **Eremophilene (5)** إلى المركب **6** عن طريق إجراء نفس التحويل المكون من أربع خطوات.

Q7-2

Arabic (Oman)



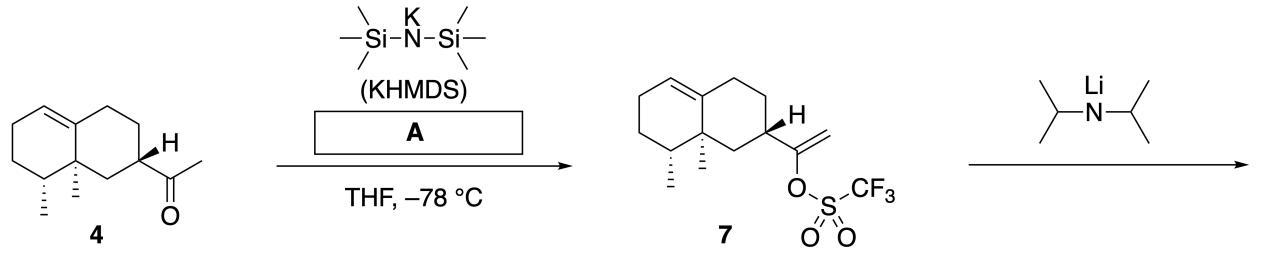
النبتة إينولا لينارىفوليا Inula linariifolia

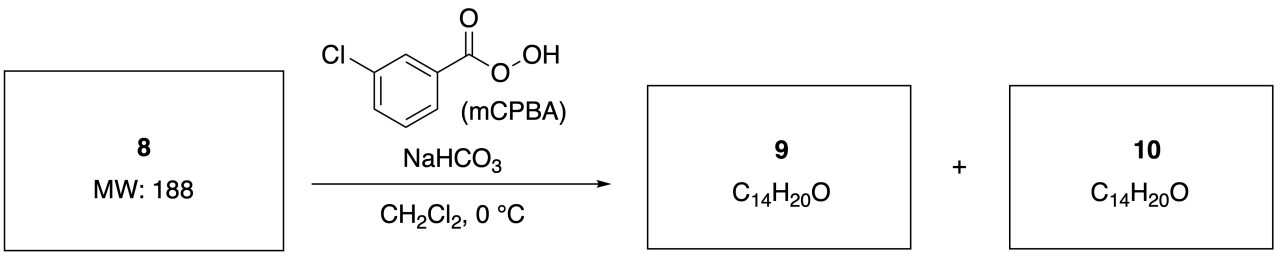


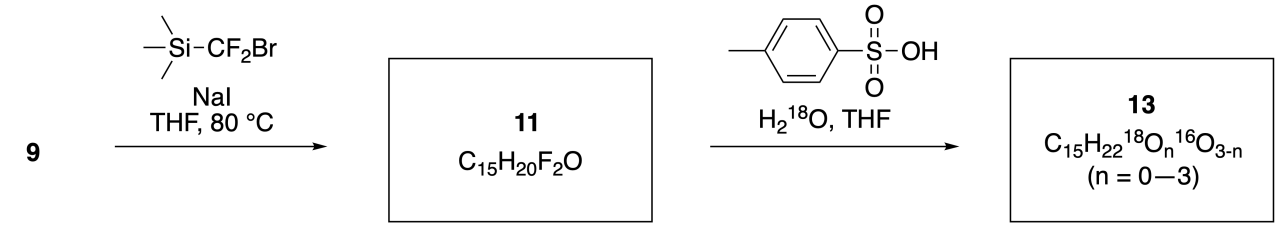
A.1	ارسم التركيب البنائي للمركبين **2** و **6** وحدد الكيمياء الفراغية بوضوح عند الضرورة.	5pt

بعد ذلك ، يتم تحويل الكيتون **4** إلى استر **15**. يحتفظ المركب **8** (الوزن الجزيئي: 188) يحتفظ بجميع مراكز التناظرية الكاير الفراغي the stereocenters (chiral) في **7**. المركبات **9** و **10** تحتوي على خمسة مراكز كايرل مركزية ولا توجد

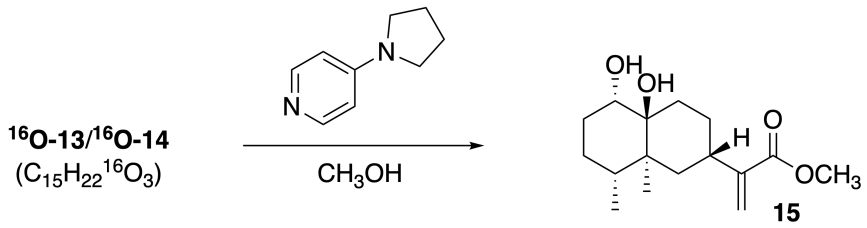
روابط ثنائية بين الكربون والكربون. افترض أنه يتم استخدام $H_2{}^{18}O$ بدلاً من $H_2{}^{16}O$ لتصنيع المركب 13 و المركب 14 من المركب **11** و **12** ، على التوالي. المركبات **13** و **14** عبارة عن مشابهات نظائر ل ^{18}O. بتجاهل وضع العلامات النظيرية ، يوفر كل من **13** و **14** نفس الناتج **15** مع كيمياء فراغية متطابقة.





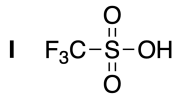




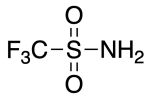


A.2 اختر التركيب المناسب للمركب **A**. 2pt

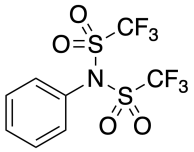
I



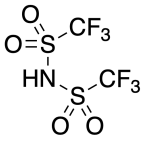
II



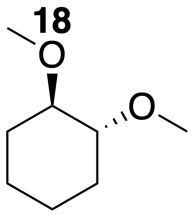
III



IV

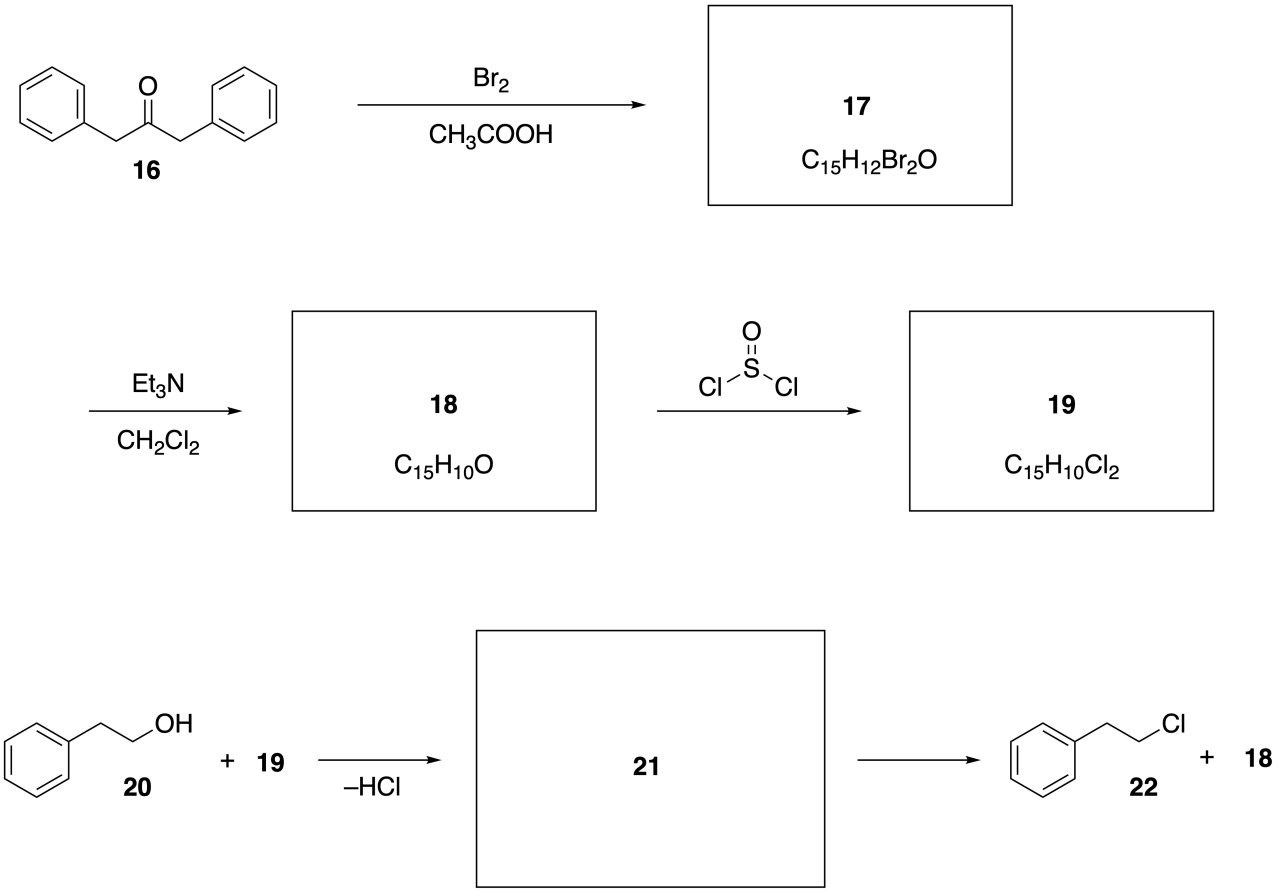


A.3 **ارسم** التركيب البنائي للمركبات من **8** إلى **14** وحدد الكيمياء الفراغية بوضوح عند الضرورة. 19pt
أشر أيضًا إلى ذرات ^{18}O المقدمة للمركب **13** و **14** كما هو موضح في المثال أدناه.



الجزء B

يتم تصنيع المركب **19** كما هو موضح أدناه. فيما يتعلق بخاصية الأروماتية العطرية غير البينزينية ، يمكن استخدام المركب **19** كمنشط للكحول ، وتم تحويل **20** إلى **22** عبر وسيط زوج أيوني **21**. على الرغم من أن تكوين **21** لوحظ بواسطة الرنين المغناطيسي النووي ، **21** يتحلل تدريجيًا ليعطي **18** و **22**.



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

B.1	**ارسم** التركيب البنائي **17**-**19** و **21**. ليس من الضروري تحديد الكيمياء الفراغية.	10pt

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

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



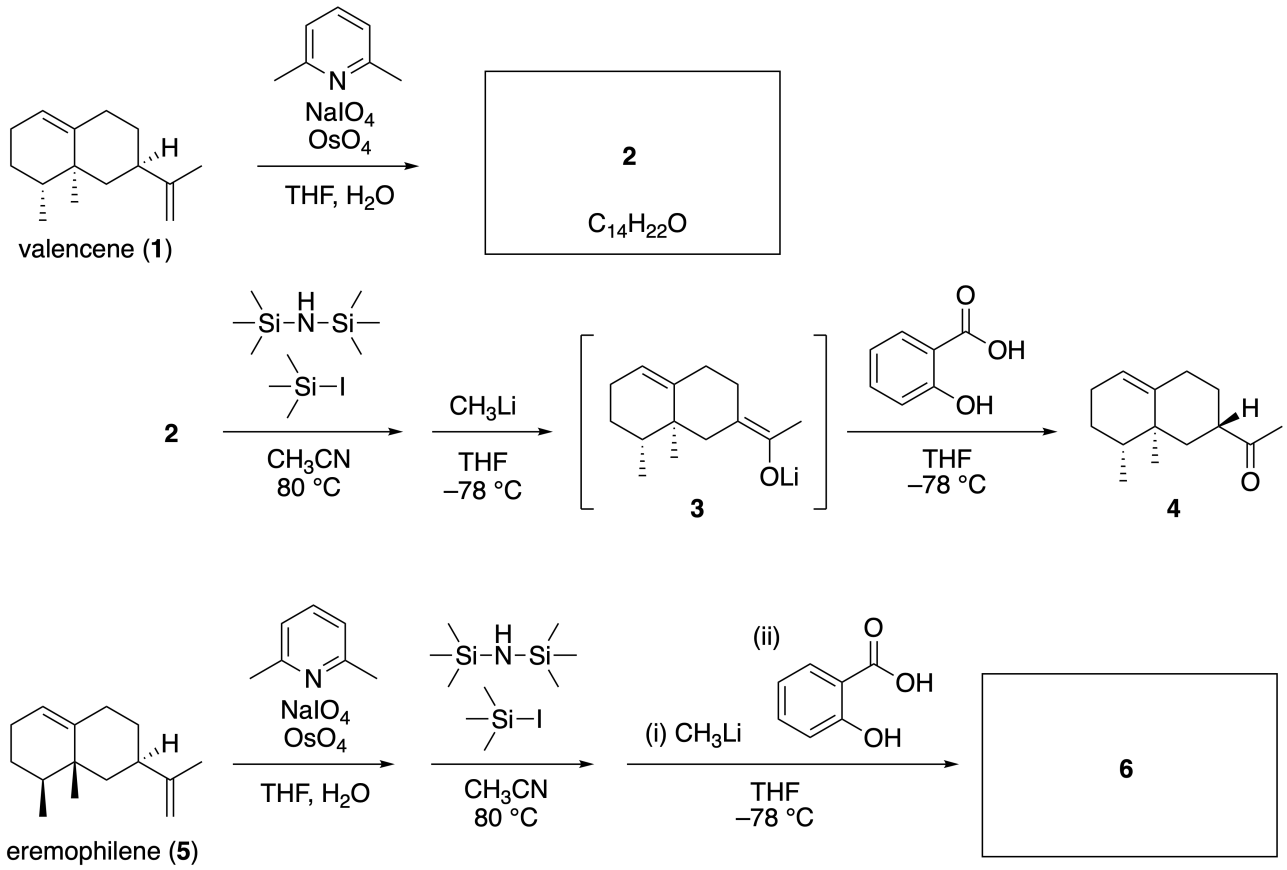
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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



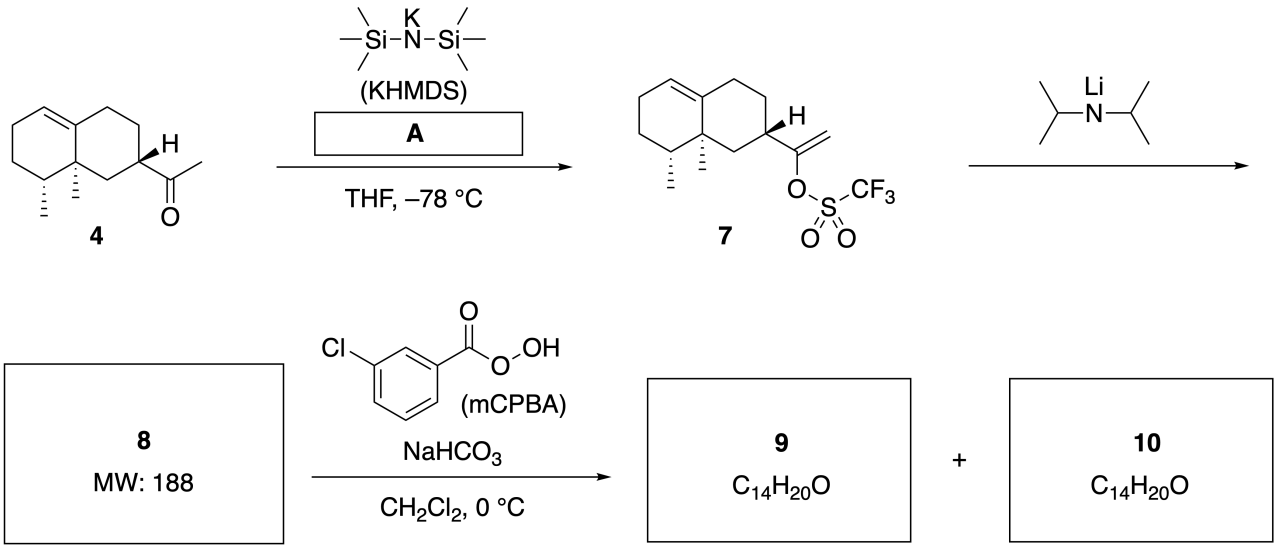
Inula linariifolia

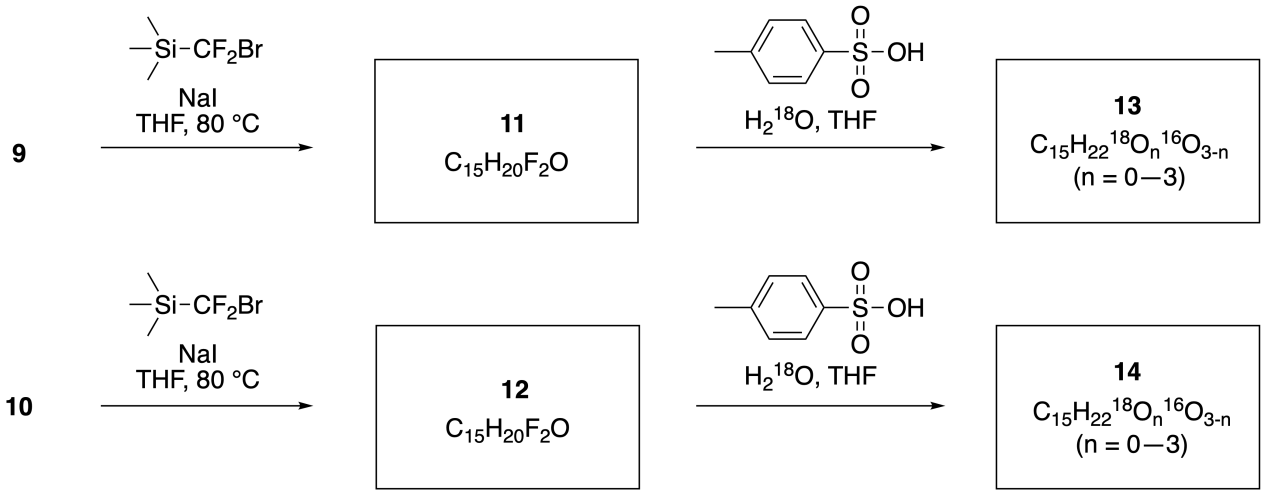


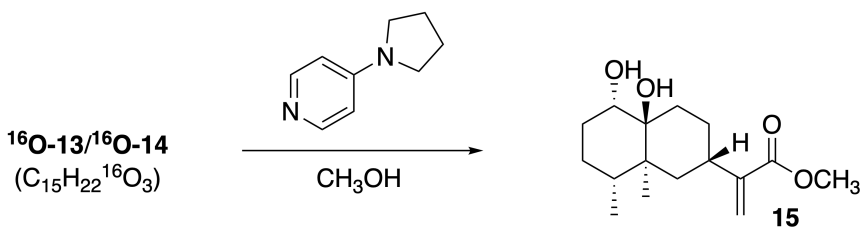
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

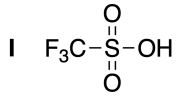
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

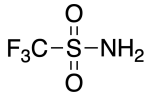


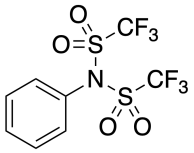


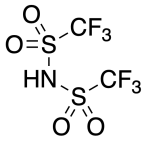


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

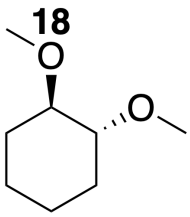
I 

II 

III 

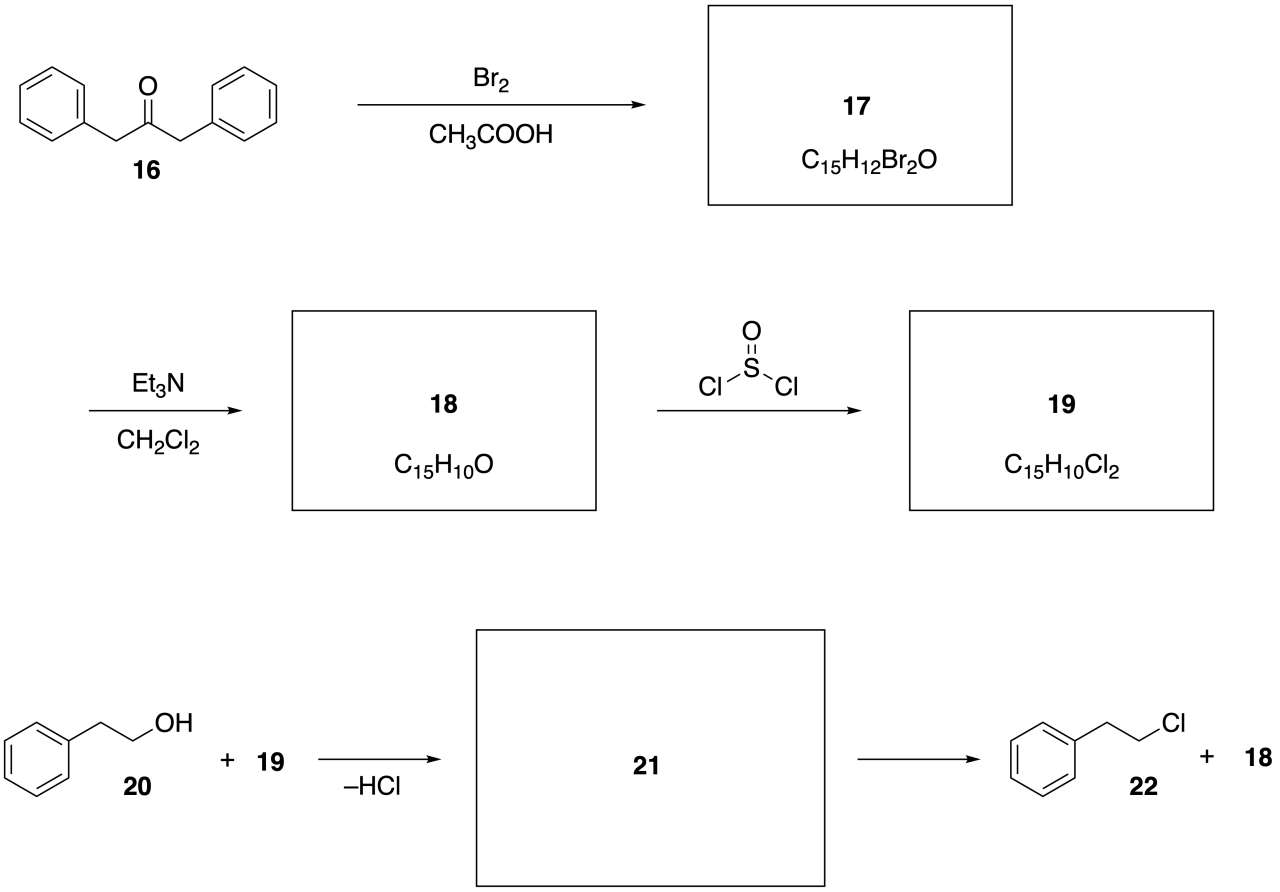
IV 

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



Part B

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



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

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

اللعب بعطرية غير البنزينويد

الجزء A

(5 pt) **A.1**

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

(2 pt) **A.2**

(19 pt) **A.3**

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

الجزء B

B.1 (10 pt)

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

OMN-3 C-8 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

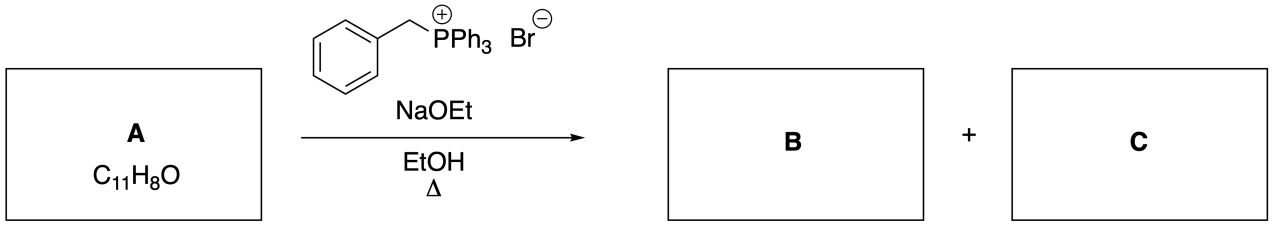
Arabic (Oman)

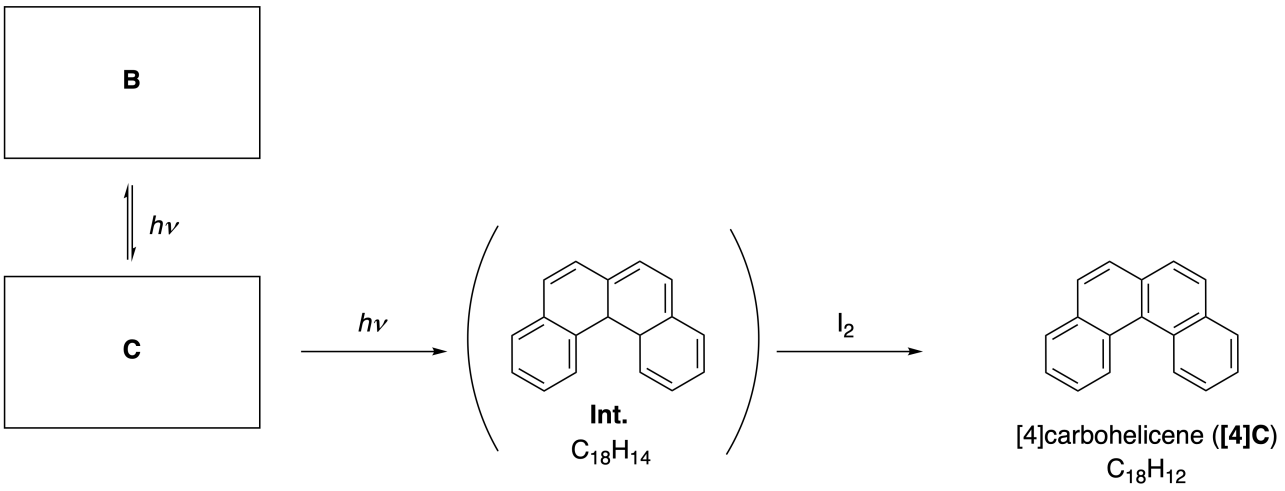
الجزيئات العضوية الديناميكية و الكيريلية Organic Dynamic Molecules and Their Chirality

11٪ من إجمالي الدرجات						
السؤال	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**المجموع**
الدرجات	9	3	7	3	4	**26**
درجة						

الجزء A

تسمى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوصلات المتتالية من نوع التفرع أرثو تسمي ن-كاربوهيليسين n-carbohelicenes (هنا ، n تمثل عدد الحلقات السداسية) (انظر أدناه). يتم تحضير به $[4]C$بكفاءة عن طريق مسار باستخدام تفاعل ضوئي كما هو موضح أدناه ، عبر وسيط (Int) الذي يتأكسد بسهولة بواسطة اليود.

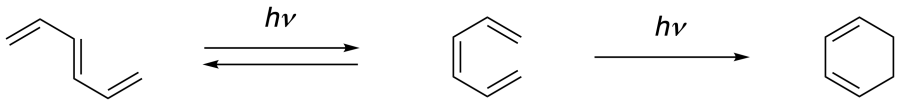




تجري عملية التفاعل الضوئي بطريقة مشابهة للمثال التالي.

Q8-2

Arabic (Oman)

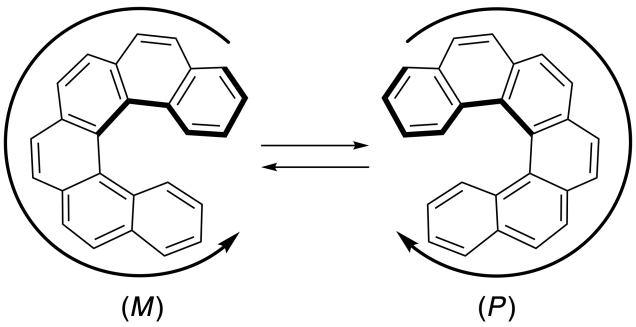


ملاحظة: لجميع الأسئلة 8 ، يرجى رسم روابط مفردة ومزدوجة متبادلة في إجاباتك على المشكلات كما هو موضح في أمثلة .carbohelicene لا تستخدم الدائرة لأنظمة πالمتعاقبة التي تكتب وسط حلقة البنزين.

A.1	ارسم التركيب البنائي للمركبات من A إلى .C يجب التمييز بين المتشابهات الفراغية المجسمة.	9pt

A.2	محاولات تصنيع 5carbohelicene من نفس ملح الفوسفونيوم ومركب بدء مناسب أدت إلى تكوين كمية ضئيلة من 5carbohelicene ، بدلاً من إنتاج الناتج **D** الذي كان وزنه الجزيئي أقل بمقدار 2Da من 5carbohelicene . يتم ذكر الإزاحات الكيميائية للرنين المغناطيسي للبروتون NMR 1H للمركب **D** أدناه. **ارسم** الركيب البنائي للمركب **D**. [D (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]	3pt

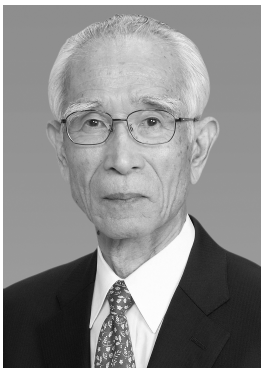
[5] - والكربوهيلنات الأكبر n-arbohelicenes لها كيرالية حلزونية والتحول البيني بين المتشابهات الأناشومر enantiomers من هذه المركبات helicenes يكون بطيئاً بشكل ملحوظ في درجة حرارة الغرفة. يتم تعريف الكيريلية للمركبات chirality ل n-arbohelicenes على أنها (M) أو (P) كما هو موضح أدناه.



يمكن فصل الكربوهيليسين n-arbohelicenes التي تحتوي على n أكبر من 4 بشكل متماثل عن طريق كروماتوغرافيا العمود الكيريالي ، والتي طورها البروفيسور يوشيو أوكاموتو.

Q8-3

Arabic (Oman)

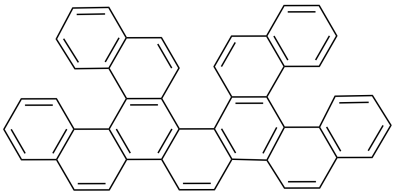


صورة البروفيسور يوشيو أوكاموتو.: الحاصل على جائزة مؤسسة اليابان

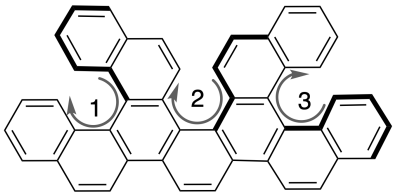
Q8-4

Arabic (Oman)

المركبات الهيليسنية المتعددة Multiple helicenes عبارة عن جزيئات تحتوي على اثنين أو أكثر من التراكيب الشبيهة بالهيلين. إذا تم أخذ الكيرالية الحلزونية helical chirality في الاعتبار ، فإن العديد من المتشابهات الفراغية موجودة في المركبات الهيليسنية المتعددة. على سبيل المثال ، يحتوي المركب **E** على ثلاثة شقوق من نوع 5carbohelicene شبيهة بالكربوهيليسين في جزيء واحد . يوصف أحد المتشابهات الفراغية بأنه $(P\,,\,P\,,\,P)$ كما هو موضح أدناه.



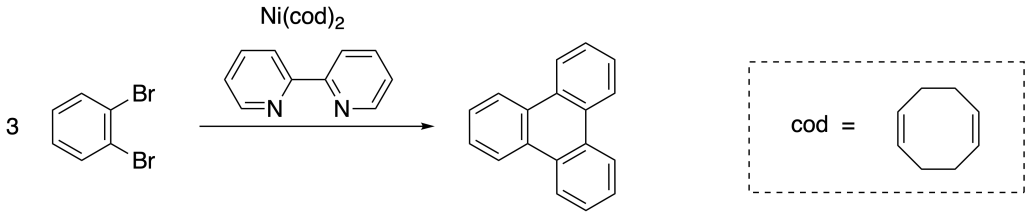
E

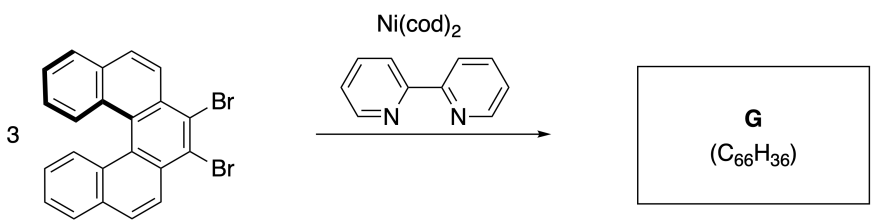


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 7pt

ينتج عن عملية القطع بوساطة النيكل لـ 1،2-ثنائي بروموبينزين 1,2-dibromobenzene ينتج مركب ثلاثي فينلين triphenylene . عندما يتم تطبيق نفس التفاعل على المتشابهات من**F** و **(P)-F** ، يتم الحصول على هيلين متعددة helicene multiple وهو المركب **G** . بالنظر إلى أن التحويل البيني بين المتشابهات الفراغية لا يحدث أثناء التفاعل ، **حدد** جميع المتشابهات الفراغية الممكنة للمركب **G** المتكونة في هذه العملية ، بدون ازدواجية. يجب رسم متشابه واحد بالكامل باستخدام الكايرلية المحدد كما في المثال أعلاه حتى يكون كمرجع ، مع وضع بيانات الأرقام العددية ؛ يجب أن يتم سرد المتشابهات الفراغية الأخرى بأرقام الموقع وتسميات M و P وفقًا لنفس الترقيم. على سبيل المثال ، يجب إدراج المتشابهات الفراغية الأخرى للمركب **E** على النحو التالي
(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).





(*P*)-**F**

Q8-5

Arabic (Oman)

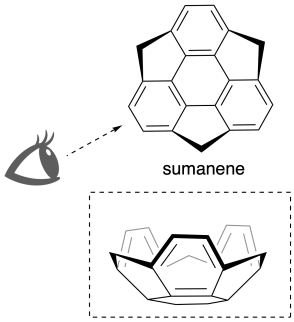
Q8-6

Arabic (Oman)

الجزء B

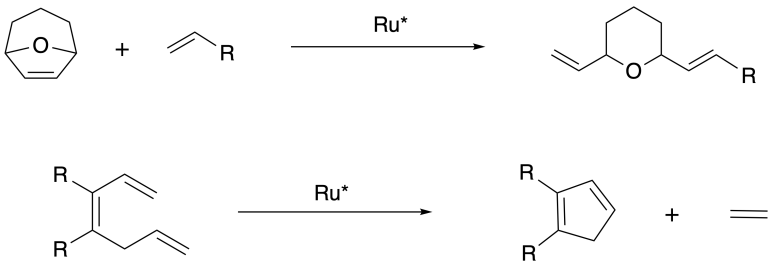
سومانين Sumanene هو عبارة عن هيدروكربون على شكل وعاء تم الكشف عنه لأول مرة في اليابان في عام 2003. اسم "سومانين" Sumanene مشتق من الكلمة السنسكريتية الهندية "سومان" والتي تعني عباد الشمس.

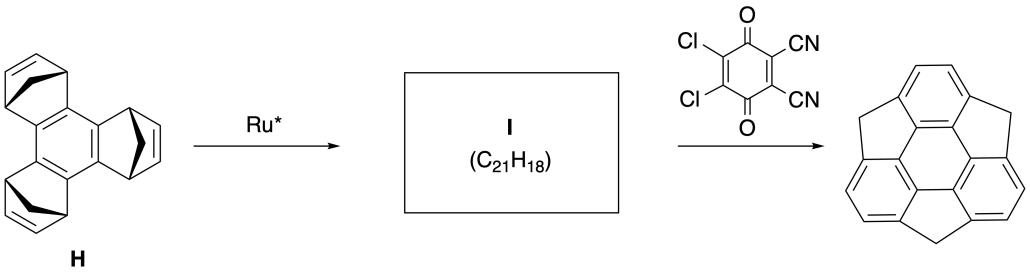
تم التوصل إلى تصنيع توليف السومانين Sumanene من خلال تسلسل تفاعل يتكون من فتح الحلقة وإغلاق الحلقة في تفاعل التصنيع التبادلي الكيميائي مزدوج التبادل.



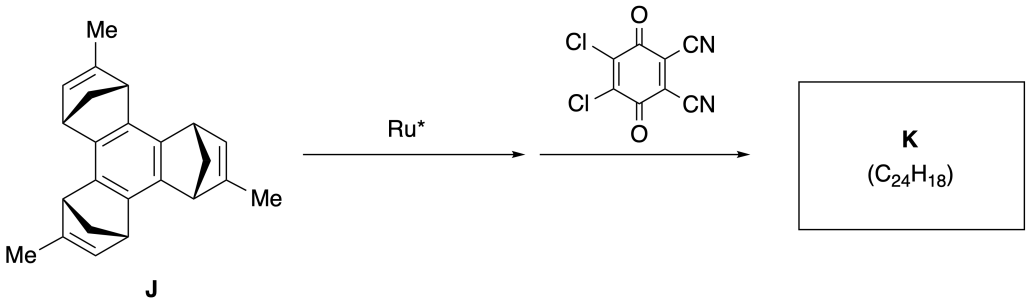


تفاعلات التصنيع التبادلي الكيميائي مزدوج التبادل التمثيلية المحفزة بواسطة العامل الحفاز الروثينيوم (Ru^*) موضحة أدناه.





B.1	**ارسم** التركيب البنائي للمركب الوسيط **I** (الكيمياء الفراغية الخاصة به غير مطلوبة).	3pt



B.2	بدءًا من المركب **J** الذي يستخدم كمركب مبدئي لإنتاج المركبات الأخرى وهذا مركب نشط ضوئياً ، يعطي تسلسل التفاعل نفسه مشتق السومانين النشط بصريًا **K**. ولا تعاني المراكز الكيارايلية الفراغية في **J** من أي انعكاس أثناء تفاعل التصنيع التبادلي الكيميائي مزدوج التبادل. **ارسم** التركيب البنائي للمركب **K** واستخدام الكيمياء الفراغية المناسبة.	4pt

Q8-1

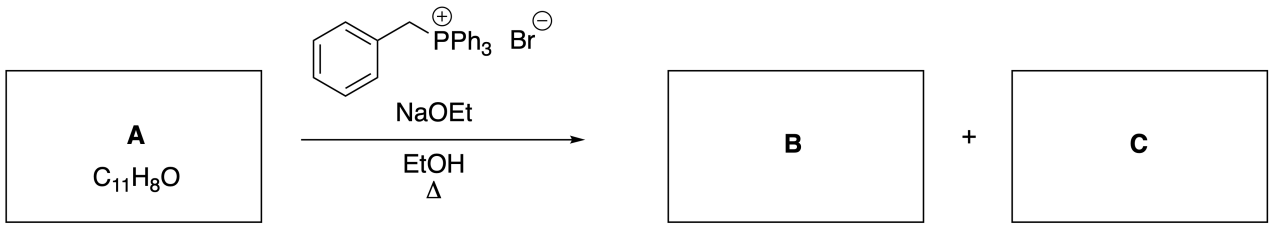
English (Official)

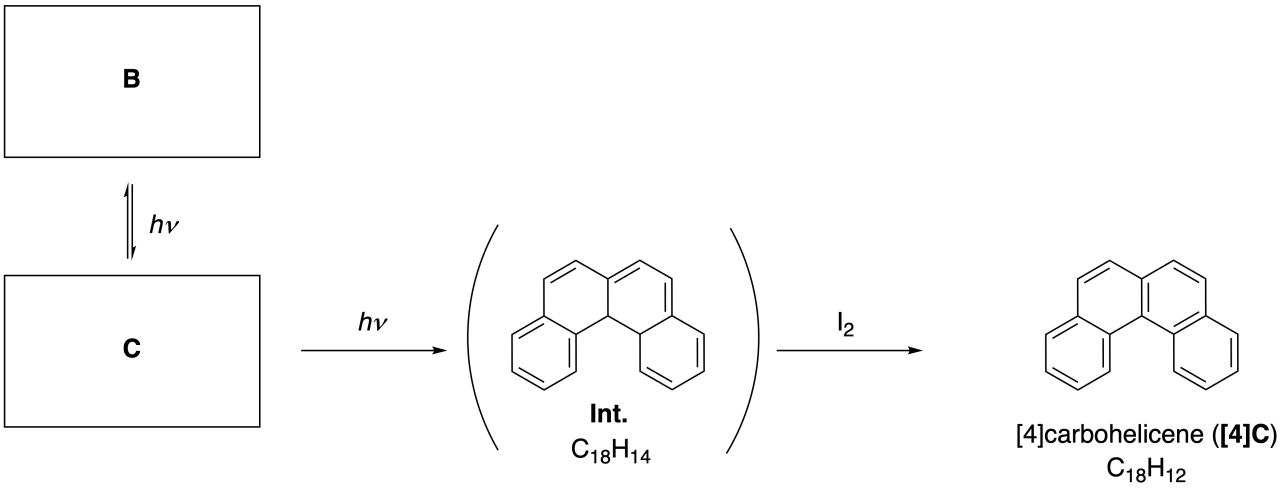
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

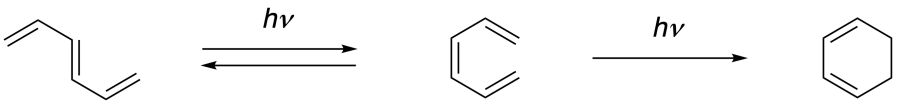
Part A

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





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

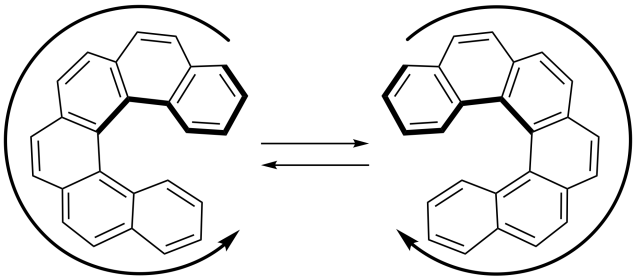


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



(*M*) (*P*)

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

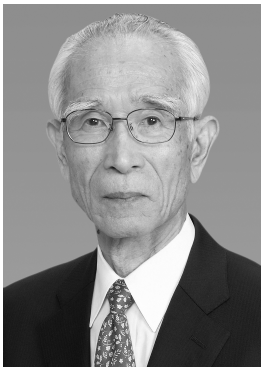
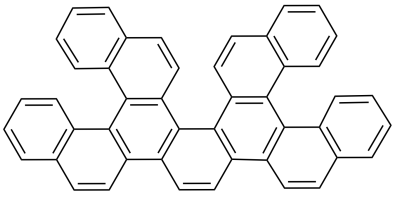
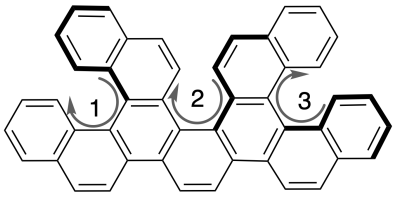


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

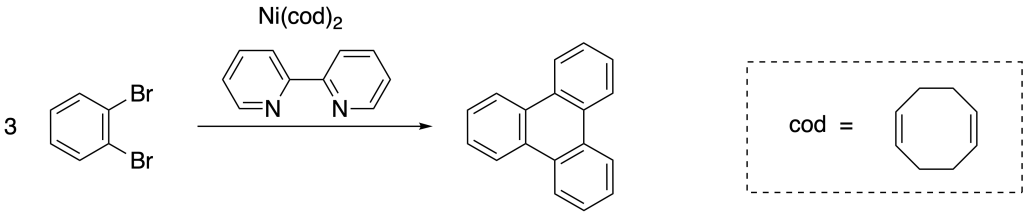


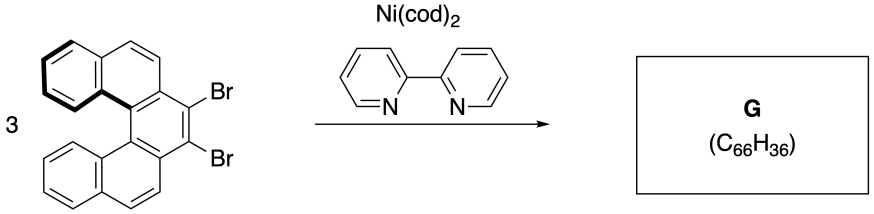
E



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

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

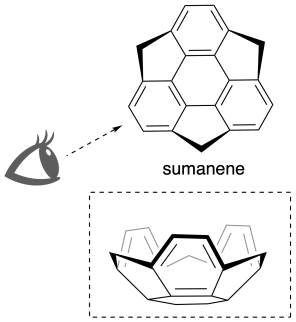




(*P*)-**F**

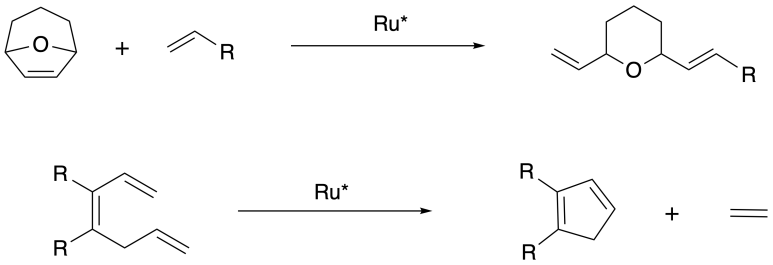
Part B

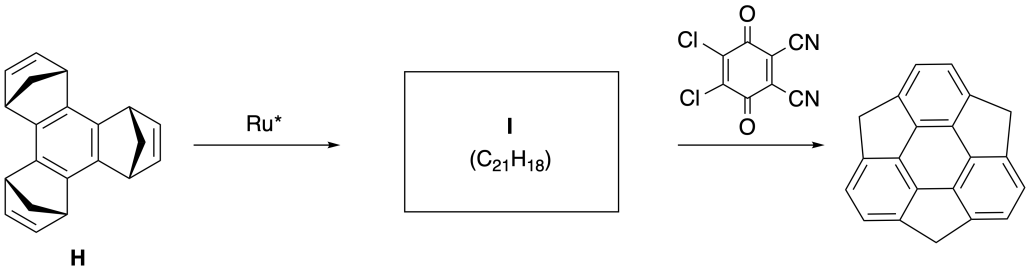
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



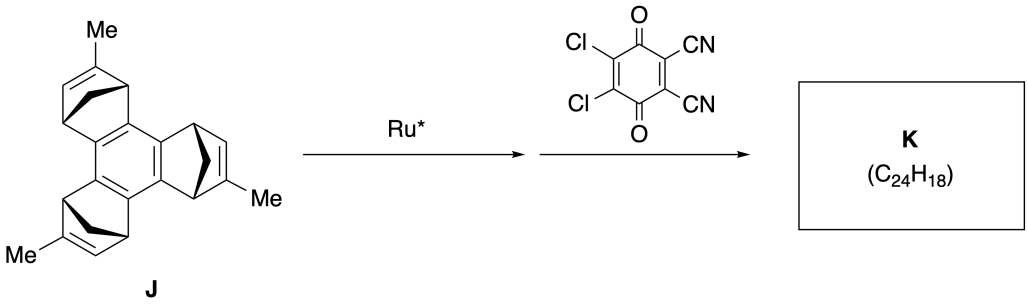


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

الجزيئات العضوية الديناميكية وتناقضها

الجزء A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

(7 pt) **A.3**

الجزء B

(3 pt) **B.1**

(4 pt) **B.2**

OMN-3 C-9 C
ARWA AL HASHIMI

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Arabic (Oman)

يحب ويكره الكبسولة Capsule of Dislikes and Likes

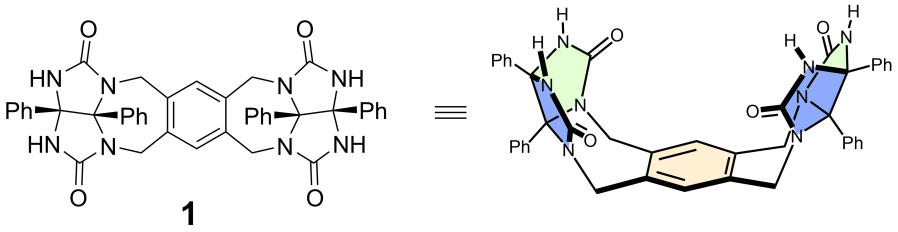
10٪ من إجمالي الدرجات						
السؤال	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**المجموع**
الدرجات	13	2	2	3	3	**23**
الصف						

الجزء

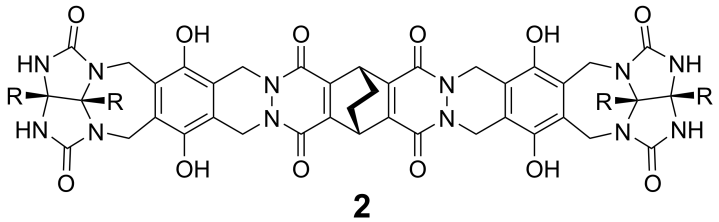
الأولاد الجيدون لا يفعلون ذلك, لكن اذا قمت بقص كرة التنس يمكنك فصل قطعتين على شكل حرف (U) بالانجليزية.



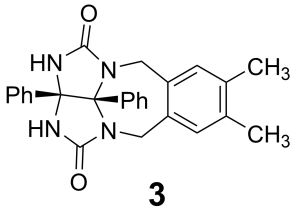
طبقا لهذة الفكرة: تم تحضير مركب **1** و مركب **2** على شكل حرف (U)جزيئات بأحجام مختلفة, تم تحضير مركب 3 للمقارنة مع مركب 1 وتمت دراسة مدى قدرة المركبات على الكبسلة " "encapsulation



1



2

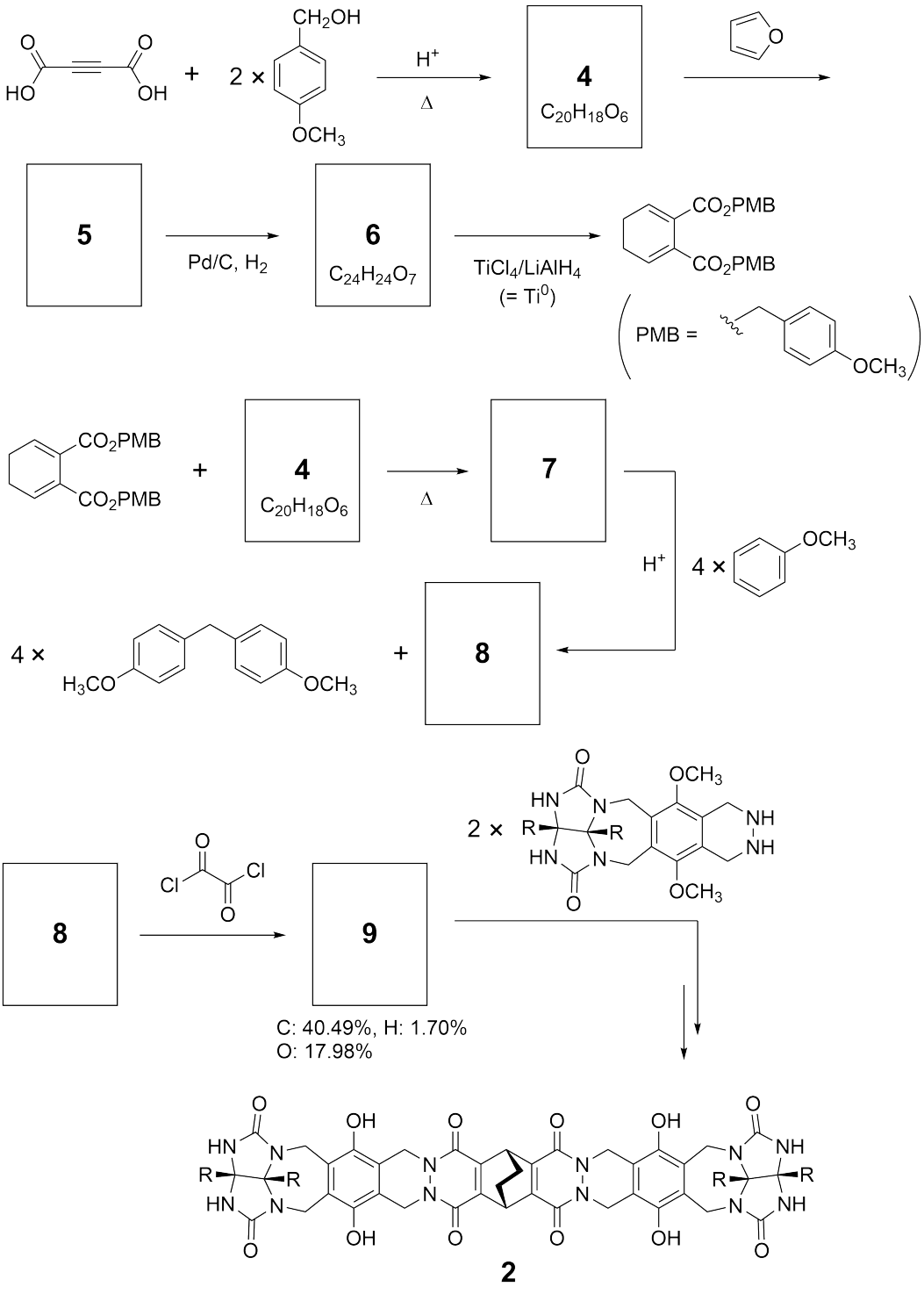


3

Q9-2

Arabic (Oman)

يتم عرض المسار الاصطناعي المنتجة إلى للمركب **2** أدناه. التركيب العنصري للمركب **9**: C ؛ 40.49% و H ؛ 1.70% ، و O ؛ 17.98% بواسطة الكتلة.



Q9-3

Arabic (Oman)

A.1	**أرسم** المركبات من $4-9$ ليس من الضروري توضيح (الكيمياء الفراغية), استخدم الرمز "PMB" "كإختصار بدلا من رسم تركيبة المركب كاملة لل (p- methoxybenzyl) الموضح في المخطط بالأعلى	13pt

في الطيف الكتلي للمركب 1 ، لوحظ بوضوح قمةالأيون المتعلقة بالجزيء ثنائي الجزيء ($\mathbf{1}_2$) ، بينما لم يتم ملاحظة قمةالأيون لـ $\mathbf{3}_2$ في طيف المركب **3**. في أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون NMR 1H لمحلول$\mathbf{1}_2$ ، كل بروتونات NH لوحظ أنها مشتقة من 1 ولوحظ أنها متكافئة كيميائيًا ، وكانت الإزاحة الكيميائيه مختلفاً بشكل كبير عن ذلك الخاص ببروتونات NH للمركب **3** . تشير هذه البيانات إلى أن الروابط الهيدروجينية تتشكل بين شقوق NH من **1** والذرات **X** لجزيء آخر من **1** إلى تشكيل كبسولة ثنائية الجزيء.

A.2	**ضع** دائرة حول كل الذرة (الذرات) المناسبة **X** في المركب **1**.	2pt

A.3	**اكتب** عدد الروابط الهيدروجينية في الكبسولة ثنائية الجزيء ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Q9-4

Arabic (Oman)

تحتوي الكبسولة ثنائية الجزيء **1** ($\mathbf{1}_2$) على مساحة داخلية حيث يمكن تغليف الجزيء الصغير المناسب Z. يتم التعبير عن هذه الظاهرة بالمعادلة التالية:

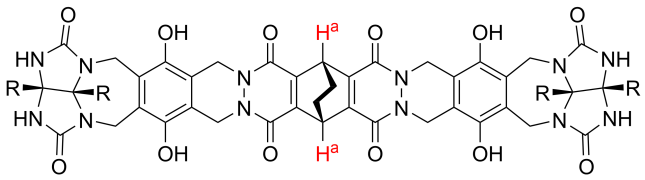
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

يتم إعطاء ثابت الإتزان لتغليف Z بالكبسولة إلى $\mathbf{1}_2$ على النحو التالي:

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

يمكن مراقبة تغليف الجزيء في كبسولة بواسطة التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي. على سبيل المثال ، أعطى $\mathbf{1}_2$ في C_6D_6إشارات (قمم) مختلفة في أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون NMR 1H قبل وبعد إضافة CH_4.

يشكل المركب 2 أيضًا كبسولة قاتمة صلبة وأكبر ($\mathbf{2}_2$). تم قياس طيف NMR 1H للكبسولة $\mathbf{2}_2$ في C_6D_6 , C_6D_5F ومزيج المذيبC_6D_6/C_6D_5F ، مع الحفاظ على جميع ظروف التفاعل الأخرى ثابتة. تم تلخيص الإزاحات الكيميائية لبروتون H^a للمركب 2 في المذيبات أعلاه ، ولم يتم ملاحظة أي إشارات (قمم) أخرى من H^a في **2** ، باستثناء ما هو مذكور. افترض أن الجزء الداخلي من الكبسولة ممتلئ دائمًا بأكبر عدد ممكن من جزيئات المذيب وأن كل إشارة (قمه) تتوافق مع نوع واحد من الكبسولة المملوءة.



2

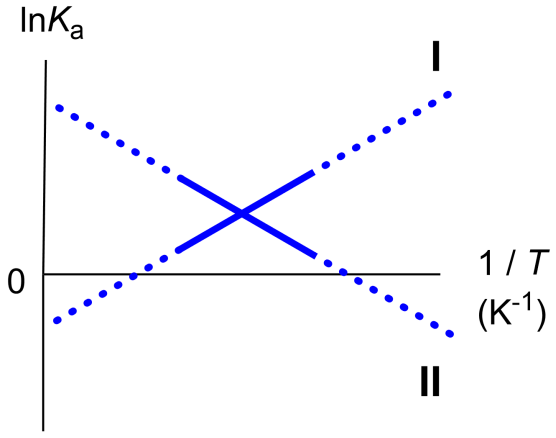
المذيب	$\delta(ppm)\ of\ H^a$
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 /C_6D_5F	4.60 , 4.71 , 4.82

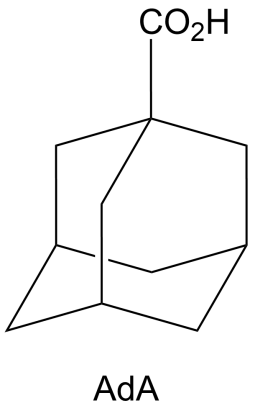
A.4 **حدد** عدد جزيئات C_6D_6 و C_6D_5F المغلفة والمكبسلة في $\mathbf{2}_2$ لإعطاء كل إشارة (قمه) ل H^a. 3pt

كشفت قياسات $1H\ NMR$ في C_6D_6 أن $\mathbf{2}_2$ يمكن أن يشتمل على جزيء واحد من حمض 1-adamantanecarboxylic (AdA) ، وتم تحديد ثوابت الإتزان للحمض (Ka) التي يتم التعبير عنها أدناه لدرجات حرارة مختلفة. يشير [المذيب @ $\mathbf{2}_2$] إلى نوع يحتوي على جزيء واحد أو أكثر من جزيئات المذيب.

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

وبالمثل ، تم أيضًا تحديد قيم K_a لـ CH_4 و $\mathbf{1}_2$ المعطاة كمعادلة (2) عند درجات حرارة مختلفة في C_6D_6 وكذلك تم تحديدها بواسطة قياسات $1H\ NMR$. يتم عرض قطع ثوابت الإتزان (مثل $\ln K_a$ مقابل 1 مقسوماً على T أدناه.





لم يتم تغليف أي جزيء C_6D_6 في $\mathbf{1}_2$. في السطر **II** ، يكون التغير في العشوائية (ΔS) هو (1) وتغير المحتوى الحراري (ΔH) هو (2) ، مما يشير إلى أن القوة الدافعة للتغليف في السطر **II** هي (3). لذلك ، السطر **I** يقابل (4) ، والسطر **II** يقابل (5).

A.5 **اختر** الخيارات الصحيحة في الفراغات (1) - (5) في الفقرة التالية من A و B. 3pt

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

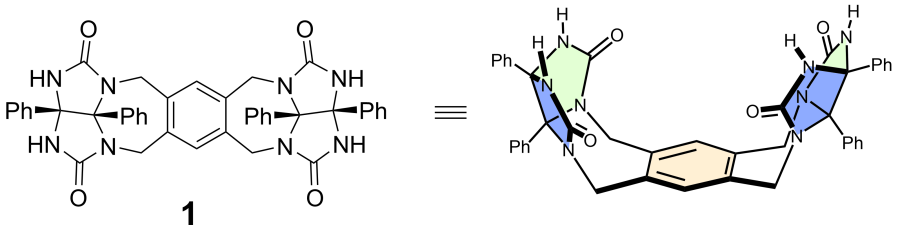
Likes and Dislikes of Capsule

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

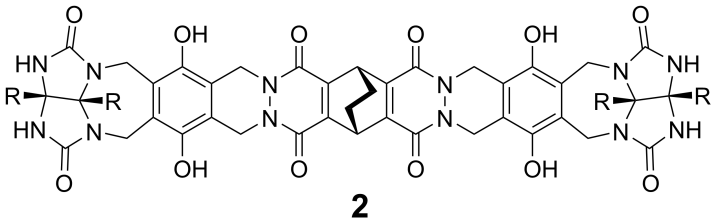
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



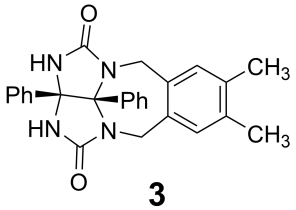
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

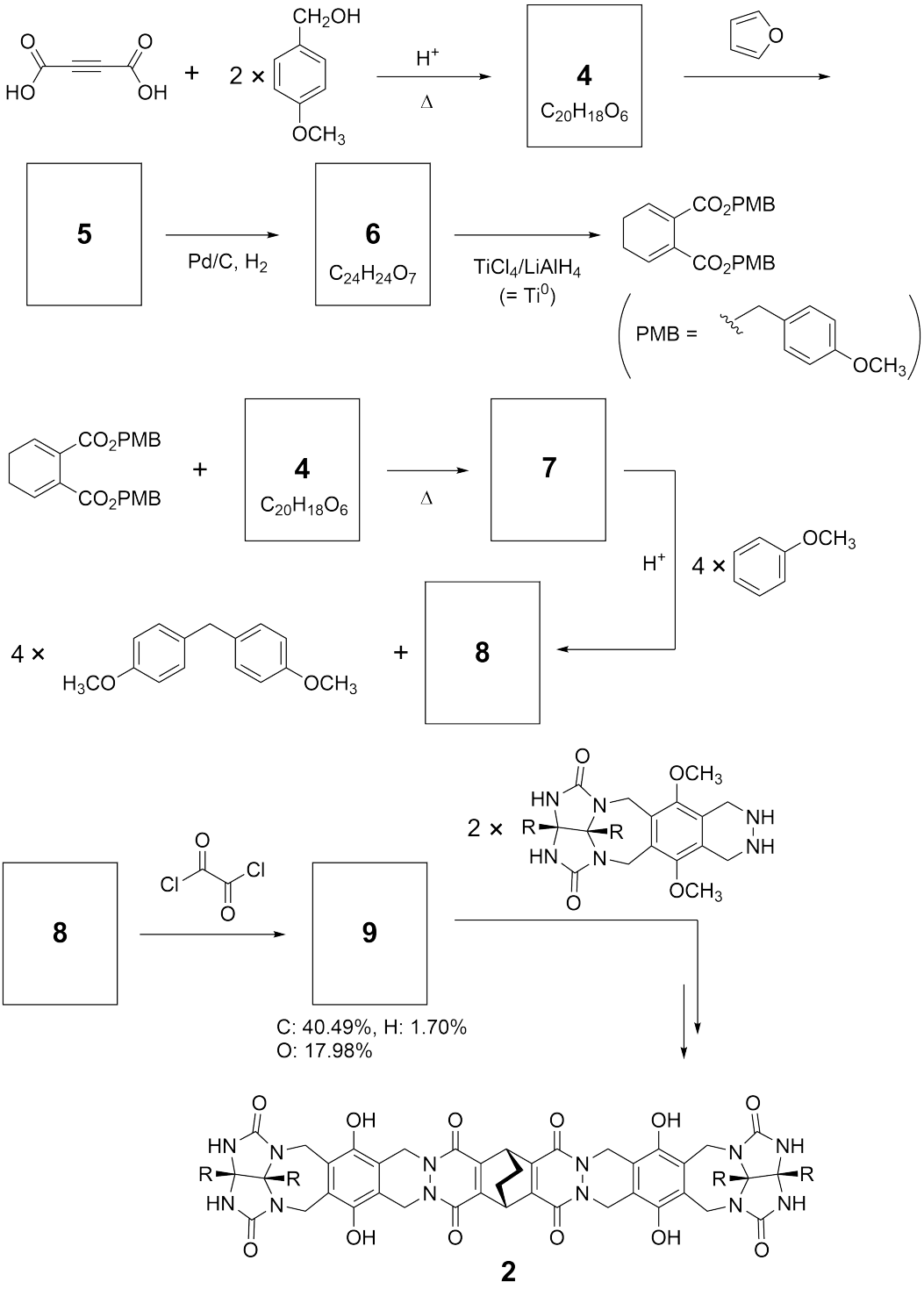


2



3

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



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

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

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

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

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

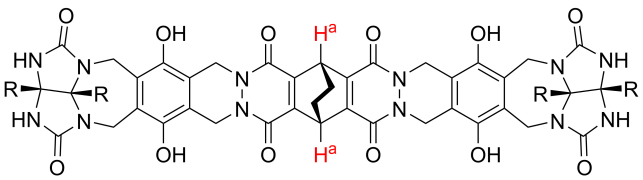
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

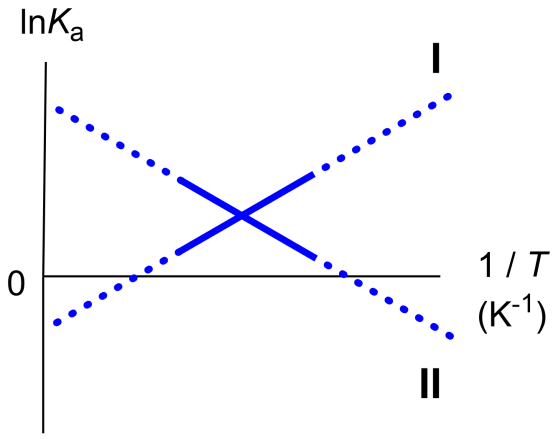
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

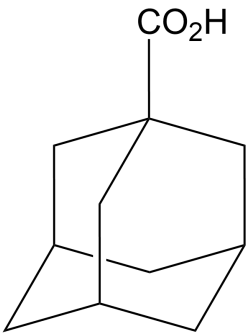
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

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

A9-1

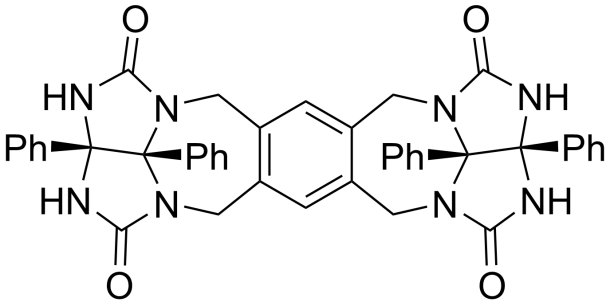
Arabic (Oman)

يحب ويكره الكبسولة

(13 pt) **A.1**

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

(2 pt) **A.2**



(2 pt) **A.3**

(3 pt) **A.4**

δ (ppm) of H^a	عدد جزيئات C_6D_6 غير المكبسلة	عدد جزيئات C_6D_5F غير المكبسلة
ppm 60.4		
ppm 71.4		
ppm 82.4		

(3 pt) **A.5**

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

(4) : (5) :