POL-2 C-0 C
Bruno Skoczen

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

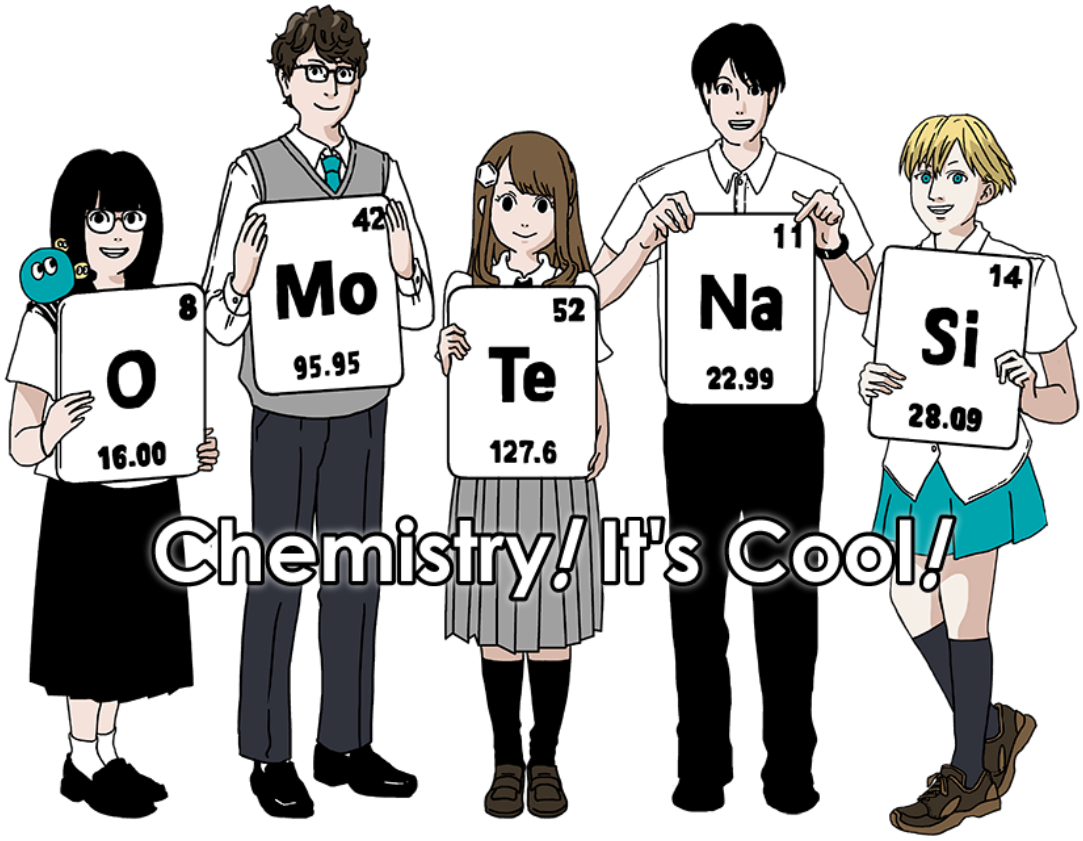
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

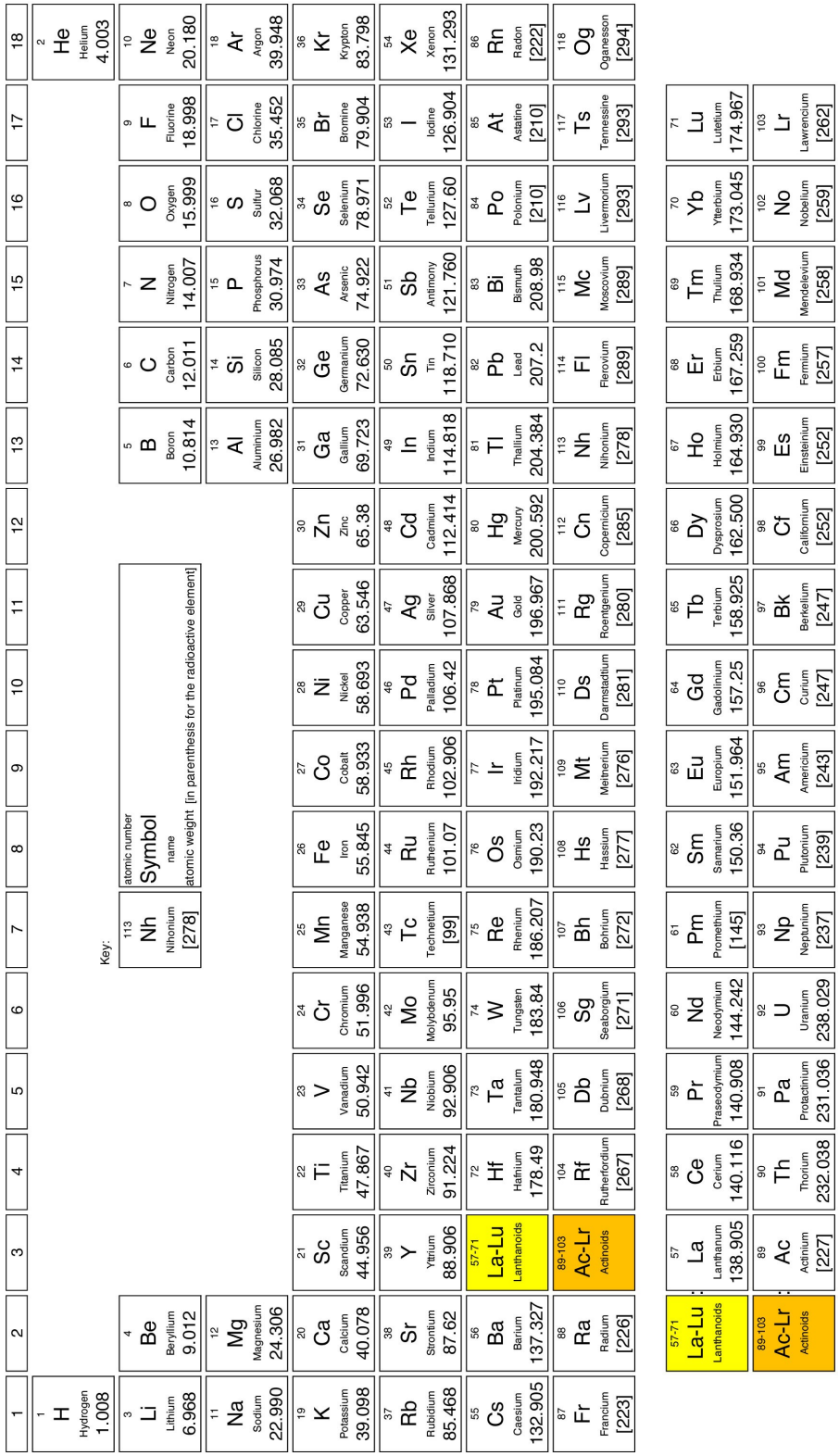
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Electric constant (permittivity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

Equations

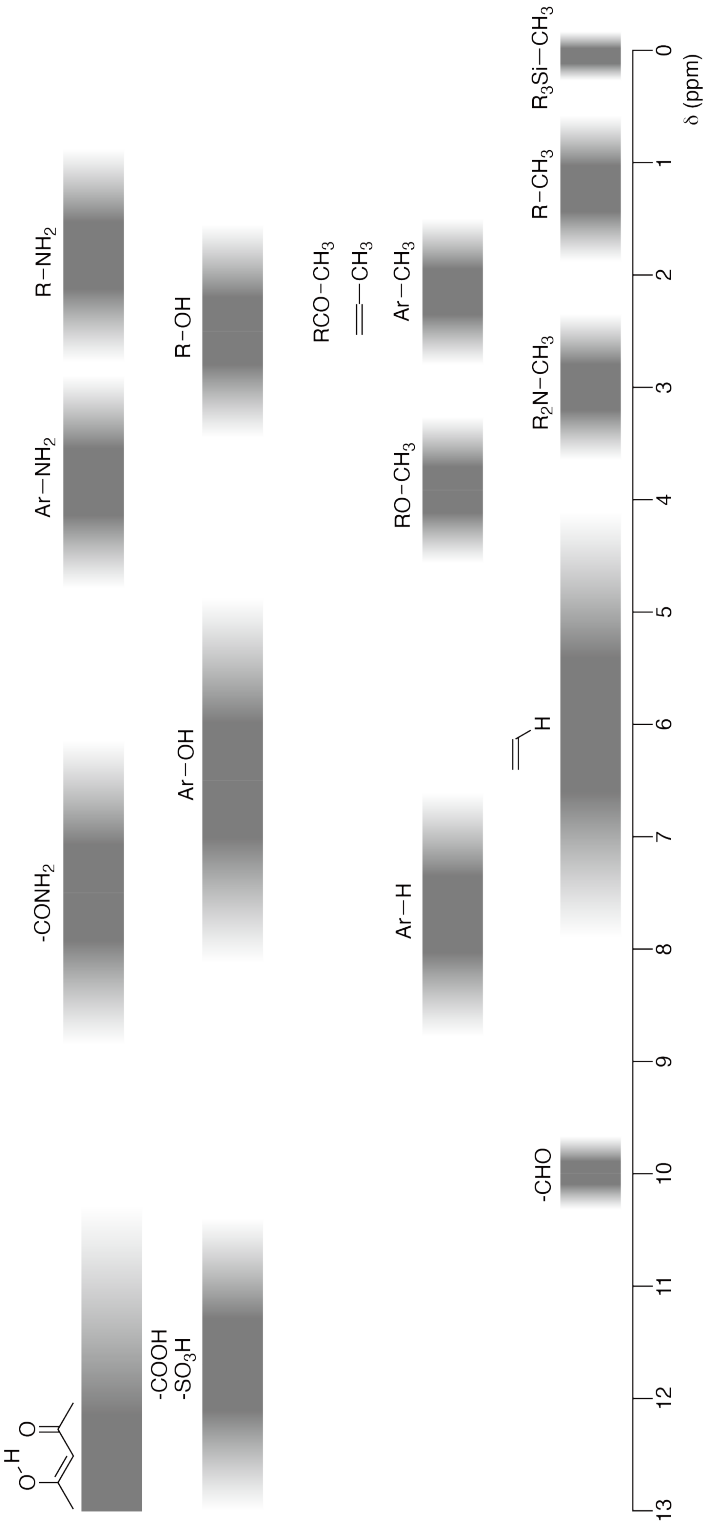
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$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

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

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

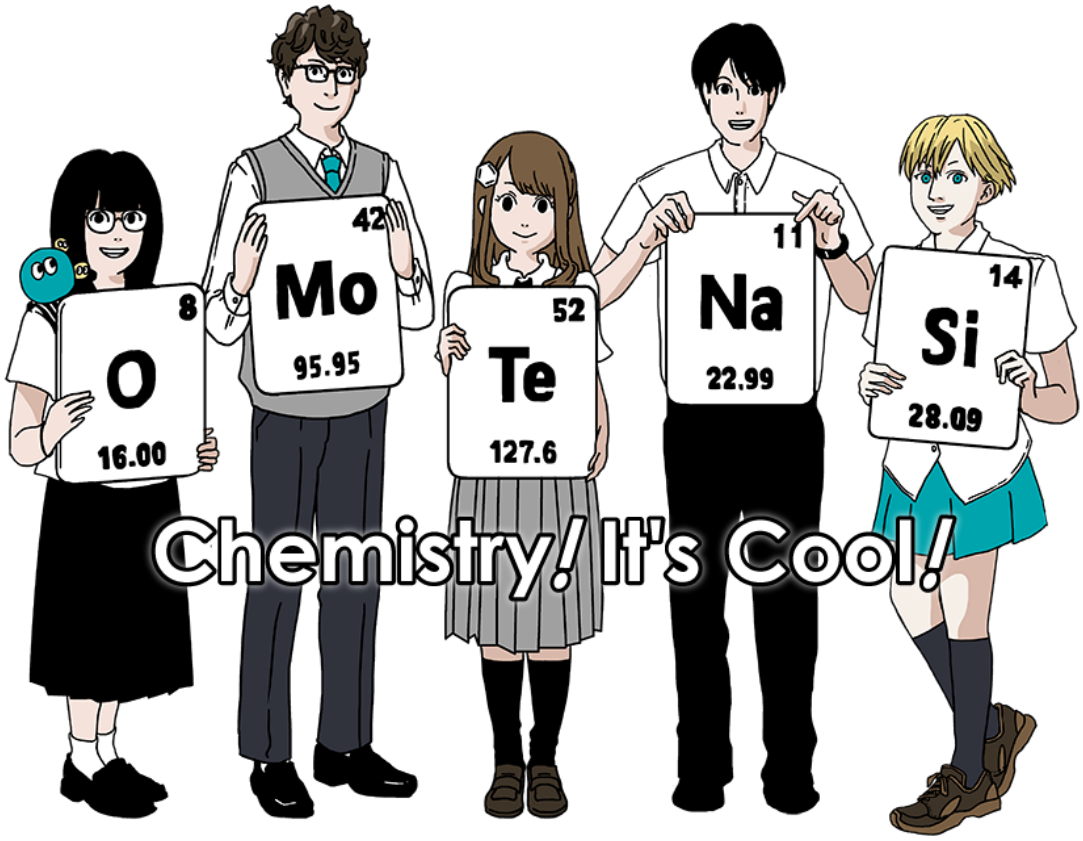
Polish (Poland)

Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna 2021 Japonia

53. IChO2021 Japonia

25 lipca – 2 sierpnia 2021

https://www.icho2021.org



Ogólne zasady udziału w zawodach

- Do zapisywania rozwiązań możesz używać wyłącznie pióra/długopisu.
- Twój kalkulator **nie** może być programowalny.
- Zawody polegają na rozwiązywaniu **9 zadań**.
- Możesz rozwiązywać poszczególne zadania w dowolnej kolejności.
- Czas rozwiązywania wszystkich zadań to **5 godzin**.
- Możesz **rozpocząć** pracę dopiero po wydaniu polecenia **START**.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisywane piórem/długopisem w odpowiednie pola w **arkuszach odpowiedzi**. Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron arkuszy z tekstami zadań. Pamiętaj, że rozwiązania podane poza polami odpowiedzi nie będą oceniane.
- Jeśli jest to potrzebne, w odpowiednich okienkach zapisuj przebieg obliczeń. W takich przypadkach maksymalna liczba punktów będzie przyznawana za prawidłowe odpowiedzi tylko wtedy, gdy pokazany zostanie także sposób rozumowania.
- Osoba nadzorująca zawody poinformuje o zbliżającym się zakończeniu pracy (następującym po wydaniu polecenia **STOP**) z **30-minutowym** wyprzedzeniem.
- **Musisz natychmiast zakończyć** pracę po wydaniu polecenia **STOP.** Niezastosowanie się do tego polecenia spowoduje wystawienia zera punktów za całą pracę.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna zadań jest dostępna na życzenie, ‘wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.
- Nie możesz opuścić swojego miejsca pracy bez pozwolenia. Jeśli potrzebujesz jakiejkolwiek pomocy (awaria kalkulatora, wyjście do toalety itp.), podnieś rękę i czekaj, aż podejdzie do Ciebie osoba nadzorująca zawody.

POWODZENIA!

Zadania i punktacja

	Tytuł	Całkowita ocena	Procent
1	Wodór na powierzchni metalu	**24**	**11**
2	Izotopowa kapsuła czasu	**35**	**11**
3	Prawo Lamberta-Beera?	**22**	**8**
4	Reakcje redoks cynku	**32**	**11**
5	Tajemniczy krzem	**60**	**12**
6	Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej	**45**	**13**
7	Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi	**36**	**13**
8	Dynamiczne cząsteczki organiczne i ich chiralność	**26**	**11**
9	Blaski i cienie kapsułek	**23**	**10**
		Total	**100**

Stałe fizyczne i równania

Stałe

Prędkość światła w próżni	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Stała Plancka	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Ładunek elementarny	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Masa elektronu	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Przenikalność elektryczna próżni	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Stała Avogadra	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Stała Boltzmanna	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Stała Faradaya	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Stała gazowa	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Ujednolicona jednostka masy atomowej	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Ciśnienie standardowe	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Ciśnienie atmosferyczne	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Zero stopni Celsjusza	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Angstrem	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometr	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronowolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
część na milion	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
część na miliard	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
część na bilion	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Podstawa logarytmu naturalnego (liczba Eulera)	$e = 2.718281828459045$

Równania

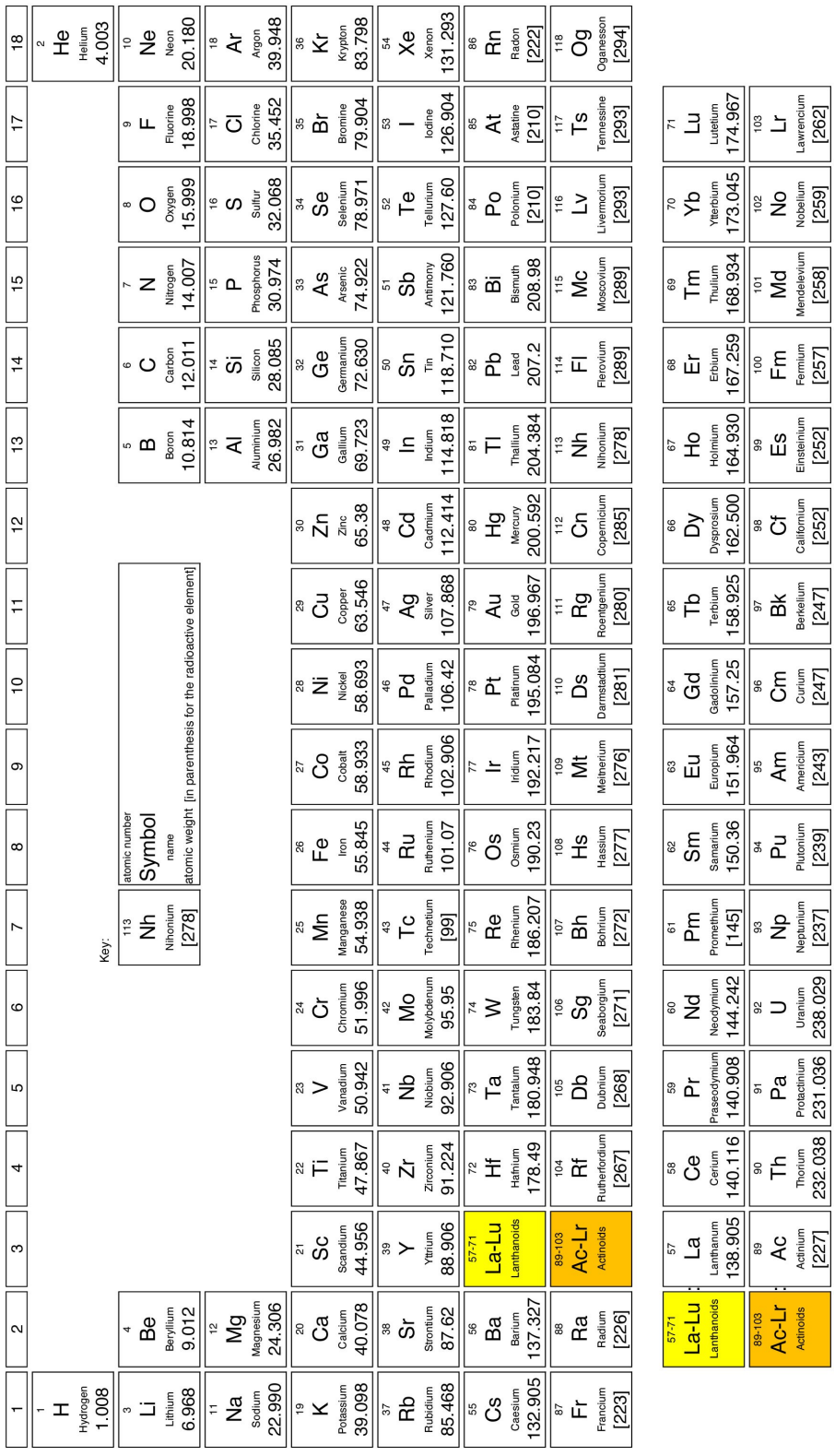
Równanie stanu gazu doskonałego	$PV = nRT$, gdzie P jest ciśnieniem, V jest objętością, n jest ilością substancji, T jest absolutną temperaturą gazu doskonałegp.
Prawo Coulomba	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, gdzie F jest siłą elektrostatyczną, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ jest stałą Coulomba, q_1 i q_2 są wartościami ładunków, r jest odległością między ładunkami.
Pierwsza zasada termodynamiki	$\Delta U = q + w$, gdzie ΔU jest zmianą energii wewnętrznej, q jest dostarczonym ciepłem, w jest wykonaną pracą.
Entalpia H	$H = U + PV$
Entropia według Boltzmanna	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, gdzie W jest liczbą mikrostanów.
Zmiana entropii ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, gdzie q_rev jest ciepłem procesu odwracalnego.
Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna) G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, gdzie K jest stałą równowagi, z jest liczbą elektronów, E° jest standardowym potencjałem elektrody.
Iloraz reakcji Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Dla reakcji $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, gdzie [A] jest stężeniem A.

Wymiana ciepła Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, gdzie c_{m} jest niezależną od temperatury molową pojemnością cieplną.
Równanie Nernsta dla reakcji redoks	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, gdzie C_{ox} jest stężeniem utlenionej formy substancji, C_{red} jest stężeniem zredukowanej formy substancji.
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, gdzie k jest stałą szybkości, A jest czynnikiem przedwykładniczym, E_a jest energią aktywacji. $\exp(x) = e^x$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \varepsilon l c$, gdzie A jest absorbancją, ε jest molowym współczynnikiem absorpcji, l jest długością drogi optycznej, c jest stężeniem roztworu.
Równanie Hendersona–Hasselbalcha	Dla równowagi: $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, charakteryzującej się stałą równowagi K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energia fotonu	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, gdzie ν jest częstością, λ jest długością fali świetlnej.
Suma szeregu geometrycznego	Jeśli $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Uproszczone równanie, które można zastosować do rozwiązywania zadań	Jeśli $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-7

Polish (Poland)

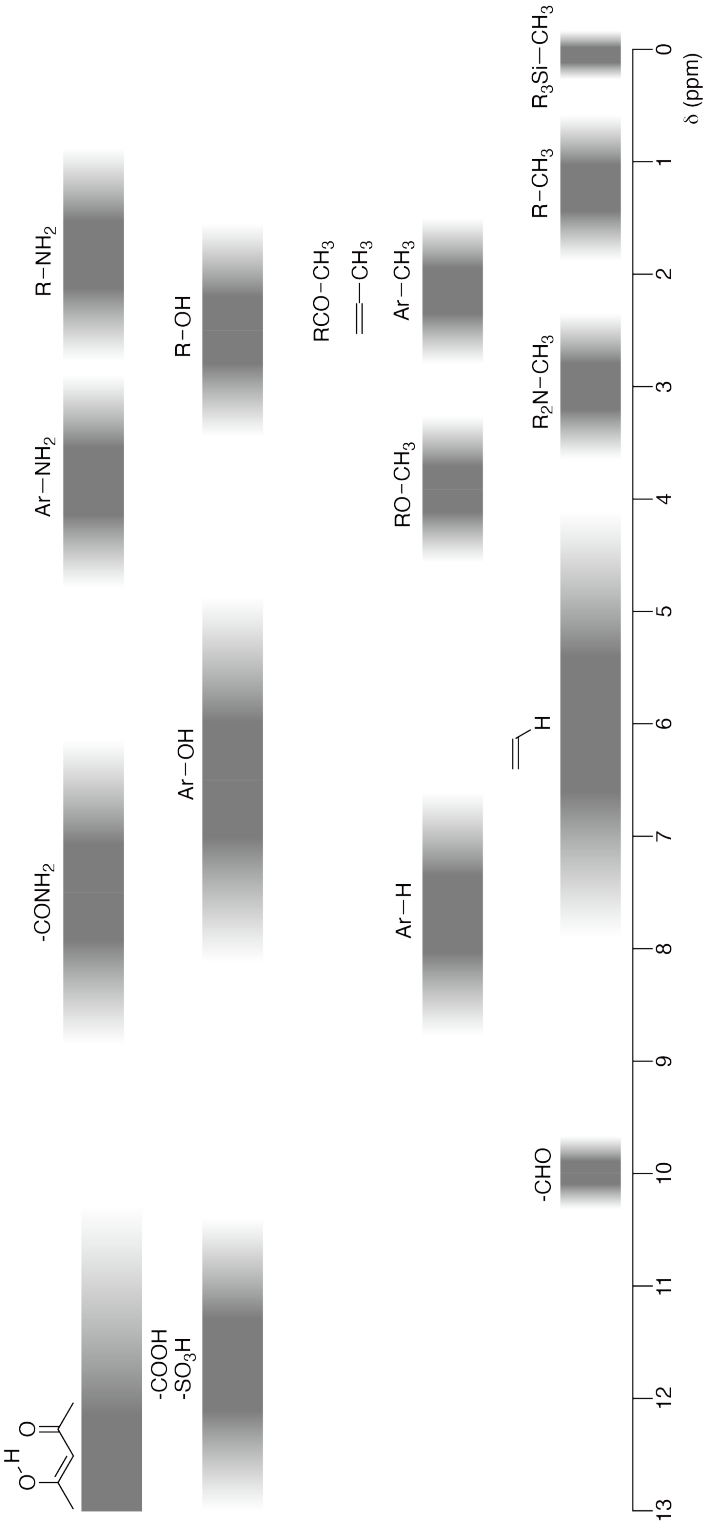
Układ Okresowy



G0-8

Polish (Poland)

^{1}H NMR Przesunięcia chemiczne



$\Delta\delta$ dla podstawienia jednej grupy alkilowej: *ca.* +0.4 ppm

POL-2 C-1 C-1

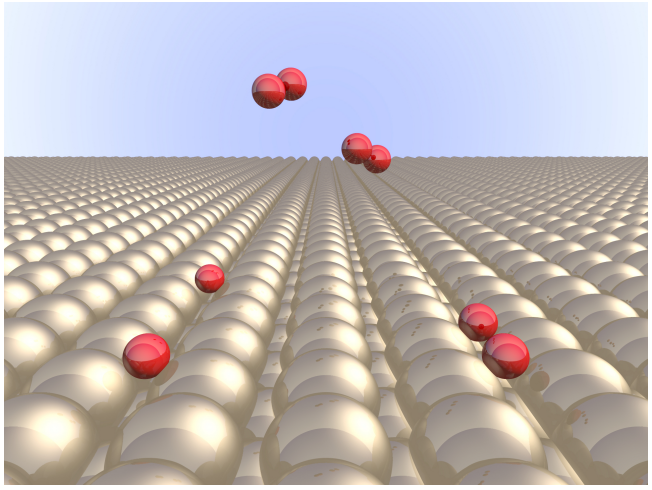
POL-2 C-1 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

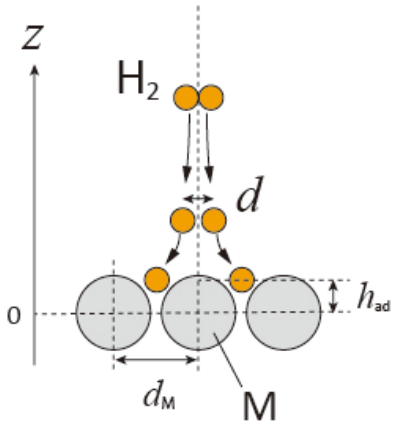


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

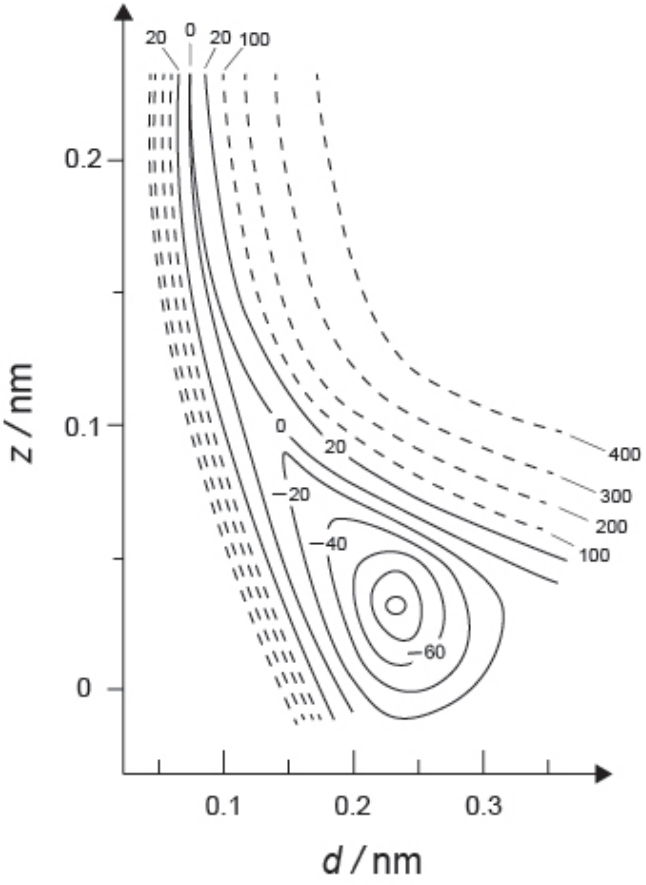


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

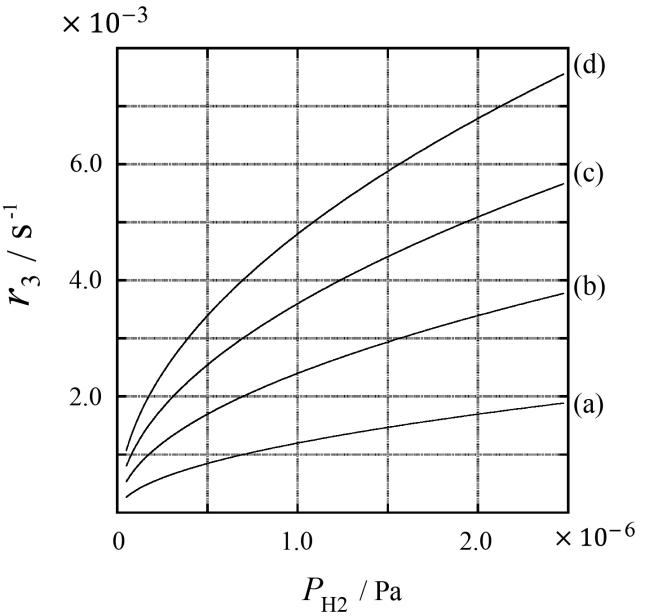
Express C using k_1 and k_2.

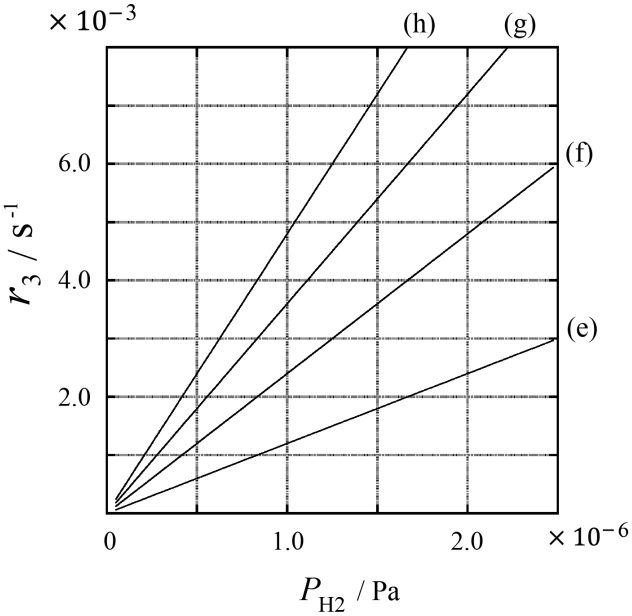
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

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



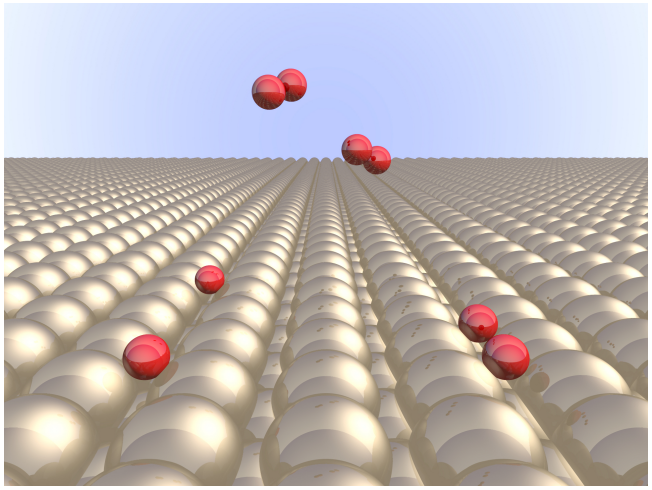


Q1-1

Polish (Poland)

Wodór na powierzchni metalu

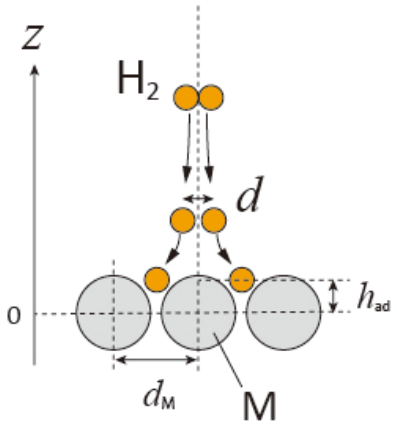
11 % całk. liczby punktów							
Pytanie	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Suma**
Liczba punktów	6	4	5	3	3	3	**24**
Wynik							



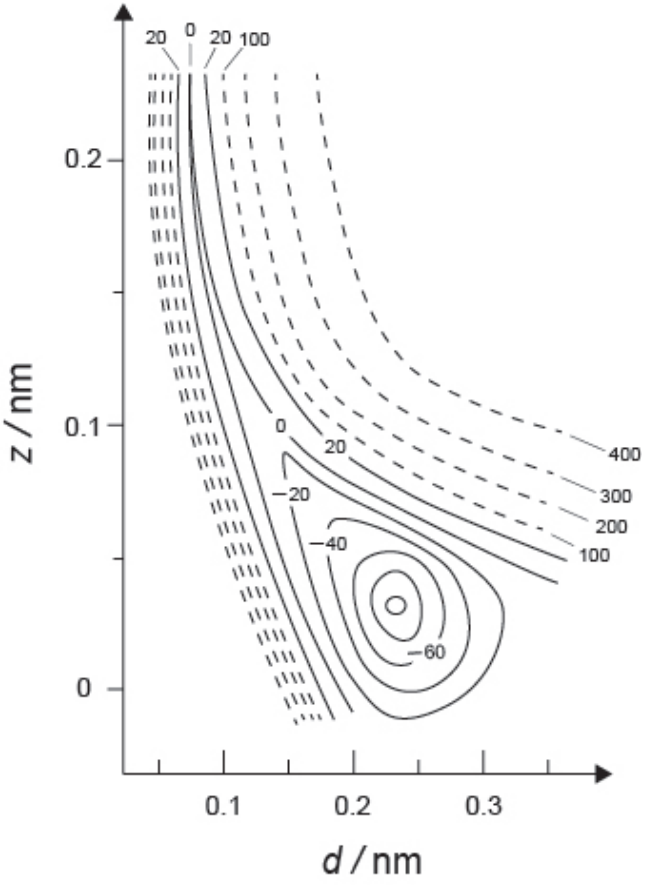
Oczekuje się, że wodór będzie w przyszłości źródłem energii, uniezależniającym nas od paliw kopalnych. W zadaniu tym rozważymy proces magazynowania wodoru w metalu, który jest powiązany ze zjawiskami transportu wodoru i technologią jego przechowywania.

Część A

Jako że wodór jest absorbowany do wnętrza fazy metalu poprzez jego powierzchnię, najpierw rozważymy proces adsorpcji wodoru na powierzchni metalicznej, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, gdzie stany: gazowy i zaadsorbowany oznaczone są, odpowiednio, przez (g) i (ad). Cząsteczki wodoru (H_2), które osiągają powierzchnię metalu (M) dysocjują na jego powierzchni i ulegają adsorpcji jako atomy H (Rys. 1). Energia potencjalna H_2 przedstawiona jest jako funkcja dwóch zmiennych: odległości międzyatomowej d, oraz wysokości odniesionej do położenia powierzchniowych atomów metalu, z. Przyjmuje się, że oś wzdłuż dwóch atomów H jest równoległa do powierzchni oraz że środek ciężkości przypada zawsze na pionowej kropkowanej linii na rys. 1. Rys. 2 pokazuje konturowy wykres energii potencjalnej dla procesu dysocjacji na powierzchni. Wartości liczbowe odpowiadają energii potencjalnej w jednostkach kJ na mol H_2. Odległość między liniami ciągłymi odpowiada 20 kJ mol^{-1}, między liniami przerywanymi: 100 kJ mol^{-1}, natomiast odległość między ciągłymi i przerywanymi liniami odpowiada 80 kJ mol^{-1}. Zerowa energia oscylacji jest zaniedbywana.



Rys. 1. Definicje zmiennych. Nie jest zachowana skala odległości



Rys. 2

Q1-3

Polish (Poland)

A.1 Dla każdego ze sformułowań (i)–(iii), **wybierz** odpowiednią, najbliższą wartość z podanych w punktach A–G. 6pt

(i) Odległość międzyatomowa dla gazowej cząsteczki H_2
(ii) Odległość międzyatomowa między atomami metalu (d_M na Rys. 1)
(iii) Odległość zaadsorbowanych atomów H od powierzchni (h_{ad} na Rys. 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 Dla każdego z następujących sformułowań (i)–(ii), **wybierz** najbliższą wartość z podanych w punktach A–H. 4pt

(i) energia potrzebna do dysocjacji gazowego H_2 do gazowego H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) energia uwalniania w trakcie adsorpcji gazowego 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}

Część B

Zaadsorbowane atomy wodoru albo ulegają wtedy absorpcji do wnętrza metalu, albo rekombinują i desorbują się na powrót do fazy gazowej, jak pokazują to reakcje (1a) i (1b). H(ab) oznacza atom wodoru zaabsorbowany we wnętrzu metalu.

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

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

Szybkości reakcji wyrażone dla miejsca na powierzchni, dla adsorpcji, desorpcji i absorpcji oznaczone są, odpowiednio, jako $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ oraz $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Opisują je następujące wyrażenia:

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

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

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

gdzie $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ oraz $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ oznaczają stałe szybkości reakcji, natomiast $P_{\mathrm{H_2}}$ jest ciśnieniem $\mathrm{H_2}$. Wśród dostępnych miejsc na powierzchni, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) oznacza ich ułamek zajęty przez atomy H. Przyjmuje się, że adsorpcja i desorpcja są procesami szybkimi w porównaniu z absorpcją ($r_1, r_2 \gg r_3$) oraz że θ pozostaje stałe.

B.1 r_3 można wyrazić następującą zależnością: 5pt

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

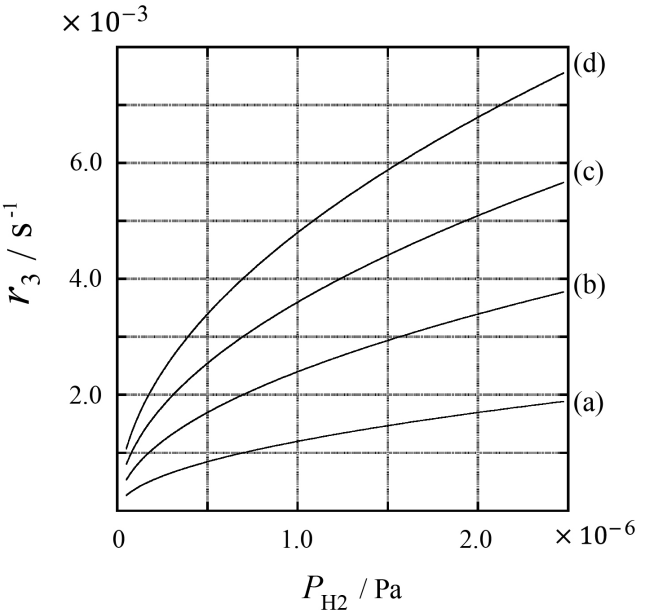
Wyraź C poprzez k_1 i k_2.

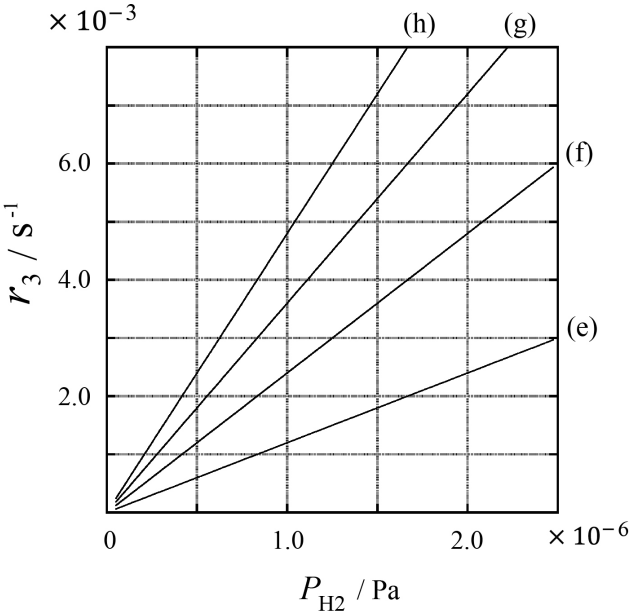
Próbkę metalu o polu powierzchni $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 umieszczono w zbiorniku (1L = 1.0×10^{-3} m^3) zawierającym H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Gęstość miejsc adsorpcyjnych dla atomowego wodoru na powierzchni wynosiła $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Temperaturę powierzchni utrzymywano na wartości $T = 400$ K. W miarę przebiegu reakcji (1) P_{H_2} obniżało się ze stalą szybkością $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Przyjmij, że H_2 jest gazem doskonałym oraz że objętość próbki metalu jest zaniedbywalna.

B.2	**Oblicz** ilość atomów H (w molach), zaabsorbowanych na jednostkę powierzchni, w jednostce czasu , A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	Dla $T = 400$ K, C wynosi 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Oblicz** wartość k_3 dla 400 K. Jeśli nie wykonałeś obliczeń w punkcie **B.2.**, przyjmij $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

B.4	Dla innej T dane są: $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} oraz $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Dla tej temperatury, **wybierz** właściwy wykres z zależności (a)-(h) r_3 od P_{H_2}	3pt





Wodór na powierzchni metalu

Część A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Część B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

POL-2 C-2 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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

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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Izotopowa kapsuła czasu

11 % całk. liczby punktów					
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	**Suma**
Liczba punktów	8	8	10	9	**35**
Wynik					

Cząsteczki różniące się tylko składem izotopowym, takie jak CH_4 i CH_3D, nazywane są izotopologami. Uważa się, że izotopologi mają takie same właściwości chemiczne. W rzeczywistości istnieją jednak między nimi niewielkie różnice.

Załóż, że wszystkie substancje, o których mowa w tym zadaniu, znajdują się w fazie gazowej.

Rozważmy następującą równowagę:

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

Entropia, S, rośnie ze wzrostem liczby możliwych stanów mikroskopowych układu, W:

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

$W = 1$ dla $^{12}C^{16}O_2$ oraz $^{12}C^{18}O_2$. Dla odmiany, $W = 2$ dla cząsteczki $^{12}C^{16}O^{18}O$, ponieważ atomy tlenu w tej cząsteczce są rozróżnialne. Ze względu na to, że po prawej stronie równania (1) opisującego równowagę występują dwie cząsteczki $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Zmiana entalpii układu, ΔH, dla procesu opisanego równaniem (3) jest dodatnia, niezależnie od temperatury. 8pt

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

Oblicz wartości stałej równowagi, K, dla reakcji (3), dla bardzo niskich (w granicy $T \to 0$) i bardzo wysokich (w granicy $T \to +\infty$) temperatur. Załóż, że przebieg reakcji nie ulega zmianie w tych temperaturach oraz że ΔH zbiega do stałej wartości dla wysokich temperatur.

Δ*H* następującego procesu można zrozumieć, rozważając drgania w cząsteczce.

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

Dla T = 0 K, energia oscylacyjna cząsteczki dwuatomowej o częstości drgań ν [s^{-1}] wyraża się zależności'ą:

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

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

gdzie k jest stałą siłową, μ - masą zredukowaną, wyrażoną poprzez masy dwóch atomów w cząsteczce dwuatomowej, m_1 and m_2, zgodnie z zależnością:

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

A.2 Drganie w cząsteczce H_2, wyrażone poprzez liczbę falową, charakteryzuje się wartością 4161.0 cm^{-1}. **Oblicz** wartość ΔH następującego procesu dla T = 0 K w jednostkach J mol^{-1}. 8pt

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

Załóż, że:
- wkład do wartości ΔH pochodzi tylko od energii drgań.
- wartości k dla H_2, HD, i D_2 są identyczne.
- masa H wynosi 1 Da, a masa D wynosi 2 Da.

W układzie znajdującym się w stanie równowagi, wzajemne proporcje molowe H_2, HD i D_2 zależą od temperatury. Oznaczmy przez Δ_{D_2} zmianę molowego udziału D_2.

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

W równaniu tym R_{D_2} odpowiada $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ w próbce, natomiast $R^*_{D_2}$ odpowiada $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ dla $T \to +\infty$. Należy zwrócić uwagę, że rozkład izotopów staje się losowy dla $T \to +\infty$.

A.3 **Oblicz** Δ_{D_2} dla naturalnej zawartości D, gdy wymiana izotopowa osiąga stan równowagi w takiej temperaturze, że K w równaniu 4 wynosi 0.300. Załóż, że naturalne proporcje dla występowania D i H wynoszą, odpowiednio, 1.5576×10^{-4} oraz $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

W ogólnym przypadku, molowy udział podwójnie podstawionego izotopologu, który zawiera dwa ciężkie atomy izotopowe w jednej cząsteczce, rośnie wraz z obniżającą się temperaturą. Rozważmy molowy udział cząsteczek CO_2 o masach cząsteczkowych 44 i 47, oznaczonych niżej jako $CO_2[44]$ oraz $CO_2[47]$. Wielkość Δ_{47} jest zdefiniowana następująco:

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

R_{47} odpowiada $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ w próbce, a R^*_{47} odpowiada $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ dla $T \to +\infty$. Naturalne zawartości atomów węgla i tlenu pokazane są niżej; izotopy, które nie są tu pokazane, należy pominąć.

	^{12}C	^{13}C
rozpowszechnienie w przyrodzie	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Rozpowszechnienie w przyrodzie	0.997621	0.0003790	0.0020000

Zależność Δ_{47} od temperatury przedstawia się następująco, gdzie T oznacza temperaturę absolutną w jednostkach K:

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

A.4 Dla skamieniałego planktonu uzyskanego z dna morskiego Antarktydy wartość R_{47} wynosi 4.50865×10^{-5}. Na podstawie wartości R_{47} **oszacuj** temperaturę. Temperatura ta jest interpretowana jako temperatura powietrza w epoce, gdy plankton ten był żywy. W obliczeniach uwzględnij tylko najczęściej występujące izotopologi $CO_2[47]$. 9pt

Izotopowa kapsuła czasu

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

POL-2 C-3 C-1

POL-2 C-3 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

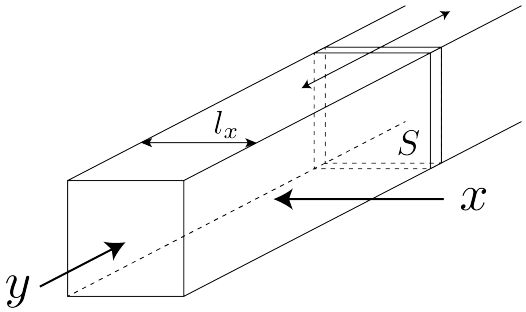
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Prawo Lamberta-Beera?

8% całk. liczby punktów				
Pytanie	A.1	B.1	B.2	**Suma**
Liczba punktów	10	6	6	**22**
Wynik				

W zadaniu tym pomiń absorpcję wykazywaną przez naczynko pomiarowe i rozpuszczalnik. Temperatury wszystkich roztworów i gazów są utrzymywane na stałym poziomie 25 °C.

Część A

Używając HA i NaA, przygotowano wodny roztwór **X.** Stężenia $[A^-]$, $[HA]$ i $[H^+]$ w roztworze **X** wynoszą, odpowiednio, 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1} oraz 1.00×10^{-4} mol L^{-1} i są ze sobą powiązane poprzez następującą równowagę kwasowo-zasadową:

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

W części A długość drogi optycznej wynosi l. Należy zaniedbać zmianę gęstości pod wpływem rozcieńczania. Załóż, że nie zachodzi żadna inna reakcja, poza opisaną równaniem (1).

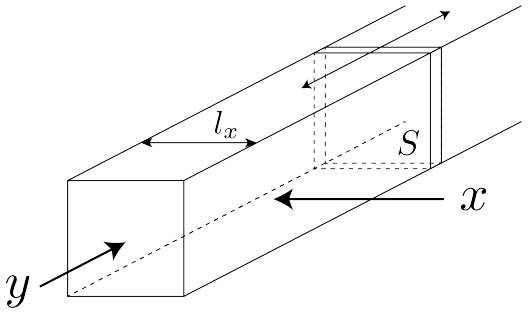
A.1 Dla długości fali λ_1 absorbancja **X** wynosiła A_1 . Następnie roztwór **X** rozcieńczono do podwojenia początkowej objętości za pomocą kwasu chlorowodorowego o pH = 2.500. Po rozcieńczeniu absorbancja wynosiła nadal A_1 dla długości fali λ_1. **Wyznacz** iloraz $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, w którym ε_{HA} i ε_{A^-} oznaczają, odpowiednio, współczynniki absorpcji HA i A^-, dla długości fali λ_1. 10pt

Część B

Rozważmy następującą równowagę w fazie gazowej.

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

Prostopadłościenny zbiornik o przezroczystej, ruchomej ściance o poprzecznym przekroju S (patrz rysunek poniżej) wypełniono czystym gazem D o ciśnieniu P, po czym ustalił się stan równowagi pod całkowitym ciśnieniem utrzymywanym na wartości P. Absorbancja gazu wynosi $A = \varepsilon(n/V)l$, gdzie ε, n, V, oraz l oznaczają, odpowiednio: współczynnik absorpcji, ilość gazu w molach, objętość gazu i długość drogi optycznej. Przyjmij, że wszystkie składniki mieszaniny gazowej zachowują się jak gazy doskonałe.



Jeśli to potrzebne, wykorzystaj następujące definicje.

	Stan początkowy		Po ustaleniu się równowagi	
	D	M	D	M
Ciśnienie cząstkowe	P	0	p_{D}	p_{M}
Ilość w molach	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Objętość	V_0		V	

B.1 Absorbancja gazu dla λ_{B1} mierzona z kierunku x ($l = l_x$) wynosiła A_{B1}, zarówno w stanie początkowym, jak i po osiągnięciu stanu równowagi. **Wyznacz** iloraz $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ dla λ_{B1}, gdzie ε_{D} and ε_{M} oznaczają współczynniki absorpcji, odpowiednio, D i M. 6pt

B.2 Absorbancja gazu dla λ_{B2} mierzona z kierunku y wynosiła A_{B2} , zarówno w stanie początkowym ($l = l_{y0}$), jak i po osiągnięciu stanu równowagi ($l = l_y$). **Wyznacz** iloraz $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ dla λ_{B2}. 6pt

Prawo Lamberta-Beera?

Część A

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)

A.1 (cont.)

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

Część B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

POL-2 C-4 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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

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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

A.1	When the equilibria in eq. 1–4 are established, **<u>calculate</u>** 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. **<u>Calculate</u>** 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. **<u>Calculate</u>** 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. **<u>Calculate</u>** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery.	3pt

Mt. Fuji

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

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

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

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

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

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

Reakcje redoks cynku

11 % całk. liczby punktów							
Pytanie	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Suma**
Liczba punktów	6	5	4	3	5	9	**32**
Wynik							

Cynk od dawna stosowany jest jako składnik stopów do wytwarzania wyrobów z mosiądzu i stali. Cynk zawarty w ściekach przemysłowych, w celu detoksykacji oddziela się przez wytrącanie, a otrzymany osad poddaje redukcji dla odzyskania i ponownego użycia metalicznego cynku.

Część A

Równowagi rozpuszczania wodorotlenlu cynku $Zn(OH)_2(s)$ w 25 °C i odpowiadające im stałe równowagi opisane są równaniami 1–4.

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

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

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

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

Rozpuszczalność, S, cynku (stężenie cynku w nasyconym wodnym roztworze) opisana jest równaniem 5.

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

A.1 Dla sytuacji, gdy osiągnięte zostają równowagi opisane równaniami 1–4, **oblicz** zakres pH. w którym $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$jest największe wśród $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ and $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$. 6pt

A.2 Przygotowano i przesączono nasycony wodny roztwór $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ o pH = 7.00. Do przesączu dodano NaOH, aby zwiększyć pH do 12.00. **Oblicz** procent molowy cynku, który ulega wytrąceniu, gdy pH wzrasta od 7.00 do 12.00. Zaniedbaj zmiany objętości i temperatury. 5pt

Część B

Następnie odzyskany wodorotlenek cynku ogrzano dla otrzymania tlenku cynku, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:

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

W kolejnym etapie tlenek cynku jest redukowany do metalicznego cynku w reakcji z wodorem:

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

B.1 Aby reakcja (7) zachodziła dla ciśnienia wodoru utrzymywanego na poziomie 1 bar, konieczne jest obniżenie cząstkowego ciśnienia powstającej pary wodnej. **Oblicz** górną granicę cząstkowego ciśnienia pary wodnej, zapewniającą przebieg reakcji (7) dla 300 °C. Dane są następujące wartości energii swobodnej Gibbsa tworzenia tlenku cynku i pary wodnej dla 300 °C i ciśnienia 1 bar dla wszystkich składników gazowych: $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ oraz $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. 4pt

Metaliczny cynk stosowany jest jako ujemna elektroda (anoda) w ogniwach z depolaryzacją powietrzną. Elektroda taka składa się z Zn i ZnO. Wytwarzanie energii elektrycznej, charakteryzowanej przez siłę elektromotoryczną (e.m.f.) E° w 25 °C i pod ciśnieniem 1 bar, następuje dzięki następującej reakcji redoks

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

B.2 Ogniwo cynkowe z depolaryzacją powietrzną rozładowywano prądem 20 mA przez 24 godziny. **Oblicz** zmianę masy ujemnej elektrody (anody) tego ogniwa. 3pt

Góra Fuji

B.3 Dla ogniwa cynkowego z depolaryzacją powietrzną rozważ zmianę siły elektromotorycznej (e.m.f.), wywołaną wpływem środowiska. **Oblicz** e.m.f. na szczycie góry Fuji, gdzie temperatura i wysokość wynoszą, odpowiednio, $-38\,^{\circ}$C (w lutym) oraz 3776 m. Ciśnienie atmosferyczne wyraża się zależnością: 5pt

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

na wysokości $h\,[\text{m}]$ i dla temperatury $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Molowy udział tlenu w atmosferze wynosi 21%. Zmiana energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (8) wynosi $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2$ kJ mol^{-1} w temp. $-38\,^{\circ}$C i dla ciśnienia 1 bar.

B.4 **Oblicz** zmianę energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (6) w $25\,^{\circ}$C. Standardowe potencjały redukcji $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ oraz $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ w $25\,^{\circ}$C i pod ciśnieniem 1 bar są dane zależnościami (10) i (11). 9pt

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

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

Reakcje redoks cynku

Część A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Część B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

POL-2 C-5 C-1

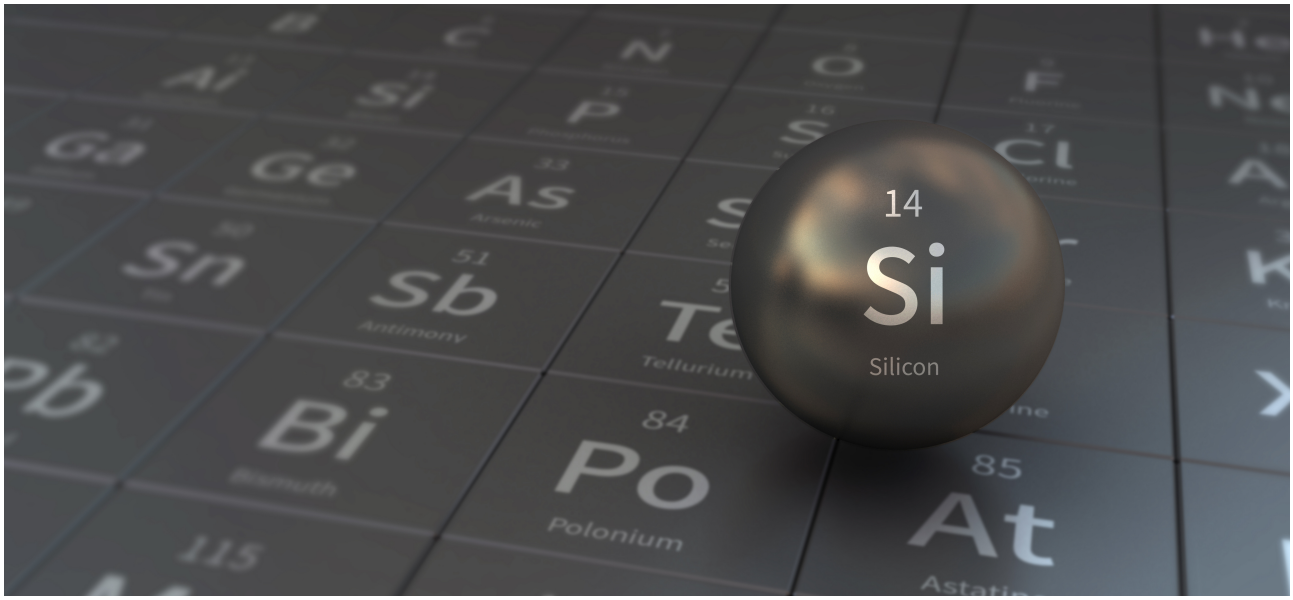
POL-2 C-5 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

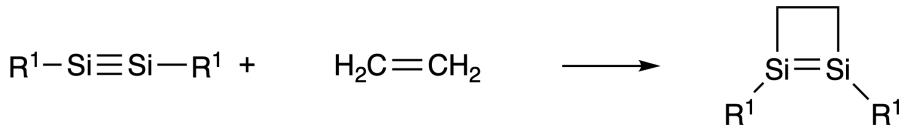
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



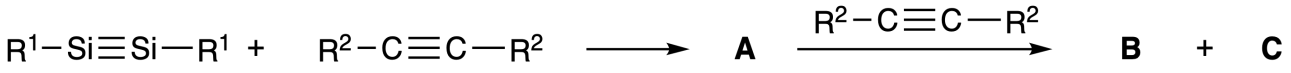
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

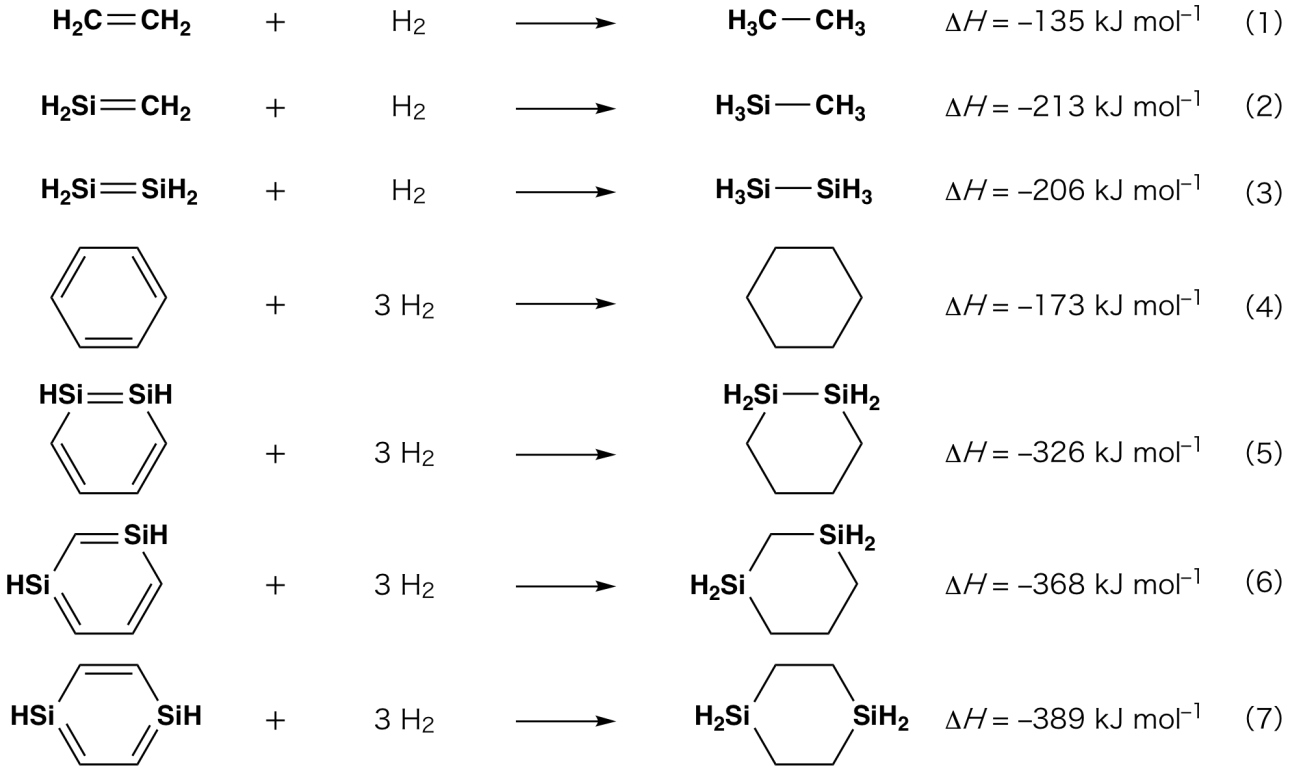


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

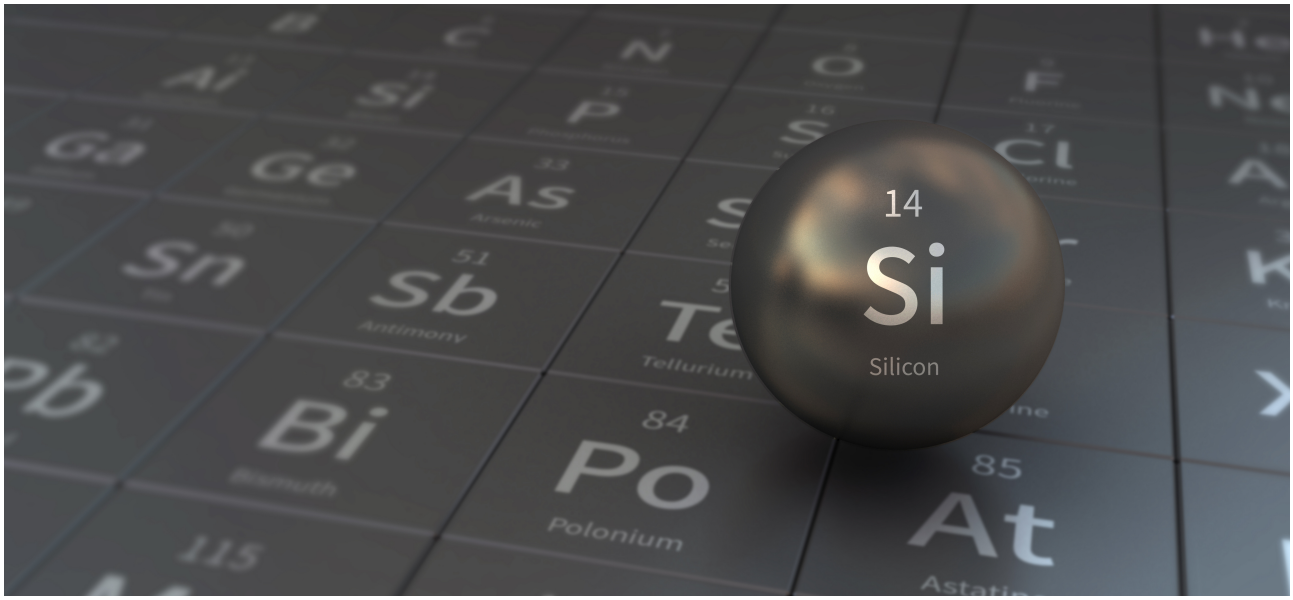
B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

Q5-1

Polish (Poland)

Tajemniczy krzem

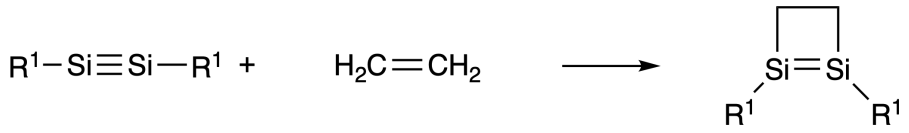
12 % całości punktów								
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Suma**
Punkty	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Wynik								



Chociaż krzem jest pierwiastkiem z grupy 14, podobnie jak węgiel, ich właściwości znacznie się różnią.

Część A

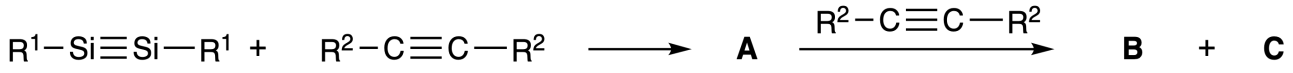
W przeciwieństwie do wiązania potrójnego węgiel-węgiel, wiązanie potrójne krzem-krzem w związku o wzorze ogólnym $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: podstawnik organiczny) jest wyjątkowo reaktywne. Na przykład, związek ten reaguje z etylenem, tworząc produkt cykliczny, który zawiera pierścień czteroczłonowy .



Kiedy $R^1–Si \equiv Si–R^1$ reaguje z alkinem ($R^2–C \equiv C–R^2$), jako początkowy związek pośredni powstaje związek **A** zawierający pierścień czteroczłonowy. Dalsza reakcja kolejnej cząsteczki $R^2–C \equiv C–R^2$ z **A** prowadzi do powstania izomerów **B** i **C**, z których oba mają cykliczne sprzężone struktury, podobnie do benzenu, tak zwane „disilabenzeny”, zawierające pierścień sześcioczłonowy, które można przedstawić wzorem ogólnym jako $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

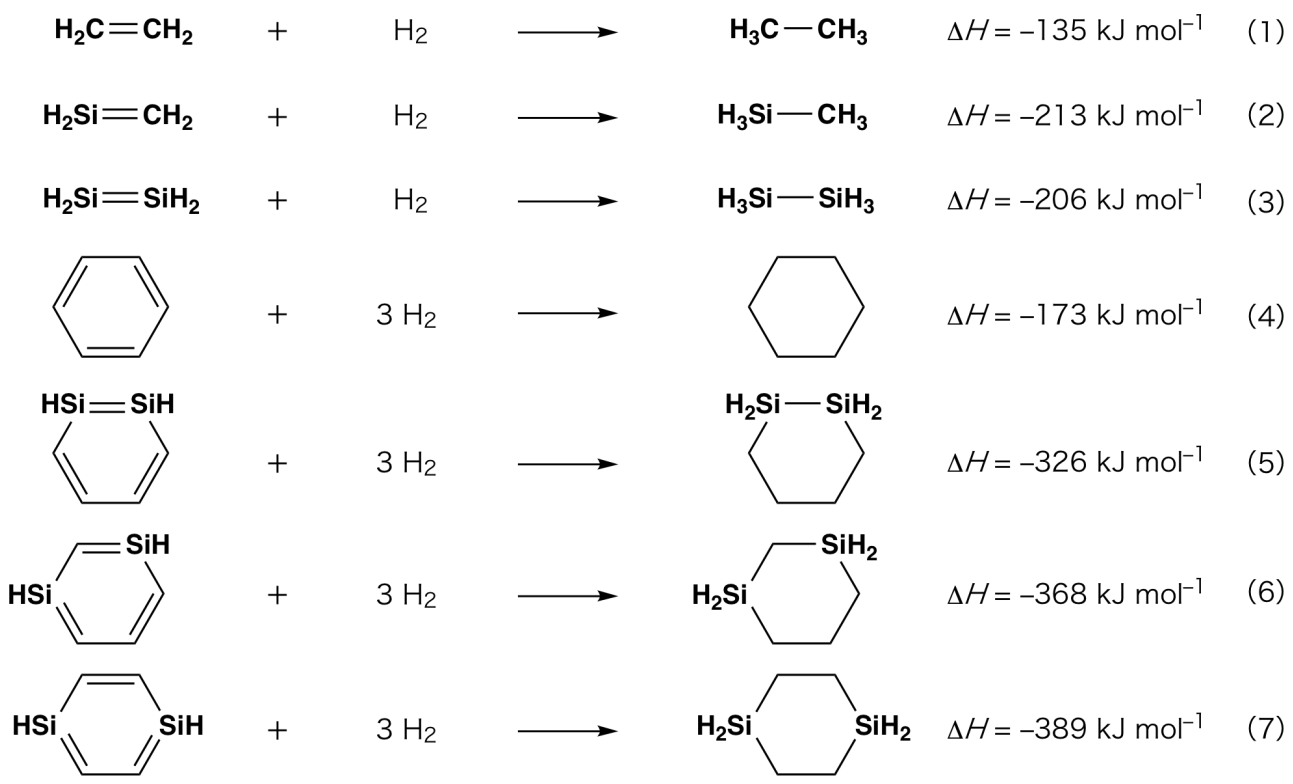
Polish (Poland)



Analiza widm ^{13}C NMR odpowiednich sześcioczłonowych pierścieniowych szkieletów Si_2C_4 wykazuje dwa sygnały dla **B** i jeden sygnał dla **C**.

A.1 **Narysuj** wzory strukturalne **A**, **B** i **C** używając oznaczeń R^1, R^2, Si i C, wraz z jedną z możliwych struktur rezonansowych. 9pt

A.2 **Oblicz** energię stabilizacji aromatycznej (ASE) dla benzenu i **C** (w przypadku, gdy $R^1 = R^2 = H$), jako wartości dodatnie, biorąc pod uwagę zmianę entalpii w kilku reakcjach uwodornienia układów nienasyconych, pokazanych poniżej (rys. 1). 7pt



Rys. 1

Podczas ogrzewania rozpuszczonego w ksylenie związku **C** zachodzi jego izomeryzacja, prowadząca do równowagowej mieszaniny związków **D** i **E**. Stosunek molowy **D** : **E** = 1 : 40,0 dla 50,0 ˚C oraz **D** : **E** = 1 : 20,0 dla 120,0 ˚C.

A.3	**Oblicz** ΔH dla przemiany **D** w **E**. Przyjmij, że ΔH nie zależy od temperatury.	6pt

Izomeryzacja z **C** do **D** i **E** przebiega poprzez przekształcenie wiązań π w wiązania σ, bez rozrywania jakichkolwiek wiązań σ . Analiza widm ^{13}C NMR wykazała obecność jednego sygnału dla szkieletu Si_2C_4 związku **D** i dwóch sygnałów dla tego szkieletu związku **E**. Szkielet **D** nie zawiera żadnych pierścieni trójczłonowych, podczas gdy **E** zawiera dwa trójczłonowe pierścienie, które mają wspólną krawędź.

A.4	**Narysuj** wzory strukturalne **D** i **E** używając oznaczeń R^1, R^2, Si i C.	10pt

Część B

Krzem może tworzyć związki o dużej liczbie koordynacyjnej (> cztery podstawniki) z pierwiastkami elektroujemnymi, takimi jak fluor. Ponieważ fluorki metali są często stosowane jako odczynniki fluorujące, wysoce skoordynowane fluorki krzemu działają również jako odczynniki fluorujące.

Reakcję fluorowania CCl_4 przy użyciu Na_2SiF_6 przeprowadzono w następujący sposób.

- **Nastawianie miana roztworu Na_2SiF_6** :

· Przygotowanie

Roztwór wodny **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).

Roztwór wodny **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).

· Procedura

Miareczkowanie strąceniowe roztworu **F** (50,0 mL) poprzez dodawanie kroplami roztworu **G** w obecności wskaźnika - oranżu ksylenolowego, który koordynuje do Ce^{3+}. Po dodaniu 18,8 ml roztworu **G**, kolor roztworu zmienia się z żółtego na purpurowy. Wytworzony osad jest związkiem dwuskładnikowym, zawierającym Ce^{3+}, a jedynym powstałym związkiem krzemu jest $Si(OH)_4$.

B.1	**Napisz** zbilansowane równanie reakcji Na_2SiF_6 z $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reakcja CCl_4z Na_2SiF_6:**

(Straty substancji np. przez parowanie są nieistotne podczas kolejnych operacji.)

Na_2SiF_6 (x [g]) dodano do CCl_4 (500,0 g) i ogrzewano do 300°C w szczelnie zamkniętym, odpornym na ciśnienie naczyniu reakcyjnym. Nieprzereagowany Na_2SiF_6 i powstający NaCl zostały usunięte przez filtrację. Przesącz rozcieńczono za pomocą CCl_4 do całkowitej objętości 1,00 L (roztwór **H**). Widma ^{29}Si i ^{19}F NMR roztworu **H** wskazały na obecność w nim SiF_4 jako jedynego związku krzemu. W widmie ^{19}F NMR, oprócz SiF_4, zaobserwowano sygnały odpowiadające $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, i CF_4 (*cf.* Tabela 1). Stosunki integracji w widmie ^{19}F NMR są proporcjonalne do liczby jąder fluoru.

Tabela 1

Dane z ^{19}F NMR	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Stosunek integracji	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 hydrolizuje z utworzeniem H_2SiF_6 zgodnie z następującym równaniem 8:

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

Roztwór **H** (10 ml) dodano do nadmiaru wody, co spowodowało całkowitą hydrolizę SiF_4 . Po oddzieleniu H_2SiF_6 wytworzony w wyniku hydrolizy w roztworze wodnym, został zobojętniony i całkowicie przekształcony w Na_2SiF_6 (roztwór wodny **J**).

Osad nieprzereagowanego Na_2SiF_6 i NaCl, który usunięto przez filtrację w początkowym etapie (podkreślony tekst), został całkowicie rozpuszczony w wodzie, z otrzymaniem roztworu wodnego (roztwór **K**; 10,0 L).

Następnie przeprowadzono dodatkowe miareczkowania strąceniowe z użyciem roztworu **G**. Punkty końcowe miareczkowań z roztworem **G** były następujące:

·Dla roztworu **J** (całkowita ilość): 61,6 ml.

·Dla 100 ml roztworu **K**: 44,4 ml.

Należy zaznaczyć, że jednoczesna obecność NaCl lub SiO_2 nie ma wpływu na wyniki miareczkowania strąceniowego.

B.2	**Oblicz** masę NaCl powstałego w naczyniu reakcyjnym (informację podkreślono) i **oblicz** masę (x [g]) Na_2SiF_6 użytego jako materiał wyjściowy.	15pt

B.3	77,8% CCl_4 użytego jako materiał wyjściowy nie przereagowało. **Oblicz** masę powstałego CF_3Cl .	8pt

Tajemniczy krzem

Część A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

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

Część B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(kontynuacja na następnej stronie)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

POL-2 C-6 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

English (Official)

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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

Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

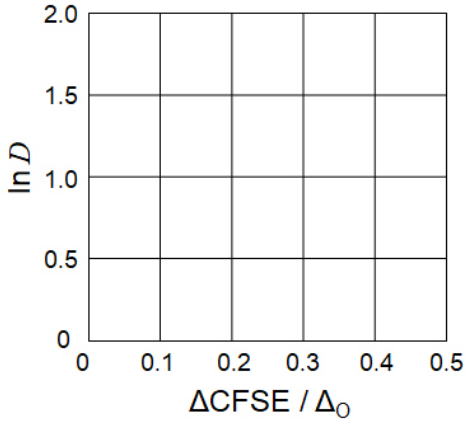
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

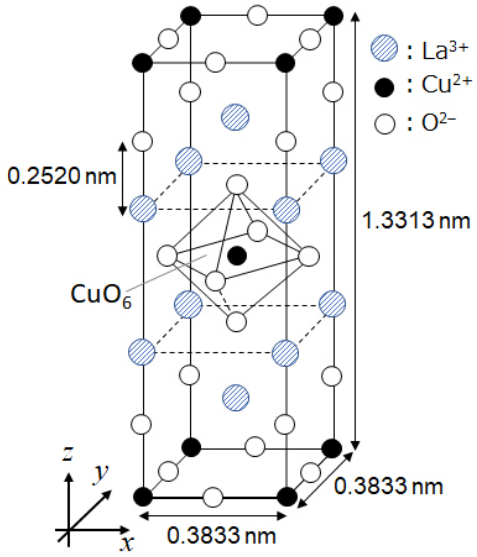


Fig. 1

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

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

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

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

Part C

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

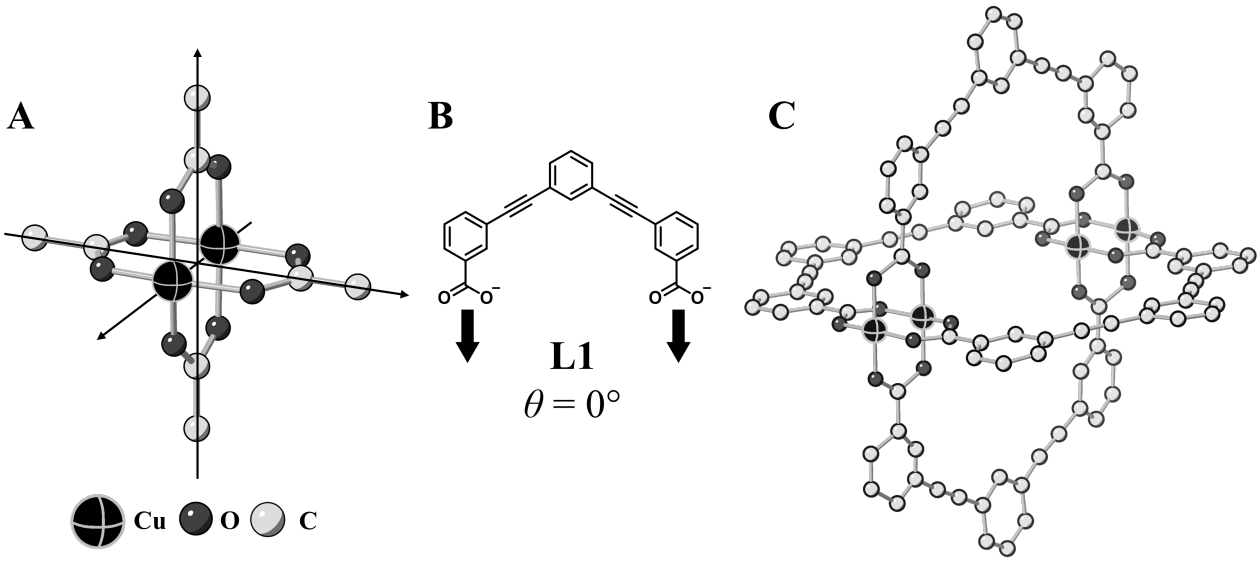
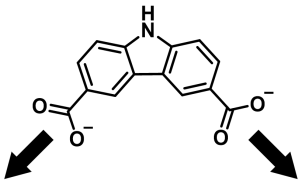


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

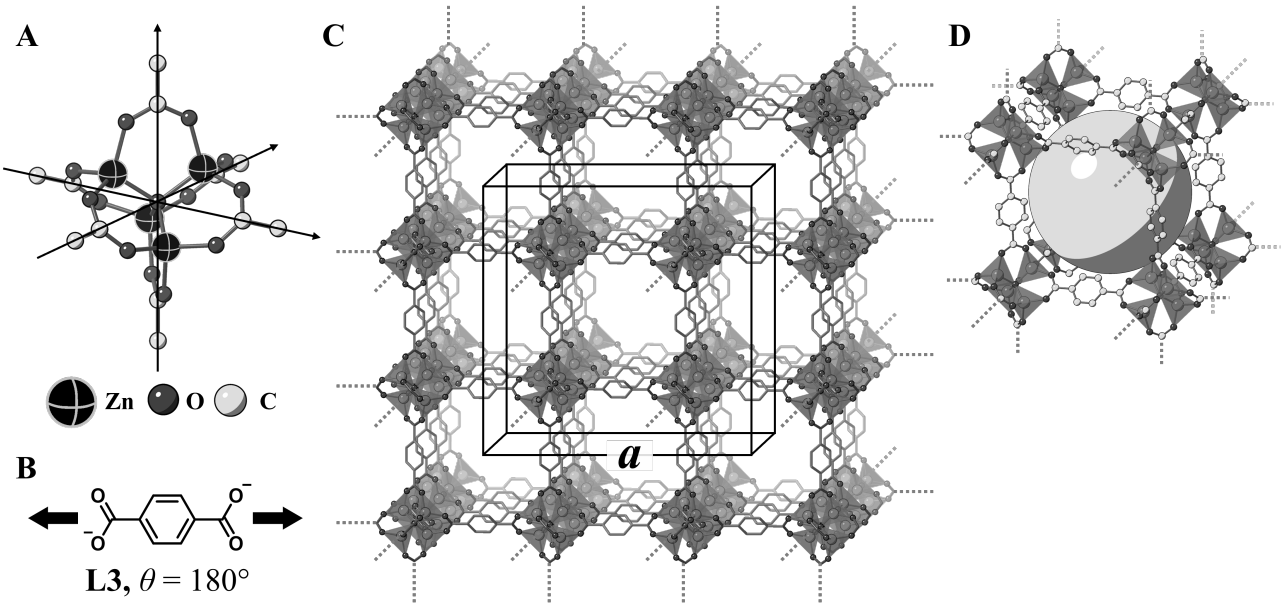


Fig. 3

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

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

Q6-1

Polish (Poland)

Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej

13 % całk. liczby punktów											
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Suma**
Liczba punktów	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Wynik											

Wulkan na wyspie Sakurajima

Część A

Japonia należy do krajów o najwyższej na świecie liczbie wulkanów. W trakcie krystalizacji minerałów krzemianowych z magmy, część obecnych w niej jonów metali przejściowych (M^{n+}) jest wbudowywana w te krzemianowe minerały. Jony M^{n+} analizowane w tym zadaniu są koordynowane przez jony tlenkowe (O^{2-}) i przyjmują, z udziałem czterech takich anionów, geometrię tetraedryczną (T_d) w magmie oraz, z udziałem sześciu takich anionów, geometrię oktaedryczną (O_h) w minerałach krzemianowych, w obu przypadkach wykazując wysokospinową konfigurację elektronową. Współczynnik podziału M^{n+} między minerały krzemianowe i magmę, D, można wyrazić zależnością:

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

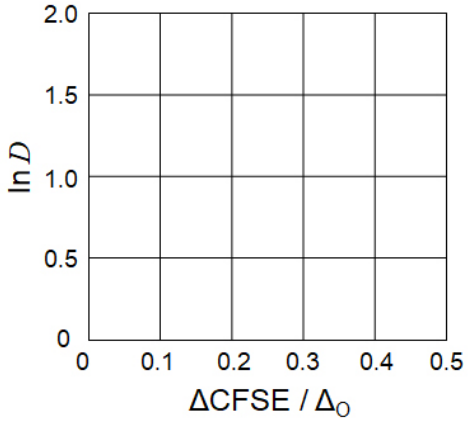
gdzie $[M]_s$ i $[M]_l$ oznaczają stężenia M^{n+} , odpowiednio, w minerałach krzemianowych i w magmie. W poniższej tabeli pokazane są wartości D dla Cr^{2+}i Mn^{2+} jako przykładowo wybranych jonów.

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

Niech Δ_O i $CFSE^O$ oznaczają, odpowiednio, separację energii orbitali d jonu M^{n+} oraz energię stabilizacji w polu krystalicznym O_h . Niech Δ_T i $CFSE^T$ oznaczają analogiczne wielkości dla pola o symetrii T_d .

A.1 **Oblicz** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE wyrażoną poprzez Δ_O dla Cr^{2+}, Mn^{2+} oraz Co^{2+}; 6pt
Załóż: $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

A.2 Obserwuje się liniową zależność na wykresie zależności $\ln D$ od ΔCFSE / Δ_O w pokazanym niżej kartezjańskim układzie współrzędnych. 3pt
Oszacuj D dla Co^{2+}.



Tlenki metali MO (M: Ca, Ti, V, Mn lub Co) krystalizują w strukturze soli kamiennej, gdzie M^{n+} przyjmuje geometrię O_h i elektronową konfigurację wysokospinową. Entalpia sieciowa tych tlenków wynika głównie z oddziaływań kulombowskich, uwzględniających promień i ładunek jonów, z pewnymi wkładami od energii stabilizacji polem krystalicznym (CFSE) dla M^{n+} w polu o symetrii O_h.

A.3 **Wybierz** odpowiedni zbiór entalpii sieciowych [kJ mol^{-1}] z przedstawionych opcji od (a) do (f). 3pt

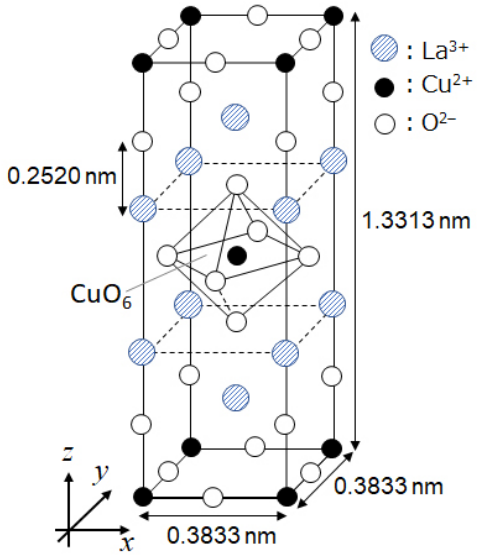
	CaO	**TiO**	**VO**	**MnO**	**CoO**
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-4

Polish (Poland)

Część B

Mieszany tlenek **A**, który zawiera La^{3+} i Cu^{2+}, krystalizuje w układzie tetragonalnej komórki elementarnej, pokazanej na rys. 1. W ośmiościanie $[CuO_6]$ odległość Cu–O wzdłuż osi *z* (l_z) jest większa niż ta odległość dla osi x (l_x) i $[CuO_6]$ wykazuje odchylenie od regularnej geometrii O_h. Odkształcenie to usuwa degenerację orbitali e_g ($d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2}).



Rys. 1

A można zsyntetyzować przez termiczny rozkład (pirolizę) kompleksu **B**, utworzonego przez zmieszanie chlorków metali w rozcieńczonym roztworze amoniaku, zawierającym kwas kwadratowy (ang. *squaric acid*) $C_4H_2O_4$, tzn. dikwas. Piroliza **B** w w atmosferze suchego powietrza wykazuje utratę masy 29.1% do temp. 200 °C z powodu utraty wody krystalizacyjnej, a dla wyższej temperatury, rosnącej do 700 °C następuje dalsza utrata masy z powodu uwolnienia CO_2. Całkowita utrata masy w trakcie tworzenia **A** z **B** wynosi 63.6%. Należy zauważyć, że w trakcie pirolizy uwolnieniu ulegają wyłącznie woda i CO_2.

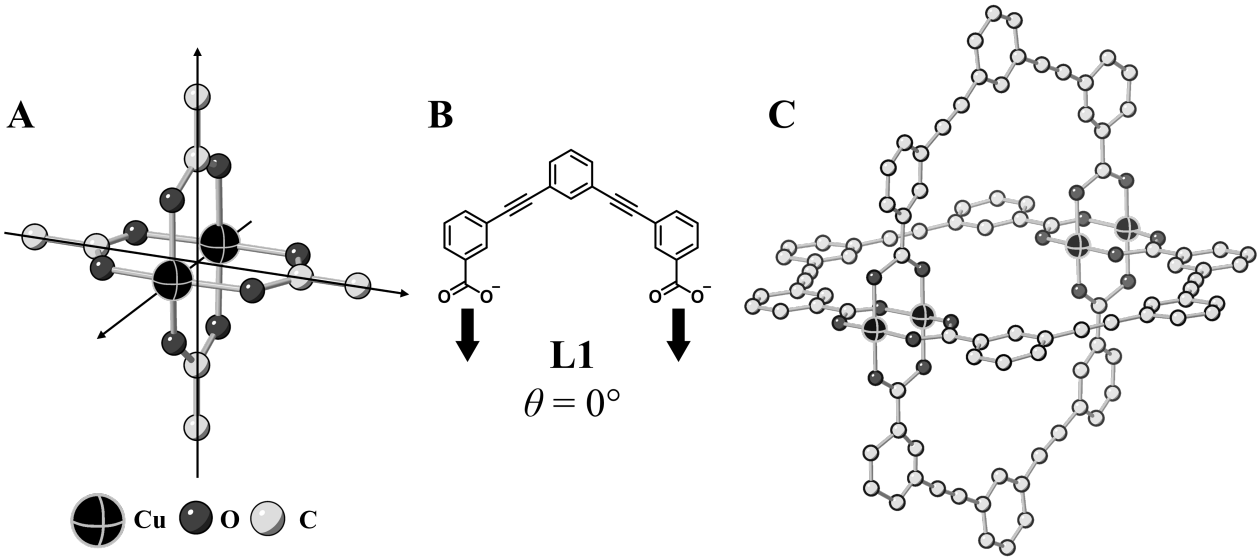
B.1	**Napisz** wzory chemiczne **A** i **B**.	6pt
B.2	**Oblicz** l_x i l_z na podstawie Rys. 1.	4pt
B.3	Dla Cu^{2+} w zniekształconym w **A** ośmiościanie $[CuO_6]$ (Rys. 1) **przypisz** oznaczenia rozszczepionym orbitalom e_g ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) w (i) and (ii) oraz **narysuj** konfigurację elektronową w kropkowanym prostokącie w arkuszu odpowiedzi.	4pt

A jest izolatorem. Jeśli jeden jon La^{3+} zostanie zastąpiony przez jeden jon Sr^{2+}, powstanie dziura w sieci krystalicznej, która może przewodzić elektryczność. W konsekwencji, **A** dotowane Sr^{2+} wykazuje nadprzewodnictwo poniżej 38 K. Dla **A,** w wyniku reakcji zastępowania jonów wytworzyło się 2.05×10^{27} dziur m^{-3}.

B.4	**Oblicz** procent jonów Sr^{2+}, które zastąpiły jony La^{3+}, na podstawie proporcji molowej w reakcji podstawienia. Zauważ, że wartościowości składowych jonów i struktura krystaliczna nie ulegały zmianie w trakcie reakcji podstawienia.	4pt

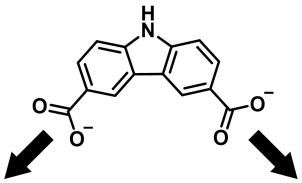
Część C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ jest zbudowane z czterech jonów $CH_3CO_2^-$ skoordynowanych do dwóch jonów Cu^{2+} (Rys. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ wykazuje wysoką symetrię strukturalną, z dwiema osiami przechodzącymi przez atomy węgla czterech jonów $CH_3CO_2^-$ oraz osią przechodzącą przez dwa jony Cu^{2+}, przy czym wszystkie te osie są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast $CH_3CO_2^-$ użyje się ligandu dikarboksylanowego, tworzy się "kompleks klatkowy". Klatkowy kompleks $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ składa się z płaskiego dikarboksylanu **L1** (Rys. 2B) i Cu^{2+} (Rys. 2C). Kąt θ między kierunkami koordynacji dwóch karboksylanów, wskazanymi przez strzałki na rys. 2B, wyznacza strukturę kompleksu klatkowego. Kąt θ wynosi 0° dla **L1**. Zauważ, że na rys. 2 nie zostały pokazane atomy wodoru.



Rys. 2

C.1 Kąt θ dla płaskiego dikarboksylanu **L2**, pokazanego niżej, jest ustalony na wartości 90˚. Jeśli skład kompleksu klatkowego utworzonego z **L2** i Cu^{2+} odpowiada $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **podaj** najmniejszą kombinację liczb całkowitych *n* i *m*. Załóż, że wiązanie koordynacyjne z jonem Cu^{2+} tworzą tylko grupy CO_2^- **L2.** 5pt



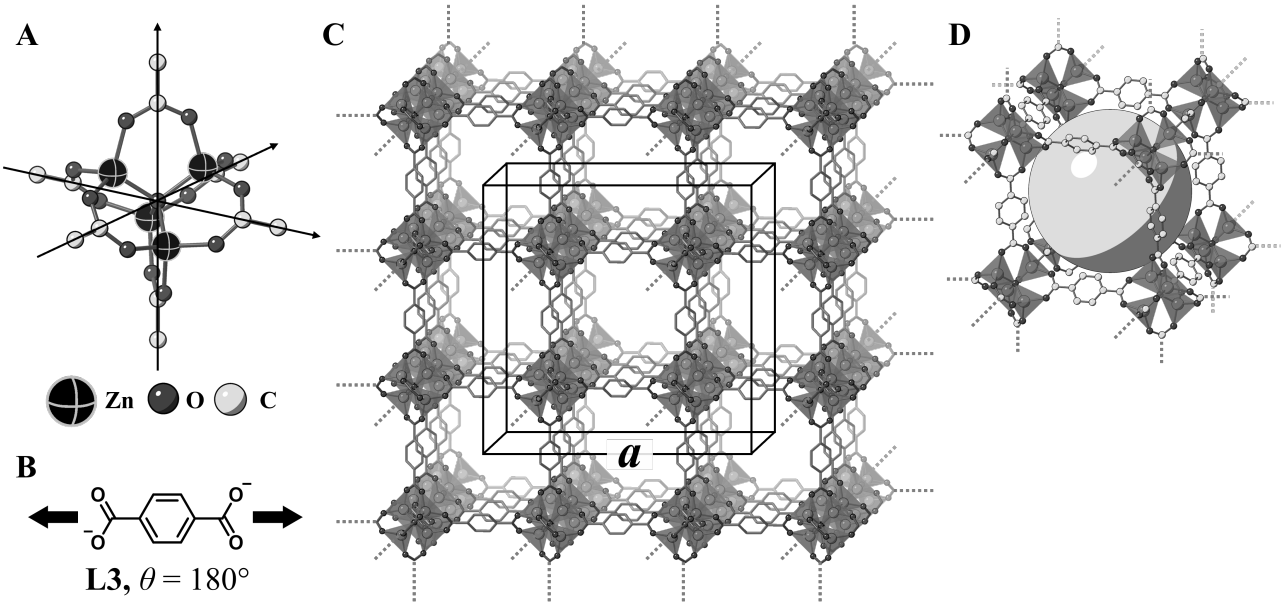
L2

$\theta = 90°$

Q6-7

Polish (Poland)

Kompleks cynku, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, zawiera cztery tetraedryczne Zn^{2+}, sześć $CH_3CO_2^-$ i jeden O^{2-} (Rys. 3A). W $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, O^{2-} umieszczony jest w początku układu współrzędnych, a trzy osie przechodzące przez atomy węgla $CH_3CO_2^-$ są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast $CH_3CO_2^-$ użyje się *p*-benzenodikarboksylanu (Rys. 3B, **L3**, θ = 180°), klastery Zn^{2+} łączą się ze sobą, tworząc krystaliczne ciało stałe (**X**), nazywane "porowatym polimerem koordynacyjnym" (Rys. 3C). Skład **X** jest następujący: $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, ma strukturę kryształu o układzie regularnym i zawiera pory o rozmiarach w skali nano. Pojedynczy por pokazany jest na rys. 3D jako sfera, a każdy tetraedryczny klaster Zn^{2+} reprezentowany jest przez ciemnoszary wielościan - na rys. Fig. 3C and 3D. Zauważ, że na rys. 3 nie są pokazane atomy wodoru.



Rys. 3

C.2	**X** ma regularną komórkę elementarną o długości boku a (Rys. 3C) i charakteryzuje się gęstością 0.592 g cm^{-3}. **Oblicz** wartość a w [cm].	5pt

C.3	**X** zawiera znaczną liczbę porów, a 1 g **X** może w tych porach przyjąć 3.0×10^2 mL gazowego CO_2, pod ciśnieniem 1 bar i w temperaturze 25 °C. **Oblicz** średnią liczbę cząsteczek CO_2na por.	5pt

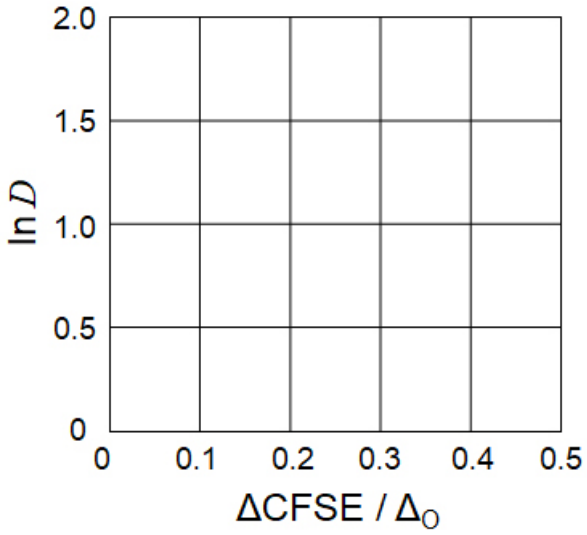
Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej

Część A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Część B

B.1 (6 pt)

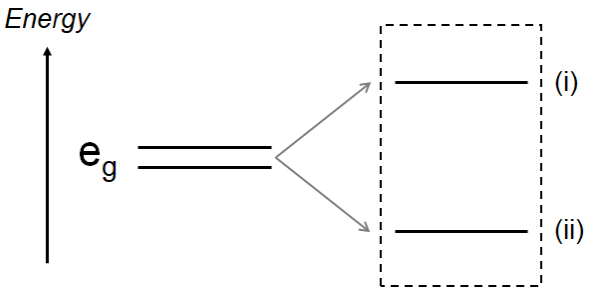
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Część C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

POL-2 C-7 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

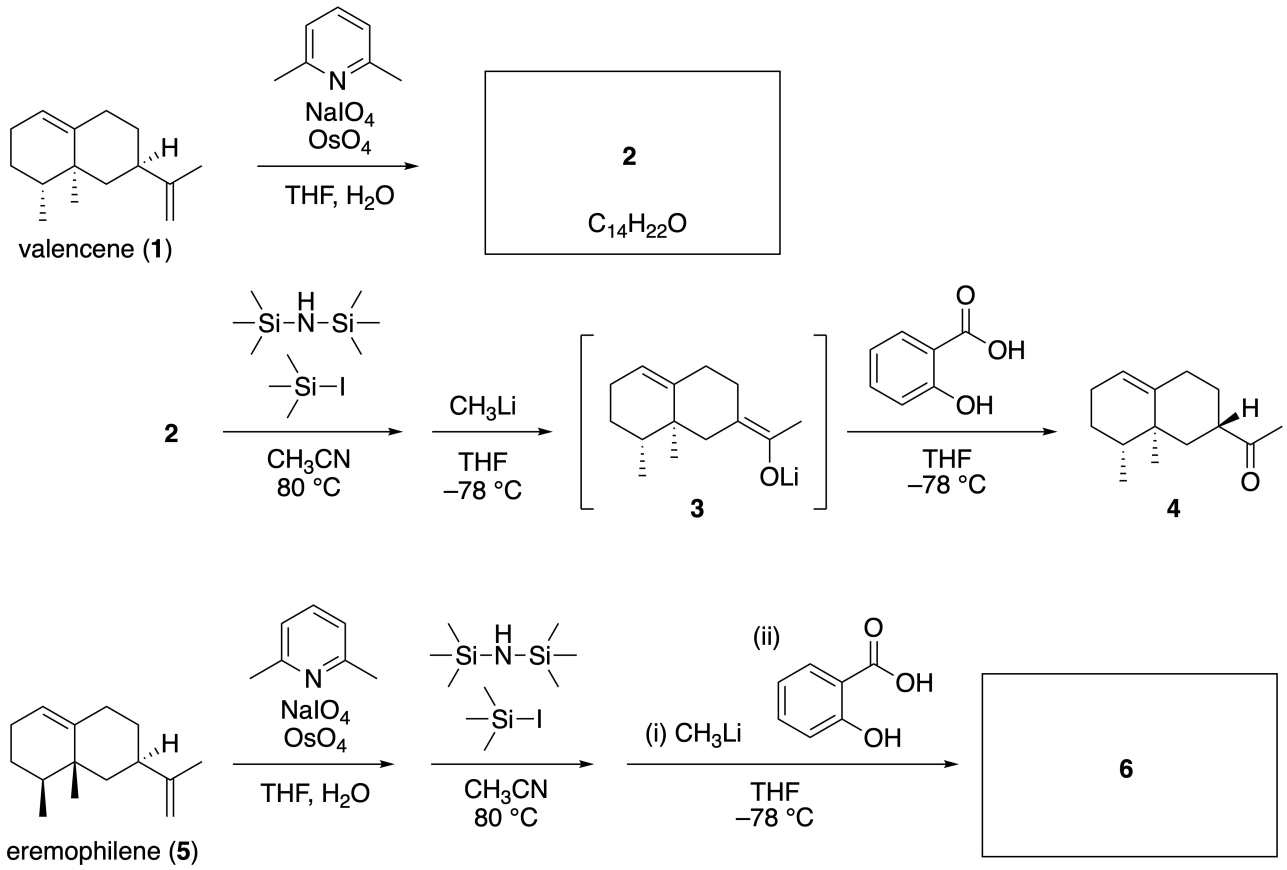
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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

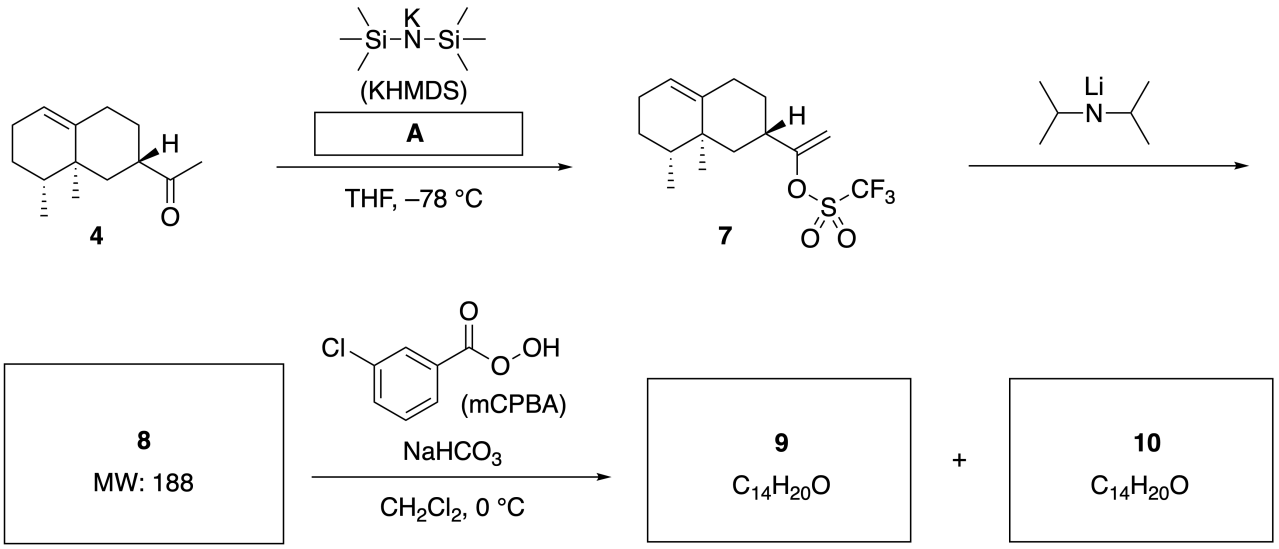
Inula linariifolia

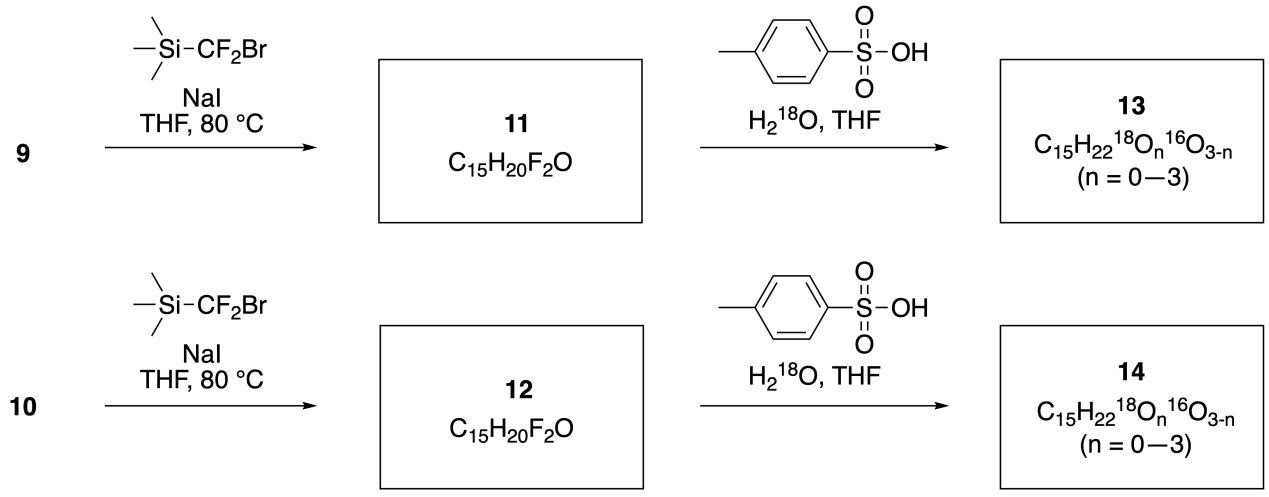


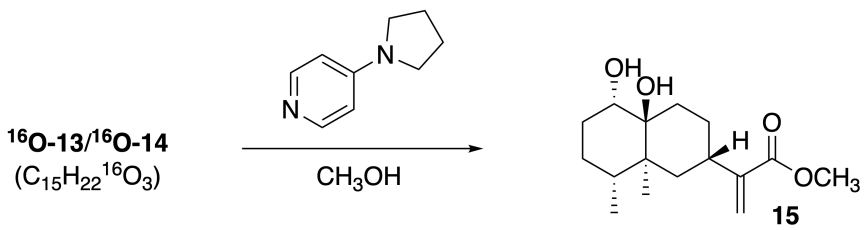
A.1 **Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

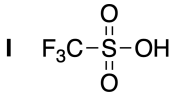
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product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

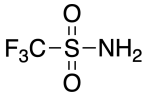


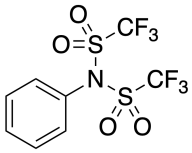


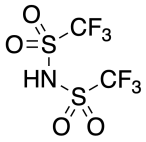


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

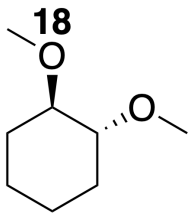
I 

II 

III 

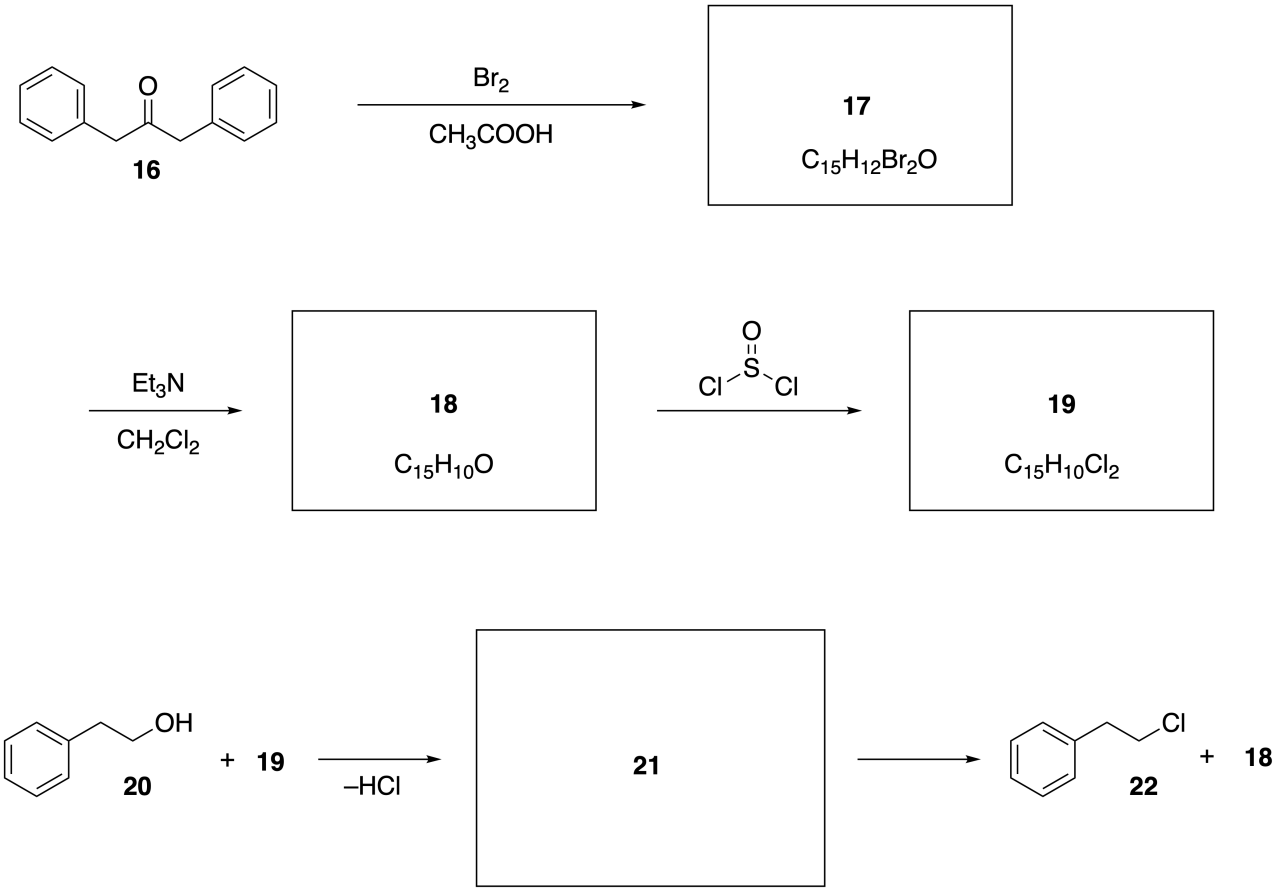
IV 

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



Part B

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



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

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

Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi

13 % całości punktów					
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	**Suma**
Punkty	5	2	19	10	**36**
Wynik					

Prof. Nozoe (1902–1996) zapoczątkował badania w obszarze niebenzenowych związków aromatycznych, które są obecnie szeroko stosowane w chemii organicznej.

Zdjęcie dzięki uprzejmości: Tohoku Univ.

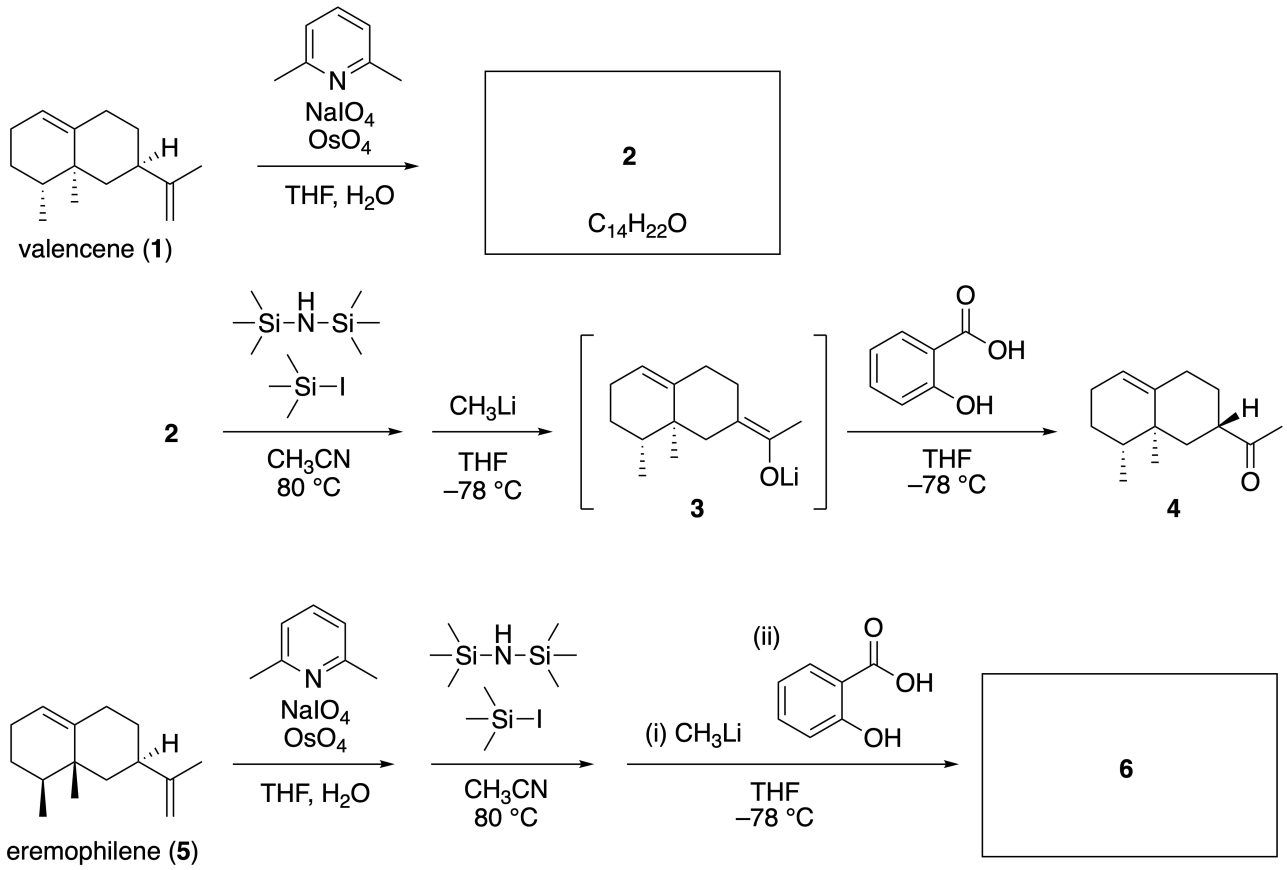
Część A

Lineariifolianon to naturalny produkt o unikatowej strukturze, który został wyizolowany z *Inula linariifolia*. Z walencenu (**1**), w jednoetapowej konwersji otrzymano **2**, a następnie w wyniku trzyetapowej konwersji, przebiegającej poprzez związek **3**, otrzymano keton **4**. Eremofilen (**5**) jest przekształcany w **6** w wyniku tej samej czteroetapowej konwersji.

Q7-2

Polish (Poland)

Inula linariifolia



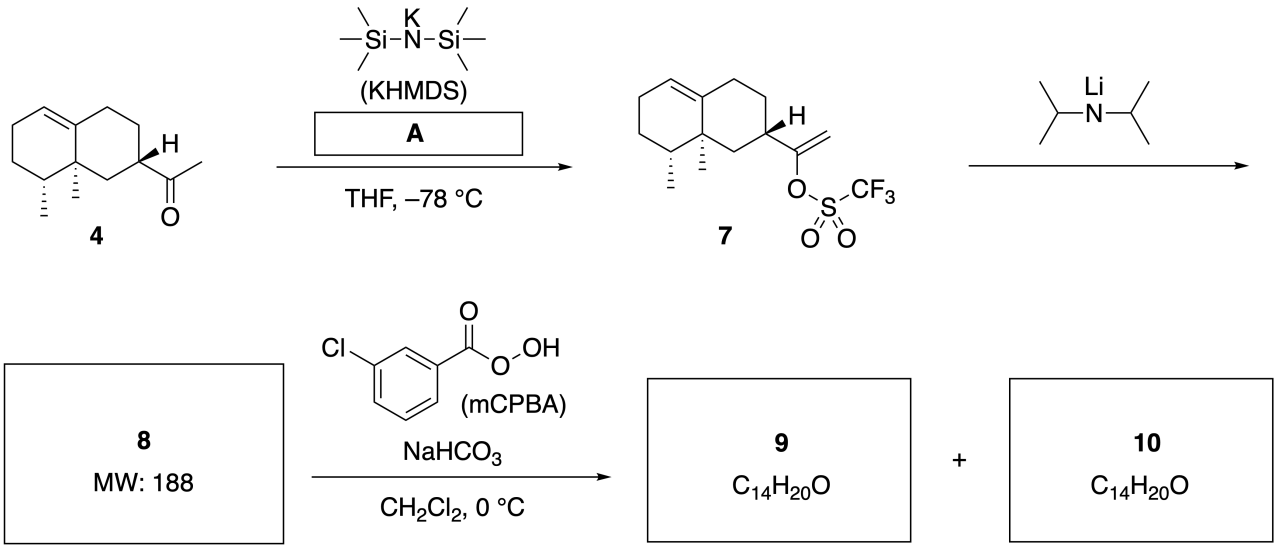
A.1 **Narysuj** wzory strukturalne **2** i **6** i tam, gdzie to jest koniecznie, jednoznacznie określ stereochemię. 5pt

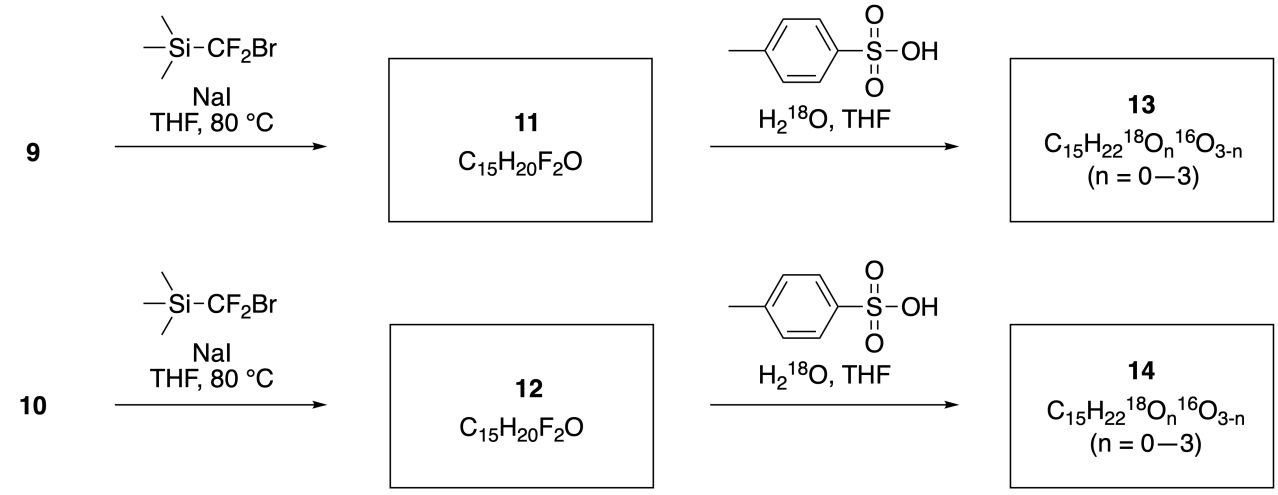
Następnie keton **4** jest przekształcany w ester **15**. Związek **8** (masa cząsteczkowa: 188) zachowuje wszystkie stereocentra występujące w **7**. Związki **9** i **10** mają pięć centrów stereogenicznych i nie zawierają po-

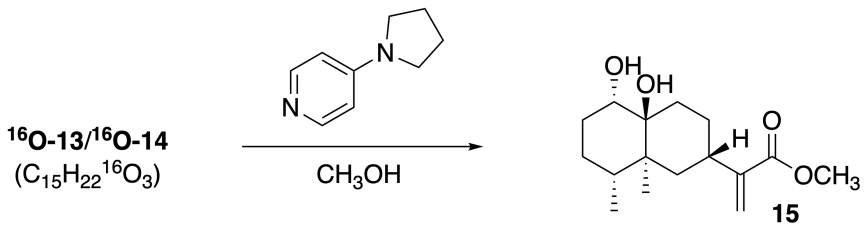
Q7-3

Polish (Poland)

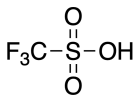
dwójnych wiązań węgiel-węgiel. Załóżmy, że do syntezy znakowanych ^{18}O -lineariifolianonów **13** i **14**, wychodząc odpowiednio z **11** i **12,** użyto nie $H_2{}^{16}O$**,** lecz $H_2{}^{18}O$. Związki **13** i **14** są izotopomerami znakowanymi ^{18}O. Pomijając znakowanie izotopowe, zarówno **13** jak i **14** prowadzą do tego samego produktu **15** o identycznej stereochemii.

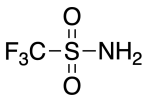


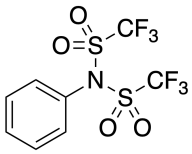


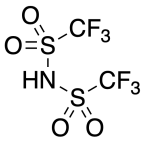


A.2 **Wybierz** odpowiednią strukturę dla **A**. 2pt

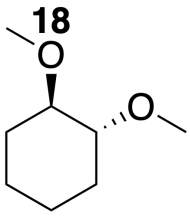
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Narysuj** struktury **8**–**14** i tam, gdzie jest to koniecznie, jednoznacznie określ stereochemię. 19pt
Wskaż również atomy ^{18}O wprowadzone do **13** i **14**, tak jak pokazano na poniższym przykładzie.

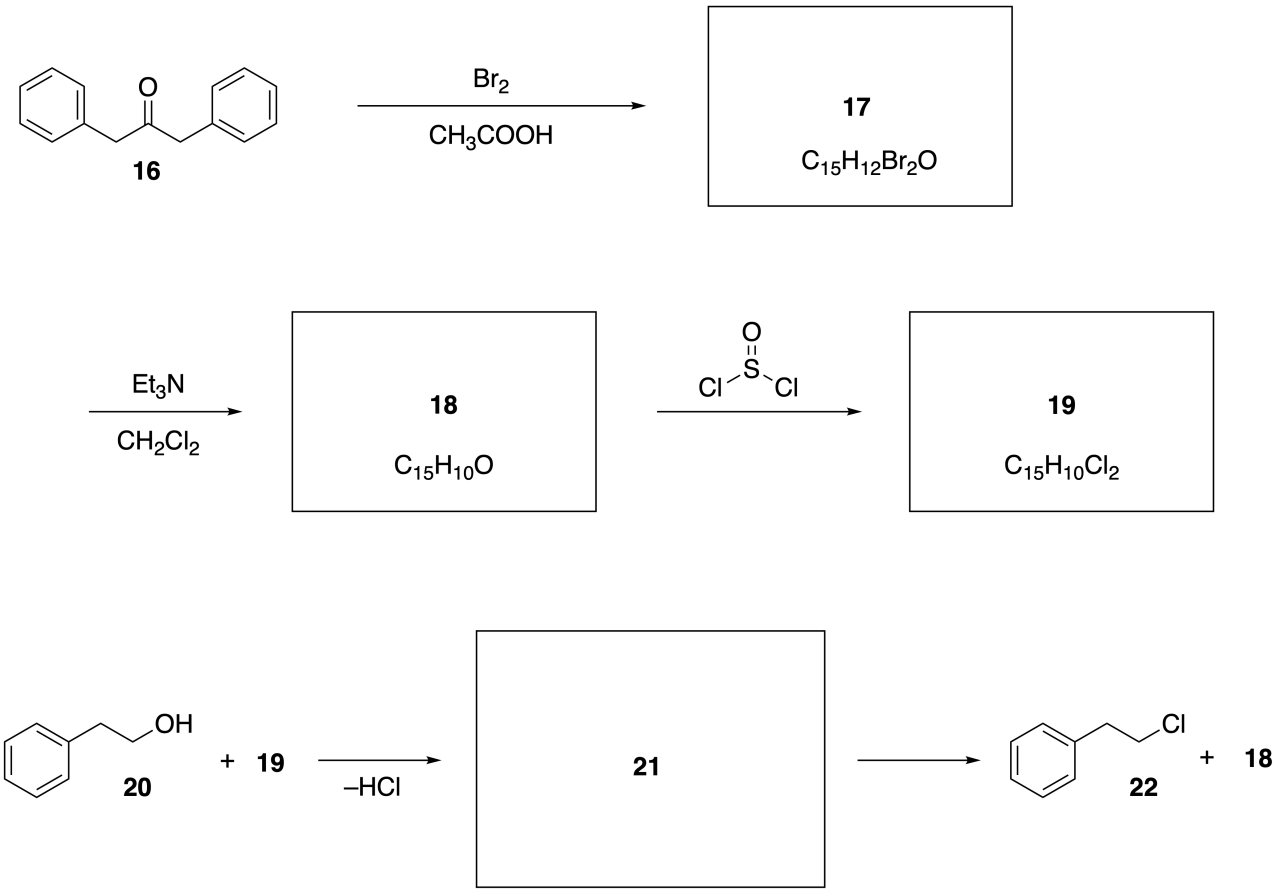


Q7-5

Polish (Poland)

Część B

Związek **19** jest syntetyzowany tak, jak pokazano poniżej. W odniesieniu do aromatyczności związków niebenzenowych, **19** może być stosowany jako aktywator alkoholi, a **20** został przekształcony w **22** poprzez produkt pośredni **21** o charakterze pary jonowej. Chociaż tworzenie **21** zostało zaobserwowane w NMR, **21** stopniowo rozkłada się tworząc **18** i **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	**Narysuj** struktury związków **17**–**19** i **21**. Nie jest konieczne określenie ich stereochemii .	10pt

Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi

Część A

A.1 (5 pt)

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

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Część B

B.1 (10 pt)

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

POL-2 C-8 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 8
Cover sheet

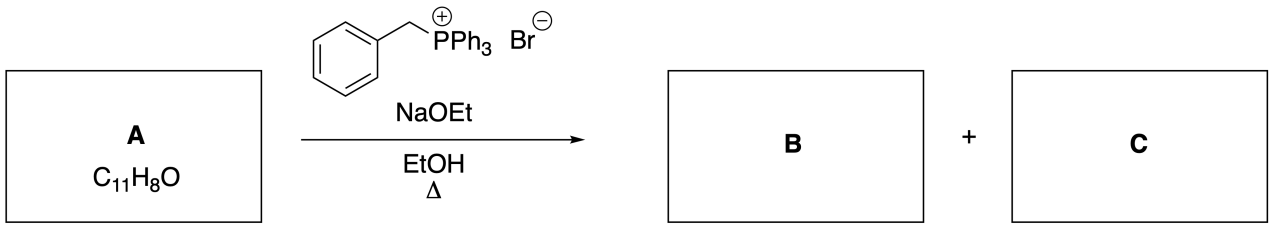
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

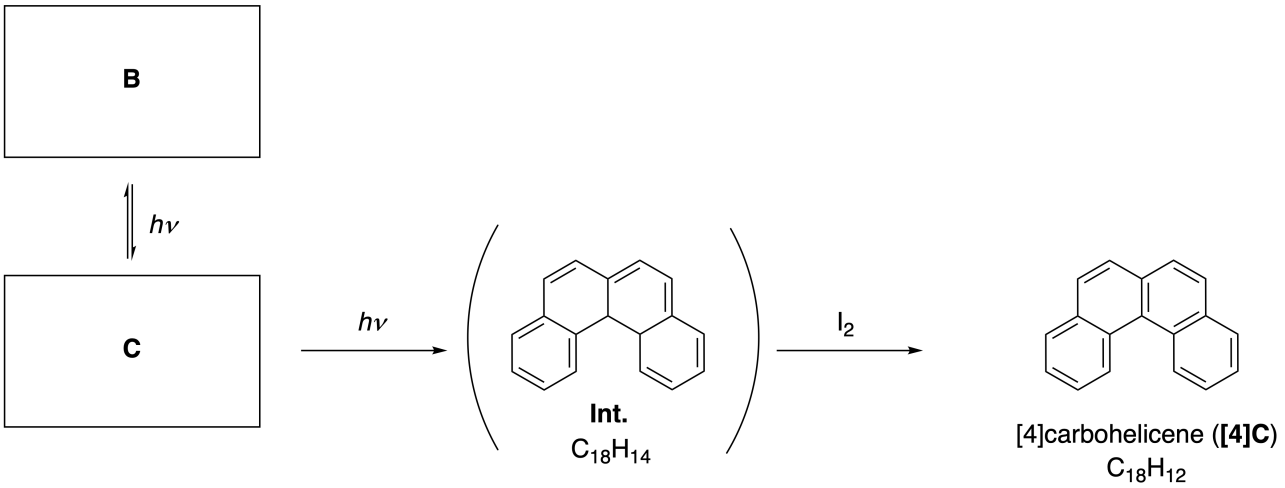
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

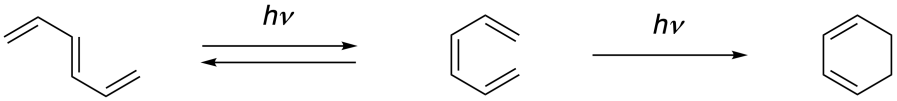
Part A

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





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

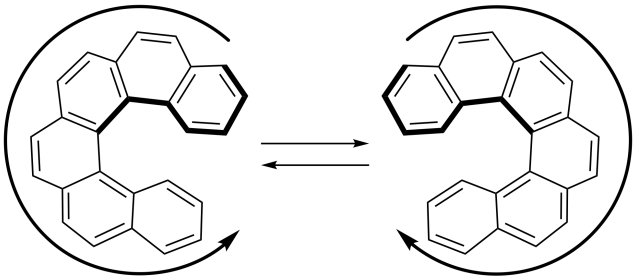


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



(*M*) (*P*)

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

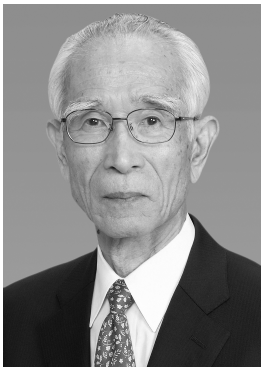
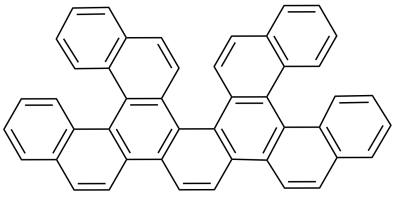
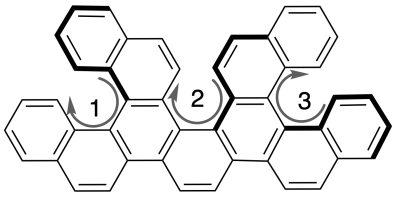


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

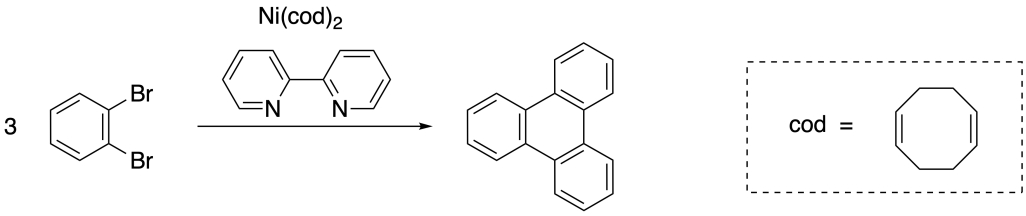


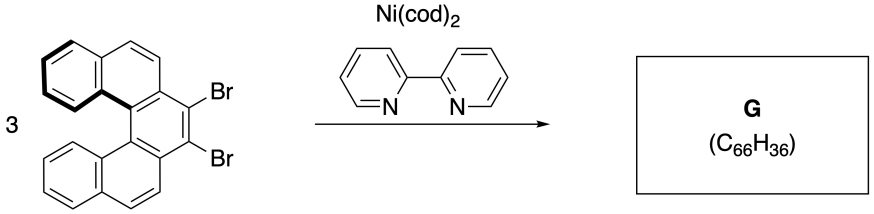
E



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

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

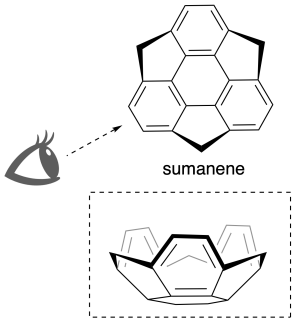




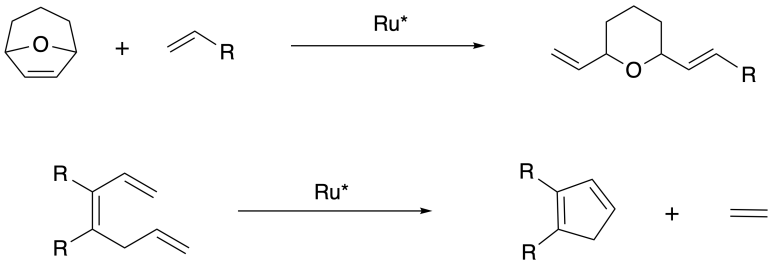
(*P*)-**F**

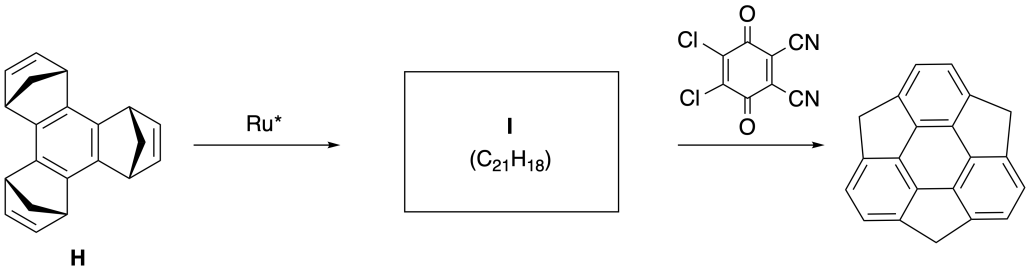
Part B

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

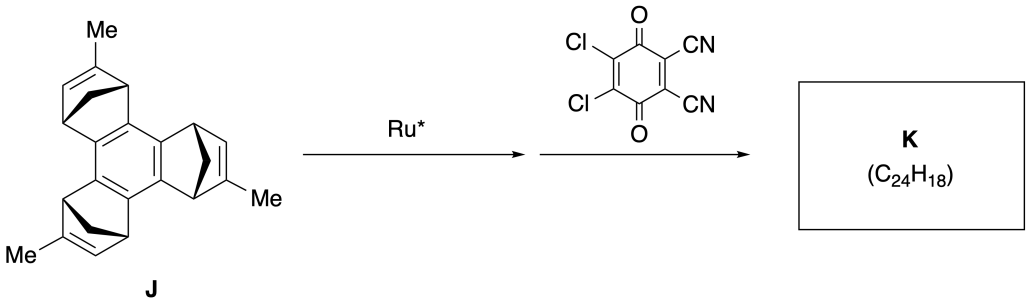


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

Q8-1

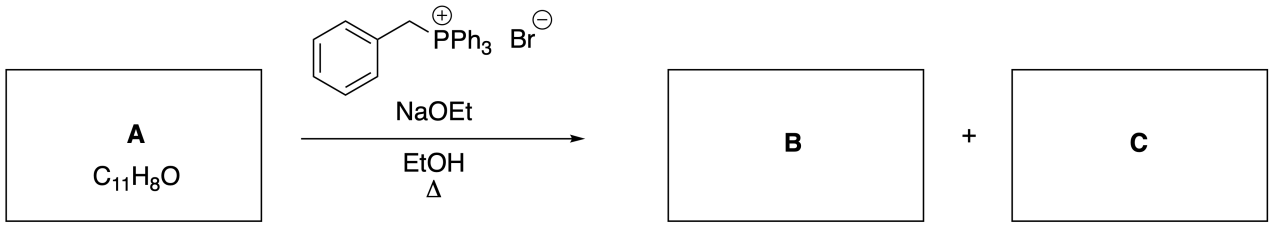
Polish (Poland)

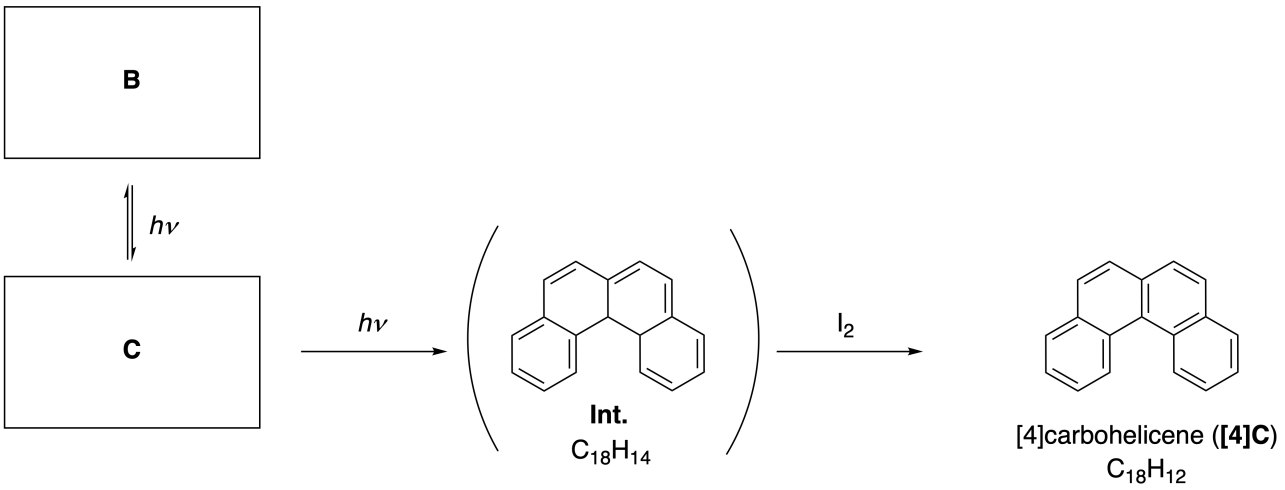
Dynamiczne cząsteczki organiczne i ich chiralność

11 % całości punktów						
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Suma**
Punkty	9	3	7	3	4	**26**
Wynik						

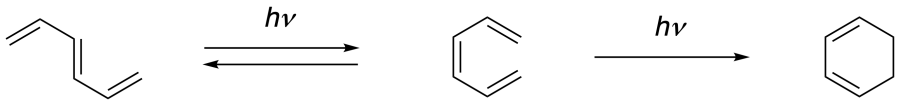
Część A

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z kolejnymi orto-połączeniami nazywane są [n]karbohelicenami (gdzie n oznacza liczbę pierścieni sześcioczłonowych) (patrz poniżej). [4]Karbohelicen (**[4]C**) jest z dobrą wydajnością otrzymywany w reakcji fotochemicznej, tak jak pokazano poniżej, przebiegającej poprzez związek pośredni (**Int.**), który jest łatwo utleniany przez jod.





Ta reakcja fotochemiczna przebiega podobnie jak w następującym przykładzie.



Q8-2

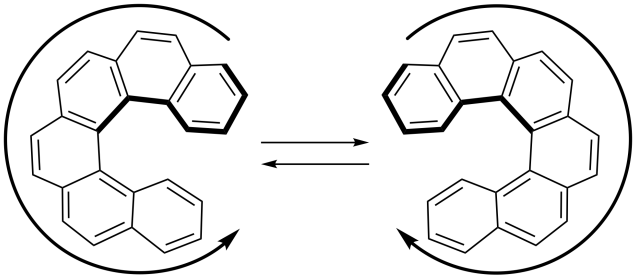
Polish (Poland)

Uwaga: W przypadku wszystkich pytań w zadaniu 8, w odpowiedziach na pytania, proszę rysować naprzemienne wiązania pojedyncze i podwójne, tak jak pokazano na przykładach karbohelicenu. Nie należy używać kółek dla pokazywania sprzężonych układów π .

A.1	**Narysuj** struktury związków **A**–**C**. Należy rozróżnić stereoizomery.	9pt

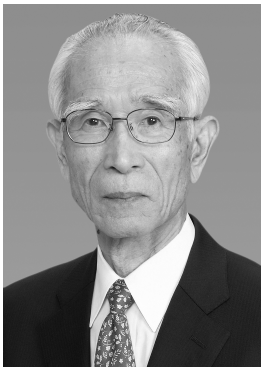
A.2	Próby syntezy [5]karbohelicenu z tej samej soli fosfoniowej i odpowiedniego związku wyjściowego prowadziły do wytworzenia jedynie śladowych ilości [5]karbohelicenu, w zamian prowadząc do produktu **D** o masie cząsteczkowej o 2 Da mniejszej niż dla [5]karbohelicenu. Przesunięcia chemiczne ^{1}H NMR dla **D** są zestawione poniżej. **Narysuj** strukturę związku **D**. **[D** (δ, ppm w CS_2, temp. pokojowa), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)**]**	3pt

[5]- i większe [n]karbohelicены wykazują chiralność helikalną, a wzajemne przechodzenie jednego enancjomeru w drugi, w temperaturze pokojowej, jest bardzo powolne. Chiralność [n]karbohelicenów definiuje się jako (*M*) lub (*P*), jak pokazano poniżej.



(*M*) (*P*)

[n]Karbohelicены o n większym niż 4 mogą być rozdzielane na enancjomery za pomocą chromatografii z użyciem kolumn z chiralnym wypełnieniem - metody opracowanej prof. Yoshio Okamoto.

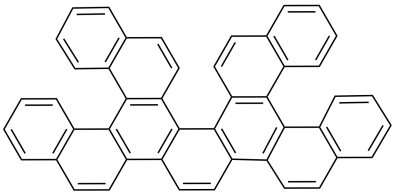


Zdjęcie dzięki uprzejmości: The Japan Prize Foundation

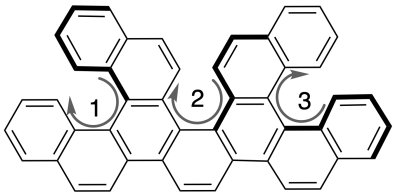
Q8-3

Polish (Poland)

Wielokrotne heliceny są cząsteczkami, które zawierają dwie lub więcej struktur helicenopodobnych. Jeśli rozważymy chiralność helikalną wielokrotnego helicenu, to zawiera on kilka stereoizomerów. Na przykład związek **E** zawiera w jednej cząsteczce trzy ugrupowania [5]karbohelicenopodobne. Poniżej pokazany jest jeden ze stereoizomerów, opisany jako (*P*, *P*, *P*).



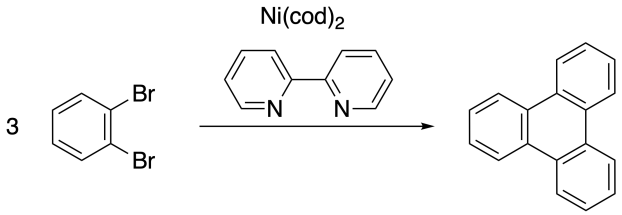
E

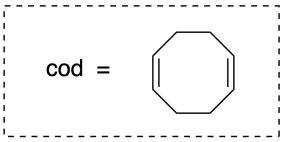


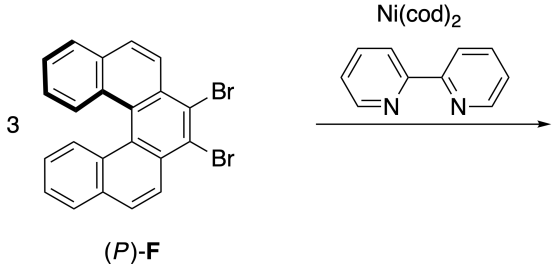
(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 W wyniku trimeryzacji 1,2-dibromobenzenu przy użyciu związków niklu powstaje trifenylen. Gdy tę samą reakcję zastosowano dla enancjomeru **F**, (*P*)-**F**, otrzymano wielokrotny helicen **G** ($C_{66}H_{36}$). Przyjmując, że podczas tej reakcji nie zachodzą wzajemne przekształcenia pomiędzy stereoizomerami, **zidentyfikuj wszystkie** możliwe stereoizomery **G** powstające w tym procesie, bez powielania tych samych struktur. 7pt

Jako odniesienie, jeden izomer powinien być narysowany całkowicie z chiralnością zdefiniowaną tak, jak w powyższym przykładzie, z numerycznymi oznaczeniami; pozostałe stereoizomery powinny być wymienione z numerami lokalizacji oraz etykietami *M* i *P*, zgodnie z tym samym sposobem numerowania. Na przykład, inne stereoizomery **E** powinny być wymienione jako (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) oraz (*M*, *P*, *M*).





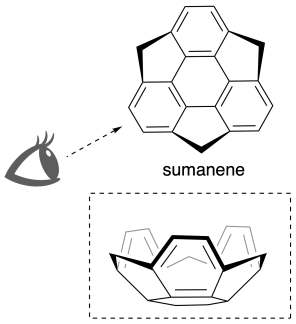


(*P*)-**F**

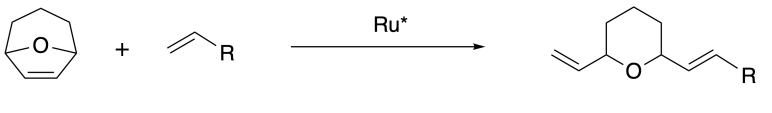
G
($C_{66}H_{36}$)

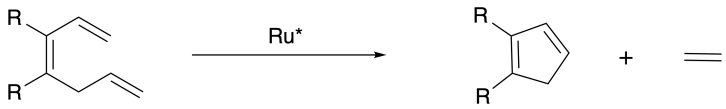
Część B

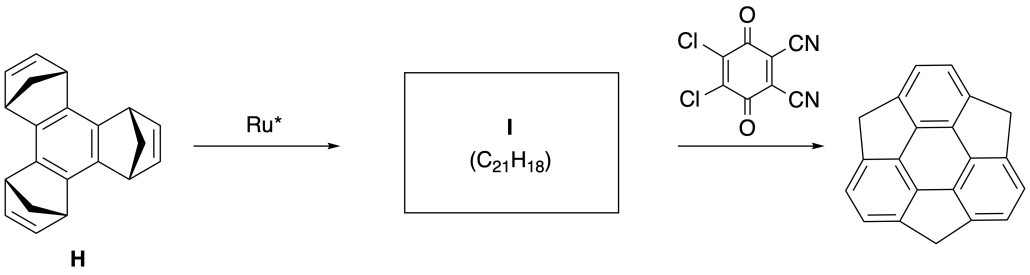
Sumanen to węglowodór w kształcie czaszy, który został opisany po raz pierwszy w Japonii w 2003 roku. Nazwa „sumanen" pochodzi od słowa „suman", co w sanskrycie i hindi oznacza słonecznik. Syntezę sumanenu osiągnięto w wyniku sekwencji reakcji, które składają się z metatezy otwarcia i metatezy zamknięcia pierścienia.



Poniżej przedstawiono reprezentatywne reakcje metatezy katalizowane przez katalizator rutenowy (Ru*).





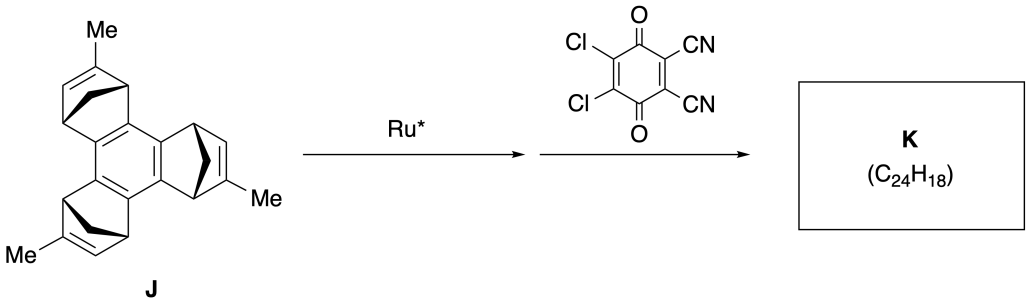


H

B.1	**Narysuj** strukturę związku pośredniego **I** (jego stereochemia nie jest wymagana).	3pt

Q8-5

Polish (Poland)



J

B.2 Wychodząc z optycznie aktywnego prekursora **J**, ta sama sekwencja reakcji prowadzi do optycznie aktywnej pochodnej sumanenu **K**. Podczas reakcji metatezy centra stereogeniczne w **J** nie ulegają inwersji. **Narysuj** strukturę **K** z uwzględnieniem właściwej stereochemii. 4pt

Dynamiczne związki organiczne i ich chiralność

Część A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Część B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

POL-2 C-9 C
Bruno Skoczen

IChO
Problem 9
Cover sheet

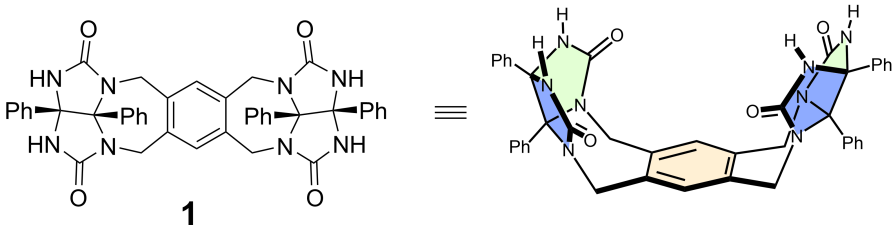
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Likes and Dislikes of Capsule

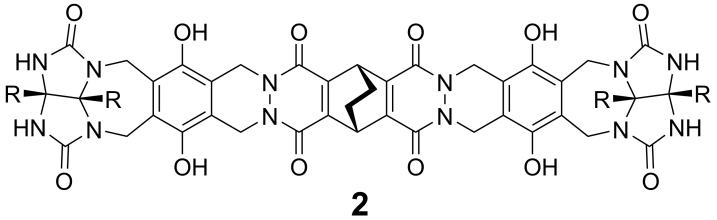
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

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

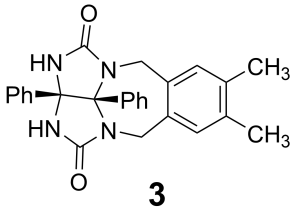
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

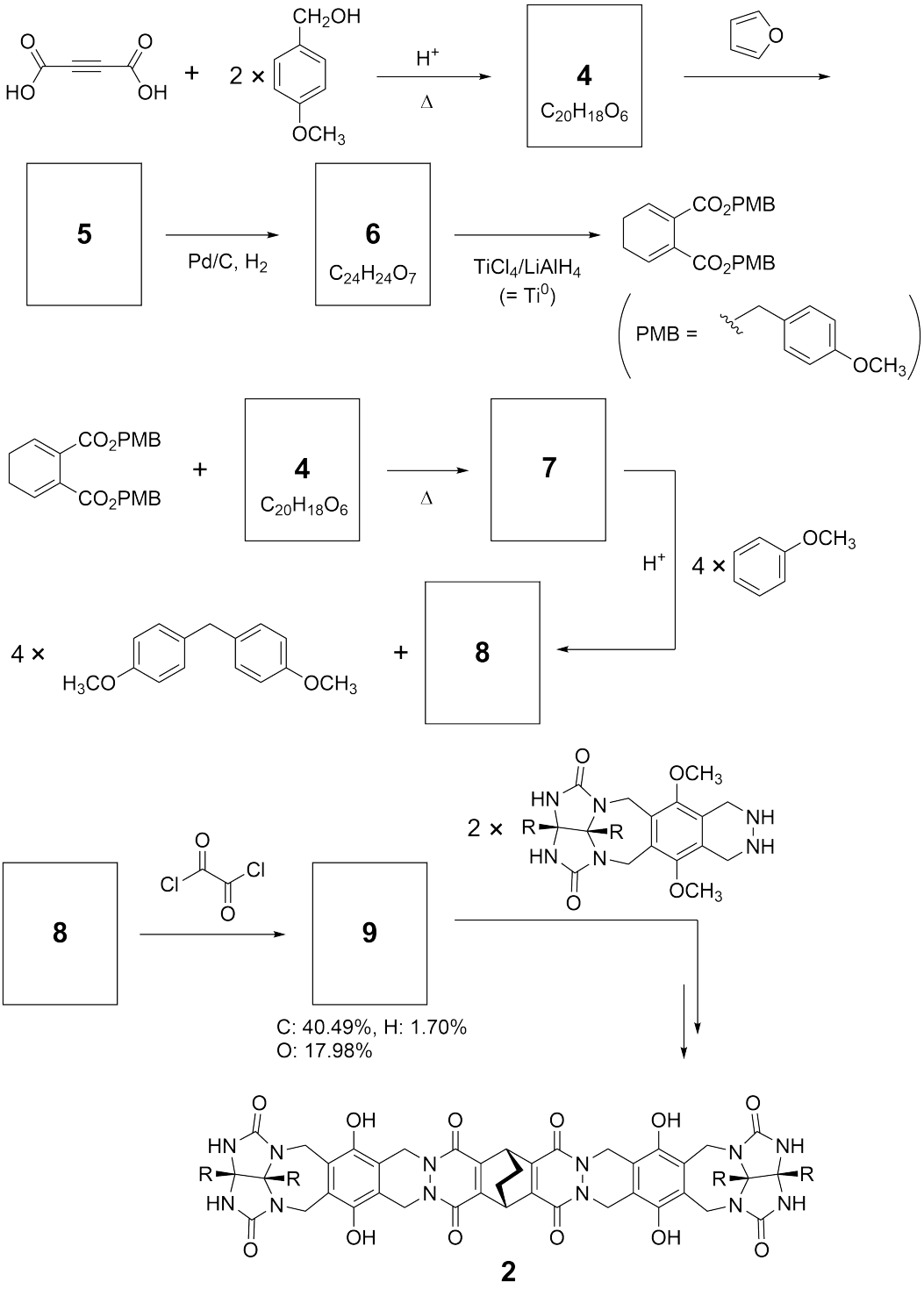


2



3

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



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

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

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

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

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

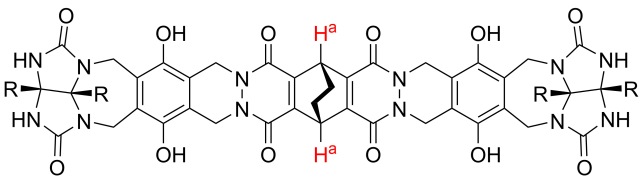
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

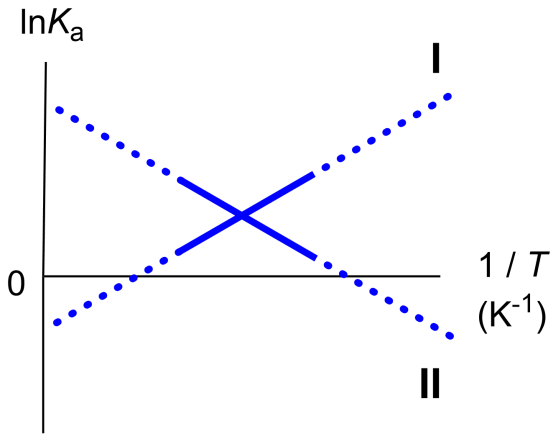
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

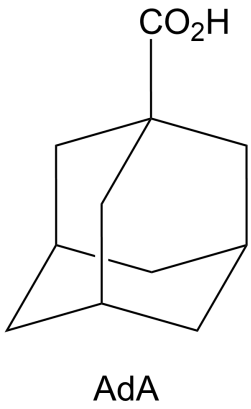
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





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

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

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

Q9-1

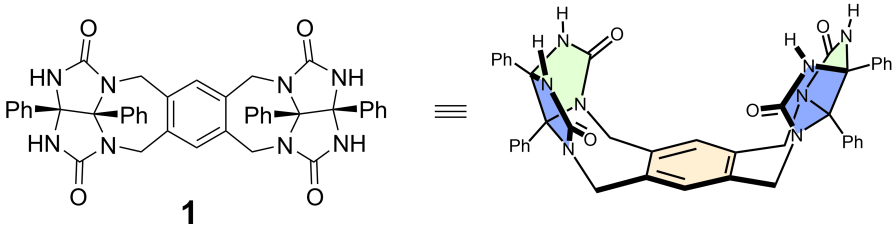
Polish (Poland)

Blaski i cienie kapsułek

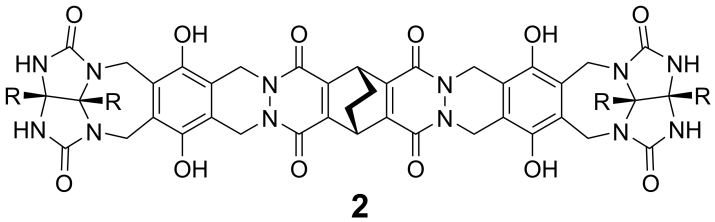
10 % całości punktów						
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Suma**
Punkty	13	2	2	3	3	**23**
Wynik						

Dobre dzieci tego nie robią, ale jeśli rozetniesz piłkę tenisową, możesz ją rozłożyć na dwie części w kształcie litery U.

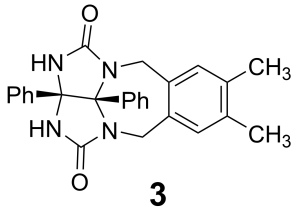
Na podstawie tego pomysłu zostały zsyntetyzowane związki **1** i **2** jako cząsteczki o kształcie litery U i o różnych rozmiarach. Związek **3** przygotowano jako porównawczy dla związku **1** i zbadano ich zdolność do kapsułkowania.



1

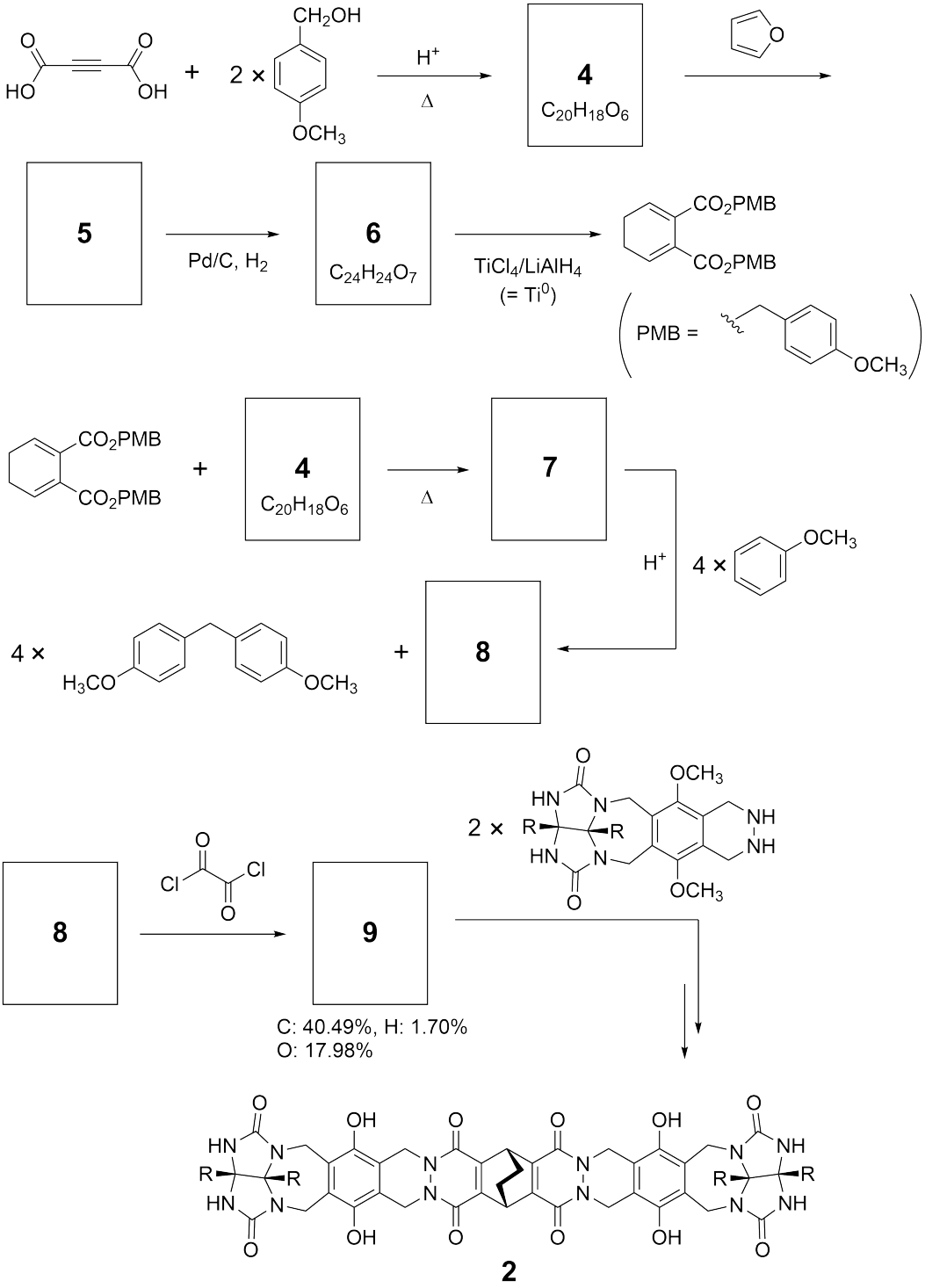


2



3

Schemat syntezy prowadzącej do związku **2** jest pokazany poniżej. Skład pierwiastkowy związku **9**: C; 40,49%, H; 1,70%, i O; 17,98% masowy.



2

A.1	**Narysuj** struktury związków **4**–**9**; można pominąć stereochemię. Zamiast rysować całą strukturę grupy p-metoksybenzylowej użyj skrótu ”PMB” dla tego podstawnika, tak jak pokazano na powyższym schemacie.	13pt

Q9-4

Polish (Poland)

W widmie masowym związku **1**, pik jonu odpowiadający jego dimerowi ($\mathbf{1}_2$) był wyraźnie widoczny, natomiast w widmie związku **3** nie obserwuje się piku jonu dla $\mathbf{3}_2$. W widmie ^{1}H NMR roztworu $\mathbf{1}_2$, zaobserwowano, że wszystkie protony NH pochodzące od **1** są równocenne chemicznie, a ich przesunięcie chemiczne było znacząco różne od przesunięcia protonów NH w związku **3**. Te dane wskazują, że między ugrupowaniami NH w związku **1** i atomami **X** drugiej cząsteczki **1** powstają wiązania wodorowe, tworząc dimeryczną kapsułkę.

A.2	**Zakreśl** kółkiem wszystkie odpowiednie atom/atomy **X** w związku **1**.	2pt

A.3	**Podaj** liczbę wiązań wodorowych w dimerycznej kapsule ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Dimeryczna kapsułka związku **1** ($\mathbf{1}_2$) ma wewnętrzną przestrzeń, w której można zamknąć (ang. *encapsulate*) odpowiednio małą cząsteczkę Z. To zjawisko można opisać następującym równaniem:

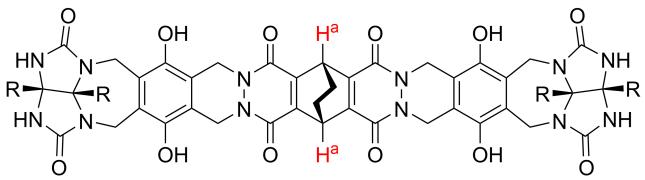
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Stała równowagi enkapsulacji (zamykania) Z w $\mathbf{1}_2$ jest podana poniżej:

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

Zamykanie (enkapsulacja) cząsteczki w kapsułce można monitorować za pomocą spektroskopii NMR. Na przykład, $\mathbf{1}_2$ w C_6D_6, daje różne sygnały w widmach ^{1}H NMR przed i po dodaniu CH_4.

Związek **2** również tworzy sztywną i większą dimeryczną kapsułkę ($\mathbf{2}_2$). Widmo ^{1}H NMR $\mathbf{2}_2$ zostało zmierzone w C_6D_6, C_6D_5F i mieszaninie rozpuszczalników C_6D_6/C_6D_5F przy zachowaniu stałości wszystkich pozostałych warunków pomiaru. Przesunięcia chemiczne dla protonu H^a w **2** w powyższych rozpuszczalnikach są zestawione poniżej. Nie zaobserwowano żadnych innych sygnałów z H^a w **2**, z wyjątkiem wymienionych. Załóż, że wnętrze kapsułki jest zawsze wypełnione największą możliwą liczbą cząsteczek rozpuszczalnika i że każdy sygnał odpowiada danej substancji wypełniającej kapsułkę.



2

Rozpuszczalnik	δ (ppm) dla H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60, 4,71, 4,82

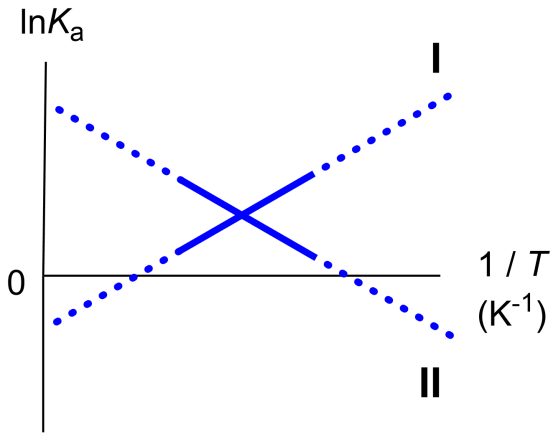
A.4 **Wyznacz** liczbę cząsteczek C_6D_6 i C_6D_5F zamkniętych (enkapsulowanych) w $\mathbf{2}_2$ będących źródłem każdego podanego sygnału H^a. 3pt

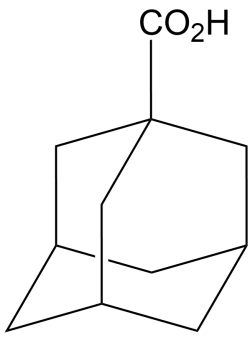
Pomiary ^{1}H NMR w C_6D_6 wykazały, że $\mathbf{2}_2$ może inkorporować jedną cząsteczkę kwasu 1-adamantanokarboksylowego (AdA), a stałe asocjacji (K_a) które są podane poniżej, zostały określone dla różnych temperatur.

[solvent@ $\mathbf{2}_2$] odnosi się do rodzaju wypełnienia zawierającego jedną lub więcej cząsteczek rozpuszczalnika.

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

Podobnie określono, za pomocą pomiarów ^{1}H NMR, wartości K_a dla CH_4 i $\mathbf{1}_2$ podane w równaniu (2) w różnych temperaturach w C_6D_6. Wykresy dwóch stałych asocjacji (jak ln K_a vs 1/T) zostały przedstawione poniżej.





AdA

Żadna cząsteczka C_6D_6 nie jest zamykana w $\mathbf{1}_2$. Dla linii **II**, zmiana entropii (ΔS) jest (1) i zmiana entalpii (ΔH) jest (2), co wskazuje, że siłą napędową enkapsulacji dla linii **II** jest (3). Dlatego linia **I** odpowiada (4), a linia **II** odpowiada (5).

A.5 **Wybierz** prawidłowe określenia wypełniające luki (1)–(5) w zdaniu, spośród wariantów A i B. 3pt

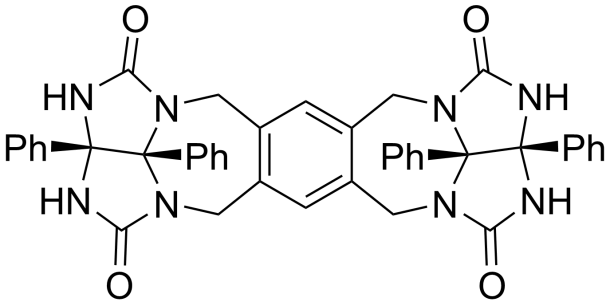
	A	B
(1)	dodatnia	ujemna
(2)	dodatnia	ujemna
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ i CH_4	$\mathbf{2}_2$ i AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ i CH_4	$\mathbf{2}_2$ i AdA

Blaski i cienie kapsułek

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) dla H^a	liczba C_6D_6	liczba C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :