ROU-3 C-0 C-1

**ROU-3 C-0 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# General instructions
## Cover sheet

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

# G0-1

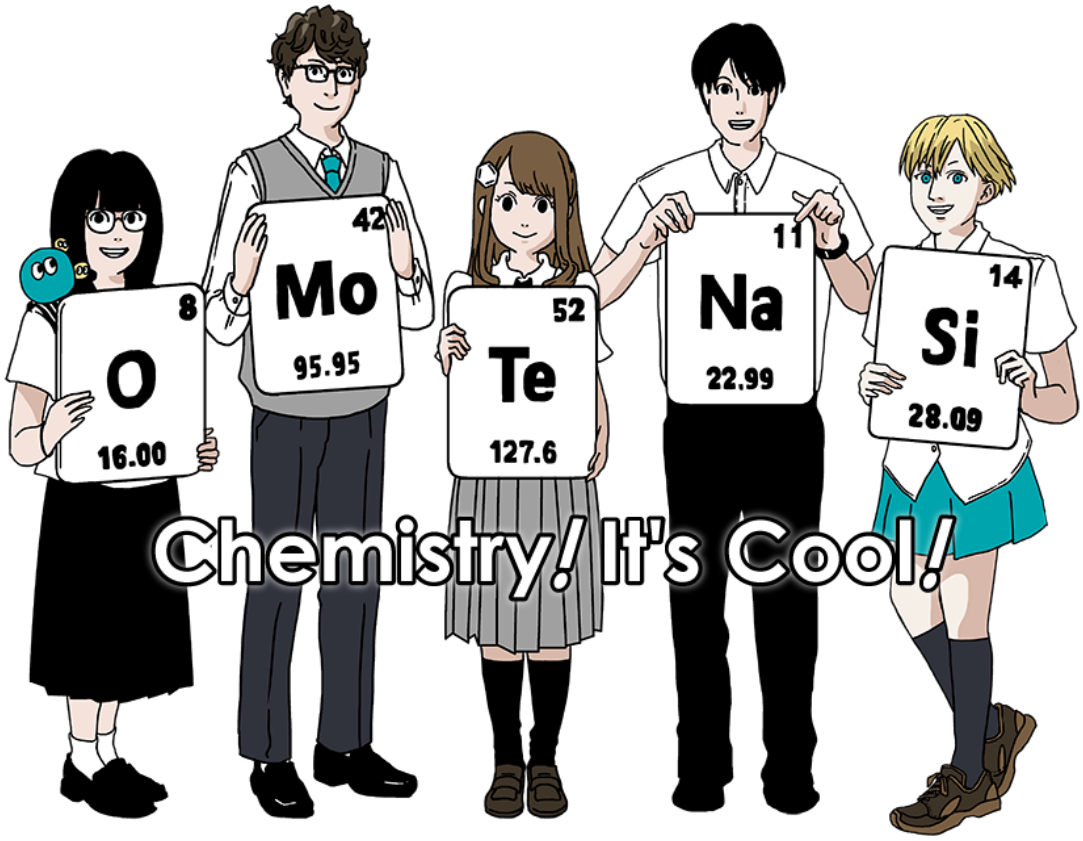
Romanian (Romania)

Olimpiada Internațională de Chimie 2021 Japonia

Cea de a 53-a IChO Japonia

25 iulie - 2 august 2021

https://www.icho2021.org



# G0-2

Romanian (Romania)

## Instrucțiuni generale

- Folosește doar stilou/pix pentru redactarea răspunsului.
- Calculatorul trebuie să fie neprogramabil.
- Această probă conține **9 probleme**.
- Poți rezolva problemele în orice ordine.
- Ai la dispoziție **5 ore** pentru a rezolva toate problemele
- Începe să **lucrezi** doar după ce se comanda **START** .
- Toate răspunsurile trebuie scrise cu stiloul/pixul în casetele destinate din **foile de răspunsuri**. Ca ciorne, folosește paginile verso ale foilor cu subiecte. Nu uita că orice scrii în afara casetelor de răspuns nu va fi evaluat.
- Scrie calculele relevante în casetele de răspuns atunci când este necesar. Punctajul maxim va fi acordat pentru răspuns corect doar dacă ai indicat cum ai ajuns la rezultat.
- Supraveghetorul anunță cu **30 de minute** înainte de a da comanda **STOP**.
- **Trebuie să te oprești** din lucru imediat ce se dă comanda **STOP**. În caz contrar, proba se anulează.
- Versiunea oficială în limba engeză este disponiliă la cerere doar pentru clarificări.
- Nu ai voie să părăsești locul de lucru fără permisiune. Dacă ai nevoie de ajutor (calculator defect, necesitate la toaletă etc.), ridică mâna și așteaptă profesorul supraveghetor.

**SUCCES!**

## Informații despre probleme și punctaj

| | Titlu | Punctaj total | Pondere |
|---|---|---|---|
| **1** | Hidrogen la suprafața metalului | **24** | **11** |
| **2** | Capsula de timp a izotopilor | **35** | **11** |
| **3** | Legea Lambert–Beer? | **22** | **8** |
| **4** | Chimia de oxido-reducere a zincului | **32** | **11** |
| **5** | Misteriosul siliciu | **60** | **12** |
| **6** | Chimia stării solide a metalelor tranziționale | **45** | **13** |
| **7** | Joaca cu aromaticitatea non-benzenoidă | **36** | **13** |
| **8** | Molecule organice dinamice și chiralitatea lor | **26** | **11** |
| **9** | A face și desface capsule | **23** | **10** |
| | | **Total** | **100** |

## Constante fizice și ecuații

### Constante

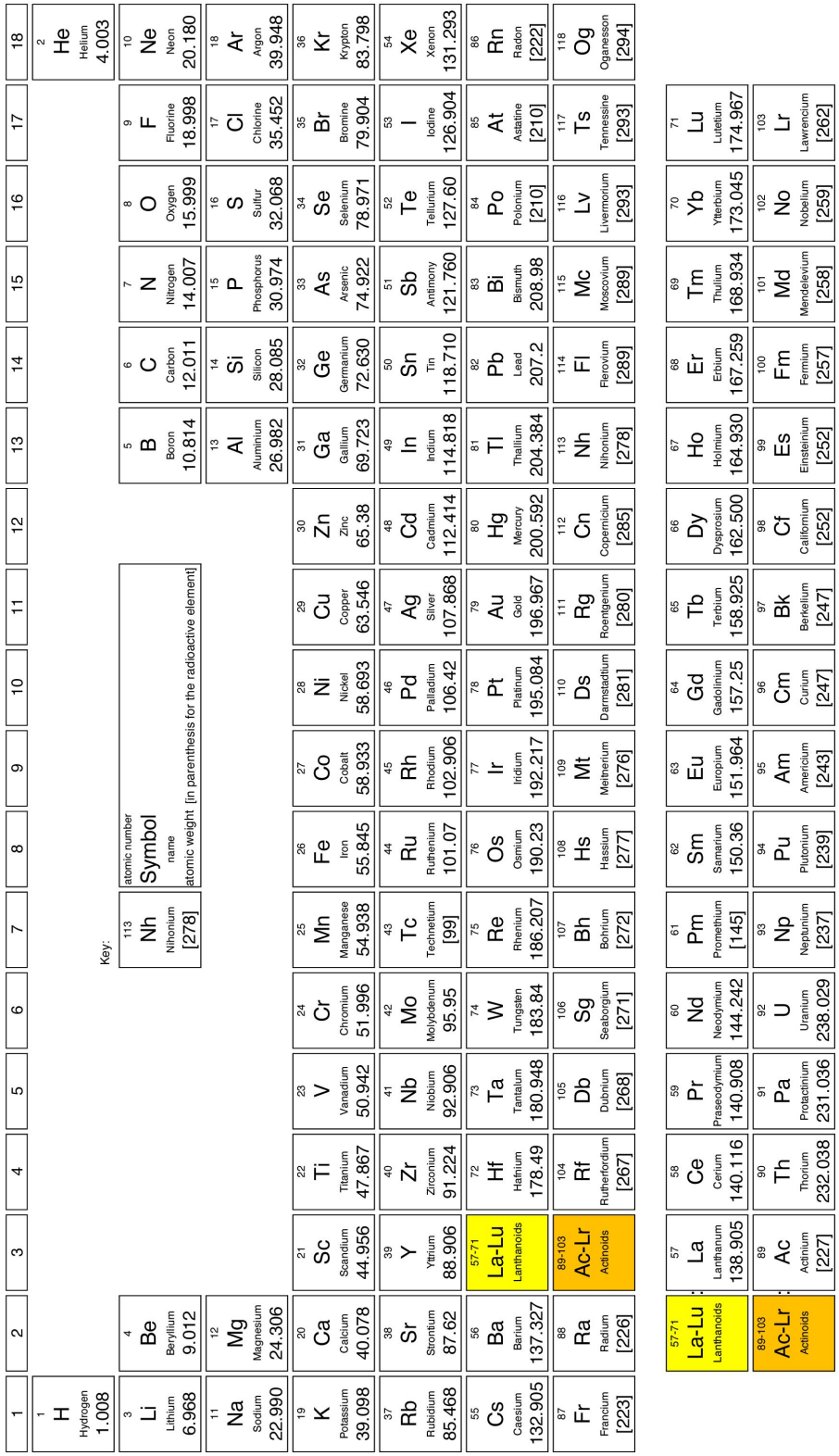
| | |
|---|---|
| Viteza luminii în vid | $c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ |
| Constanta lui Planck | $h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$ |
| Sarcina elementară | $e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ |
| Masa electronului | $m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ |
| Constanta electrică (permeativitate în vid) | $\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$ |
| Constanta lui Avogadro | $N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ |
| Constanta lui Boltzmann | $k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ |
| Constanta Faraday | $F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$ |
| Constanta universală a gazelor | $R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ |
| Unitatea atomică de masă | $u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$ |
| Presiunea standard | $p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| Presiunea atmosferică | $p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| Zero grade Celsius | $0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$ |
| Ångstrom | $1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$ |
| Picometru | $1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$ |
| Electronvolt | $1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ |
| Part-per-milion | $1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$ |
| Part-per-billon | $1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$ |
| Part-per-trilion | $1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$ |
| pi | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Logaritm natural (numărul lui Euler) | $e = 2.718281828459045$ |

**Ecuații**

| | |
|---|---|
| Ecuația gazului ideal | $PV = nRT$<br>, unde $P$ este presiunea, $V$ este volumul, $n$ este cantitatea de substanță, $T$ este temperatura absolută a gazului ideal. |
| Legea lui Coulomb | $F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$<br>, unde $F$ este forța electrostatică, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ este constanta lui Coulomb, $q_1$ și $q_2$ sunt sarcinile, iar $r$ este distanța dintre sarcini. |
| Principiul întâi al termodinamicii | $\Delta U = q + w$<br>, where $\Delta U$ este variația energiei interne, $q$ este căldura aplicată, $w$ este lucrul mecanic. |
| Entalpia $H$ | $H = U + PV$ |
| Entropia pe baza principiului lui Boltzmann $S$ | $S = k_\mathrm{B} \ln W$<br>, unde $W$ este numărul de microstări. |
| Varianția de entropie $\Delta S$ | $\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$<br>, unde $q_\mathrm{rev}$ este căldura procesului reversibil. |
| Energia liberă Gibbs $G$ | $G = H - TS$<br>$\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$<br>, unde $K$ este constata de echilibru, $z$ este numărul de electroni, $E^\circ$ este potențialul standard de electrod. |
| Quotient de reacția $Q$ | $\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$<br>Pentru reacția<br>$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$<br>$Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$<br>, unde $[\mathrm{A}]$ este concentrația lui A. |

| | |
|---|---|
| Variația de căldură $\Delta q$ | $\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$<br>, unde $c_{\mathrm{m}}$ este capacitatea de căldură molară independentă de temperatură. |
| Ecuația lui Nernst pentru reacții redox | $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$<br>, unde $C_{\mathrm{ox}}$ este concentrația de substanță oxidată, $C_{\mathrm{red}}$ este concentrația de substanță redusă. |
| Ecuația Arrhenius | $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$<br>, unde $k$ este constanta de viteză, $A$ este factorul pre-exponential , $E_a$ este energia de activare.<br>$\exp(x) = e^x$ |
| Ecuația Lambert–Beer | $A = \varepsilon l c$<br>, unde $A$ este absorbanța, $\varepsilon$ este coeficientul de absorbție molară, $l$ lungimea drumului optic, $c$ este concentrația soluției. |
| Ecuația Henderson–Hasselbalch | Pentru un echilibru<br>$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$<br>, unde constanta de echilibru este $K_{\mathrm{a}}$,<br>$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$ |
| Energia unui foton | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$<br>, unde $\nu$ este frecvența, $\lambda$ este lungimea de undă a luminii. |
| Suma seriilor geometrice | unde $x \neq 1$,<br>$1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$ |
| Ecuația de aproximație care poate fi folosită pentru rezolvarea problemelor | când $x \ll 1$,<br>$\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$ |

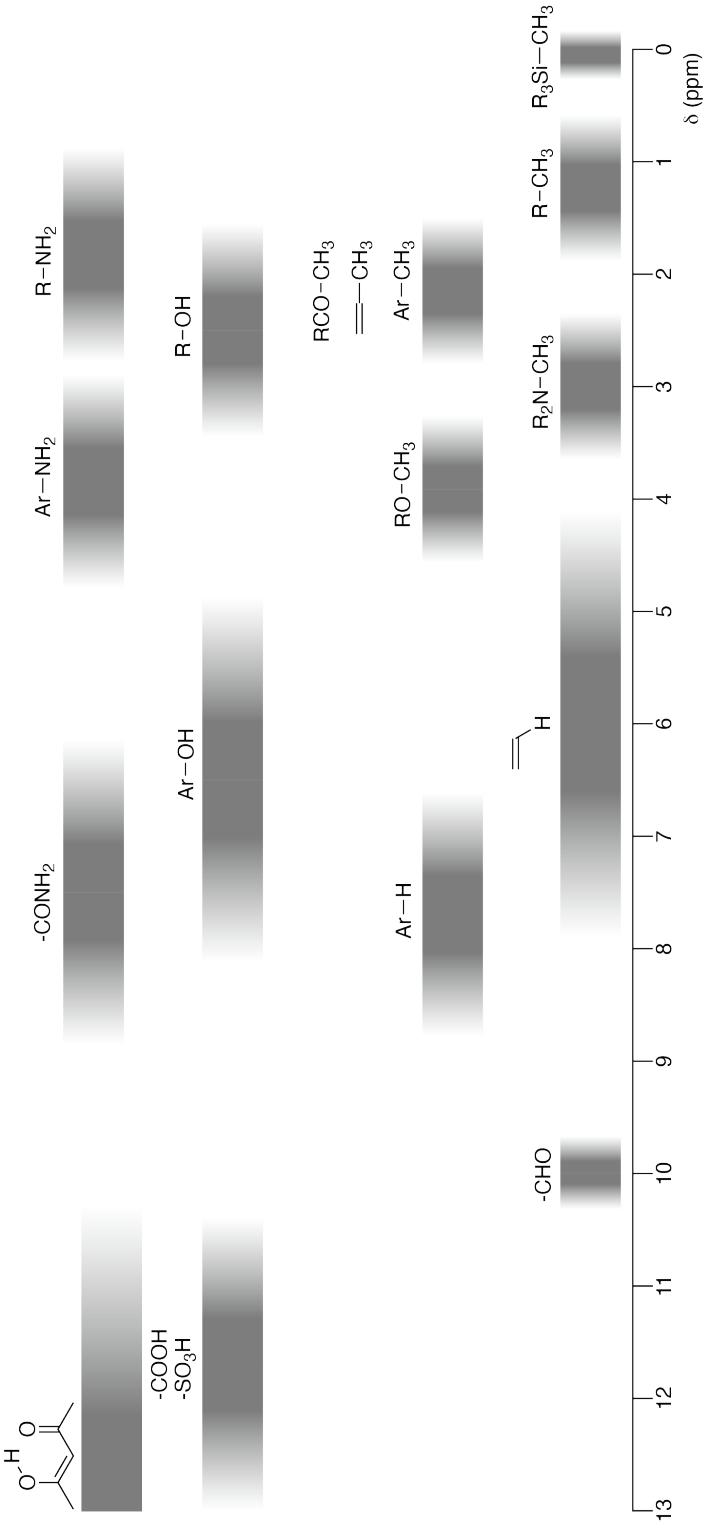
## Tabelul periodic



# G0-7

Romanian (Romania)

## Deplasări chimice pentru $^{1}H$ RMN



$\Delta\delta$ pentru substituția unei grupe alchil : *ca.* +0.4 ppm

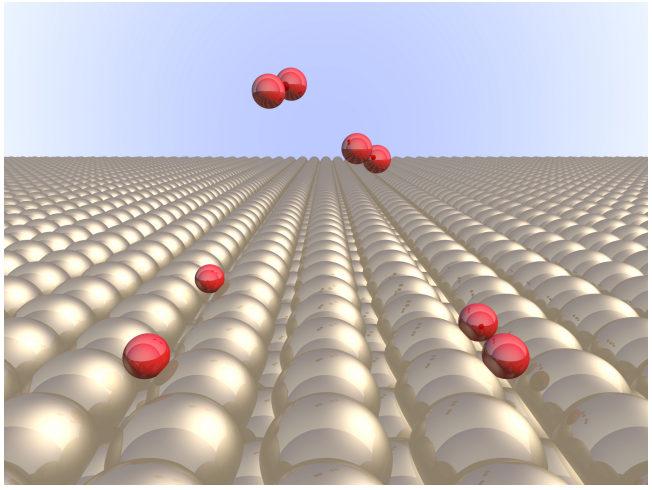
**ROU-3 C-1 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 1
## Cover sheet

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

# Hidrogen pe suprafața metalului

| 11% din total | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Intrebare | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | **Total** |
| Puncte | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | **24** |
| Punctaj | | | | | | | |



Hidrogenul este o sursa de energie importanta pentru viitor, care nu depinde de combustibilii fosili. In aceasta problema, vom considera procesul de stocare a hidrogenului intr-un metal, proces legat de tehnologia de transport si stocare a hidrogenului.

## Partea A

Atunci cand hidrogenul este absorbit in masa unui metal prin intermediul suprafetei acestuia, se consi-dera mai intai procesul de adsorbtie a hidrogenului pe suprafata, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, unde starile gazoasa si adsorbita sunt notate (g), respectiv (ad). Moleculele de hidrogen ($H_2$) care ajung la suprafata metalului (M) disociaza la suprafata si sunt adsorbite ca atomi H (Fig. 1). Aici, energia potentiala a $H_2$este reprezen-tata prin doua variable: distanta interatomica, $d$ , si inaltimea fata de atomul de metal de pe suprafata, $z$. Se presupune ca axa care uneste cei doi atomi de H este paralela cu suprafata si ca centrul de greutate este intotdeauna pe linia verticala punctata din Fig. 1. Fig. 2 arata conturul energiei potentiale pentru disocierea pe suprafata. Valorile numerice reprezinta energia potentiala in unitati kJ per mol $H_2$. Distanta dintre liniile continue este de 20 kJ $mol^{-1}$, distanta dintre liniile punctate este de 100 kJ $mol^{-1}$, iar distanta dintre liniile punctate si cele continue este de 80 kJ $mol^{-1}$. Energia de vibratie de nul este ignorata.

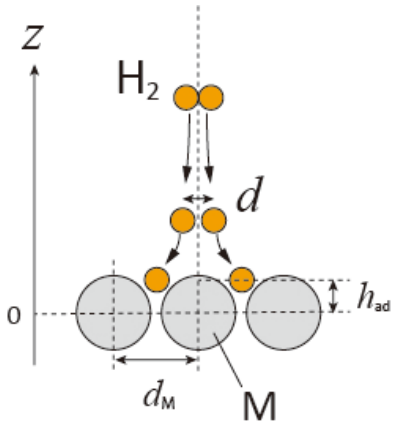



Fig.1 Definitia variabilelor. Desenul nu este la scala.

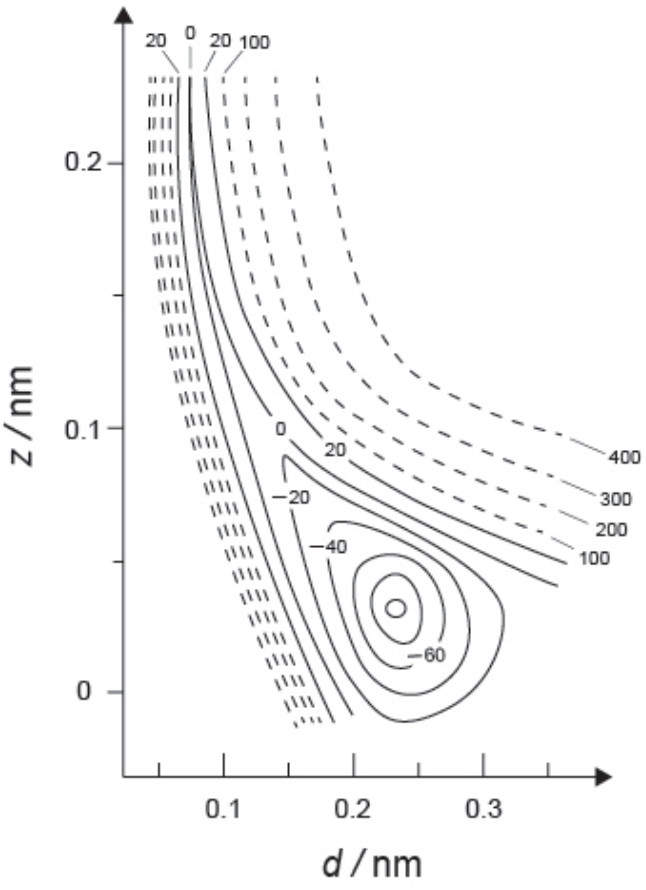



Fig. 2

# Q1-3

Romanian (Romania)

**A.1** Pentru fiecare din urmatorii itemi (i)–(iii), **selecteaza** cea mai apropiata valoare din A–G. 6pt

(i) Distanta interatomica din molecula $H_2$ gazoasa
(ii) Distanta interatomica dintre atomii de metal ($d_M$ in Fig. 1)
(iii) Distanta fata de suprafata a atomilor de H adsorbiti ($h_{ad}$ 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** Pentru fiecare din itemii urmatori (i)–(ii), **selecteaza** cea mai apropiata valoare din A–H. 4pt

(i) energia necesara pentru disociarea moleculei gazoase $H_2$ in atomi gazosi H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) energia eliberata in timpul adsorbtiei moleculei gazoase $H_2$ [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

| | | | |
|---|---|---|---|
| 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$^{-1}$ |

## Partea B

Atomii de hidrogen adsorbiti sunt apoi fie absorbiti in masa metalului, fie se recombina si se desorb inapoi in faza gazoasa, asa cum indica reactiile (1a) si (1b). H(ab) reprezinta atomii de hidrogen absorbiti in masa metalului.

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

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

Vitezele de reactie pe suprafata pentru adsorbtie, desorbtie si absorbtie sunt, respectiv: $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ si $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Ele sunt exprimate ca:

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

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

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

unde $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ si $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ sunt constantele de viteza si $P_{\mathrm{H_2}}$ este presiunea $\mathrm{H_2}$. Din situsurile disponibile pe suprafata, $\theta$ ($0 \leq \theta \leq 1$) este fractia ocupata de atomii de H. Se presupune ca adsorbtia si desorbtia sunt mai rapide decat absorbtia ($r_1, r_2 \gg r_3$) si ca $\theta$ ramane constant.

**B.1** $r_3$ poate fi exprimat ca: 5pt

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

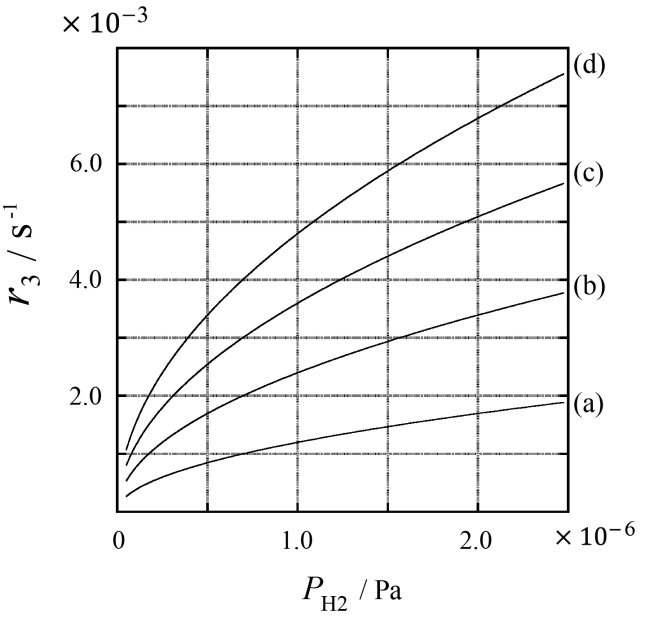
**Da expresia** lui $C$ utilizand $k_1$ si $k_2$.

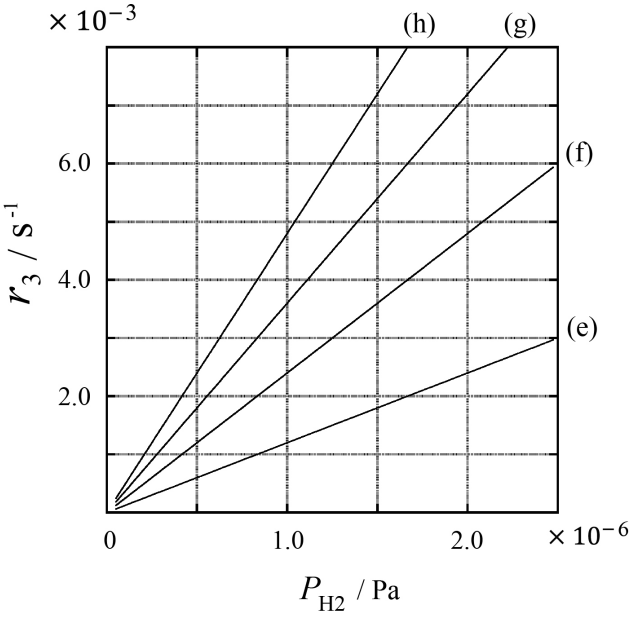
O proba de metal cu suprafata $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m$^2$ a fost introdusa intr-un container (1L = $1.0 \times 10^{-3}$ m$^3$) cu $H_2$ ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa ). Densitatea situsurilor cu atomi de hidrogen adsorbiti pe suprafata a fost $N = 1.3 \times 10^{18}$ m$^{-2}$. Temperatura suprafatei a fost mentinuta la $T = 400$ K. Cand a avut loc reactia (1) , $P_{H_2}$ a scazut cu o viteza constanta $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s$^{-1}$. Se presupune ca $H_2$ este gaz ideal si ca volumul probei metalice este neglijabil.

**B.2** **Calculeaza** cantitatea, in moli, de atomi de H absorbiti pe unitatea de suprafata in unitatea de timp, $A$ [mol s$^{-1}$ m$^{-2}$]. 3pt

**B.3** La $T = 400$ K, $C$ are valoarea $1.0 \times 10^2$ Pa$^{-1}$. **Calculeaza** valoarea lui $k_3$la 400 K. Daca nu ai obtinut raspunsul la **B.2**, utilizeaza $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s$^{-1}$ m$^{-2}$. 3pt

**B.4** La o temperatura diferita $T$, sunt date $C = 2.5 \times 10^3$ Pa$^{-1}$ si $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s$^{-1}$. Pentru $r_3$ ca functie de $P_{H_2}$la aceasta temperatura, **selecteaza** graficul corect din (a)–(h). 3pt



# Hidrogen pe suprafața metalului

## Partea A

**A.1** (6 pt)

| (i) | (ii) | (iii) |
|---|---|---|
| | | |

**A.2** (4 pt)

| (i) | (ii) |
|---|---|
| | |

## Partea B

**B.1** (5 pt)

$C =$ _____

**B.2** (3 pt)

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

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$ _____ $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

_____

ROU-3 C-2 C-1

**ROU-3 C-2 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 2
## Cover sheet

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

# Capsula de timp a izotopilor

| 11 % din total | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Intrebare | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | **Total** |
| Puncte | 8 | 8 | 10 | 9 | **35** |
| Punctaj | | | | | |



Entitatile moleculare care difera numai prin compozitia izotopica, cam sunt $CH_4$ si $CH_3D$, sunt denumite izotopologi. Se considera ca izotopologii au aceleasi proprietati chimice. Cu toate acestea, in natura exista o mica diferenta.

Se presupune ca toate substantele de la aceasta intrebare sunt in faza gazoasa.

Se considera urmatorul echilibru:

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

Entropia, $S$, creste cu cresterea numarului de stari microscopice posibile ale sistemului, $W$:

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

$W = 1$ pentru $^{12}C^{16}O_2$ si $^{12}C^{18}O_2$. Dimpotriva, $W = 2$ pentru $^{12}C^{16}O^{18}O$ , intrucat in aceasta molecula atomii de oxigen sunt discernabili. Deoarece membrul drept al ecuatiei care descrie echilibrul din ecuatia 1 are doua molecule $^{12}C^{16}O^{18}O$ , $W = 2^2 = 4$.

**A.1** Variatia de entalpie, $\Delta H$, in ecuatia 3 este pozitiva, indiferent de temperatura 8pt

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

**Calculeaza** constantele de echilibru , $K$, pentru ecuatia 3 la temperaturi foarte joase ( $T \rightarrow 0$) si foarte mari ($T \rightarrow +\infty$). Presupune ca reactia ramane neschimbata la aceste temperaturi si ca $\Delta H$ converge catre o valoare constanta la temperaturi foarte mari.

Δ*H* pentru procesul urmator poate fi explicata prin vibratiile moleculare

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

La $T$ = 0 K, energia de vibratie a moleculei diatomice care are frecventa de vibratie $\nu$ [$s^{-1}$] se exprima prin relatiile:

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

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

unde $k$ este constanta de forta si $\mu$ este masa redusa, care se exprima in functie de masele celor doi atomi, $m_1$ si $m_2$, din molecula diatomica, conform relatiei:

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

**A.2** Vibratia $H_2$ este 4161,0 $cm^{-1}$, atunci cand se raporteaza in numere de unda. 8pt
**Calculeaza** $\Delta H$ pentru urmatoarea ecuatie la $T$ = 0 K in unitati J $mol^{-1}$.

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

Se presupune ca:

- numai energia de vibratie contribuie la $\Delta H$.
- valorile $k$ pentru $H_2$, HD si $D_2$ sunt identice.
- masa H este 1 Da si masa D este 2 Da.

Raportul molar al $H_2$, HD si $D_2$ depinde intr-un sistem la echilibru de temperatura. In cele ce urmeaza, $\Delta_{D_2}$ este definit ca schimbarea raportului molar al $D_2$.

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

Aici, $R_{D_2}$ se refera la $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in proba si $R^*_{D_2}$ la $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ atunci cand$T \to +\infty$. De retinut ca distributia izotopilor devine intamplatoare la $T \to +\infty$.

**A.3** **Calculeaza** $\Delta_{D_2}$ cu abundenta naturala a D, atunci cand schimbul izotopic este in echilibru la temperatura la care $K$ in ecuatia 4 este 0,300. Se presupune ca rapoartele de abundenta naturala ale D si H sunt, respectiv: $1.5576 \times 10^{-4}$ si $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

In general, raportul molar al izotopologului dublu substituit care contine doi izotopi grei intr-o molecula creste cu scaderea temperaturii. Sa consideram raportul molar al moleculelor $CO_2$ cu masele moleculare 44 si 47, care sunt descrise mai jos ca $CO_2[44]$ si $CO_2[47]$ . Cantitatea $\Delta_{47}$ este definita ca:

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

$R_{47}$ se refera la $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in proba si $R^*_{47}$ la $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ la $T \to +\infty$. Abundentele naturale ale atomilor de carbon si oxigen sunt indicate mai jos; ignora izotopii care nu sunt aratati aici.

| | $^{12}C$ | $^{13}C$ |
|---|---|---|
| abundenta naturala | 0.988888 | 0.011112 |

| | $^{16}O$ | $^{17}O$ | $^{18}O$ |
|---|---|---|---|
| abundenta naturala | 0.997621 | 0.0003790 | 0.0020000 |

Dependenta de temperatura a $\Delta_{47}$ este determinata dupa cum urmeaza, unde $T$ este temperatura absoluta in unitati K:

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

**A.4** $R_{47}$ intr-un plancton fosil obtinut de pe fundul marii Antarctice a fost $4.50865 \times 10^{-5}$. **Estimeaza** temperatura utilizand $R_{47}$. 9pt
Aceasta temperatura este interpretata ca temperatura aerului in timpul epocii in care a trait planctonul. Considera in calcule numai cel mai comun izotopolog $CO_2[47]$.

# Capsula de timp a izotopilor

**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

**ROU-3 C-3 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 3
## Cover sheet

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

# Legea Lambert–Beer?

| 8 % din total | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Intrebare | A.1 | B.1 | B.2 | **Total** |
| Puncte | 10 | 6 | 6 | **22** |
| Punctaj | | | | |

In aceasta problema vei ignora absorbtia celulei si a solventului. Temperaturile tuturor solutiilor si gazelor sunt tinute constante la 25 °C.

## Partea A

O solutie apoasa **X** a fost preparata utilizand HA si NaA. Concentratiile $[A^-]$, $[HA]$ si $[H^+]$ in solutia **X** sunt, respectiv: $1.00 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$, si $1.00 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$, care sunt corelate cu urmatorul echilibru acido-bazic:

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

In Partea A, lungimea drumului optic este $l$. Se neglijeaza schimbarea densitatii solutiei prin diluare. Se presupune ca nu au loc alte reactii in afara celei din ecuatia 1.

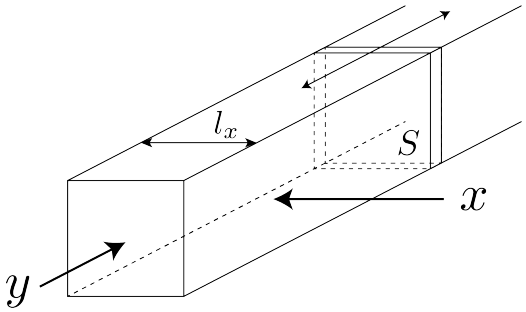
**A.1** Absorbanta lui **X** a fost $A_1$ la lungimea de unda $\lambda_1$. Apoi, solutia **X** a fost diluata la dublul volumului initial utilizand acid clorhidric cu pH = 2.500. Dupa dilutie, absorbanta a fost tot $A_1$ la $\lambda_1$. **Determina** raportul $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, unde $\varepsilon_{HA}$si $\varepsilon_{A^-}$ reprezinta, respectiv, coeficientii de absorbtie ai HA si $A^-$ la $\lambda_1$. 10pt

## Partea B

Sa consideram urmatorul echilibru in faza gazoasa:

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

Gazul pur D este introdus intr-un container paralelipipedic care are un perete transparent mobil cu o sectiune $S$ (vezi figura de mai jos) la presiunea $P$, iar echilibrul este stabilit in timp ce presiunea totala este mentinuta la $P$. Absorbanta gazului este $A = \varepsilon(n/V)l$, unde $\varepsilon$, $n$, $V$, si $l$ sunt, respectiv: coeficientul de absorbtie, cantitatea de gaz in moli, volumul gazului, lungimea drumului optic. Se presupune ca toate componentele amestecului gazos se comporta ca gaz ideal.




Daca este necesar, utilizeaza urmatoarele difinitii

| | Stare initiala | | Dupa echilibru | |
|---|---|---|---|---|
| | D | M | D | M |
| Presiune partiala | $P$ | $0$ | $p_\mathrm{D}$ | $p_\mathrm{M}$ |
| Cantitate in moli | $n_0$ | $0$ | $n_\mathrm{D}$ | $n_\mathrm{M}$ |
| Volum | $V_0$ | | $V$ | |

**B.1** Absorbanta gazului la $\lambda_{\mathrm{B1}}$, masurata din directia $x$ ($l = l_x$) a fost $A_{\mathrm{B1}}$ , atat in starea initiala cat si dupa echilibru. **Determina** raportul $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ la $\lambda_{\mathrm{B1}}$, unde $\varepsilon_\mathrm{D}$ si $\varepsilon_\mathrm{M}$ reprezinta, respectiv, coeficientii lui D si M, — 6pt

**B.2** Absorbanta gazului la $\lambda_{\mathrm{B2}}$ masurata din directia $y$ a fost $A_{\mathrm{B2}}$ atat in stare initiala ($l = l_{y0}$) cat si dupa echilibru ($l = l_y$). **Determina** raportul $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ la $\lambda_{\mathrm{B2}}$. — 6pt

# Legea Lambert–Beer?

## Partea A

**A.1** (10 pt)

(Continuare pe pagina următoare)

**A.1 (cont.)**

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

## Partea B

**B.1** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**B.2** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**ROU-3 C-4 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 4
## Cover sheet

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

# Chimia de oxido-reducere a zincului

| 11 % din total | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Intrebare | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | **Total** |
| Puncte | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | **32** |
| Punctaj | | | | | | | |



Zincul a fost utilizat de multa vreme la obtinerea alamei si a otelurilor. Zincul continut in apele reziduale este separat prin preciptare pentru a detoxifica apa, iar precipitatul este redus pentru a obtine zinc metalic, care este reutilizat.

## Partea A

Echilibrul de dizolvare a hidroxidului de zinc $Zn(OH)_2(s)$ la 25 °C si constantele de echilibru relevante sunt date in ecuatiile 1–4.

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

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

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

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

Solubilitatea, $S$, a zincului (concentratia zincului in solutie apoasa saturata) este data in ecuatia 5.

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

| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | Cand echilibrele din ecuatiile 1–4 sunt stabilite, **calculeaza** intervalul de pH in care $[Zn(OH)_2(aq)]$ are valoarea cea mai mare dintre $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ si $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$. | 6pt |

| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | O solutie apoasa saturata de $Zn(OH)_2(s)$ cu pH = 7.00 a fost preparata si filtrata. NaOH a fost adaugat filtratului pentru a-i creste pH-ul la 12.00. **Calculeaza** procentul molar al zincului care precipita cand pH-ul creste de la 7.00 la 12.00. Se neglijeaza schimbarile de volum si temperatura. | 5pt |

## Partea B

In continuare, hidroxidul de zinc recuperat este incalzit pentru a obtine oxid de zinc, conform ecuatiei de mai jos:

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

Oxidul de zinc este apoi redus la zinc metalic cu hidrogen:

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

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | Pentru ca reactia (7) sa aiba loc la o presiune a hidrogenului mentinuta la 1 bar, este necesar sa se reduca presiunea partiala a vaporilor de apa formati. **Calculeaza** limita superioara a presiunii partiale a vaporilor de apa pentru ca reactia (7) sa aiba loc la 300 °C. Aici, energiile Gibbs de formare a oxidului de zinc si a vaporilor de apa la 300 °C si 1 bar pentru toate speciile gazoase sunt, respectiv: $\Delta G_{ZnO}(300°C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol$^{-1}$ si $\Delta G_{H_2O}(300°C) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol$^{-1}$. | 4pt |

Zincul metalic este utilizat ca electrod negativ (anod) pentru bateriile metal-aer. Electrodul consta in Zn si ZnO. Se utlizeaza urmatoarea reactie redox pentru a genera electricitate cu o forta electromotoare (f.e.m.) la 25 °C si presiunea 1 bar, $E°$.

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

| | | |
|---|---|---|
| **B.2** | O baterie zinc–aer a fost descarcata la 20 mA timp de 24 ore. **Calculeaza** schimbarea de masa a electrodului negativ (anod) al bateriei. | 3pt |



Muntele Fuji

**B.3** Considera ca schimbarea f.e.m. a bateriei zinc–aer depinde de mediul inconjurator. **Calculeaza** f.e.m. a bateriei pe varful muntelui Fuji, unde temperatura si altitudinea sunt, respectiv: $-38\,^{\circ}$C (februarie) si 3776 m. Presiunea atmosferica este data de: 5pt

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

la altitudinea $h\,[\text{m}]$ si temperatura $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Raportul molar al oxigenului in atmosfera este $21\%$. Variatia energiei Gibbs in reactia (8) este $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2\,\text{kJ mol}^{-1}$ la $-38\,^{\circ}$C si 1 bar.

**B.4** **Calculeaza** variatia energiei Gibbs pentru reactia (6) at $25\,^{\circ}$C. Potentialele standard de reducere $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ și $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ la $25\,^{\circ}$C si 1 bar sunt date de relatiile (10) si, respectiv, (11). 9pt

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

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

# Chimia de oxido-reducere a zincului

## Partea A

**A.1** (6 pt)

_____ < pH < _____

**A.2** (5 pt)

_____ %

## Partea B

**B.1** (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

**B.2** (3 pt)

_____ g

**B.3** (5 pt)

V

**B.4** (9 pt)

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

**ROU-3 C-5 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 5
## Cover sheet

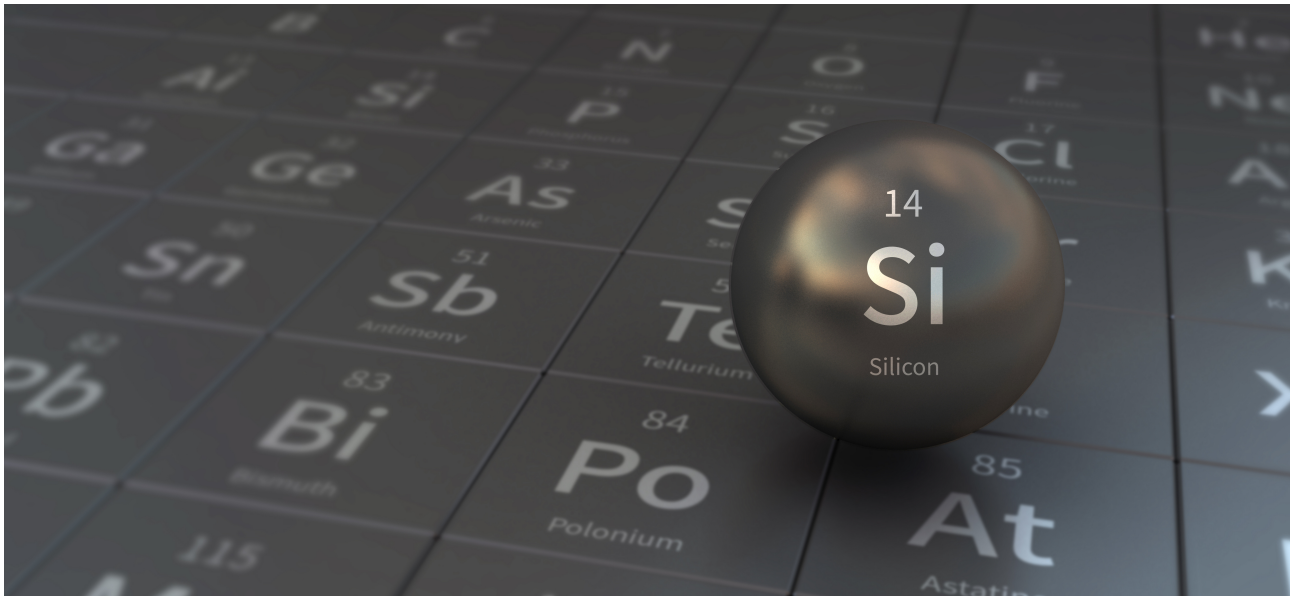
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

# Q5-1

Romanian (Romania)

## Misteriosul siliciu

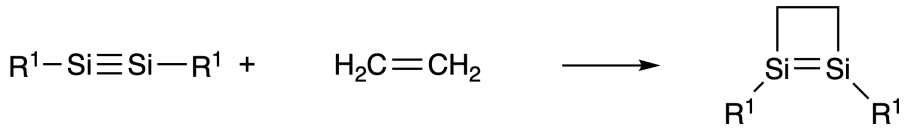
| 12 % din total | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Întrebare | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | **Total** |
| Puncte | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | **60** |
| Punctaj | | | | | | | | |




Deși siliciul este tot un element din grupa 14 precum carbonul, proprietățile diferă semnificativ.

### Partea A

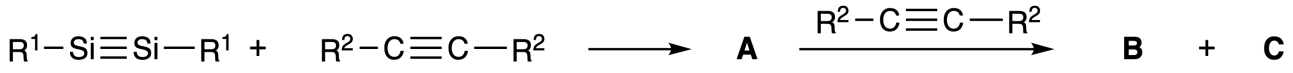
Spre deosebire de legătura triplă carbon-carbon, legătura triplă siliciu-siliciu într-un compus cu formula $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: substituent organic) este extrem de reactivă. De exmplu, reacționează cu etena pentru a forma un produs ciclic care conține un ciclu tetraatomic.




Când $R^1–Si \equiv Si–R^1$ este tratat cu o alchină ($R^2–C \equiv C–R^2$), se formează ciclul tetraatomic **A** ca intermediar inițial. Reacția ulterioară a unei alte molecule de $R^2–C \equiv C–R^2$ cu **A** permite formarea izomerilor **B** și **C**, ambii conținând structuri conjugate ciclice de tipul benzenului, așa numiții 'disilabenzeni' care conțin un ciclu hexaatomic și au formula $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

# Q5-2

Romanian (Romania)




Analiza $^{13}C$ RMN a scheletelor hexaatomice corespunzătoare $Si_2C_4$ indică două semnale pentru **B** și un semnal pentru **C**.

**A.1** **Desenează** formulele de structură pentru **A**, **B**, și **C** folosind $R^1$, $R^2$, Si, și C, cu una dintre structurile de rezonanță posibile. 9pt

**A.2** **Calculează** energia de stabilizare aromatică (ASE) pentru benzen și **C** (în cazul $R^1 = R^2 = H$) ca valori pozitive, considerând variația de entalpie pentru reacțiile de hidrogenare a sistemelor nesaturate indicate mai jos (Fig. 1). 7pt

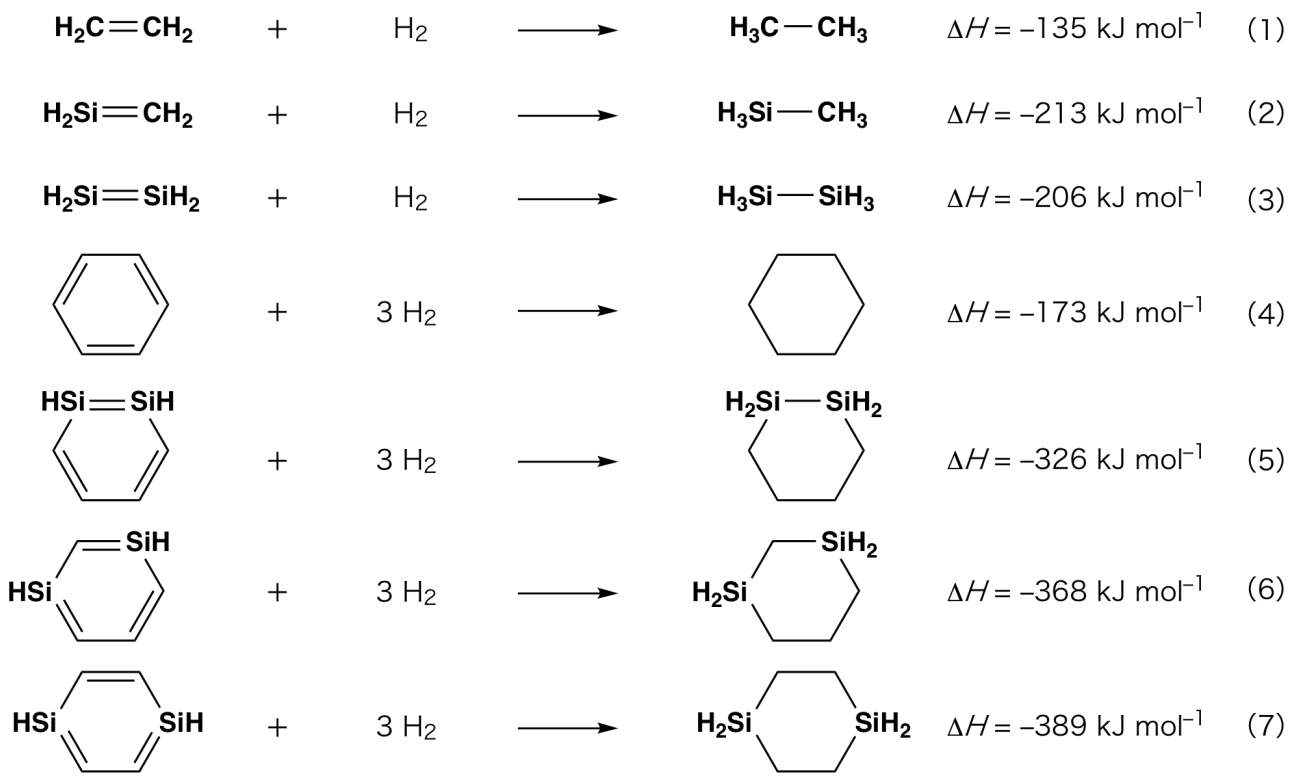



Fig. 1

Prin încălzirea unei soluții în xilen a lui **C**, are loc izomerizarea pentru a forma un amestec în echilibru de compuși **D** și **E**. Raportul molar este **D** : **E** = 1 : 40.0 la 50.0 °C și **D** : **E** = 1 : 20.0 la 120.0 °C.

**A.3** **Calculează** $\Delta H$ pentru transformarea lui **D** în **E**. Consideră că $\Delta H$ nu depinde de temperatură. 6pt

Izomerizare lui **C** în **D** și **E** are loc prin transformarea legăturilor $\pi$ în legături $\sigma$ fără ruperea niciunei legături $\sigma$. O analiză $^{13}C$ RMN a indicat un semnal pentru scheletul $Si_2C_4$ a lui **D** și două semnale pentru **E**. Scheletul lui **D** nu conține niciun ciclu triatomic, în timp ce **E** conține două cicluri triatomice care au o punte comună.

**A.4** **Desenează** formulele de structură pentru **D** și **E** folosind $R^1$, $R^2$, Si, și C. 10pt

## Partea B

Siliciul poate forma compuși coordinativi cu număr de coordinare mare (> patru substituenți) cu elemente electronegative pentru fluorul. Cum fluorurile metalice se folosesc adesea ca reactivi de fluorurare, fluorurile de siliciu cu număr de coordinare mare pot fi, de asemenea, reactivi de fluorurare.

Reacția de fluorurare a $CCl_4$ folosind $Na_2SiF_6$ s-a realizat după cum urmează.

- **Standardizarea soluției de $Na_2SiF_6$** :

· Preparare

Soluție apoasă **F**: 0.855 g $Na_2SiF_6$ (188.053 g $mol^{-1}$) dizolvate în apă (volum total: 200 mL).

Soluție apoasă **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g $mol^{-1}$) dizolvate în apă (volum total: 200 mL).

· Procedura

Titrarea cu precipitare a unei soluții de **F** (50.0 mL) prin adăugarea prin picurare a unei soluții de **G** în prezența de *xylenol orange* ca indicator, care coordinează la $Ce^{3+}$. După adăugarea a 18.8 mL de soluție **G**, culoarea soluției s-a modificat de la galben la fucsină (magenta). Precipitatul format este un compus binar care conține $Ce^{3+}$, și singurul compus pe bază de siliciu rezultat este $Si(OH)_4$.

**B.1** **Scrie** ecuația reacției chimice egalată pentru reacția $Na_2SiF_6$ cu $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reacția $CCl_4$ cu $Na_2SiF_6$:**

(Pierderile de substanță prin, de ex. evaporare, sunt neglijabile pe parcursul următoarelor operații.)

$Na_2SiF_6$($x$ [g]) s-a adăugat la $CCl_4$ (500.0 g) și s-a încălzit la 300 °C într-un vas de reacție sigilat, rezistent la presiune. $Na_2SiF_6$ nereacționat și NaCl rezultat s-au îndepărtat prin filtrare. Filtratul s-a diluat la un volum total de 1.00 L cu $CCl_4$ (soluție **H**). Spectrele RMN de $^{29}Si$ și $^{19}F$ pentru soluția **H** au indicat $SiF_4$ ca unic compus al siliciului. În spectrul $^{19}F$ RMN, în afară de $SiF_4$,s-au observat semnale corespunzătoare pentru $CFCl_3$, $CF_2Cl_2$, $CF_3Cl$, și $CF_4$ (*cf.* Tabel 1). Rapoartele integralelor în spectrul $^{19}F$ RMN sunt proporționale cu numărul de nuclee de fluor.

Tabel 1

| Date $^{19}F$ RMN | $CFCl_3$ | $CF_2Cl_2$ | $CF_3Cl$ | $CF_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Rapoartele integralelor | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

$SiF_4$ hidrolizează pentru a forma $H_2SiF_6$ conform ecuației 8:

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

O soluție de **H** (10 mL) s-a adăugat unei cantități în exces de apă, ceea ce a condus la hidroliza completă a $SiF_4$. După separare, $H_2SiF_6$ rezultat la hidroliză în soluție apoasă s-a neutralizat și transformat total în $Na_2SiF_6$ (soluție apoasă **J**).

Precipitatul de $Na_2SiF_6$ nereacționat și NaCl, care a fost îndepărtat prin filtrare în etapa inițială (subliniate), a fost complet dizolvat în apă pentru a forma o soluție apoasă (soluția **K**; 10.0 L).

Apoi, s-au realizat titrări suplimentare cu precipitare folosind soluție **G**, iar punctele de echivalență ale titrarilor cu **G** au fost următoarele:

·Pentru soluția **J** (întreaga cantitate): 61.6 mL.

·Pentru 100 mL soluție **K**: 44.4 mL.

De reținut că coexistența NaCl sau $SiO_2$ nu are niciun efect asupra titrării cu precipitare.

| | | |
|---|---|---|
| **B.2** | **Calculează** masa de NaCl rezultată în vasul de reacție (informația subliniată), și **calculează** masa ($x$ [g]) de $Na_2SiF_6$ folosită ca materie primă. | 15pt |

| | | |
|---|---|---|
| **B.3** | 77.8% din $CCl_4$ folosită ca materie primă a rămas nereacționată. **Calculează** masa de $CF_3Cl$ rezultată. | 8pt |

# Misteriosul siliciu

## Partea 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)

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

**A.4** (10 pt)

| **D** (5 pt) | **E** (5 pt) |
|---|---|
| | |

## Partea B

**B.1** (5 pt)

_____

**B.2** (15 pt)

(Continuare pe pagina următoare)

**B.2 (cont.)**

NaCl : _____ g, $Na_2SiF_6$ : _____ g

**B.3** (8 pt)

$CF_3Cl$ : _____ g

**ROU-3 C-6 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 6
## Cover sheet

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

# Q6-1

Romanian (Romania)

# Chimia stării solide a metalelor tranziționale

| 13 % din total | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Intrebare | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | **Total** |
| Puncte | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | **45** |
| Punctaj | | | | | | | | | | | |



Vulcan pe insula Sakurajima

## Partea A

Japonia este una din tarile cu cel mai mare numar de vulcani. Cand mineralele silicat cristalizeaza din magma, o parte din ionii metalelor tranzitionale ($M^{n+}$) din magma este incorporata in silicati. Ionii $M^{n+}$ studiati in problema sunt coordinati de ionii oxid ($O^{2-}$) si adopta un numar de coordinare 4 si geometrie tetraedrica ($T_d$) in magma si numar de coordinare sase si geometrie octaedrica ($O_h$) in silicati, in ambele cazuri cu o configuratie high-spin. Coeficientul de distributie a ionilor $M^{n+}$ intre silicati si magma, $D$, poate fi exprimat prin:

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

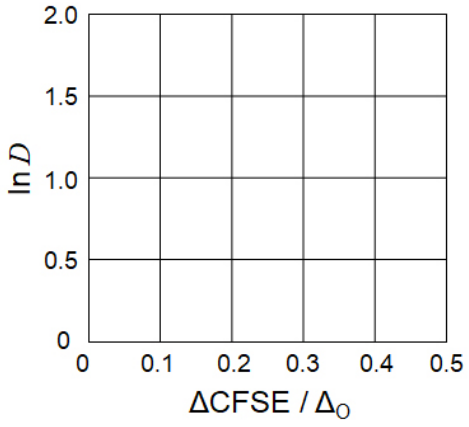
unde $[M]_s$ si $[M]_l$ sunt concentratiile ionilor $M^{n+}$ in silicati, respectiv in magma. Tabelul de mai jos arata valorile $D$ ca exemple pentru $Cr^{2+}$ and $Mn^{2+}$ .

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

Fie $\Delta_O$ si $CFSE^O$ separarea energetica a orbitalilor d pentru $M^{n+}$ si, respectiv, energia de stabilizare in camp cristalin de simterie $O_h$. Fie $\Delta_T$ si $CFSE^T$ definite in mod similar pentru simetrie $T_d$ .

**A.1** **Calculeaza** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE in functie de $\Delta_O$ pentru $Cr^{2+}$, $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$; se considera ca $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

**A.2** S-a observat o dependenta liniara atunci cand se reprezinta $D$ in functie de ΔCFSE / $\Delta_O$ ,intr-un sistem de axe de coordonate cartezian
**Estimeaza** $D$ pentru $Co^{2+}$. 3pt




Oxizii metalici MO (M: Ca, Ti, V, Mn, sau Co) cristalizeaza intr-o retea de tip clorura de sodiu, in care ionii $M^{n+}$ adopta o geometrie $O_h$ si configuratie high-spin. Entalpia de retea a acestor oxizi este dominata in special de interactiuni coulombiene, in care intervin razele si sarcinile ionilor, si o anumita contributie a CFSE a $M^{n+}$ in camp de simetrie $O_h$.

**A.3** **Alege** setul potrivit de entalpii de retea [kJ $mol^{-1}$] din una din optiunile (a) - (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 |

## Partea B

Un oxid mixt **A**, care contine ioni $La^{3+}$ si $Cu^{2+}$, cristalizeaza cu o celula elementara tetragonala, prezentata in Fig. 1. In octaedrul $[CuO_6]$ , legatura Cu–O de-a lungul axei z ($l_z$) este mai lunga decat de-a lungul axei *x* ($l_x$), iar $[CuO_6]$ este distorsionat de la geometria $O_h$. Aceasta distorsiune ridica degenerarea orbitalilor $e_g$ ($d_{x^2-y^2}$ si $d_{z^2}$).

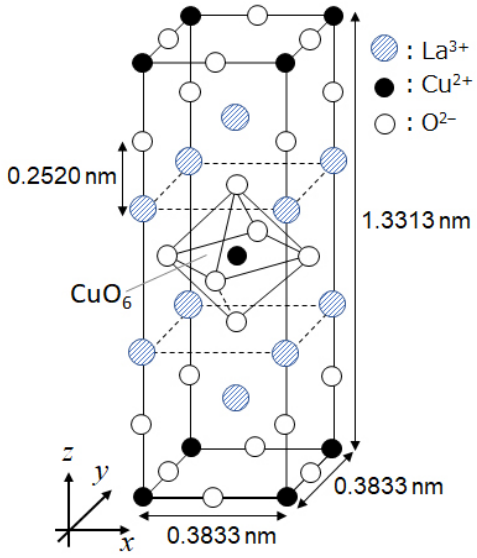



Fig. 1

**A** poate fi sintetizat prin descompunerea termica a complexului **B** (piroliza), care este format prin amestecarea clorurilor metalelor respective in solutie apoasa amoniacala diluata continand acid scuaric $C_4H_2O_4$, care este un diacid. Comportarea pirolitica a lui **B** in aer uscat indica o pierdere de masa de 29.1% pana la 200 °C, datorata piederii moleculeor de apa de cristalizare, urmata de o alta pierdere de masa pana la 700 °C datorata eliberarii de molecule $CO_2$. Pierderea totala de masa la formarea lui **A** din **B** este 63.6%. In timpul pirolizei se elibereaza numai molecule de apa si $CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Scrie** formulele chimice ale lui **A** si **B**. | 6pt |
| **B.2** | **Calculeaza** $l_x$ si $l_z$ utilizand Fig. 1. | 4pt |
| **B.3** | Pentru $Cu^{2+}$ in octaedrul distorsionat $[CuO_6]$ din compusul **A** (Fig. 1) **scrie** numele orbitalilor rezultati prin scindarea orbitalilor $e_g$ ($d_{x^2-y^2}$ si $d_{z^2}$) in (i) si (ii), si **deseneaza** configuratia electronica in caseta punctata din foaia de raspunsuri | 4pt |

**A** este un izolator. Candun ion $La^{3+}$ este inlocuit cu un ion $Sr^{2+}$, se genereaza un gol in reteaua cristalina care poate conduce electricitatea. Ca rezultat, compusul **A** dopat cu $Sr^{2+}$prezinta supraconductivitate sub 38 K. Cand reactia de substitutie pentru **A** are loc, se genereaza $2.05 \times 10^{27}$ goluri $m^{-3}$ .

| | | |
|---|---|---|
| **B.4** | **Calculeaza** procentul de $La^{3+}$ substituit cu $Sr^{2+}$bazat pe raportul molar in reactia de substitutie. Considera ca valentele ionilor consituienti si structura cristalina nu sunt modificate prin reactia de substitutie. | 4pt |

## Partea C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ este compus din patru $CH_3CO_2^-$ coordinati la doi $Cu^{2+}$ (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ are o simetrie inalta, cu doua axe trecand prin atomii de carbon ai celor patru $CH_3CO_2^-$ si o axa trecand prin cei doi $Cu^{2+}$, toate reciproc perpendiculare. Cand un ligand dicarboxilat este utlizat in locul $CH_3CO_2^-$, se formeaza un complex "cusca". Complexul cusca $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ este compus din liganzi dicarboxilat planari **L1** (Fig. 2B) si $Cu^{2+}$ (Fig. 2C). Unghiul $\theta$ dintre directiile de coordinare ale celor doi carboxilati , indicate prin sageti in Fig. 2B, determina structura de cusca a complexului. Valoarea lui $\theta$ este 0° pentru **L1**. Atomii de hidrogen nu sunt reprezentati in Fig. 2.

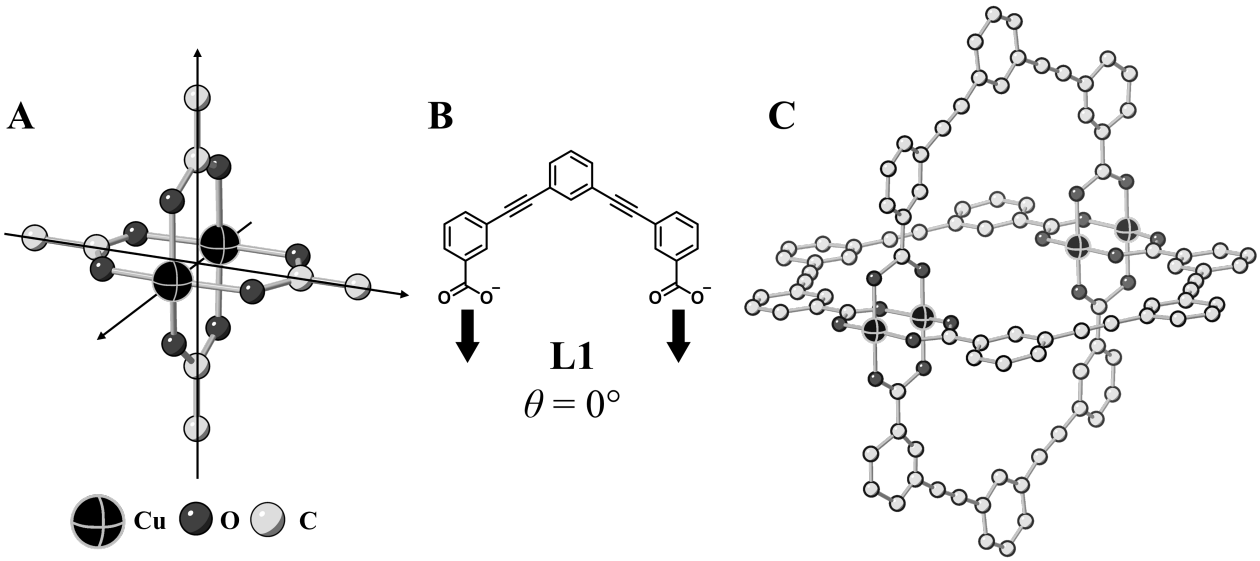
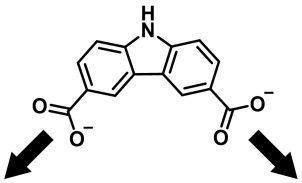



Fig. 2

**C.1** Valoarea lui $\theta$ pentru ligandul dicarboxilat planar **L2** de mai jos este fixata la 90˚. Daca compozitia complexului cusca format din **L2** si $Cu^{2+}$ este $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **determina** cea mai mica combinatie de numere intregi *n* si *m*. Se presupune ca numai gruparile $CO_2^-$ ale lui **L2** formeaza legaturi coordinative cu ionii $Cu^{2+}$. 5pt



**L2**

$\theta = 90°$

# Q6-6

Romanian (Romania)

Un complex de zinc, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contine patru ioni tetraedrici $Zn^{2+}$, sase ioni $CH_3CO_2^-$, si un ion $O^{2-}$ (Fig. 3A). In $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, ionul $O^{2-}$ este localizat in origine si cele trei axe ortogonale trec prin atomii de carbon ai $CH_3CO_2^-$. Atunci cand ionul *p*-benzendicarboxilat (Fig. 3B, **L3**, $\theta$ = 180°) este utilizat in locul $CH_3CO_2^-$, clusterii de $Zn^{2+}$ se unesc intre ei pentru a forma un solid cristalin (**X**) care este denumit "polimer de coordinare poros" (Fig. 3C). Compozitia lui **X** este $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, si are o structura cubica cu pori de dimensiuni nano. Un por este reprezentat ca o sfera in Fig. 3D, si fiecare ion de zinc tetraedric, $Zn^{2+}$, dintr-un cluster este reprezentat printr-un poliedru de culoare gri inchis in Fig. 3C si 3D. Atomii de hidrogen nu sunt reprezentati in Fig. 3.

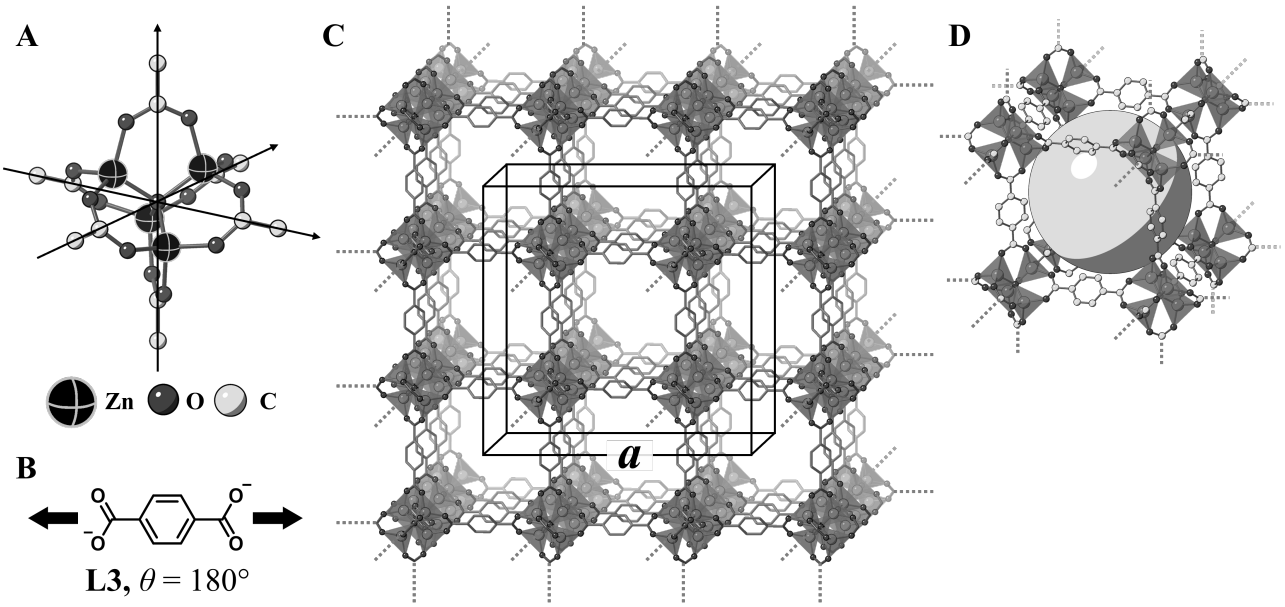



Fig. 3

| | | |
|---|---|---|
| **C.2** | **X** are o celula elementara cubica cu lungimea $a$ a muchiei (Fig. 3C) si densitatea 0.592 g cm$^{-3}$. **Calculeaza** $a$ in [cm]. | 5pt |

| | | |
|---|---|---|
| **C.3** | **X** contine un numar considerabil de pori si 1 g **X** poate gazdui $3.0 \times 10^2$ mL de $CO_2$ gazoz in pori la 1 bar si 25 °C. **Calculeaza** numarul mediu de molecule $CO_2$ dintr-un por. | 5pt |

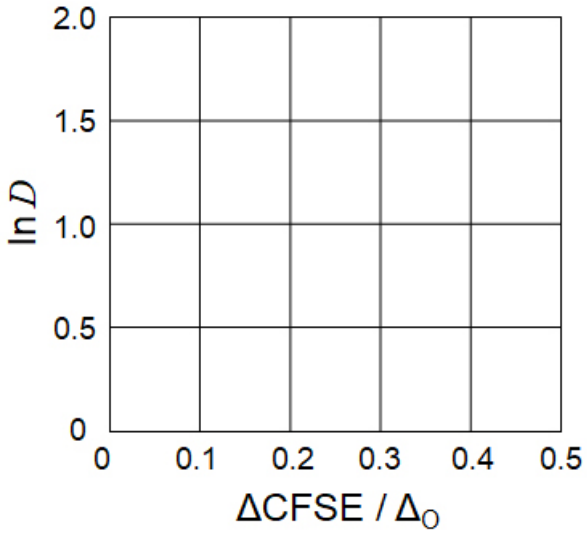
# Chimia stării solide a metalelor tranziționale

## Partea A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (3 pt)




$D$ : _____

**A.3** (3 pt)

_____

## Partea B

**B.1** (6 pt)

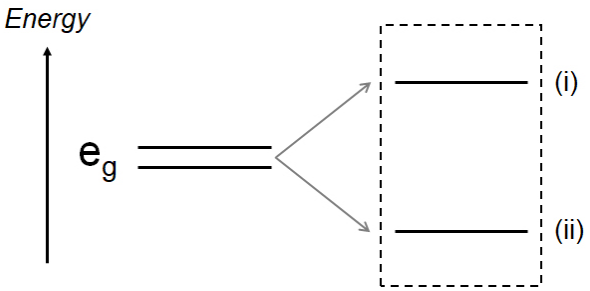
A : _____, B : _____

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____




**B.4** (4 pt)

_____ %

## Partea C

**C.1** (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

**C.2** (5 pt)

$a =$ _____ cm

**C.3** (5 pt)

**ROU-3 C-7 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 7
## Cover sheet

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

# Joaca cu aromaticitatea non-benzenoidă

| 13 % din total | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Întrebare | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | **Total** |
| Puncte | 5 | 2 | 19 | 10 | **36** |
| Punctaj | | | | | |

Prof. Nozoe (1902–1996) a pus bazele domeniului de cercetare a compușilor aromatici non-benzenoizi. care sunt acum omniprezenți în chimia organică.



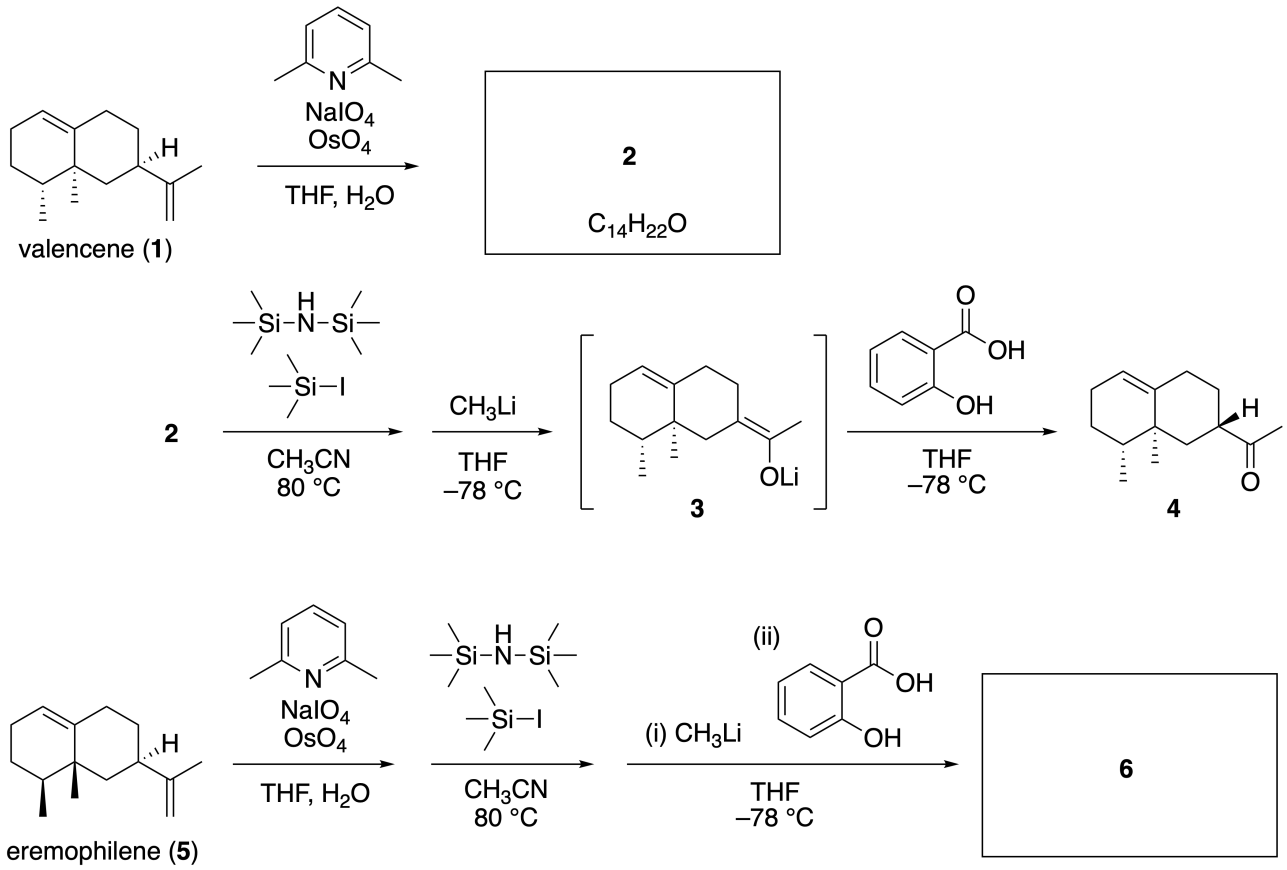
Poză furnizată de: Tohoku Univ.

## Partea A

Lineariifolianona este un produs natural cu o structură unică, care a fost izolat din *Inula linariifolia*. Din valencene (**1**), într-o singură etapă rezultă **2**, înaintea unei secvențe de trei etape prin intermediul lui **3** se formează cetona **4**. Eremophilene (**5**) se transformă în **6** realizând aceeași secvență în patru etape .



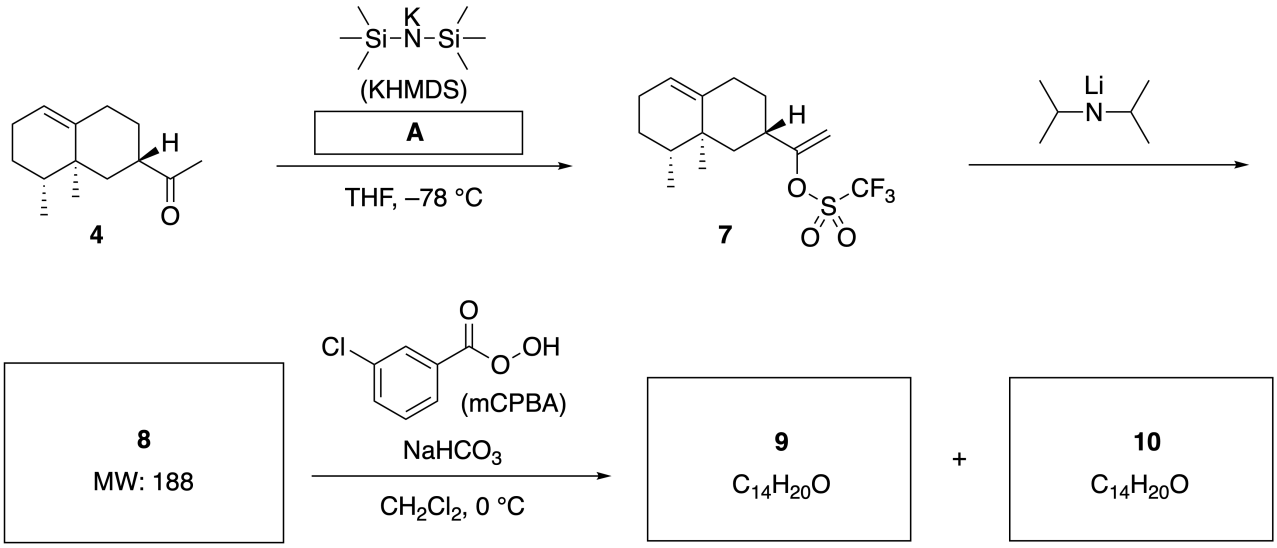
*Inula linariifolia*

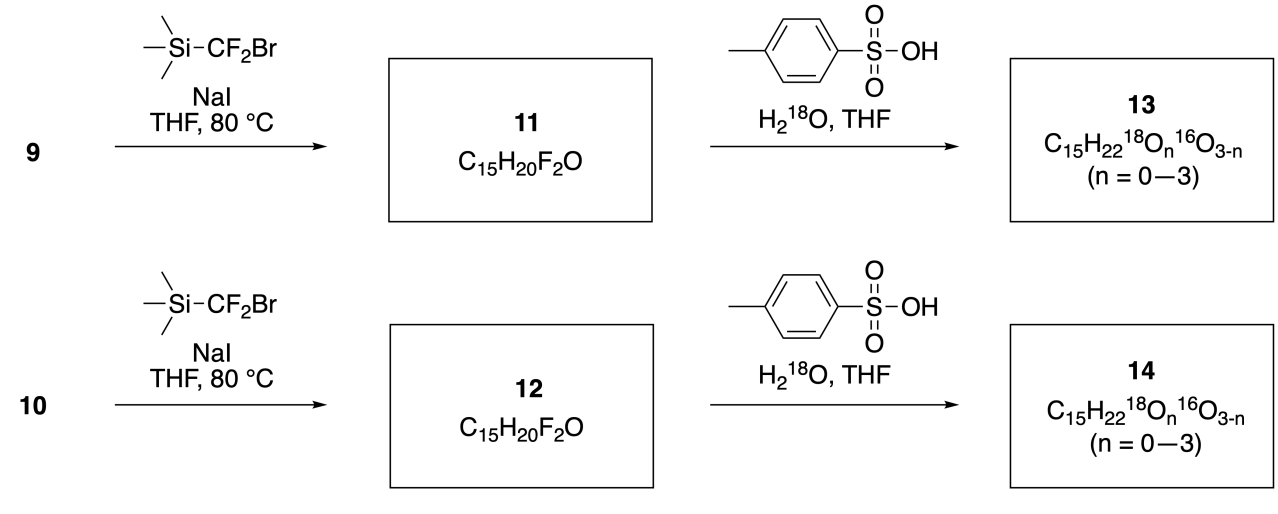


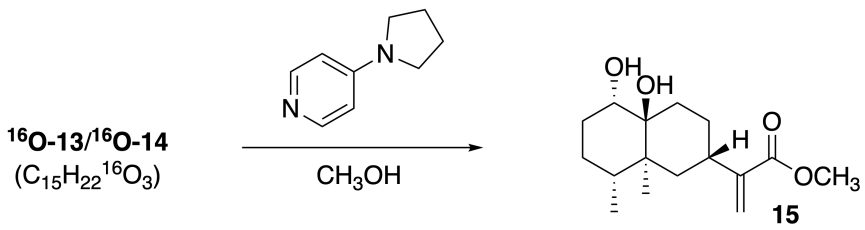

| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **<u>Desenează</u>** structurile **2** și **6** și indică clar stereochimia unde este cazul. | 5pt |

Apoi, cetona **4** se transformă în esterul **15**. Compusul **8** (masa moleculară: 188) prezintă toate stereocentrele din **7**. Compușii **9** și **10** au cinci stereocentre și nicio legătură dublă carbon-carbon. Consideră că $H_2{}^{18}O$ se folosește în loc de $H_2{}^{16}O$ pentru sinteza linearііfolianonelor **13** si **14** marcate cu $^{18}O$, din **11**

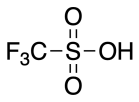
și, respectiv, **12**. Compușii **13** și **14** sunt izotopomeri marcați cu $^{18}O$. Ignorând marcarea izotopică, **13** și **14** formează același produs **15** cu stereochimie identică.

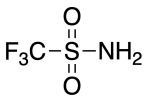


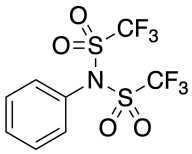



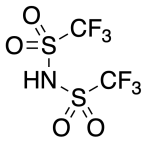



**A.2** **Alege** structura potrivită pentru **A**. 2pt

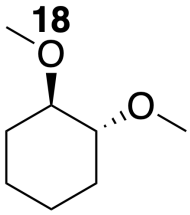
**I** 

**II** 

**III** 

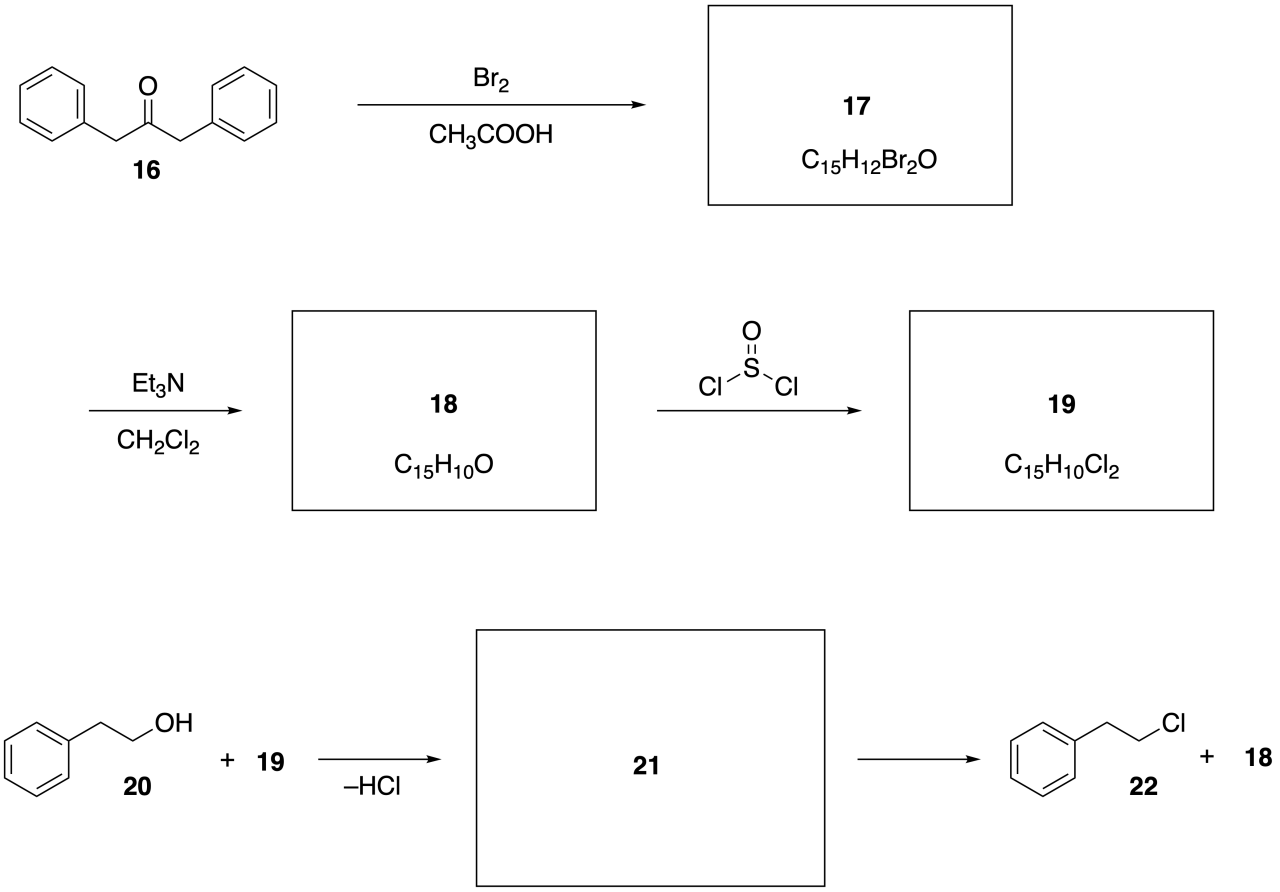
**IV** 

**A.3** **Desenează** structurile pentru **8**–**14** și indică clar stereochimia unde este cazul De asemenea, **indică** atomii de $^{18}O$ introduși pentru **13** și **14** după cum este indicat în exemplul de mai jos. 19pt



## Partea B

Compusul **19** se sintetizează după cum este indicat mai jos. În raport cu aromaticitatea non-benzenoidă, **19** poate fi folosit ca activator pentru alcooli, și **20** s-a transformat în **22** via intermediarul pereche de ioni **21**. Deși formarea lui **21** s-a observat prin RMN, **21** se descompune încet și formează **18** și **22**.




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

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Desenează** structurile pentru **17**–**19** și **21**. Indicarea stereochimiei nu este necesară. | 10pt |

# Joaca cu aromaticitatea non-benzenoidă

## Partea 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)

## Partea B

**B.1** (10 pt)

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

**ROU-3 C-8 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 8
## Cover sheet

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

# Q8-1

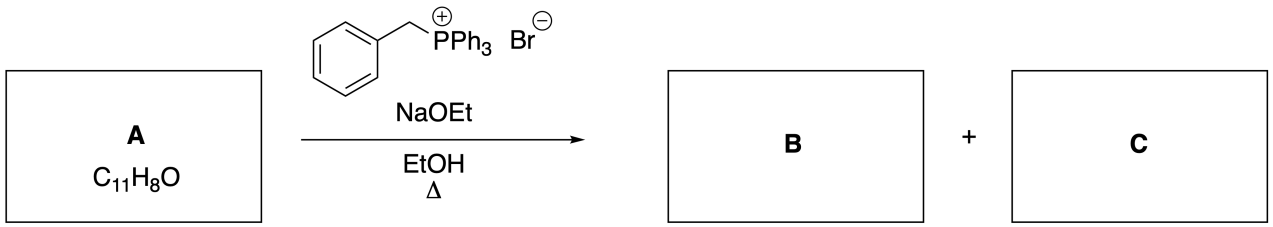
Romanian (Romania)

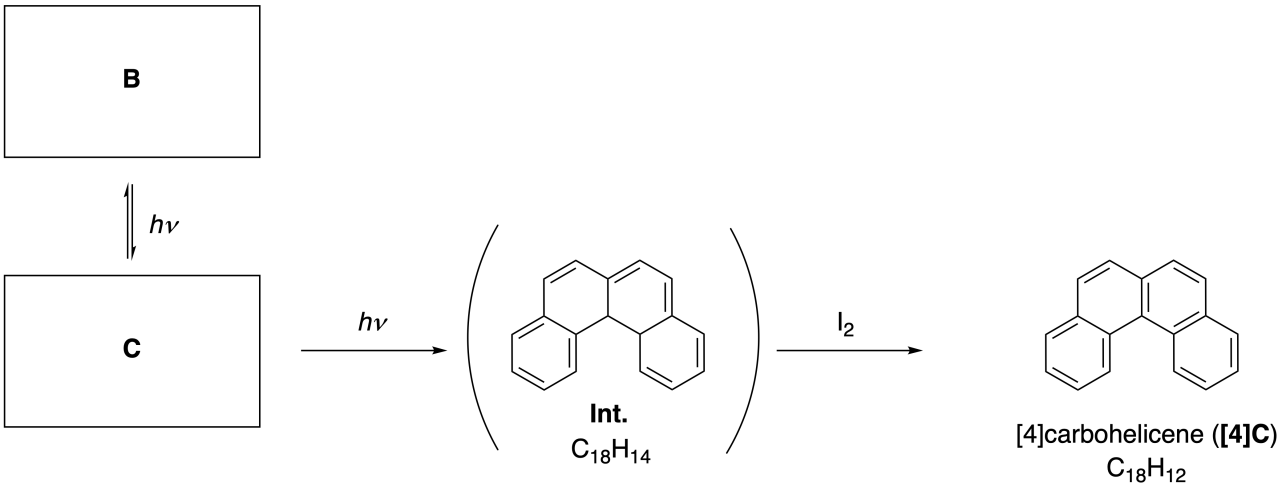
# Molecule organice dinamice și chiralitatea lor

| 11 % din total | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Întrebare | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | **Total** |
| Puncte | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | **26** |
| Punctaj | | | | | | |

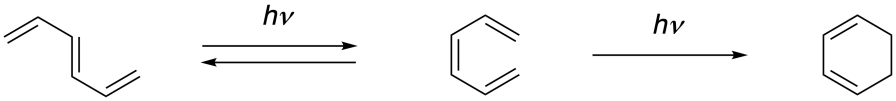
## Partea A

Hidrocarburile aromatice policiclice cu conexiuni *orto* succesive se numesc [n]carbohelicene (în cazul de față, n reprezintă numărul de cicluri hexaatomice) (vezi mai jos). [4]Carbohelicena (**[4]C**) se sintetizează eficient printr-o strategie care folosește a reacție foto, după cum este indicat mai jos, printr-un intermediar (**Int.**) care este rapid oxidat de iod.




Reacția foto are loc într-o manieră similară cu exemplul următor.

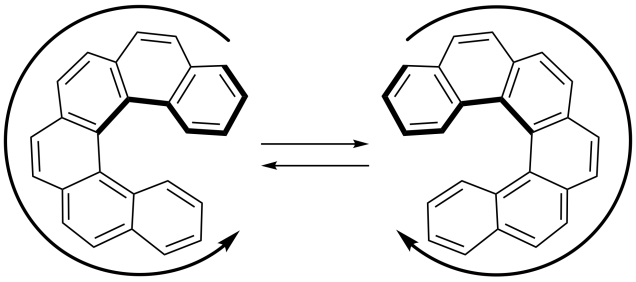


**Notă: Pentru toată Problema 8, desenează legături simple și duble alternative în răspunsuri așa cum este indicat în exemplul carbohelicenei. Nu folosi cercuri pentru sisteme $\pi$ conjugate.**

| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **Desenează** structurile pentru **A**–**C**. Stereoizomerii trebuie să se distingă. | 9pt |

| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | Tentativele de a sintetiza [5]carbohelicena folosind aceeași sare de fosfoniu și materia primă potrivită a condus la formarea unei cantități în urme a [5]carbohelicenei, în loc obținându-se produsul **D** a cărui masă moleculară este cu 2 Da mai mică decât cea a [5]carbohelicenei. Deplasările chimice $^1$H RMN pentru **D** sunt indicate mai jos. **Desenează** structura pentru **D**.<br>**[D** ($\delta$, ppm în $CS_2$, tc), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8,07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]** | 3pt |

[5]- și [n]carbohelicenele mai mari prezintă chiralitate elicoidală și interconversia între enantiomerii acestor helicene este semnificativ înceată la temperatura camerei. Chiralitatea [n]carbohelicenelor se definește ca (*M*) sau (*P*) după cum este indicat mai jos.



(*M*) (*P*)

[n]Carbohelicenele cu n mai mare decât 4 pot fi separate enantiomeric prin cromatografie pe coloană chirală, care a fost dezvoltată de Prof. Yoshio Okamoto.

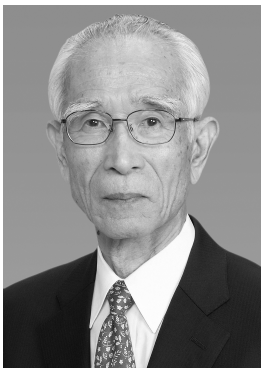
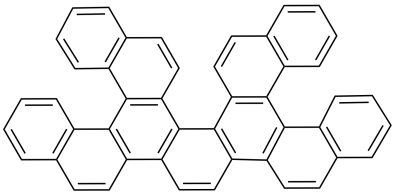
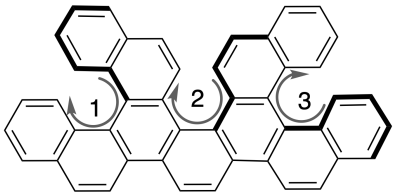


Foto furnizată de: The Japan Prize Foundation

Helicenele multiple sunt molecule care conțin două sau mai multe structuri de tip helicene. Dacă se consideră chiralitatea elicoidală, mai multți stereoizomeri există în helicenele multiple. De exemplu, compusul **E** conține trei resturi de tip [5]carbohelicena într-o moleculă. Unul dintre stereoizomeri este descris ca (*P*, *P*, *P*) după cum este indicat mai jos.

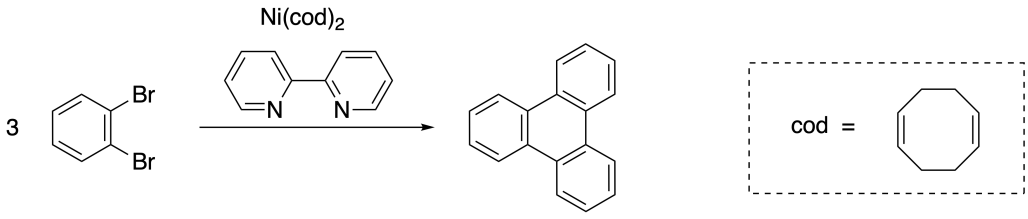


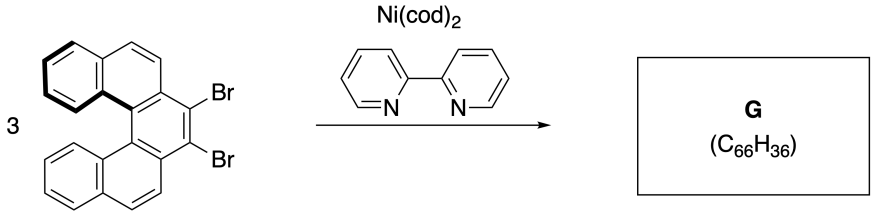
**E**




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

**A.3** Trimerizarea 1,2-dibromobenzenului, în cataliză de nichel, conduce la trifenilen. Cand aceeași reacție este aplicată unui enantiomer al lui **F**, (*P*)-**F**, se obține helicena multiplă **G** ($C_{66}H_{36}$). Considerând că interconversia între stereoizomeri nu are loc în timpul reacției, **identificați toți** stereoizomerii posibili unici ai lui **G** care se formează în acest proces. Ca referință, un izomer trebuie desenat complet cu chiralitatea definită ca în exemplul de mai sus, cu etichete numerice; ceilalți stereoizomeri trebuie indicați cu numerele locației și descriptorii *M* și *P*, conform aceluiași sistem de numerotare. De exemplu, ceilalți stereoizomeri ai lui **E** trebuie scriși ca (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), și (*M*, *P*, *M*). 7pt

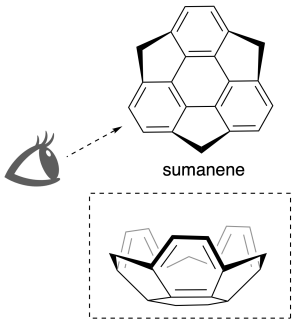



(*P*)-**F**

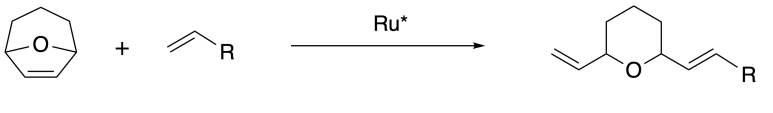
## Partea B

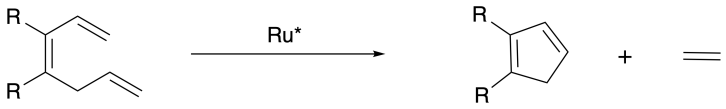
Sumanena este o hidrocarbură cu formă de castron care a fost raportată pentru prima dată în Japonia în 2003. Numele ”sumanena” derivă din cuvântul Sanskrit-Hindi ”suman” care înseamnă floarea soarelui. Sinteza sumanenei s-a realizat printr-o secvență de reacții care constă în reacții de metateză cu deschidere și închidere de ciclu.

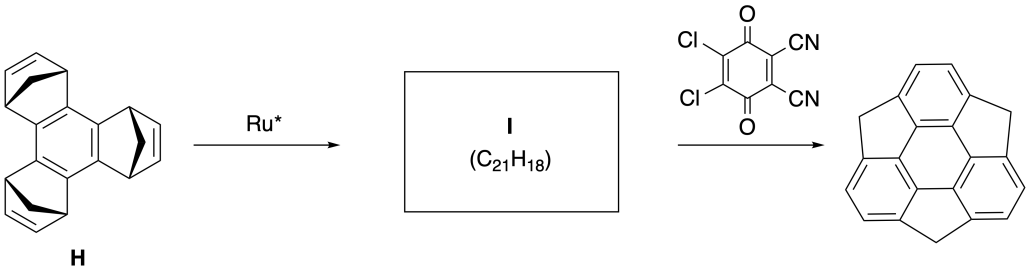




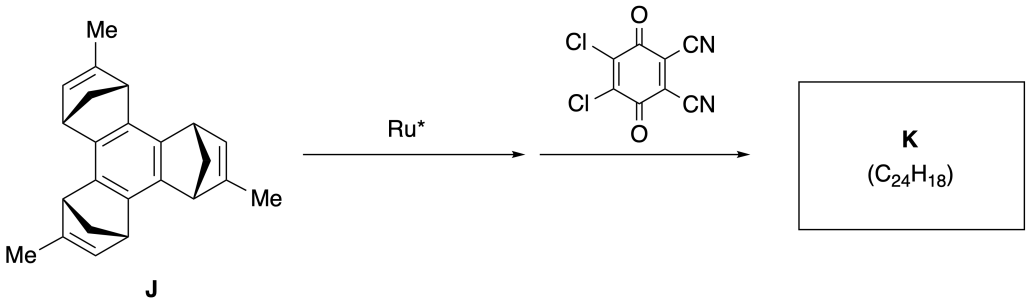

Reacții de metateză reprezentative catalizate de un catalizator de ruteniu (Ru*) sunt prezentate mai jos.




| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **<u>Desenează</u>** structura intermediarului **I** (nu se cere stereochimia). | 3pt |




**B.2** Pornind de la precursorul optic activ **J**, aceeași secvență de reacție conduce la derivatul de sumanenă optic activ **K**. Stereocentrele din **J** nu suferă nicio inversie în timpul reacției de metateză. **Desenează** structura lui **K** cu stereochimia corespunzătoare. 4pt

# Molecule organice dinamice și chiralitatea lor

## Partea A

**A.1** (9 pt)

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

**A.2** (3 pt)

**A.3** (7 pt)

## Partea B

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

**ROU-3 C-9 C**
Stefan Dimitriu

# IChO
# Problem 9
## Cover sheet

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

# Q9-1

Romanian (Romania)

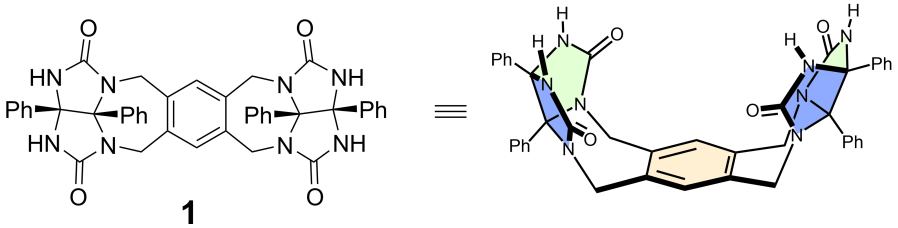
## A face și desface capsule

| 10 % din total | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Întrebare | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | **Total** |
| Puncte | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | **23** |
| Punctaj | | | | | | |

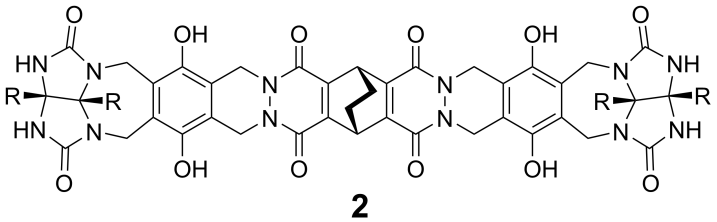
Copiii cuminți nu fac acest lucru, dar dacă tai o minge de tenis, practic o poți desasambla în două bucați sub formă de U.



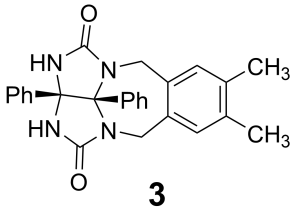
Pornind de la această idee, compușii **1** și **2** au fost sintetizati ca molecule cu formă de U cu diferite mărimi. Compusul **3** a fost sintetizat pentru comparația cu **1** și s-a studiat capacitatea de încapsulare a acestor compuși.



**1**

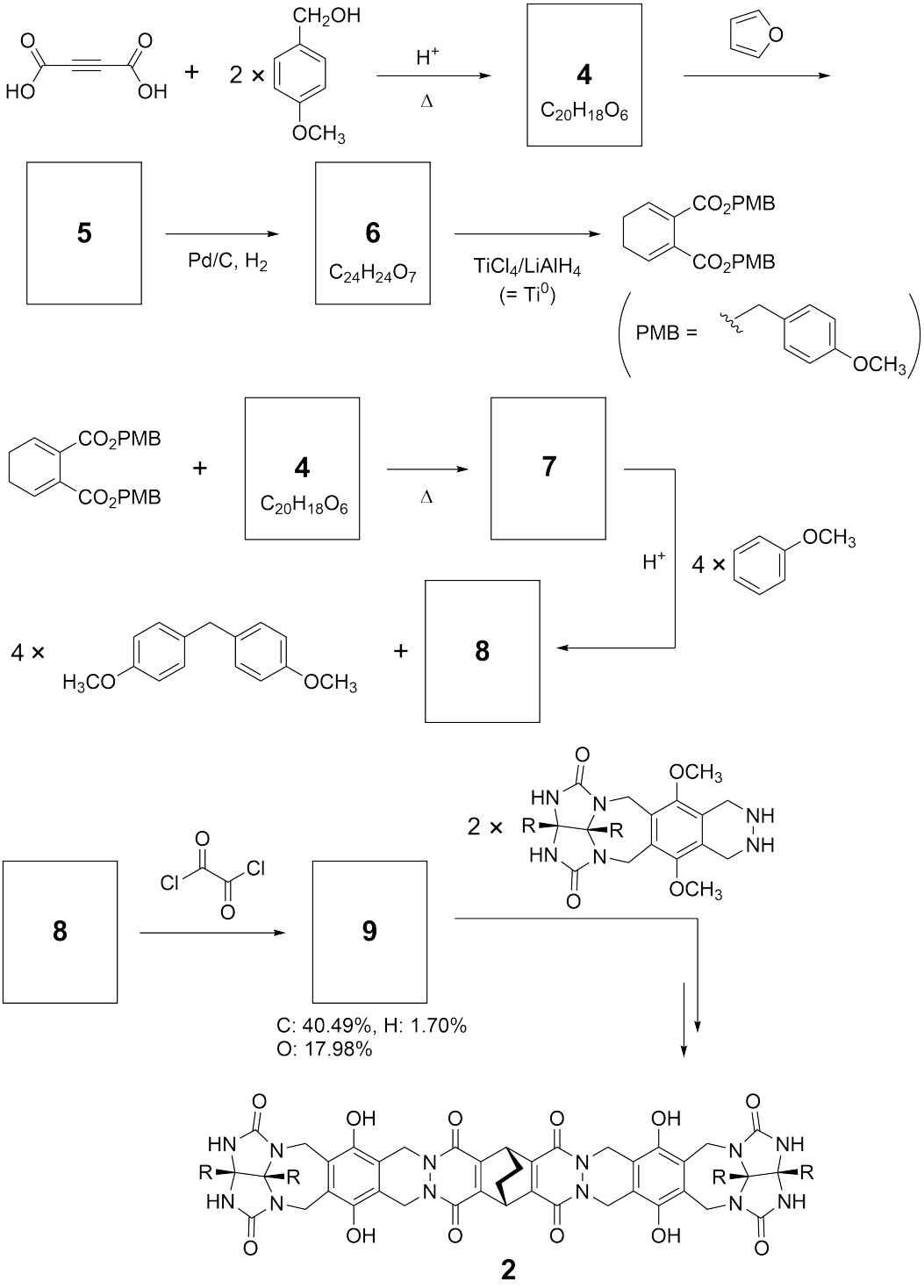


**2**



**3**

Schema sintetică pentru **2** este indicată mai jos. Analiza elementală a compusului **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, și O; 17.98% by mass.




| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **<u>Desenează</u>** structurile pentru **4**–**9**; stereochimia poate fi neglijată. Folosește ”PMB” ca substituent în loc de a desena structura întreagă a grupei *p*-metoxibenzil indicată în schema de mai sus. | 13pt |

În spectrul de masă a lui **1**, picul ionului corespunzător dimerului ($\mathbf{1}_2$) s-a observat foarte clar, în timp ce picul ionului pentru $\mathbf{3}_2$ nu a fost observat în spectrul lui **3**. În spectrele $^1$H RMN a unei soluții de $\mathbf{1}_2$, toți protonii NH derivați din **1** au fost observați a fi echivalentți chimic și deplasările chimice corespunzătoare au fost semnificativ diferite față de protonii NH din **3**. Aceste date indică formarea legăturilor de hidrogen între resturi NH din **1** și atomi **X** ai unei alte molecule din **1** pentru a forma capsule dimer.

| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | **Încercuiește** atomul/atomii potriviți **X** din **1**. | 2pt |

| | | |
|---|---|---|
| **A.3** | **Indică** numărul de legături de hidrogen în capsula dimer ($\mathbf{1}_2$). | 2pt |

Capsula dimer a lui **1** ($\mathbf{1}_2$) are o cavitate internă în care o moleculă potrivită Z poate fi încapsulată. Acest fenomen se exprimă folosind următoarea ecuație

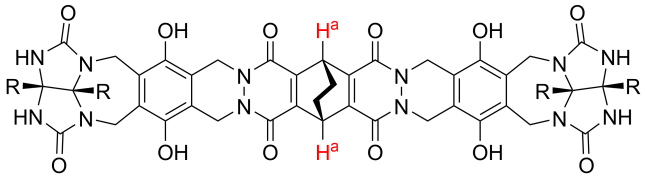
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

Constanta de echilibru a încapsulării lui Z în $\mathbf{1}_2$ este dată mai jos:

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

Încapsularea unei molecule într-o capsulă poate fi monitorizată prin spectroscopie RMN. De exemplu, $\mathbf{1}_2$ în $C_6D_6$ dă diferite semnale în spectrele $^1$H RMN înainte și după adăugarea de $CH_4$.

Compusul **2** formează, de asemenea, o capsulă dimer rigidă și mai mare ($\mathbf{2}_2$). Spectrul $^1$H RMN a lui $\mathbf{2}_2$ a fost măsurat în $C_6D_6$, $C_6D_5F$, și un amestec de solvenți $C_6D_6$/$C_6D_5F$ cu toate celelalte condiții menținute. Deplasările chimice pentru protonii $H^a$ din **2**, în solvenții de mai sus, sunt prezentate mai jos, și niciun alt semnal pentru protonii $H^a$ din **2**, cu excepția celor de mai jos, nu au fost observați. Consideră că interiorul cavității capsulei este întotdeauna plin cu numărul maxim de molecule de solvent și că fiecare semnal corespunde unei specii de capsulă plină.




**2**

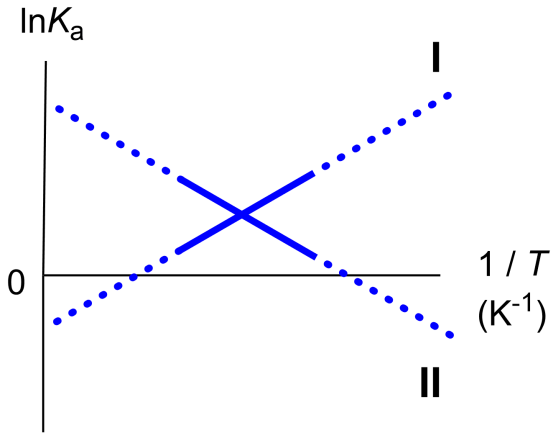
| solvent | $\delta$ (ppm) pentru $H^a$ |
|---|---|
| $C_6D_6$ | 4.60 |
| $C_6D_5F$ | 4.71 |
| $C_6D_6$ / $C_6D_5F$ | 4.60, 4.71, 4.82 |

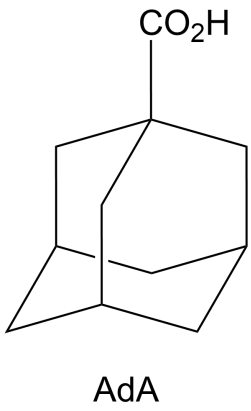
**A.4** **Determină** numărul de molecule de $C_6D_6$ și $C_6D_5F$ încapsulate în $\mathbf{2}_2$ indicând fiecare semnal $H^a$. 3pt

Măsurătorile $^1$H RMN în $C_6D_6$ au indicat că $\mathbf{2}_2$ poate încorpora o moleculă de acid 1-adamantancarboxilic (AdA), iar constantele de asociere ($K_a$) care sunt exprimate mai jos s-au determinat la temperaturi variate. [solvent@222222] reprezinta o specie care contine una sau mai multe molecule de solvent.

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

In mod similar, valorile $K_a$ pentru $CH_4$ și $\mathbf{1}_2$ date prin eq (2) la temperaturi variate în $C_6D_6$ au fost, de asemenea, determinate prin măsurători $^1$H RMN. Graficele celor două constante de asociere (ca ln $K_a$ vs 1/*T*) sunt prezentate mai jos.




Nicio moleculă de $C_6D_6$ nu se încapsulează în $\mathbf{1}_2$. În linia **II**, variația de entropie ($\Delta S$) este ( 1 ) iar variația de entalpie ($\Delta H$) este ( 2 ), indicând că forța motoare pentru încapsularea în linia **II** este ( 3 ). Prin urmare, linia **I** corespunde lui ( 4 ), iar linia **II** corespunde lui ( 5 ).

**A.5** **Alege** opțiunea corectă pentru (1)–(5) din următoarele paragrafe între A și B. 3pt

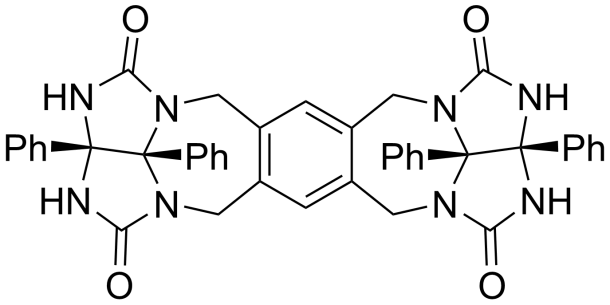
| | A | B |
|---|---|---|
| (1) | pozitiv | negativ |
| (2) | pozitiv | negativ |
| (3) | $\Delta S$ | $\Delta H$ |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ și $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ și AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ și $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ și AdA |

# A face și desface capsule

**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)

| $\delta$ (ppm) pentru H[a] | numărul de $C_6D_6$ | numărul de $C_6D_5F$ |
|---|---|---|
| 4.60 ppm | | |
| 4.71 ppm | | |
| 4.82 ppm | | |

**A.5** (3 pt)

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

(4) : (5) :