

ROU-4 C-0 C-1

**ROU-4 C-0 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

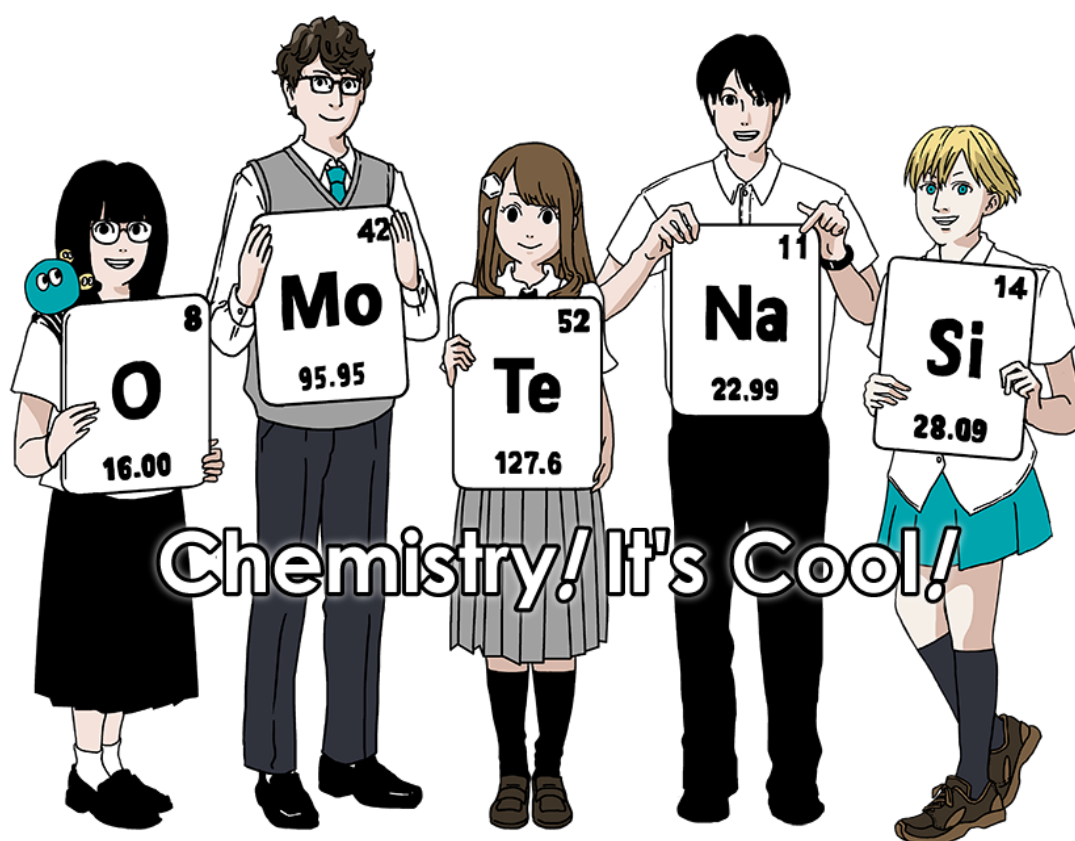
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Olimpiada Internațională de Chimie 2021 Japonia

Cea de a 53-a IChO Japonia

25 iulie - 2 august 2021

<https://www.icho2021.org>



## 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 engleză este disponibilă 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
	<b>Total</b>	<b>300</b>	<b>100</b>

## Constante fizice și ecuații

### Constante

Viteza luminii în vid	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constanta lui Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Sarcina elementară	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa electronului	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constanta electrică (permeabilitate în vid)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constanta lui Avogadro	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constanta lui Boltzmann	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constanta Faraday	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constanta universală a gazelor	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unitatea atomică de masă	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Presiunea standard	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presiunea atmosferică	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero grade Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometru	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-milion	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trilion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Logaritm natural (numărul lui Euler)	$e = 2.718281828459045$

## Ecuatii

Ecuatia gazului ideal	$PV = nRT$ , unde $P$ este presiunea, $V$ este volumul, $n$ este cantitatea de substanță, $T$ este temperatura absolută a gazului ideal.
Legea lui Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , unde $F$ este forța electrostatică, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ este constanta lui Coulomb, $q_1$ și $q_2$ sunt sarcinile, iar $r$ este distanța dintre sarcini.
Principiul întâi al termodinamicii	$\Delta U = q + w$ , 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 $S$	$S = k_B \ln W$ , unde $W$ este numărul de microstări.
Varianța de entropie $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , unde $q_{rev}$ este căldura procesului reversibil.
Energia liberă Gibbs $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , unde $K$ este constanta de echilibru, $z$ este numărul de electroni, $E^\circ$ este potențialul standard de electrod.
Quotient de reacția $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Pentru reacția $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , unde $[A]$ este concentrația lui A.

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

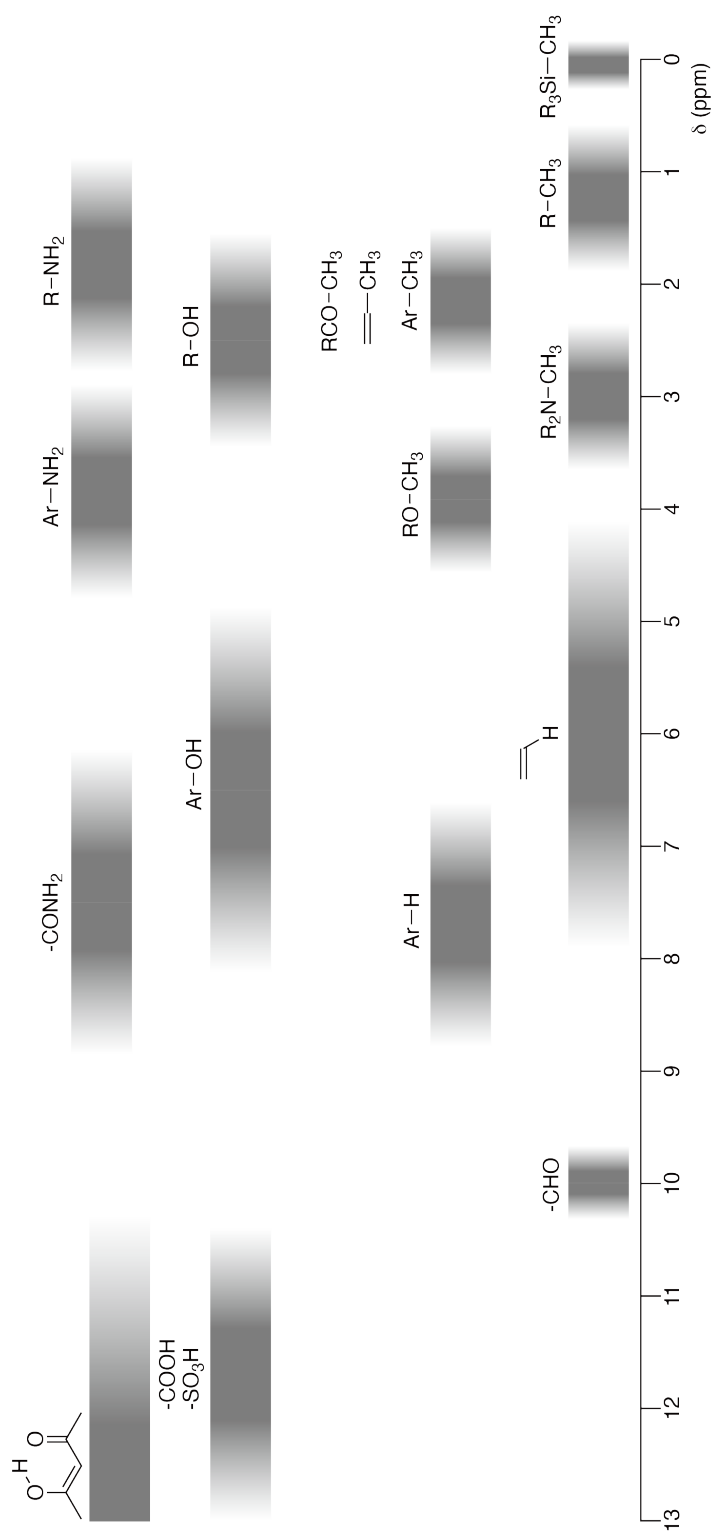
## Tabelul periodic

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																				
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003																				
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180																				
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948																				
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798																				
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293																				
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]																				
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [289]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]																				
57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]	87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids					
89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [289]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	119 Nh Nihonium [293]	120 Ds Darmstadtium [293]	121 Rg Roentgenium [293]	122 Og Oganesson [294]	123 Nh Nihonium [293]	124 Ds Darmstadtium [293]	125 Rg Roentgenium [293]	126 Og Oganesson [294]

Key:

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

Deplasări chimice pentru  $^1\text{H}$  RMN







ROU-4 C-0 G-8

**G0-8**  
Romanian (Romania)

---

$\Delta\delta$  pentru substituția unei grupe alchil : *ca.* +0,4 ppm

ROU-4 C-1 C-1

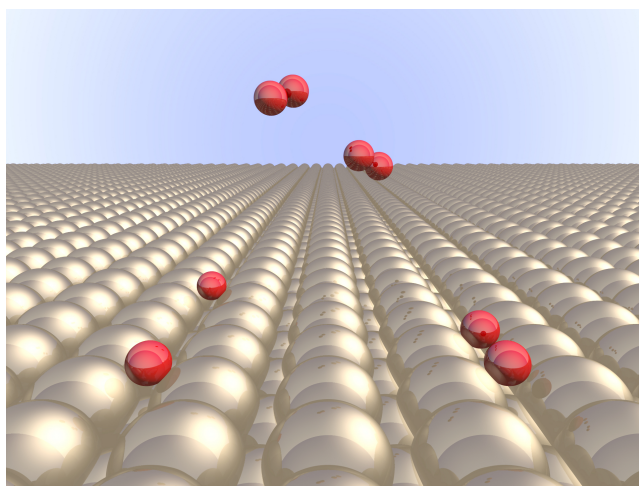
**ROU-4 C-1 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**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	<b>24</b>
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 considera mai intai procesul de adsorbție 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 reprezentata 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  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Distanța dintre liniile continue este de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , distanta dintre liniile punctate este de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , iar distanta dintre liniile punctate si cele continue este de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Energia de vibratie de nul este ignorata.

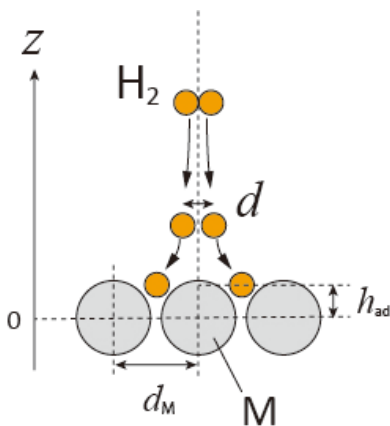


Fig.1 Definitia variabilelor. Desenul nu este la scala.

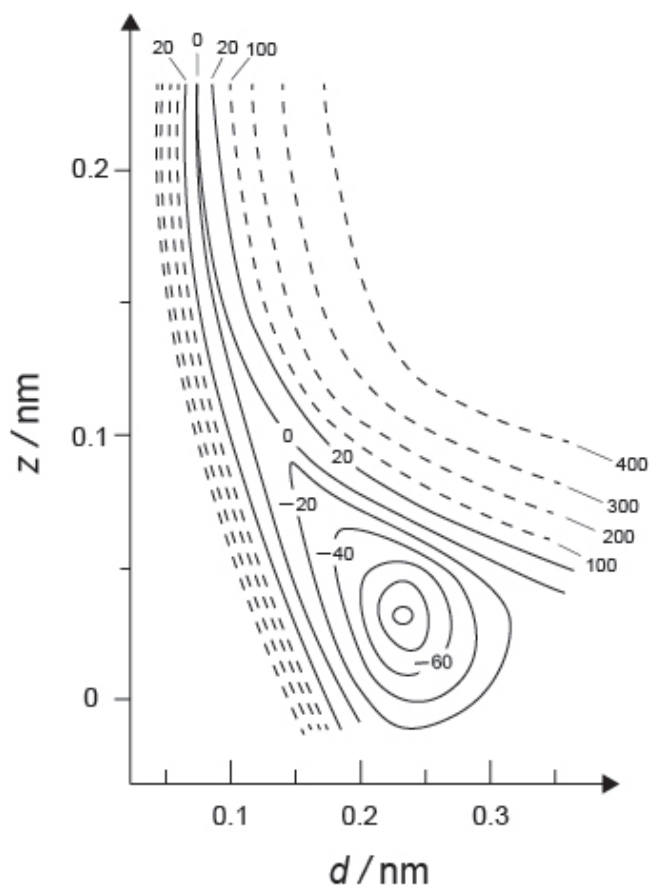


Fig. 2

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

- (i) Distanța interatomica din molecula  $H_2$  gazoasa  
(ii) Distanța interatomica dintre atomii de metal ( $d_M$  in Fig. 1)  
(iii) Distanța 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 disocierea moleculei gazoase  $H_2$  in atomi gazosi H [ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]  
(ii) energia eliberata in timpul adsorbției moleculei gazoase  $H_2$  [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

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

## 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.



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

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

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

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

unde  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  si  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  sunt constantele de viteza si  $P_{\text{H}_2}$  este presiunea  $\text{H}_2$ . Din situsurile disponibile pe suprafata,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) este fractia ocupata de atomii de H. Se presupune ca adsorbția si desorbția 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

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

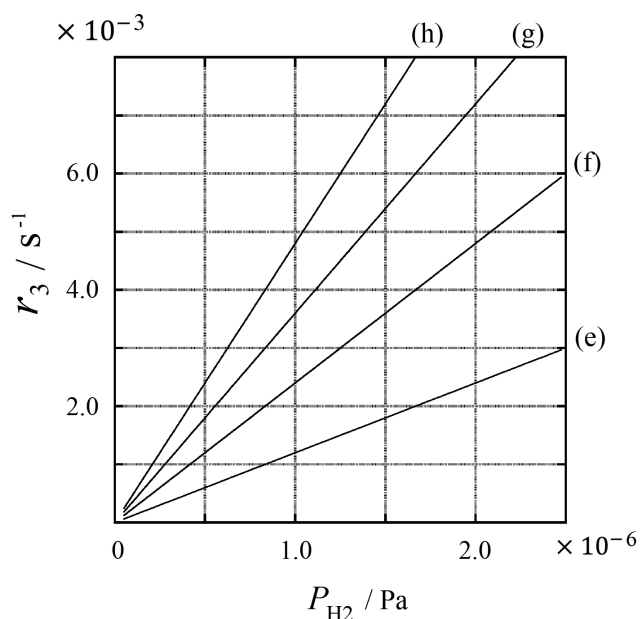
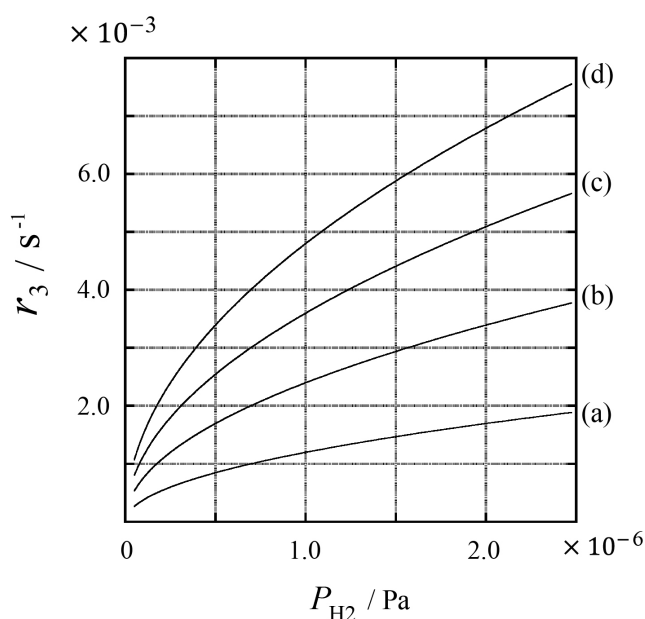
Da expresia lui  $C$  utilizand  $k_1$  si  $k_2$ .

O proba de metal cu suprafata  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  a fost introdusa intr-un container ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) cu  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Densitatea situsurilor cu atomi de hidrogen adsorbti pe suprafata a fost  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Temperatura suprafetei a fost mentinuta la  $T = 400 \text{ K}$ . Cand a avut loc reactia (1),  $P_{\text{H}_2}$  a scazut cu o viteza constanta  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Se presupune ca  $\text{H}_2$  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,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

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

**B.4** La o temperatura diferita  $T$ , sunt date  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  si  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Pentru  $r_3$  ca functie de  $P_{\text{H}_2}$  la aceasta temperatura, **selecteaza** graficul corect din (a)–(h). 3pt





ROU-4 C-1 A-1

**A1-1**  
Romanian (Romania)

## Hidrogen pe suprafața metalului

### Partea A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





ROU-4 C-1 A-2

**A1-2**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (5 pt)

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

**B.2** (3 pt)

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



ROU-4 C-1 A-3

**A1-3**  
Romanian (Romania)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

ROU-4 C-2 C-1

**ROU-4 C-2 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**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	<b>35</b>
Punctaj					



Entitatile moleculare care difera numai prin compozitia izotopica, cum sunt  $\text{CH}_4$  si  $\text{CH}_3\text{D}$ , 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:



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

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

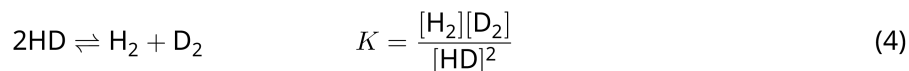
$W = 1$  pentru  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  si  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Dimpotriva,  $W = 2$  pentru  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , intrucat in aceasta molecula atomii de oxigen sunt discernabili. Deoarece membrul drept al ecuatiei care descrie echilibrul din ecuatiea 1 are doua molecule  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $W = 2^2 = 4$ .

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



**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.

$\Delta H$  pentru procesul urmat poate fi explicata prin vibratiile moleculare



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

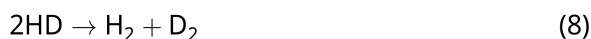
$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

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

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  $\text{H}_2$  este  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ , atunci cand se raporteaza in numere de unda. 8pt  
**Calculeaza**  $\Delta H$  pentru urmatoarea ecuatie la  $T = 0$  K in unitati  $\text{J mol}^{-1}$ .



Se presupune ca:

- numai energia de vibratie contribuie la  $\Delta H$ .
- valorile  $k$  pentru  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  si  $\text{D}_2$  sunt identice.
- masa H este 1 Da si masa D este 2 Da.

Raportul molar al  $\text{H}_2$ , HD și  $\text{D}_2$  depinde într-un sistem la echilibru de temperatura. În cele ce urmează,  $\Delta_{\text{D}_2}$  este definit ca schimbarea raportului molar al  $\text{D}_2$ .

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

Aici,  $R_{\text{D}_2}$  se referă la  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  în probă și  $R_{\text{D}_2}^*$  la  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  atunci când  $T \rightarrow +\infty$ . De reținut că distribuția izotopilor devine intamplatoare la  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Calculează**  $\Delta_{\text{D}_2}$  cu abundența naturală a D, atunci când schimbul izotopic este în echilibru la temperatura la care  $K$  în ecuația 4 este 0,300. Se presupune că rapoartele de abundență naturală ale D și H sunt, respectiv:  $1.5576 \times 10^{-4}$  și  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ . 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  $\text{CO}_2$  cu masele moleculare 44 si 47, care sunt descrise mai jos ca  $\text{CO}_2[44]$  si  $\text{CO}_2[47]$ . Cantitatea  $\Delta_{47}$  este definita ca:

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

$R_{47}$  se refera la  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  in proba si  $R_{47}^*$  la  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  la  $T \rightarrow +\infty$ . Abundentele naturale ale atomilor de carbon si oxigen sunt indicate mai jos; ignora izotopii care nu sunt aratati aici.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
abundenta naturala	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
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:

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

- A.4**  $R_{47}$  intr-un plancton fosil obtinut de pe fundul marii Antarctice a fost  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **Estimeaza** temperatura utilizand  $R_{47}$ . Aceasta temperatura este interpretata ca temperatura aerului in timpul epocii in care a trait planctonul. Considera in calcule numai cel mai comun izotopolog  $\text{CO}_2[47]$ . 9pt



ROU-4 C-2 A-1

**A2-1**  
Romanian (Romania)

## Capsula de timp a izotopilor

**A.1** (8 pt)

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





ROU-4 C-2 A-2

# A2-2

Romanian (Romania)

A.2 (8 pt)

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



ROU-4 C-2 A-3

**A2-3**  
Romanian (Romania)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



ROU-4 C-2 A-4

**A2-4**  
Romanian (Romania)

**A.4** (9 pt)

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

ROU-4 C-3 C-1

**ROU-4 C-3 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**ICHO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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

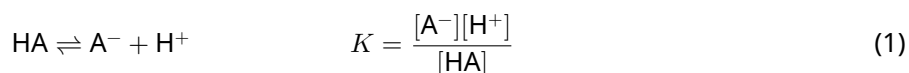
## Legea Lambert-Beer?

8 % din total				
Intrebare	A.1	B.1	B.2	Total
Puncte	10	6	6	<b>22</b>
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:  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , si  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , care sunt corelate cu urmatoorul echilibru acido-bazic:



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 ecuatie 1.

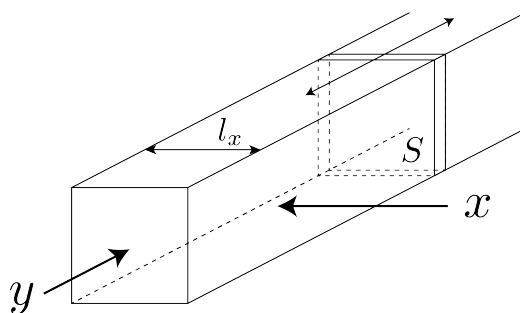
- A.1** Absorbanta lui **X** a fost  $A_1$  la lungimea de unda  $\lambda_1$ . Apoi, solutia **X** a fost diluata la dublul volumului initial utilizand acid clorhidric cu pH = 2.500. Dupa dilutie, absorbanta a fost tot  $A_1$  la  $\lambda_1$ . **Determina** raportul  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$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



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	$p_D$	$p_M$
Cantitate in moli	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volum	$V_0$		$V$	

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

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



ROU-4 C-3 A-1

**A3-1**  
Romanian (Romania)

## Legea Lambert-Beer?

### Partea A

**A.1** (10 pt)

(Continuare pe pagina următoare)



ROU-4 C-3 A-2

**A3-2**  
Romanian (Romania)

A.1 (cont.)

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





ROU-4 C-3 A-3

**A3-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (6 pt)

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



ROU-4 C-3 A-4

**A3-4**  
Romanian (Romania)

**B.2** (6 pt)

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

ROU-4 C-4 C-1

**ROU-4 C-4 C**  
Alexandru Catalin Dianu

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

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

## Chimia de oxido-reducere a zincului

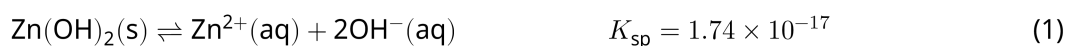
11 % din total							
Intrebare	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puncte	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Punctaj							



Zincul a fost utilizat de multa vreme la obtinerea alamei si a otelurilor. Zincul continut in apele reziduale este separat prin precipitare 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  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  la  $25^\circ\text{C}$  si constantele de echilibru relevante sunt date in ecuatiile 1-4.



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

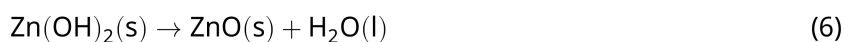
$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

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

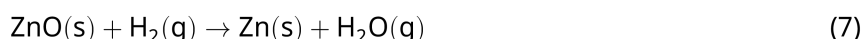
**A.2** O solutie apoasa saturata de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  cu  $\text{pH} = 7.00$  a fost preparata si filtrata.  $\text{NaOH}$  a fost adaugat filtratului pentru a-i creste pH-ul la 12.00. **Calculeaza** procentul molar al zincului care precipita cand pH-ul creste de la 7.00 la 12.00. 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:

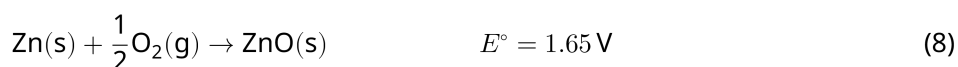


Oxidul de zinc este apoi redus la zinc metalic cu hidrogen:



**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 partiala a vaporilor de apa pentru ca reactia (7) sa aiba loc la  $300^\circ\text{C}$ . Aici, energiile Gibbs de formare a oxidului de zinc si a vaporilor de apa la  $300^\circ\text{C}$  si 1 bar pentru toate speciile gazoase sunt, respectiv:  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  si  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 4pt

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



**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



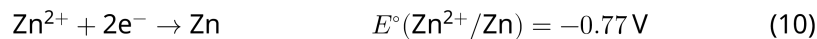
Muntele Fuji

- 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:  $-38^\circ\text{C}$  (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  $h$  [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  $-38^\circ\text{C}$  si 1 bar.

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





ROU-4 C-4 A-1

**A4-1**  
Romanian (Romania)

## Chimia de oxido-reducere a zincului

### Partea A

**A.1** (6 pt)

\_\_\_\_\_ < pH < \_\_\_\_\_



ROU-4 C-4 A-2

**A4-2**  
Romanian (Romania)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





ROU-4 C-4 A-3

**A4-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



ROU-4 C-4 A-4

**A4-4**  
Romanian (Romania)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



ROU-4 C-4 A-5

**A4-5**  
Romanian (Romania)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

ROU-4 C-5 C-1

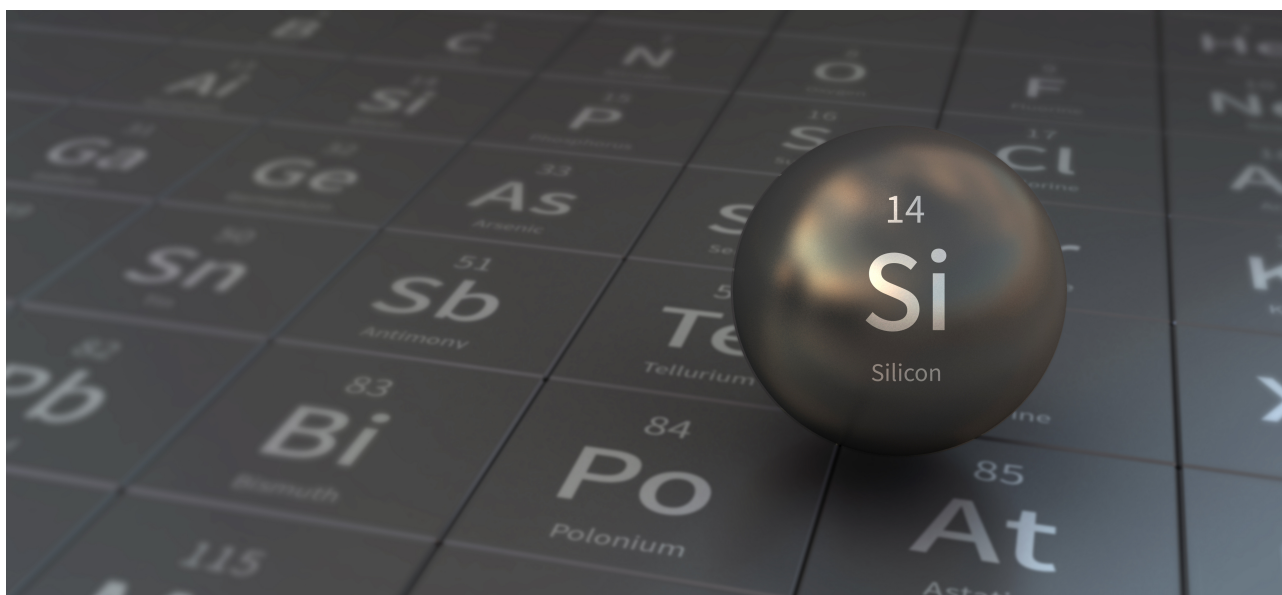
**ROU-4 C-5 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Misteriosul siliciu

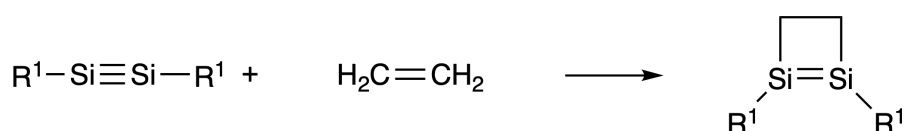
12 % din total								
Întrebare	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Puncte	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Punctaj								



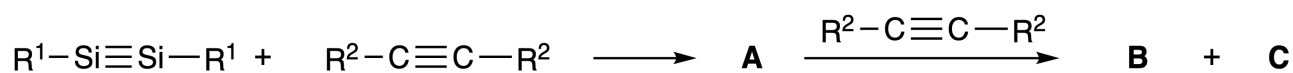
Deși siliciul este tot un element din grupa 14 precum carbonul, proprietățile diferă semnificativ.

### 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 exemplu, 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  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



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 9pt  
 una dintre structurile de rezonanță posibile.

**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

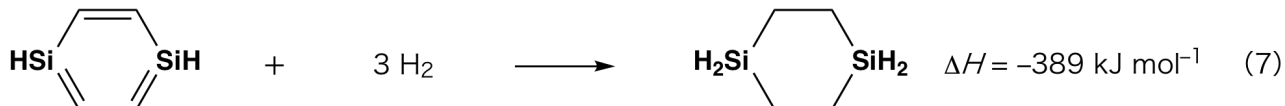
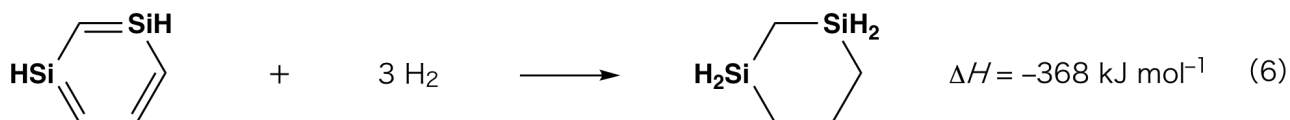


Fig. 1

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  $^{13}\text{C}$  RMN a indicat un semnal pentru scheletul  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 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  $\text{CCl}_4$  folosind  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  s-a realizat după cum urmează.

• **Standardizarea soluției de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

• Preparare

Soluție apoasă **F**: 0.855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) dizolvate în apă (volum total: 200 mL).

Soluție apoasă **G**: 6.86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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 *xylene orange* ca indicator, care coordonează la  $\text{Ce}^{3+}$ . După adăugarea a 18.8 mL de soluție **G**, culoarea soluției s-a modificat de la galben la fucsina (magenta). Precipitatul format este un compus binar care conține  $\text{Ce}^{3+}$ , și singurul compus pe bază de siliciu rezultat este  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Scrive** ecuația reacției chimice egalată pentru reacția  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  cu  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

• **Reacția  $\text{CCl}_4$  cu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

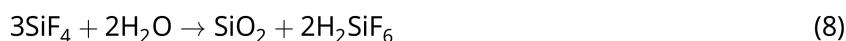
(Pierderile de substanță prin, de ex. evaporare, sunt neglijabile pe parcursul următoarelor operații.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  s-a adăugat la  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) și s-a încălzit la 300 °C într-un vas de reacție sigilat, rezistent la presiune.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  nereacționat și  $\text{NaCl}$  rezultat s-au îndepărtat prin filtrare. Filtratul s-a diluat la un volum total de 1.00 L cu  $\text{CCl}_4$  (soluție **H**). Spectrele RMN de  $^{29}\text{Si}$  și  $^{19}\text{F}$  pentru soluția **H** au indicat  $\text{SiF}_4$  ca unic compus al siliciului. În spectrul  $^{19}\text{F}$  RMN, în afară de  $\text{SiF}_4$ , s-au observat semnale corespunzătoare pentru  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , și  $\text{CF}_4$  (cf. Tabel 1). Rapoartele integralelor în spectrul  $^{19}\text{F}$  RMN sunt proporționale cu numărul de nuclee de fluor.

Tabel 1

Date $^{19}\text{F}$ RMN	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Rapoartele integralelor	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  hidrolizează pentru a forma  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  conform ecuației 8:



O soluție de **H** (10 mL) s-a adăugat unei cantități în exces de apă, ceea ce a condus la hidroliza completă a  $\text{SiF}_4$ . După separare,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  rezultat la hidroliză în soluție apoasă s-a neutralizat și transformat total în  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (soluție apoasă **J**).

Precipitatul de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  nereacționat și  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{NaCl}$  sau  $\text{SiO}_2$  nu are niciun efect asupra titrării cu precipitare.

<b>B.2</b>	<b>Calculează</b> masa de $\text{NaCl}$ rezultată în vasul de reacție (informația subliniată), și <b>calculează</b> masa ( $x$ [g]) de $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ folosită ca materie primă.	15pt
------------	---	------

<b>B.3</b>	77.8% din $\text{CCl}_4$ folosită ca materie primă a rămas nereacționată. <b>Calculează</b> masa de $\text{CF}_3\text{Cl}$ rezultată.	8pt
------------	---	-----





ROU-4 C-5 A-1

**A5-1**  
Romanian (Romania)

## Misteriosul siliciu

### Partea A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$



ROU-4 C-5 A-2

**A5-2**  
Romanian (Romania)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



ROU-4 C-5 A-3

**A5-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (5 pt)

\_\_\_\_\_

**B.2** (15 pt)

(Continuare pe pagina următoare)



ROU-4 C-5 A-4

**A5-4**  
Romanian (Romania)

**B.2 (cont.)**

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



ROU-4 C-5 A-5

**A5-5**  
Romanian (Romania)

**B.3** (8 pt)

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

ROU-4 C-6 C-1

**ROU-4 C-6 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**ICHO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## Chimia stării solide a metalelor tranzitionale

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	<b>45</b>
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:

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

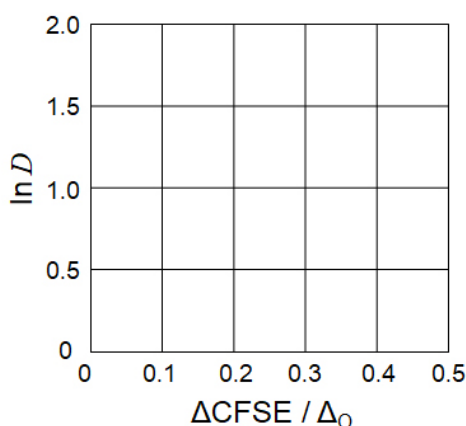
unde  $[M]_s$  si  $[M]_l$  sunt concentratiile ionilor  $M^{n+}$  in silicati, respectiv in magma. Tabelul de mai jos arata valorile  $D$  ca exemple pentru  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$ .

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

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

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

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



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  $\text{La}^{3+}$  si  $\text{Cu}^{2+}$ , cristalizeaza cu o celula elementara tetragonală, prezentata in Fig. 1. In octaedrul  $[\text{CuO}_6]$ , legatura Cu-O de-a lungul axei  $z$  ( $l_z$ ) este mai lunga decat de-a lungul axei  $x$  ( $l_x$ ), iar  $[\text{CuO}_6]$  este distorsionat de la geometria  $O_h$ . Aceasta distorsiune ridica degenerarea orbitalilor  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  si  $d_{z^2}$ ).

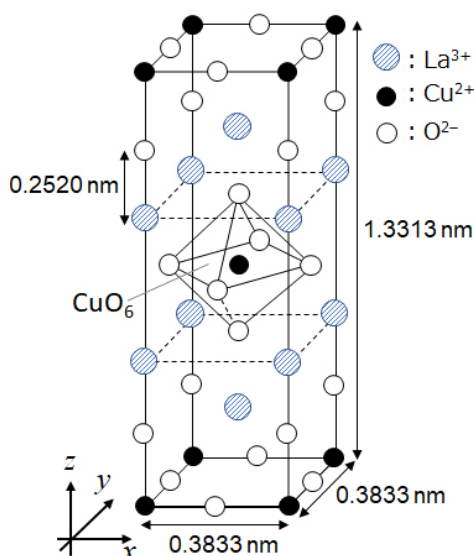


Fig. 1

**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 scuvaric  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , 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 pierderii moleculelor de apa de cristalizare, urmata de o alta pierdere de masa pana la 700 °C datorata eliberarii de molecule  $\text{CO}_2$ . Pierderea totala de masa la formarea lui **A** din **B** este 63.6%. In timpul pirolizei se elibereaza numai molecule de apa si  $\text{CO}_2$ .

<b>B.1</b>	<b>Scrive</b> formulele chimice ale lui <b>A</b> si <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calculeaza</b> $l_x$ si $l_z$ utilizand Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	Pentru $\text{Cu}^{2+}$ in octaedrul distorsionat $[\text{CuO}_6]$ din compusul <b>A</b> (Fig. 1) <b>scrie</b> numele orbitalilor rezultati prin scindarea orbitalilor $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ si $d_{z^2}$ ) in (i) si (ii), si <b>deseneaza</b> configuratia electronica in caseta punctata din foaia de raspunsuri	4pt

**A** este un izolator. Când un ion  $\text{La}^{3+}$  este înlocuit cu un ion  $\text{Sr}^{2+}$ , se generează un gol în rețeaua cristalină care poate conduce electricitatea. Ca rezultat, compusul **A** dopat cu  $\text{Sr}^{2+}$  prezintă supraconductivitate sub 38 K. Când reacția de substituție pentru **A** are loc, se generează  $2.05 \times 10^{27}$  goluri  $\text{m}^{-3}$ .

**B.4** **Calculează** procentul de  $\text{La}^{3+}$  substituit cu  $\text{Sr}^{2+}$  bazat pe raportul molar în reacția de substituție. Considera că valențele ionilor constituenți și structura cristalină nu sunt modificate prin reacția de substituție. 4pt

### Partea C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  este compus din patru  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinați la doi  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  are o simetrie înaltă, cu două axe trecând prin atomii de carbon ai celor patru  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  și o axă trecând prin cei doi  $\text{Cu}^{2+}$ , toate reciproc perpendiculare. Când un ligand dicarboxilat este utilizat în locul  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , se formează un complex "cusca". Complexul cusca  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  este compus din liganzi dicarboxilați planari **L1** (Fig. 2B) și  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). Unghiul  $\theta$  dintre direcțiile de coordonare ale celor doi carboxilați, indicate prin săgeți în Fig. 2B, determină structura de cusca a complexului. Valoarea lui  $\theta$  este  $0^\circ$  pentru **L1**. Atomii de hidrogen nu sunt reprezentați în Fig. 2.

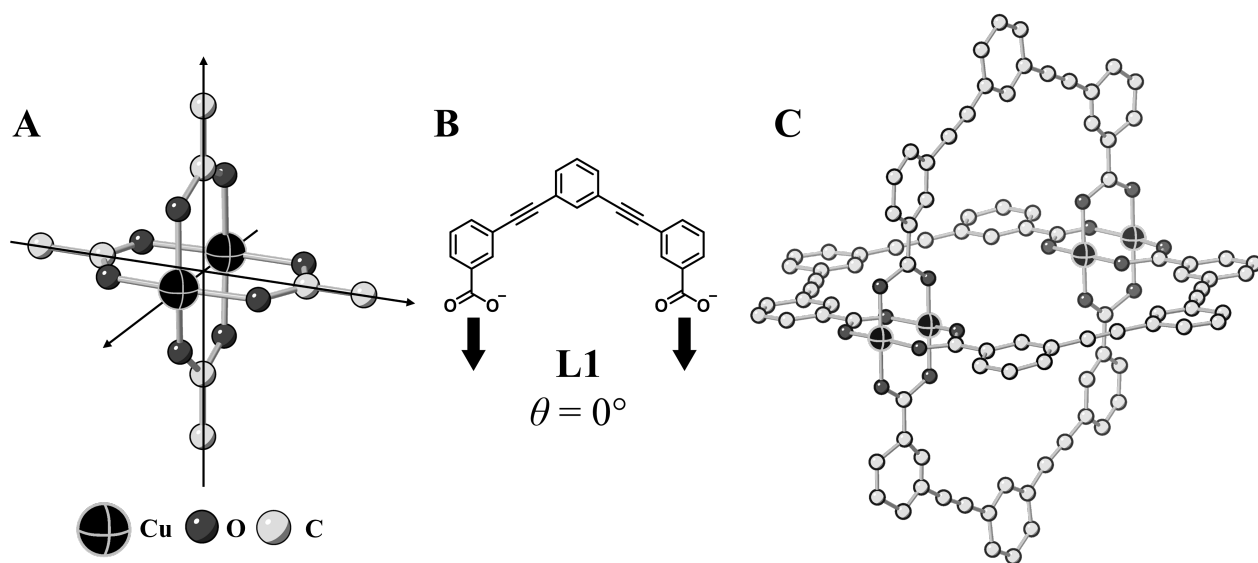
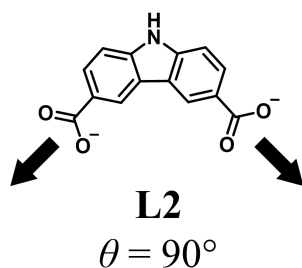


Fig. 2

- C.1** Valoarea lui  $\theta$  pentru ligandul dicarboxilat planar **L2** de mai jos este fixata la 5pt  
 $90^\circ$ . Daca compozitia complexului cusca format din **L2** si  $\text{Cu}^{2+}$  este  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ ,  
**determina** cea mai mica combinatie de numere intregi  $n$  si  $m$ . Se presupune ca  
 numai gruparile  $\text{CO}_2^-$  ale lui **L2** formeaza legaturi coordinative cu ionii  $\text{Cu}^{2+}$ .



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**,  $\theta = 180^\circ$ ) 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  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , 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.

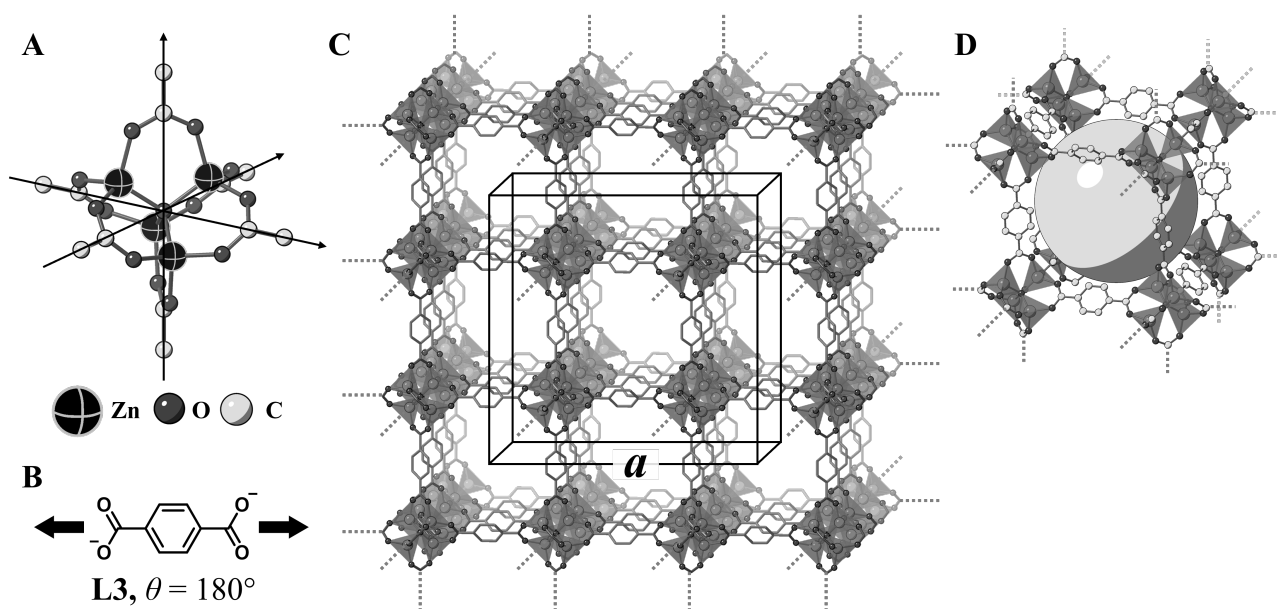


Fig. 3

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

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



ROU-4 C-6 A-1

**A6-1**  
Romanian (Romania)

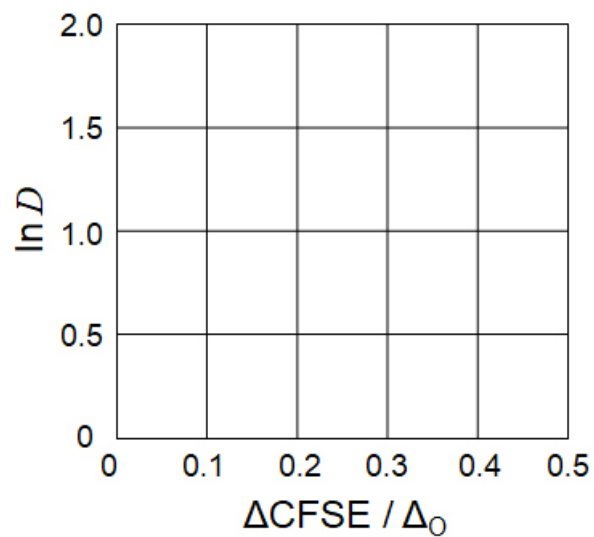
## Chimia stării solide a metalelor tranzitionale

### Partea A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



ROU-4 C-6 A-3

**A6-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (6 pt)

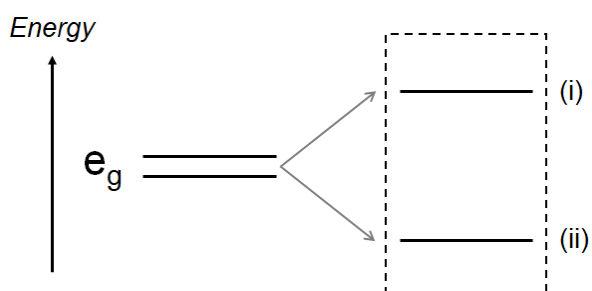
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %





ROU-4 C-6 A-5

**A6-5**  
Romanian (Romania)

**Partea C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



ROU-4 C-6 A-6

**A6-6**  
Romanian (Romania)

**C.3** (5 pt)

---

ROU-4 C-7 C-1

**ROU-4 C-7 C**  
Alexandru Catalin Dianu

**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	<b>36</b>
Punctaj					

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



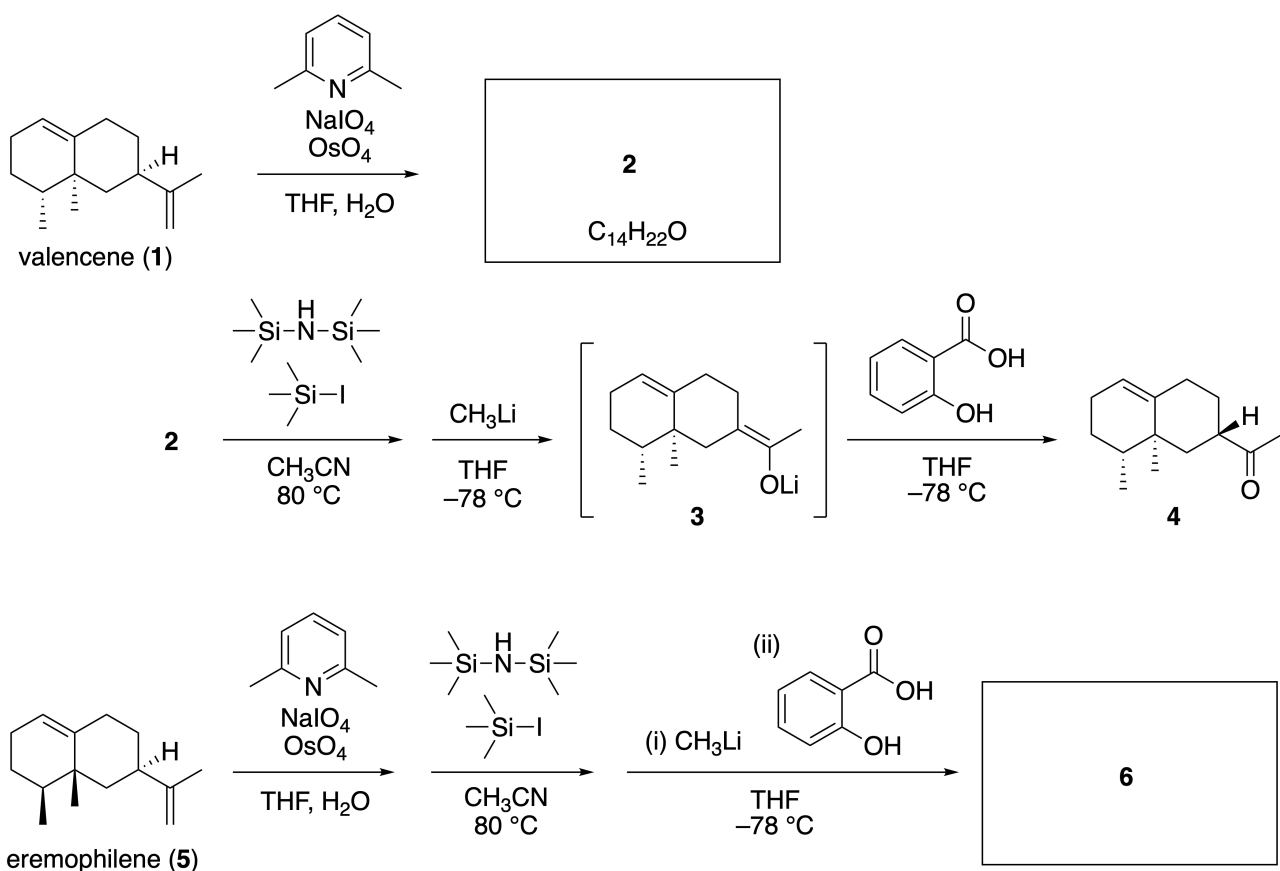
Poză furnizată de: Tohoku Univ.

### 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*

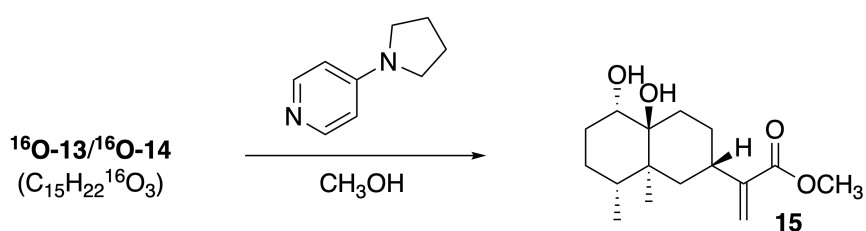
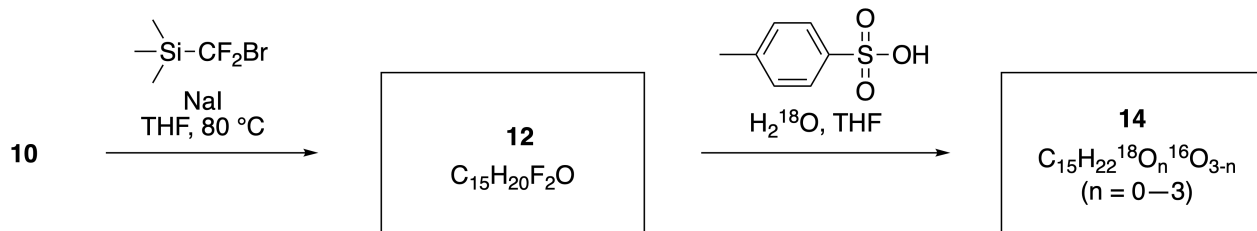
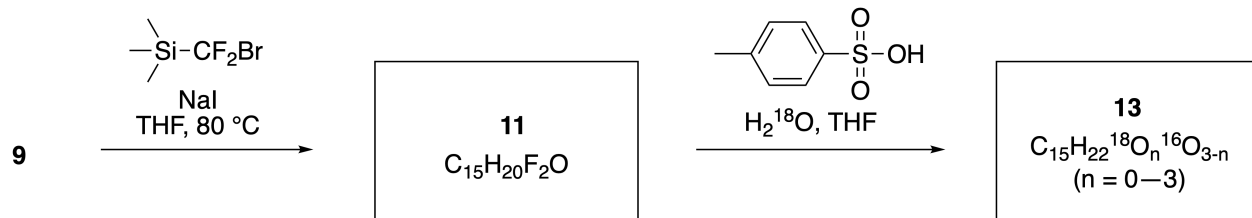
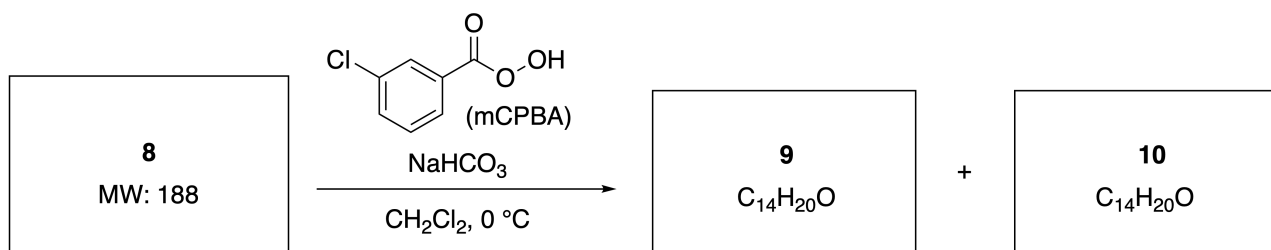
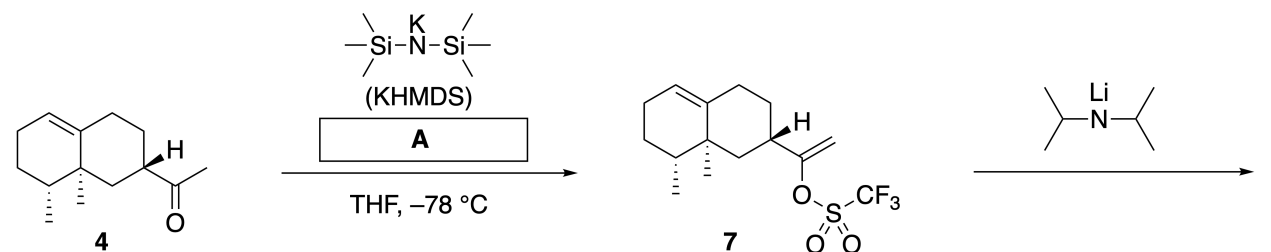


**A.1** **Desenează** structurile **2** și **6** și indică clar stereochemia unde este cazul.

5pt

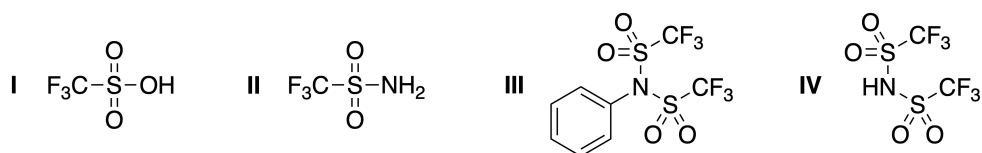
Apoi, cetona **4** se transformă în esterul **15**. Compusul **8** (masa moleculară: 188) prezintă toate stereo-centrele din **7**. Compușii **9** și **10** au cinci stereo-centre și nicio legătură dublă carbon-carbon. Consideră că H<sub>2</sub><sup>18</sup>O se folosește în loc de H<sub>2</sub><sup>16</sup>O pentru sinteza liniariifolianonelor **13** și **14** marcate cu <sup>18</sup>O, din **11**

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

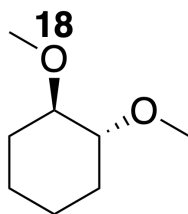


**A.2** Alege structura potrivită pentru **A**.

2pt

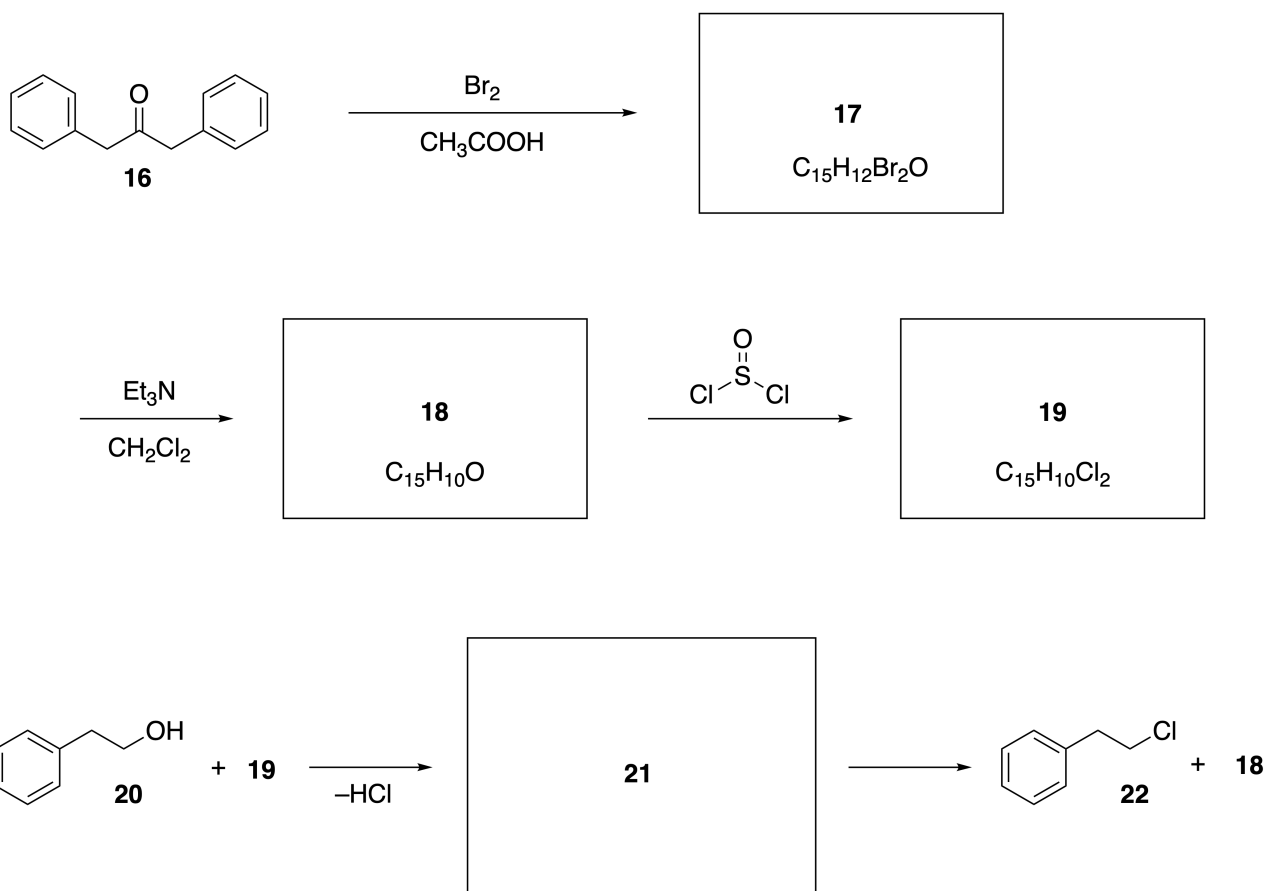


**A.3** Desenează structurile pentru **8-14** și indică clar stereochemia unde este cazul 19pt  
 De asemenea, **indică** atomii de  $^{18}\text{O}$  introduși pentru **13** și **14** după cum este indicat în exemplul de mai jos.



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**.



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

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

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





ROU-4 C-7 A-1

**A7-1**  
Romanian (Romania)

## Joaca cu aromaticitatea non-benzenoidă

### Partea A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)



ROU-4 C-7 A-2

**A7-2**  
Romanian (Romania)

**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)



ROU-4 C-7 A-3

**A7-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

ROU-4 C-8 C-1

**ROU-4 C-8 C**  
Alexandru Catalin Dianu

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

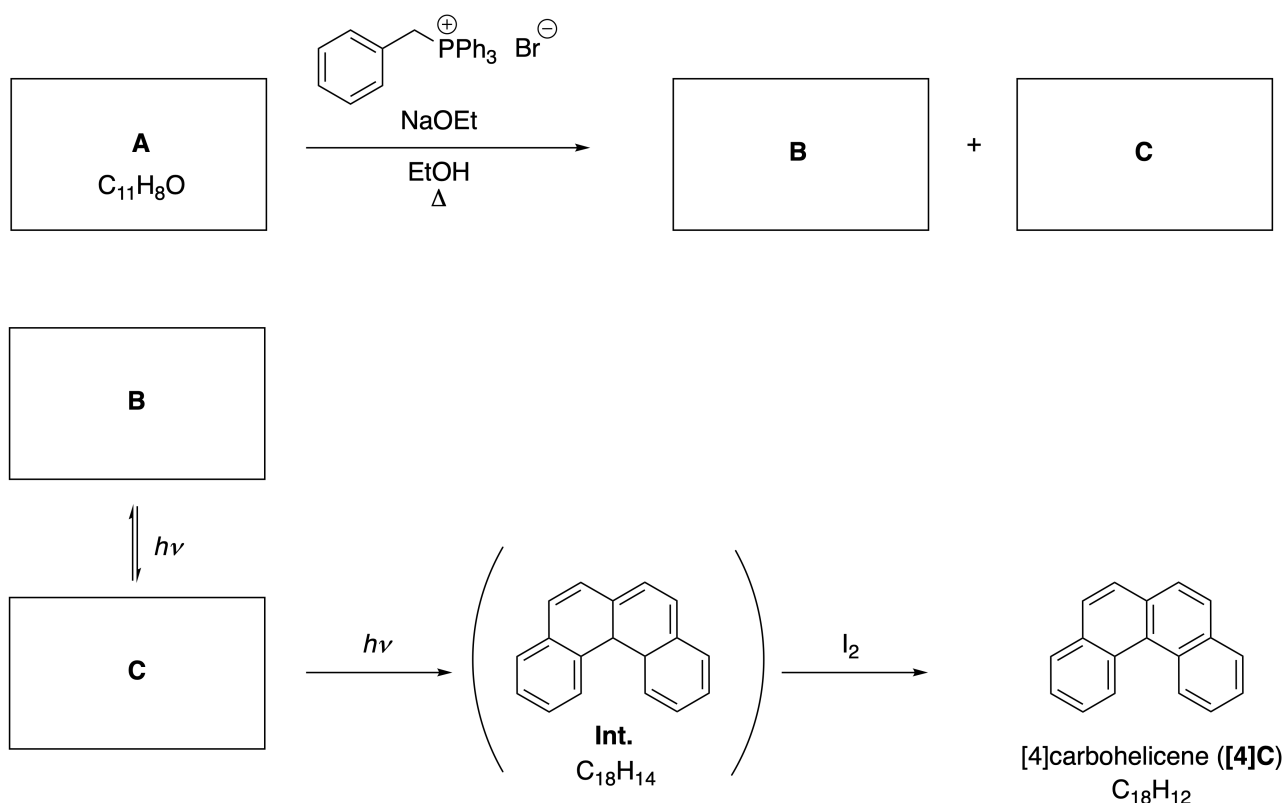
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Molecule organice dinamice și chiralitatea lor

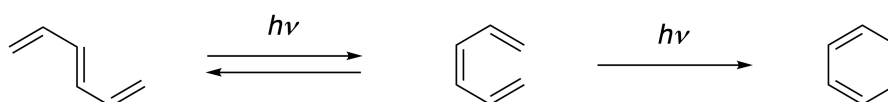
11 % din total						
Întrebare	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Puncte	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Punctaj						

### 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.

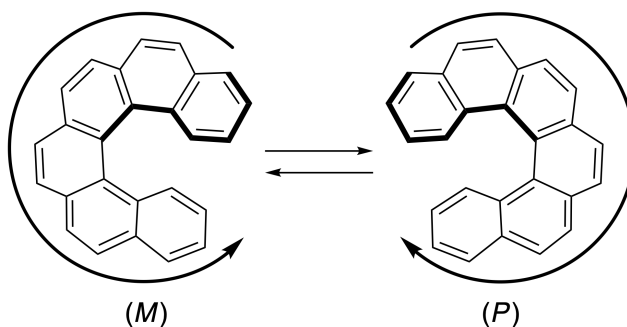


**Notă: Pentru toată Problema 8, desenează legături simple și duble alternative în răspunsuri așa cum este indicat în exemplul carbohelicenei. Nu folosi cercuri pentru sisteme  $\pi$  conjugate.**

**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 urma 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  $^1\text{H}$  RMN pentru **D** sunt indicate mai jos. **Desenează** structura pentru **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm în  $\text{CS}_2$ , 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 încetată la temperatura camerei. Chiralitatea [n]carbohelicenelor se definește ca (*M*) sau (*P*) după cum este indicat mai jos.



[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.

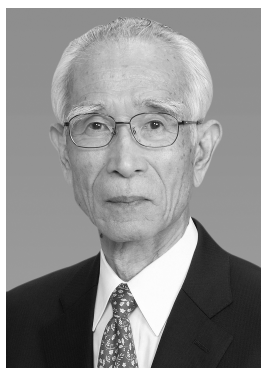
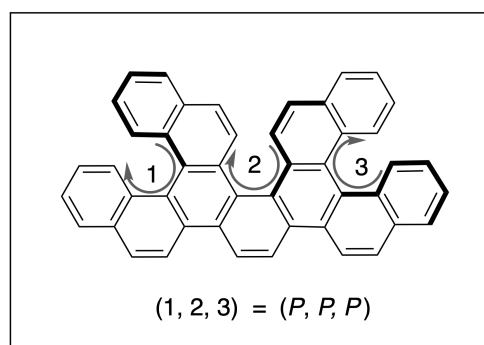
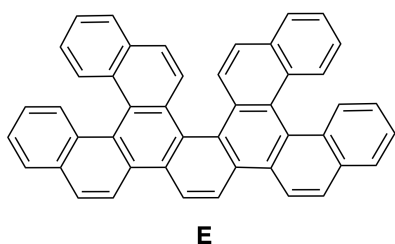
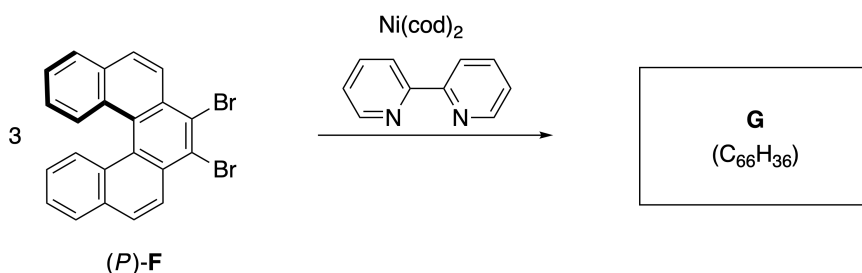
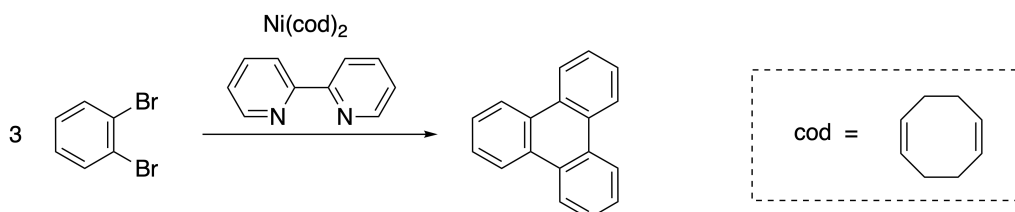


Foto furnizată de: The Japan Prize Foundation

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

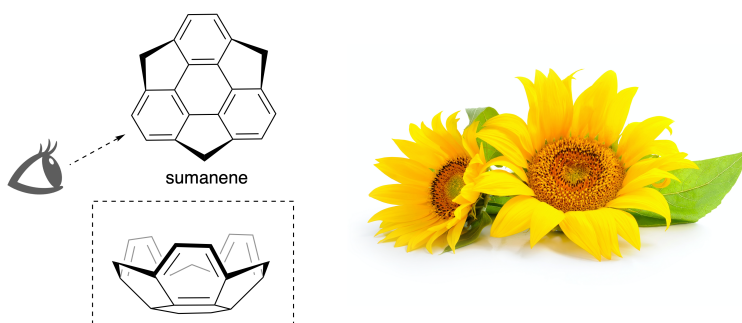


- A.3** Trimerizarea 1,2-dibromobenzenului, în cataliză de nichel, conduce la trifenilen. 7pt  
 Când aceeași reacție este aplicată unui enantiomer al lui **F**, (*P*)-**F**, se obține helicena multiplă **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Considerând că interconversia între stereoisomeri nu are loc în timpul reacției, **identificați toți** stereoisomerii 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 stereoisomeri trebuie indicați cu numerele locației și descriptorii *M* și *P*, conform aceluiași sistem de numerotare. De exemplu, ceilalți stereoisomeri 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*).

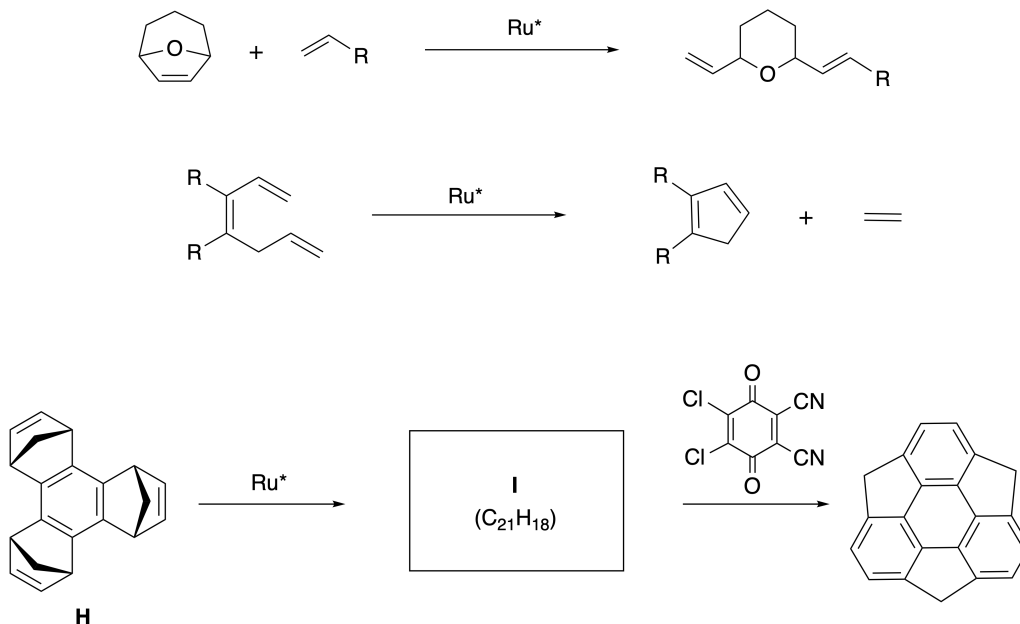


Partea B

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.



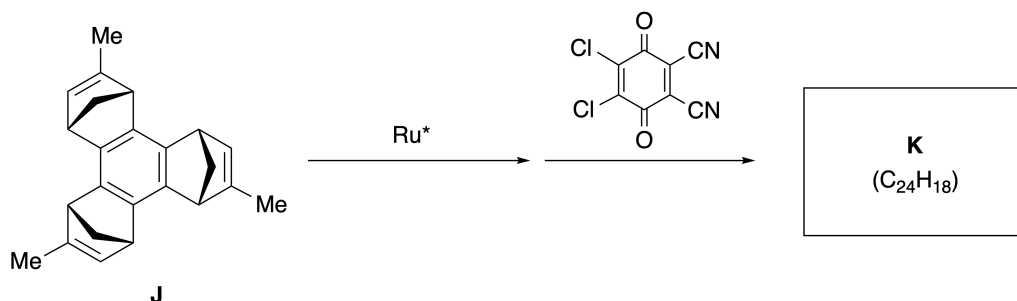
Reacții de metateză reprezentative catalizate de un catalizator de ruteniu ( $\text{Ru}^*$ ) sunt prezentate mai jos.



B.1 **Desenează** 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 stereochemia corespunzătoare. 4pt



ROU-4 C-8 A-1

**A8-1**  
Romanian (Romania)

## 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)



ROU-4 C-8 A-2

**A8-2**  
Romanian (Romania)

**A.3** (7 pt)



ROU-4 C-8 A-3

**A8-3**  
Romanian (Romania)

**Partea B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

ROU-4 C-9 C-1

**ROU-4 C-9 C**  
Alexandru Catalin Dianu

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

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

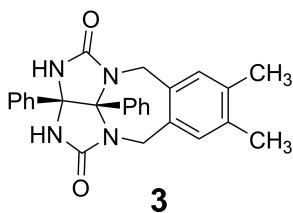
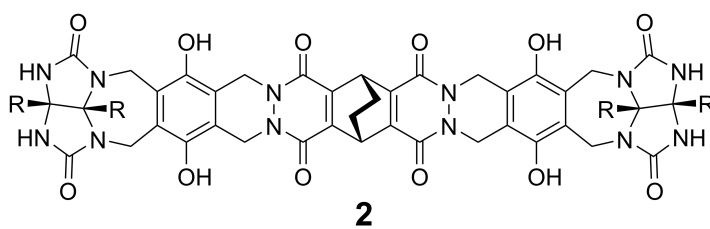
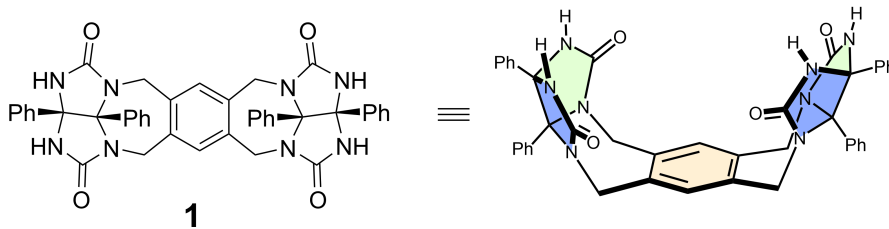
## A face și desface capsule

10 % din total						
Întrebare	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Puncte	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Punctaj						

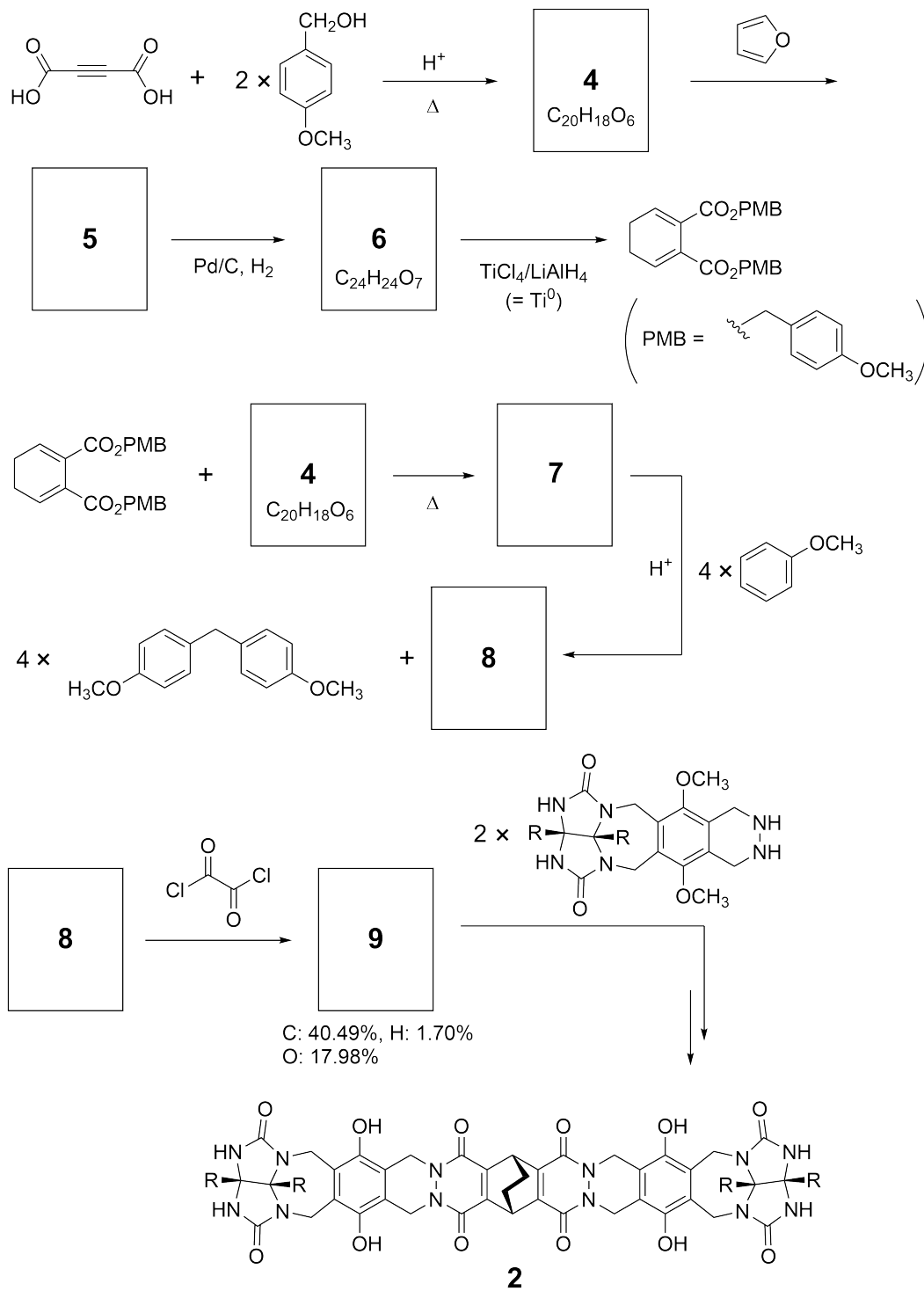
Copiii cumiți nu fac acest lucru, dar dacă tai o minge de tenis, practic o poți desasambla în două bucați sub formă de U.



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.



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** **Desenează** structurile pentru **4-9**; stereochemia 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





ROU-4 C-9 Q-4

**Q9-4**  
Romanian (Romania)

În spectrul de masă a lui **1**, picul ionului corespunzător dimerului ( $1_2$ ) s-a observat foarte clar, în timp ce picul ionului pentru  $3_2$  nu a fost observat în spectrul lui **3**. În spectrele  $^1\text{H}$  RMN a unei soluții de  $1_2$ , toți protonii NH derivați din **1** au fost observați a fi echivalenți 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.

<b>A.2</b>	<b>Încercuiește</b> atomul/atomii potriviți <b>X</b> din <b>1</b> .	2pt
------------	---	-----

<b>A.3</b>	<b>Indică</b> numărul de legături de hidrogen în capsula dimer ( $1_2$ ).	2pt
------------	---	-----

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

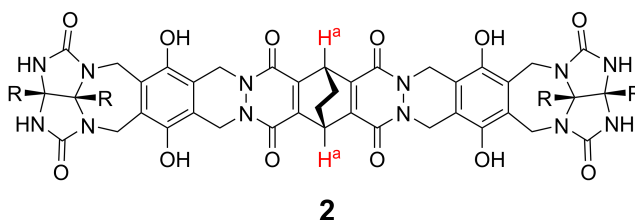


Constanta de echilibru a încapsulării lui Z în  $1_2$  este dată mai jos:

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

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

Compusul **2** formează, de asemenea, o capsulă dimer rigidă și mai mare ( $2_2$ ). Spectrul  $^1H$  RMN a lui  $2_2$  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.



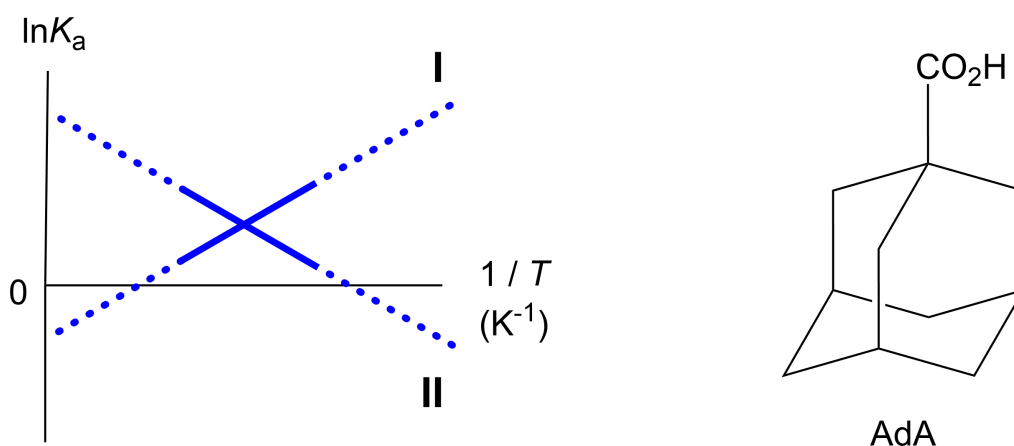
solvent	$\delta$ (ppm) pentru $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

Măsurătorile  $^1\text{H}$  RMN în  $\text{C}_6\text{D}_6$  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.  $[\text{solvent@}222222]$  reprezintă o specie care conține una sau mai multe molecule de solvent.

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

În mod similar, valorile  $K_a$  pentru  $\text{CH}_4$  și  $\mathbf{1}_2$  date prin eq (2) la temperaturi variate în  $\text{C}_6\text{D}_6$  au fost, de asemenea, determinate prin măsurători  $^1\text{H}$  RMN. Graficele celor două constante de asociere (ca  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) sunt prezentate mai jos.



Nicio moleculă de  $\text{C}_6\text{D}_6$  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 $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ și AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ și $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ și AdA



ROU-4 C-9 A-1

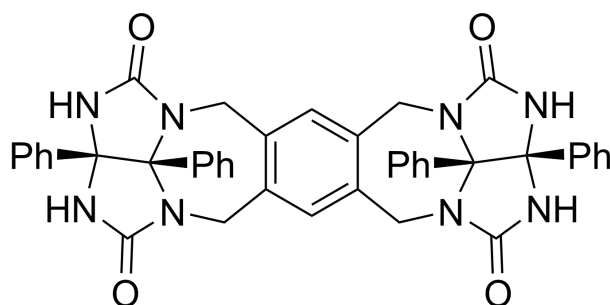
**A9-1**  
Romanian (Romania)

## A face și desface capsule

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (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) : \_\_\_\_\_