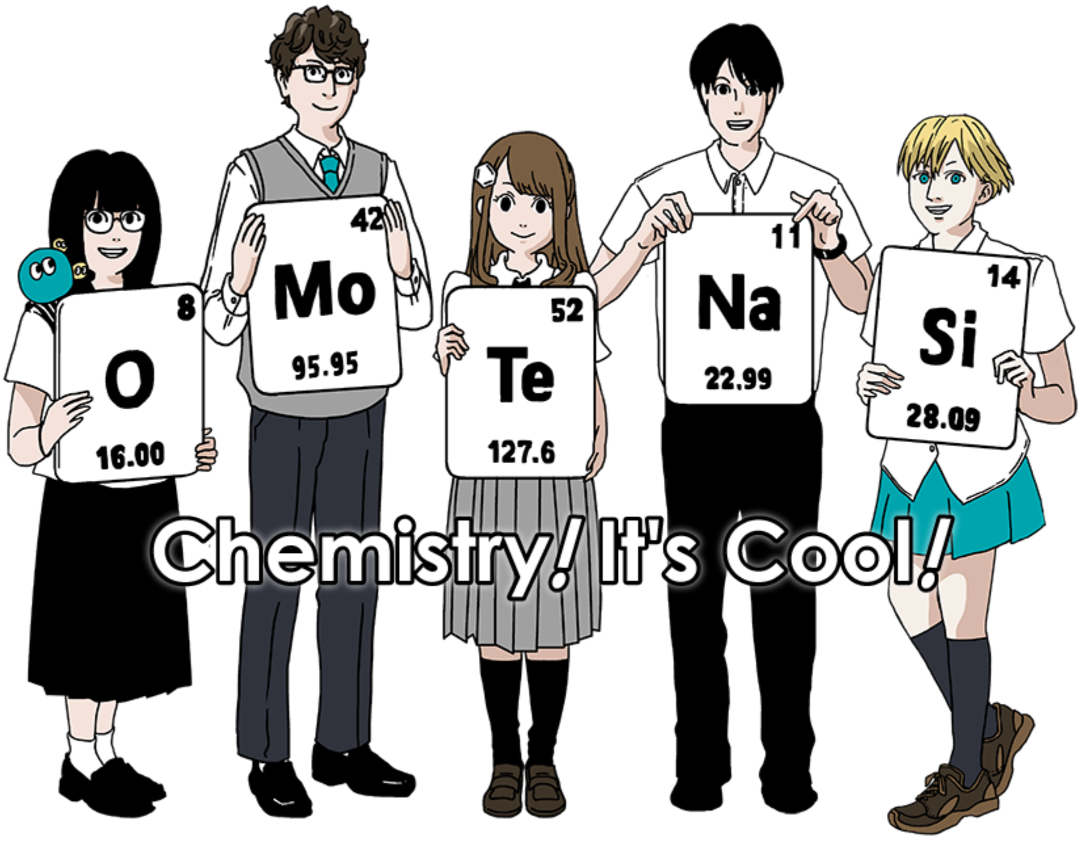
SRB-3 C-0 C-1

SRB-3 C-0 C
Dimitrije Gligorovski

IChO
General instructions
Cover sheet

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

International Chemistry Olympiad 2021 Japan
53rd IChO2021 Japan
25th July – 2nd August, 2021
https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

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

Equations

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

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

Periodic Table

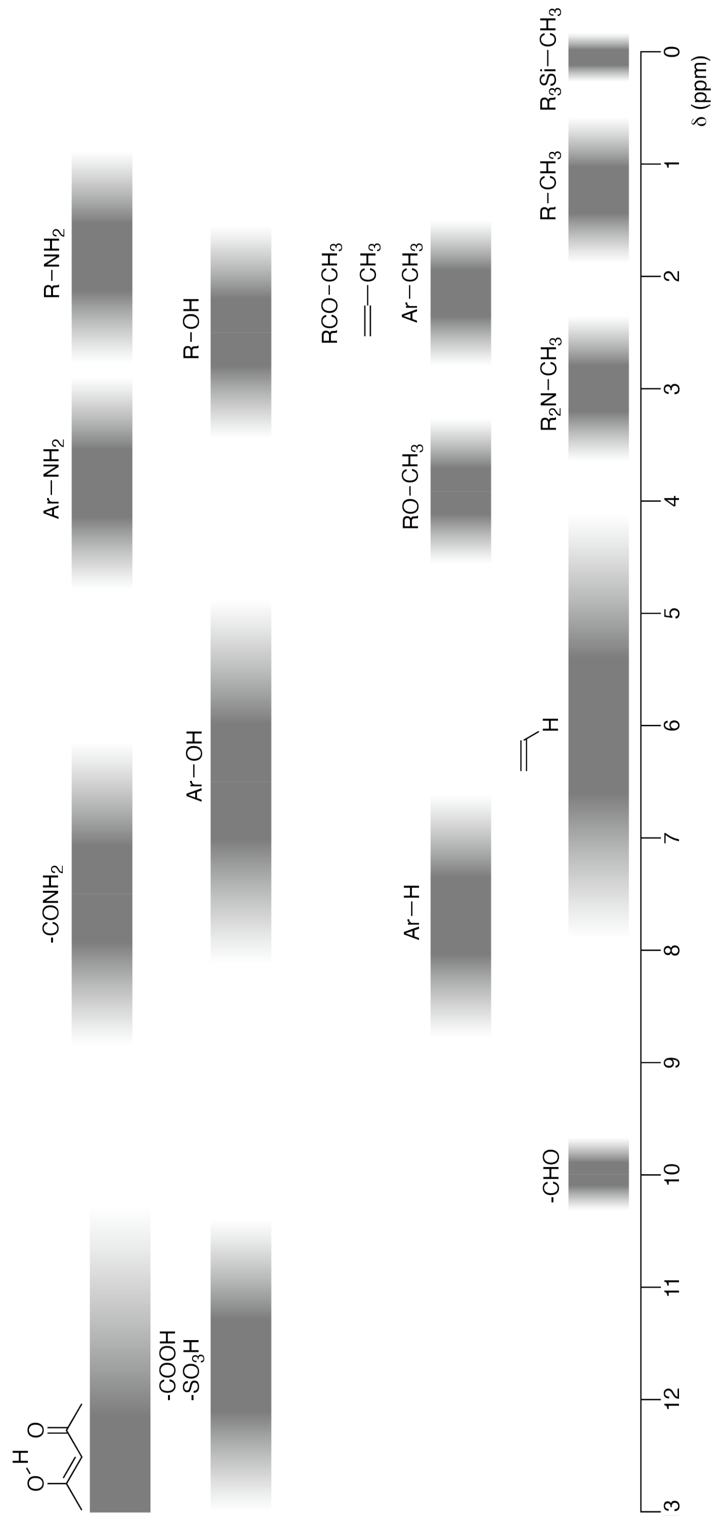
Key:

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

57-71 La-Lu Lanthanoids :	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids :	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

^{1}H NMR Chemical Shifts



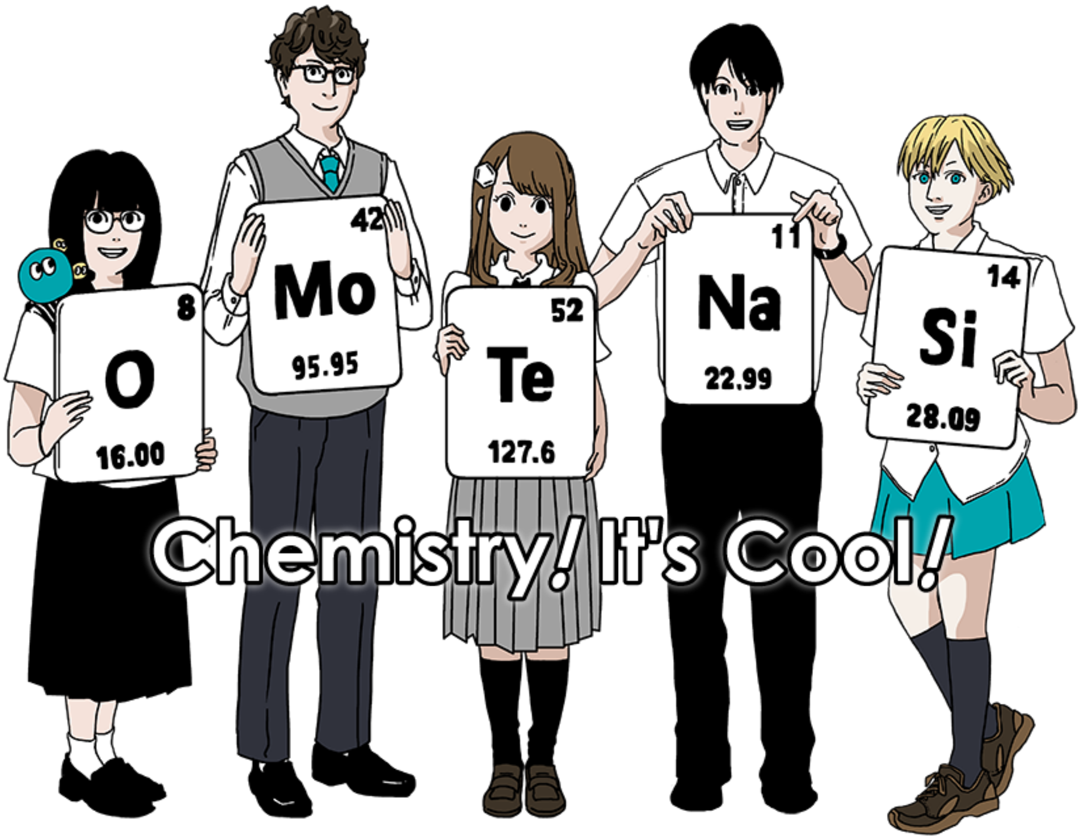
$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Међународна хемијска олимпијада 2021. Јапан

53. IChO2021 Јапан

25. јула - 2. августа 2021.

https://www.icho2021.org



Општа упутства

- Можете користити само хемијску оловку за писање својих одговора.
- Калкулатор који користите не сме имати могућности програмирања.
- Овај тест има **9 задатака**.
- Можете решавати задатке оним редом који вама одговара.
- На располагању вам је **5 сати** за решавање задатака.
- Можете да **почнете** са радом тек када вам се да команда за почетак - **START**.
- Сви резултати/решења се морају уписати хемијском оловком на одговарајућа места за давање одговора и то на **листовима за одговоре** (**answer sheets**). Користите полеђину листова са текстовима задатака, ако вам је потребно, као место за вежбу. Имајте на уму да се решења написана ван одговрајућих места за одговоре неће оцењивати.
- Напишите израчунавања/поступак решавања у одговрајућа места тамо где је то потребно. Све поене добијате за тачан одговор само ако сте приказали и поступак решавања.
- Дежурни (надзорник) ће вас обавестити да је остало **30 минута** до завршетка израде задатака, тј. давања команде за престанак рада - **STOP**.
- **Морате стати** са радом када се да команда **STOP**. Ако тада не станете са радом бићете дисквалификовани.
- Званична енглеска верзија теста је доступна на захтев само за разјашњавање.
- Не смете да напустите радно место без дозволе. Ако вам је потребна помоћ (покварен калкулатор, ако је потребно да одете у тоалет итд.), подигните руку и сачекајте да вам приђе дежурни.

СРЕЋНО!

Задаци и бројеви поена

	Наслов	**Укупан број поена**	**Проценат**
1	Водоник на површини метала	**24**	**11**
2	Изотопска временска капсула	**35**	**11**
3	Ламбер-Беров закон?	**22**	**8**
4	Редокс хемија цинка	**32**	**11**
5	Тајанствени силицијум	**60**	**12**
6	Хемија чврстог стања прелазних метала	**45**	**13**
7	Играње са небензеноидном ароматичношћу	**36**	**13**
8	Динамични органски молекули и њихова хиралност	**26**	**11**
9	Лепе и ружне стране капсула	**23**	**10**
		Укупно	**100**

Физичке константе и једначине

Константе

брзина светлости у вакууму	$c = 2.99792458 \times 10^8$ m s^{-1}
Планкова константа	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
елементарно наелектрисање	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
маса електрона	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
константа електричне пермеабилности вакуума	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Авогадрова константа	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Болцманова константа	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Фарадејева константа	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4$ C mol^{-1}
универзална гасна константа	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
унификована јединица атомске масе	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
стандардни притисак	$p = 1$ bar $= 10^5$ Pa
атмосферски притисак	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^5$ Pa
нула Целзијусове скале	0 °C $= 273.15$ K
ангстрем	1 Å $= 10^{-10}$ m
пикометар	1 pm $= 10^{-12}$ m
електронволт	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
делова на милион	1 ppm $= 10^{-6}$
делова на милијарду	1 ppb $= 10^{-9}$
делова на билион	1 ppt $= 10^{-12}$
пи	$\pi = 3.141592653589793$
основа природног логаритма (Ојлеров број)	$e = 2.718281828459045$

Једначине

једначина стања идеалног гаса	$PV = nRT$, где је P притисак, V је запремина, n је количина супстанце, T је апсолутна (термодинамичка) температура идеалног гаса.
Кулонов закон	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, где је F електростатичка сила, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ је Кулонова константа, q_1 и q_2 су количине наелектрисања, а r је растојање између тих наелектрисања.
први принцип термодинамике	$\Delta U = q + w$, где је ΔU промена унутрашње енергије, q је количина пренесене топлоте, w је извршени рад.
енталпија H	$H = U + PV$
ентропија на основу Болцмановог принципа S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, где је W број микростања.
промена ентропије ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, где је q_rev топлота реверзибилног процеса.
слободна Гибсова енергија G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, где је K константа равнотеже, z је број електрона, E° је стандардни електродни потенцијал.
реакциони коефицијент Q	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT \ln Q$ За реакцију $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, где је $[\mathrm{A}]$ концентрација A.

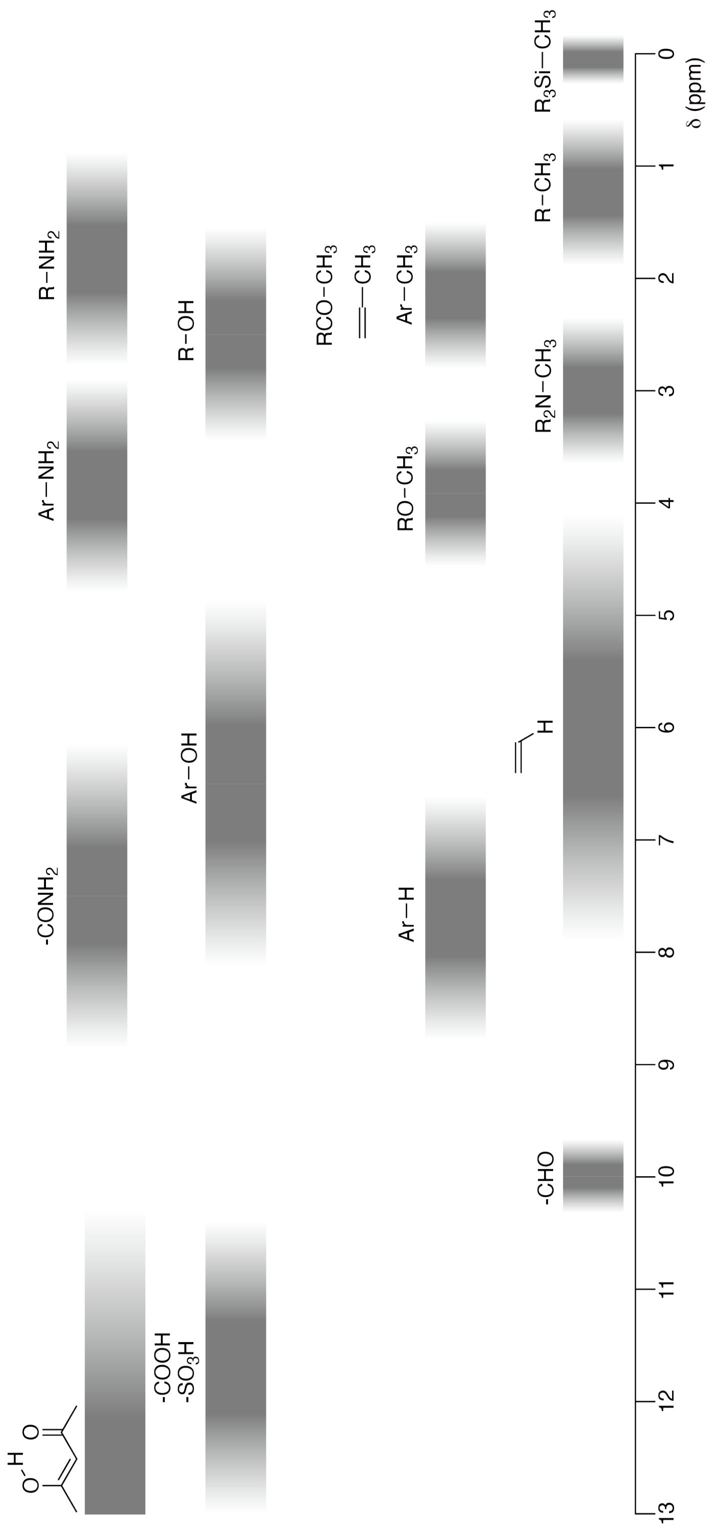
размењена топлота Δq	$\Delta q = n c_{\mathrm{m}} \Delta T$, где је c_{m} моларни топлотни капацитет који је независан од температуре.
Нернстова једначина за редокс реакцију	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, где је C_{ox} концентрација оксидоване супстанце, C_{red} је концентрација редуковане супстанце.
Аренијусова једначина	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, где је k константа брзине, A је предекспоненцијални коефицијент, E_a је енергија активације. $\exp(x) = e^x$
Ламбер-Беров закон	$A = \varepsilon l c$, где је A апсорбанција, ε је моларни апсорпциони коефицијент, l је дужина оптичког пута, c је концентрација раствора.
Хендерсон-Хаселбалхова једначина	За равнотежу $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-$, где је константа равнотеже K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
енергија фотона	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, где је ν фреквенција, λ је таласна дужина светлости.
сума геометријског низа	Када $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
апроксимација која се може користити приликом решавања задатака	Када је $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Таблица периодног система елемената

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008						Key:											2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012					113 Nh Nihonium [278]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]					5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

57-71 La-Lu Lanthanoids :	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids :	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

Хемијска померања у ^{1}H NMR спектрима



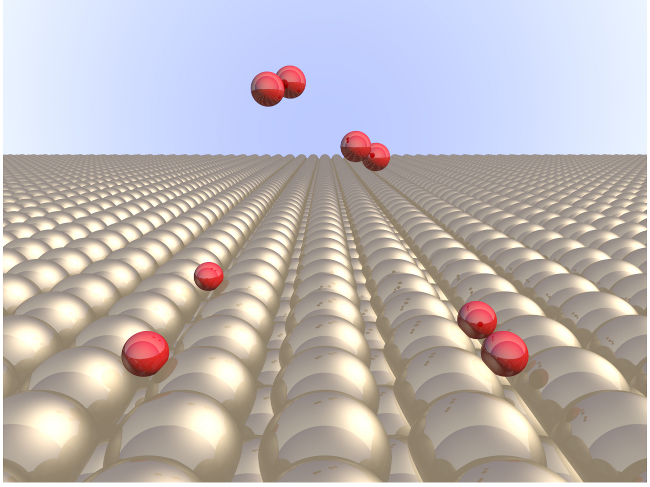
$\Delta\delta$ за увођење једне алкил групе: приближно +0,4 ppm

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

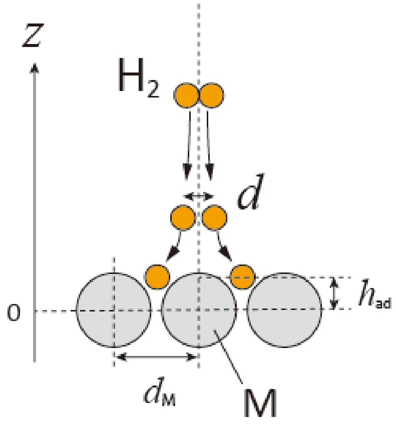


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

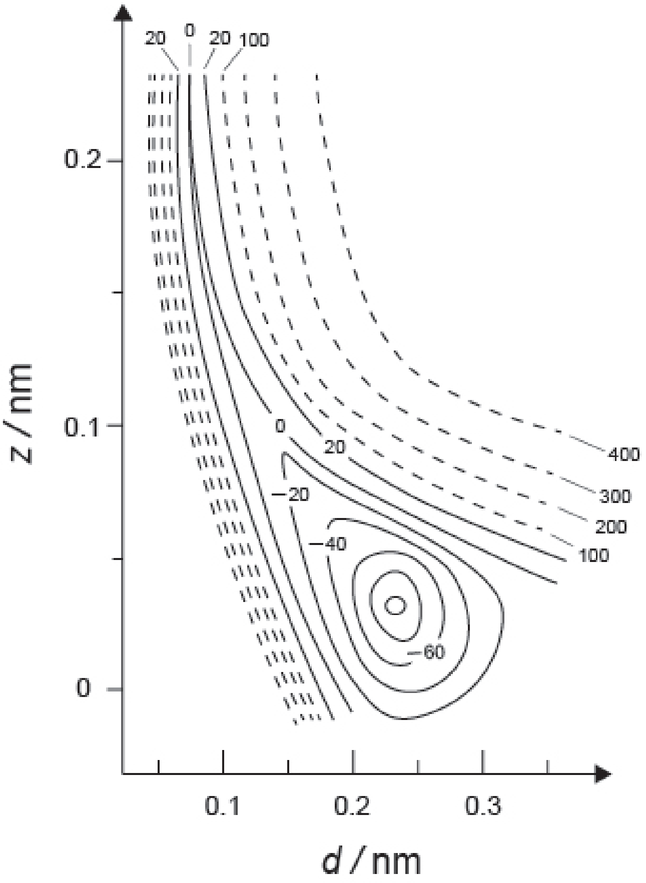


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

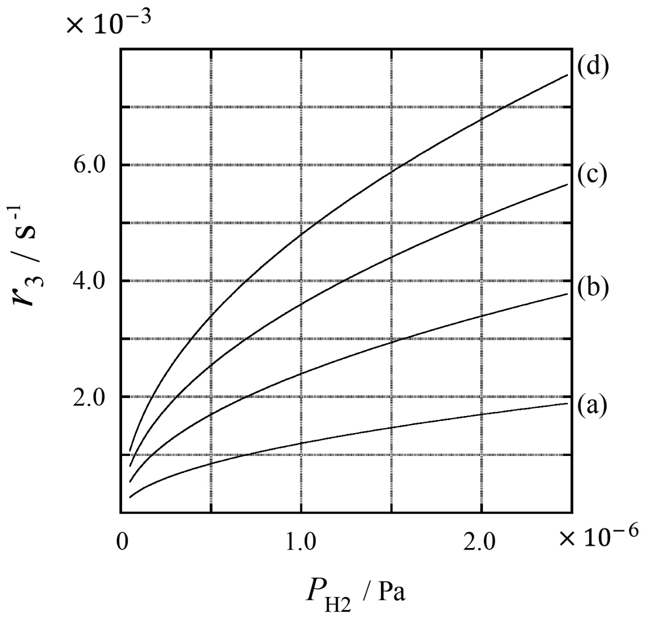
Express C using k_1 and k_2.

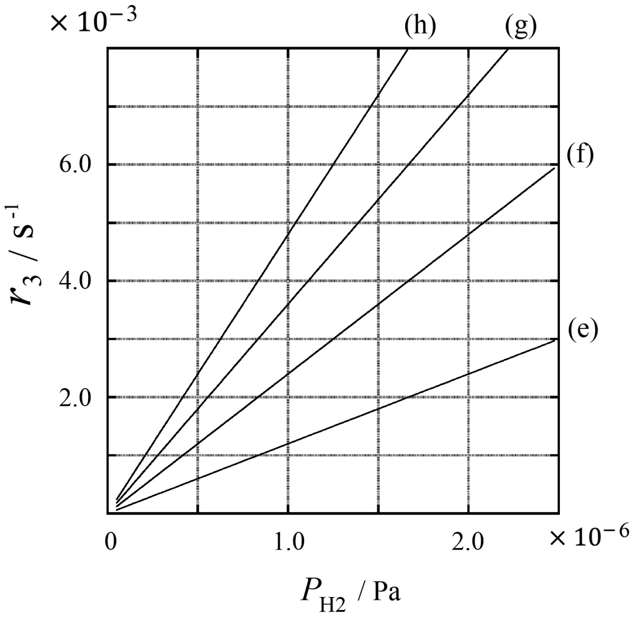
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

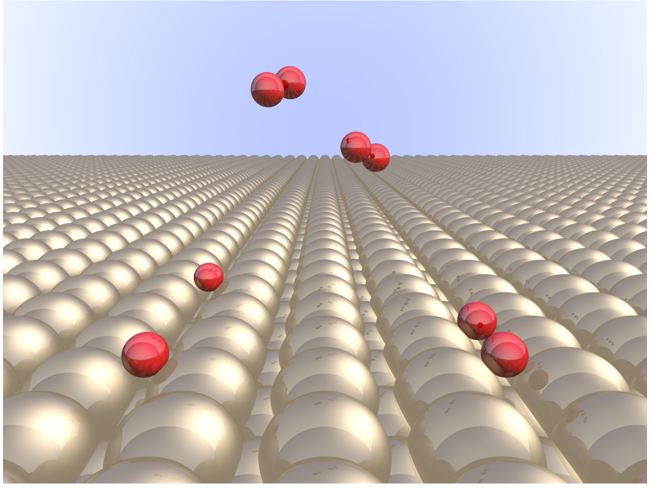
B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}are given. For r_3 as a function of P_{H_2}at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt





Водоник на површини метала

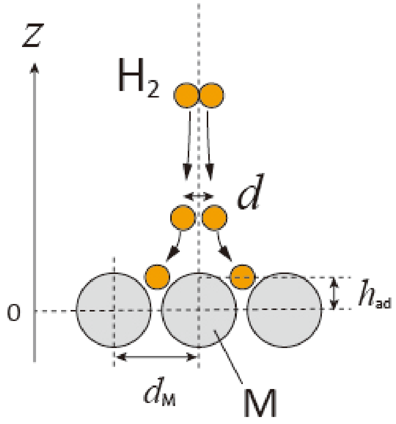
11 % од укупног броја поена							
Задатак	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Укупно**
Поени	6	4	5	3	3	3	**24**
Освојени поени							



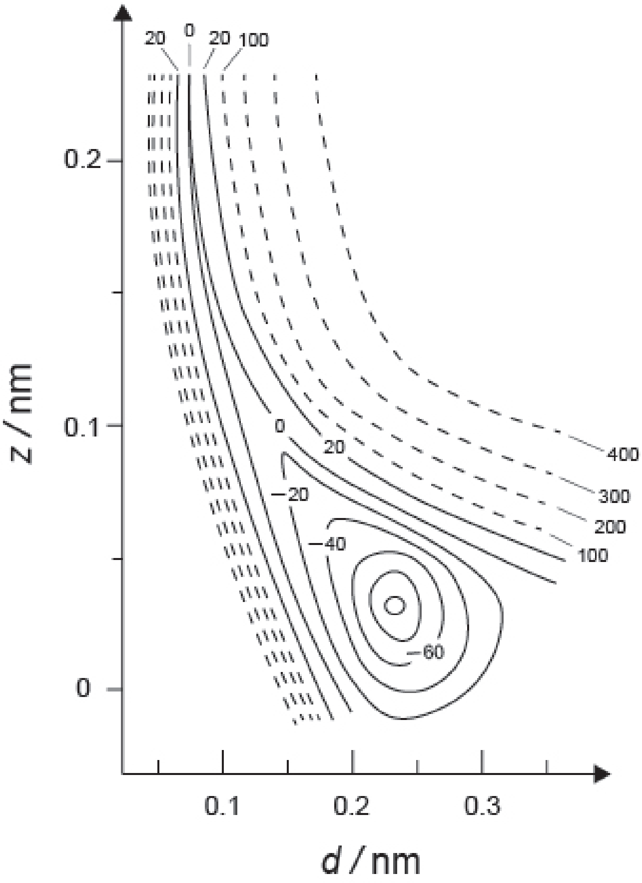
Очекује се да ће водоник бити гориво будућности које не зависи од фосилних горива. У овом задатку разматраћемо процесе складиштења водоника у металима, повезане са технологијама транспорта и складиштења.

Део A

Како се водоник апсорбује у унутрашњост метала преко металне површине, размотримо прво процес адсорпције водоника на површину метала, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, где су гасовито и адсорбовано стање водоника означени са (g) и (ad). Молекули водоника (H_2) који доспевају на површину метала (M) дисосују на површини и адсорбују се као H атоми (слика 1). Овде је потенцијална енергија H_2 зависна од две променљиве: међуатомског растојања, d, и висине у односу на површину метала, z. Узмите да је оса између два атома H паралелна са површином и да је центар масе увек на вертикалној тачкастој линији на слици 1. Слика 2 представља контурни график потенцијалне енергије дисоцијације на површини. Нумеричке вредности представљају потенцијалну енергију у јединицама kJ по молу H_2. Растојање између пуних линија износи 20 kJ mol^{-1}, растојање између испрекиданих линија износи 100 kJ mol^{-1}, док је растојање између пуних и испрекиданих линија 80 kJ mol^{-1}. Занемарите вибрациону енергију нулте тачке.



Слика 1. Дефинисање променљивих. Цртеж није у размери.



Слика 2

A.1 За сваки од следећих навода (i)–(iii), **одаберите** најближу вредност од понуђених A–G. 6pt

(i) Међуатомско растојање у гасовитом молекулу H_2

(ii) Међуатомско растојање између атома метала (d_M на слици 1)

(iii) Растојање адсорбованих атома H од површине (h_{ad} на слици 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 За сваки од следећих навода (i)–(ii), **одаберите** најближу вредност од понуђених A–H. 4pt

(i) енергија потребна за дисоцијацију гасовитог H_2 у гасовите H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) енергија која се ослободи приликом адсорпције гасовитог 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}

Део B

Адсорбовани атоми водоника се или апсорбују у унутрашњост метала или се поново међусобно вежу и десорбују назад у гасну фазу, као што је приказано реакцијама (1a) и (1b). H(ab) представља атоме водоника у унутрашњости метала.

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

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

Брзине адсорпције на површину, десорпције са ње и апсорпције су означене са r_1[s^{-1}], r_2[s^{-1}] и r_3[s^{-1}] , тим редом. Изрази за ове брзине су дати:

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

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

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

где су k_1 [s^{-1} Pa^{-1}], k_2 [s^{-1}] и k_3 [s^{-1}] константе брзине, а $P_{\mathrm{H_2}}$ је притисак H_2. Од на површини доступних места за везивање, удео оних која су заузета H атомима је означен са θ ($0 \leq \theta \leq 1$). Узмите да су адсорпција и десорпција брже од апсорпције ($r_1, r_2 \gg r_3$), а да θ остаје константно.

B.1 r_3 се може изразити на следећи начин: 5pt

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

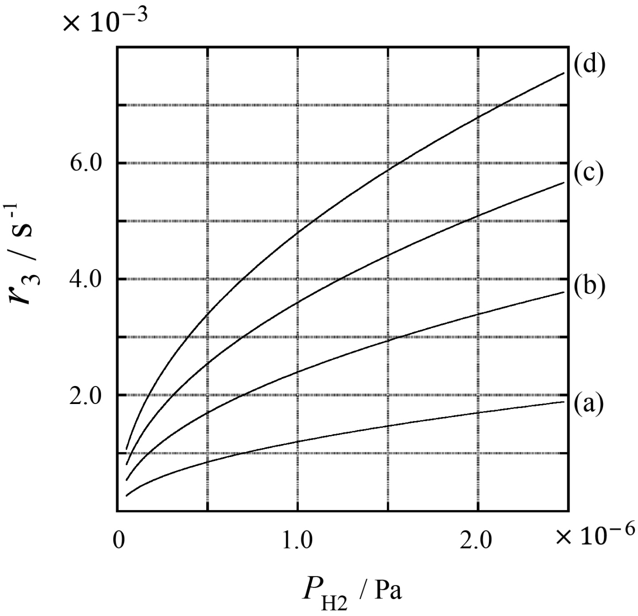
Изразите C у функцији од k_1 и k_2.

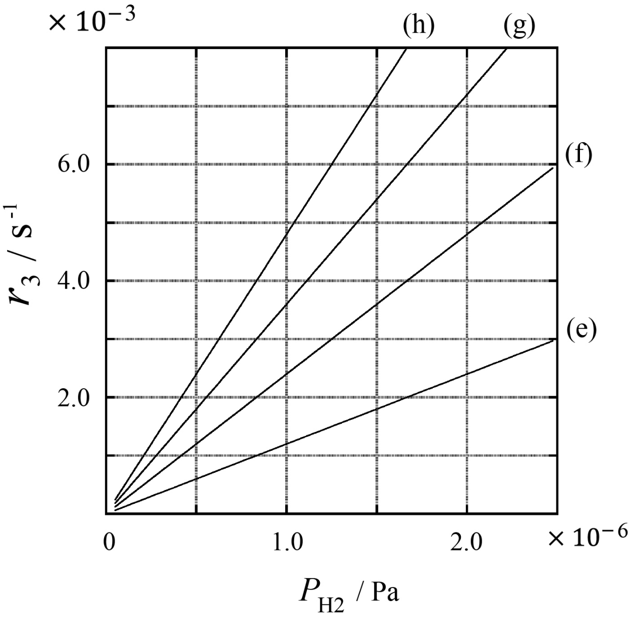
Узорак метала површине $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 је стављен у суд запремине 1 L, односно 1.0×10^{-3} m^3, са H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Густина места за адсорпцију водоника износи $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Температура на површини је одржавана на $T = 400$ K. Како се одвијала реакција (1), P_{H_2} се смањивала константном брзином од $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Узмите да је H_2 идеалан гас и да се запремина метала може занемарити.

B.2	**Израчунајте** количину атома H који се везују за јединицу површине у јединици времена, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	На $T = 400$ K, C је једнако 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Израчунајте** вредност k_3 на 400 K. Ако нисте решили задатак **B.2**, користите вредност $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

B.4	На другој температури T, дате су $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} и $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. За r_3 у функцији од P_{H_2} на овој температури, **одаберите** исправан/одговарајући график од наведених (a)–(h).	3pt





Водоник на површини метала

Део А

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Део B

B.1 (5 pt)

$C =$ ____________________

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ ______________________ s^{-1}

B.4 (3 pt)

____

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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

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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

$$\text{H}_2 + \text{DI} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{HI} \qquad (3)$$

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

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

$$2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2 \qquad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} \qquad (4)$$

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

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

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

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

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

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

$$2\text{HD} \rightarrow \text{H}_2 + \text{D}_2 \qquad (8)$$

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

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

$$\Delta_{\mathrm{D_2}} = \frac{R_{\mathrm{D_2}}}{R^*_{\mathrm{D_2}}} - 1 \qquad (9)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Изотопска временска капсула

11 % од укупног броја поена					
Задатак	A.1	A.2	A.3	A.4	**Укупно**
Поени	8	8	10	9	**35**
Освојени поени					

Хемијске врсте које се разликују једино по изотопском саставу, као нпр. CH_4 и CH_3D, називају се изотополози. Сматра се да изотополози имају исте хемијске особине. Заправо, постоје мале разлике.

Узмите да су све супстанце које се појављују у овом задатку у гасовитој фази.

Размотримо следећу равнотежу:

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

Ентропија, S, повећава се са повећањем броја могућих микростања неког система, W:

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

$W = 1$ за $^{12}C^{16}O_2$ и $^{12}C^{18}O_2$. За разлику од њих, $W = 2$ за молекул $^{12}C^{16}O^{18}O$ јер су атоми кисеоника међусобно различити у овом молекулу. Будући да се два молекула $^{12}C^{16}O^{18}O$ налазе на десној страни равнотеже приказане једначином 1, следи да је $W = 2^2 = 4$.

A.1 Промена енталпије, ΔH, за једначину 3 је позитивна без обзира на температуру. 8pt

$$\mathrm{H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI} \tag{3}$$

Израчунајте константу равнотеже, K, за једначину 3 при веома ниским (узмите да $T \to 0$) и веома високим (узмите да $T \to +\infty$) температурама. Узмите да се реакција не мења при овим температурама и да ΔH конвергира ка некој константној вредности при високим температурама.

ΔH следећег процеса се може објаснити молекулским вибрацијама.

$$\mathrm{2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2} \qquad K = \frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{D_2}]}{[\mathrm{HD}]^2} \tag{4}$$

На T = 0 K, вибрациона енергија двоатомског молекула чија је вибрациона фреквенција ν [$\mathrm{s^{-1}}$] изражена је са:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

где је k константа силе, а μ је редукована маса која је изражена у функцији маса атома у двоатомском молекулу , m_1 и m_2, према једначини:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 Вибрација $\mathrm{H_2}$ је на 4161.0 $\mathrm{cm^{-1}}$ када се изрази као таласни број. **Израчунајте** ΔH за следећу једначину при T = 0 K у J $\mathrm{mol^{-1}}$. 8pt

$$\mathrm{2HD \rightarrow H_2 + D_2} \tag{8}$$

Узмите да:
- само вибрациона енергија доприноси ΔH.
- су вредности k за $\mathrm{H_2}$, HD и $\mathrm{D_2}$ идентичне.
- је маса H 1 Da, а маса D 2 Da.

Молски односи H_2, HD и D_2 зависи од температуре система у равнотежи. Овде, Δ_{D_2} се дефинише као промена у молском односу D_2.

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

Овде, R_{D_2} се односи на $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ у узорку, а $R^*_{D_2}$ на $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ при $T \to +\infty$. Треба узети да расподела изотопа постаје насумична на $T \to +\infty$.

A.3	**Израчунајте** Δ_{D_2} за природну заступљеност D, по успостављању равнотеже изотопске измене на температури на којој K за једначину 4 износи 0,300. Узети да молски удели D и H у природи износе 1.5576×10^{-4} и $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, редом.	10pt

Уопштено, молски однос двоструко измењеног изотополога који садржи два тежа атома изотопа у једном молекулу, расте са смањењем температуре. Размотримо молски однос молекула CO_2 са релативним молекулским масама 44 и 47, који су доле означени са $CO_2[44]$ и $CO_2[47]$. Величина Δ_{47} се дефинише као:

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

R_{47} се односи на $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ у узорку, а R^*_{47} на $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ при $T \to +\infty$. Природне заступљености атома угљеника и кисеоника су приказане доле; занемарите изотопе који овде нису приказани.

	^{12}C	^{13}C
природна заступљеност	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
природна заступљеност	0,997621	0,0003790	0,0020000

Температурна зависност Δ_{47} је дата доле, где је T апсолутна температура у K:

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

A.4 Вредност R_{47} за фосилни планктон, пронађен на морском дну Антарктика, износи 4.50865×10^{-5}. **Израчунајте** температуру за ову вредност R_{47}. Сматра се да је то била температура ваздуха током ере у којој је тај планктон живео. Узмите у обзир само најчешћи изотополог $CO_2[47]$ приликом израчунавања. 9pt

Изотопска временска капсула

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)

Δ_{D_2} = ______________________

A.4 (9 pt)

$T =$ ______________ K

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

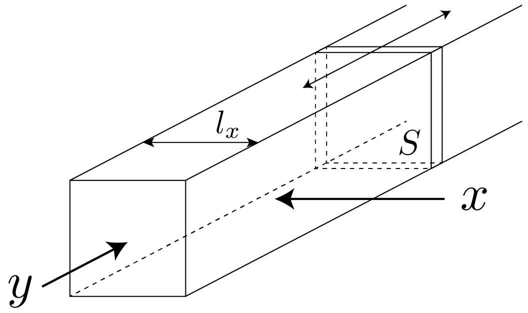
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A}^-}$, where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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \quad (2)$$

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Ламбер-Беров закон?

8 % од укупног броја поена				
Задатак	A.1	B.1	B.2	**Укупно**
Поени	10	6	6	**22**
Освојени поени				

У овом задатку занемарите апсорпцију ћелије и растварача. Температуре свих раствора и гасова су константне и износе 25 °C.

Део А

Водени раствор **X** је припремљен коришћењем HA и NaA. Концентрације $[\mathrm{A^-}]$, $[\mathrm{HA}]$ и $[\mathrm{H^+}]$ у раствору **X** износе 1.00×10^{-2} mol $\mathrm{L^{-1}}$, 1.00×10^{-3} mol $\mathrm{L^{-1}}$ и 1.00×10^{-4} mol $\mathrm{L^{-1}}$, редом, и повезане су следећом киселинско-базном равнотежом:

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

Дужина оптичког пута је l у делу А задатка. Занемарите промене густине при разблаживању. Узмите да се не одвијају друге хемијске реакције сем оне дате једначином 1.

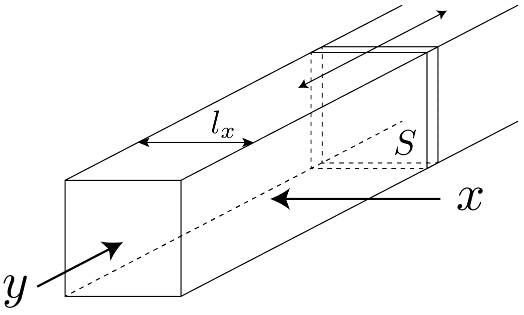
A.1 Апсорбанција раствора **X** износи A_1 на таласној дужини λ_1. Затим је раствор **X** двапут разблажен хлороводоничном киселином чији је pH = 2,500. Након разблажења, апсобанција је и даље износила A_1 на λ_1. **Одредите** однос $\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$, где $\varepsilon_{\mathrm{HA}}$ и $\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$ представљају апсорпционе коефицијенте за HA и $\mathrm{A^-}$, редом, на λ_1. 10pt

Део B

Размотримо следећу равнотежу у гасној фази.

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

Чистим гасом D напуњен је суд облика квадра који има провидне покретне зидове попречног пресека S (видети слику доле), при притиску P, и успостављена је равнотежа, при чему се укупни притисак одржава константним и износи P. Апсорбанција гаса износи $A = \varepsilon(n/V)l$, где су ε, n, V и l апсорпциони коефицијент, количина гаса у моловима, запремина гаса и дужина оптичког пута, редом. Узмите да се сви састојци гасовите смеше понашају као идеални гасови.



Користити доленаведено ако је потребно.

	почетно стање		након успостављања равнотеже	
	D	M	D	M
парцијални притисак	P	0	p_D	p_M
количина у моловима	n_0	0	n_D	n_M
запремина	V_0		V	

B.1 Апсорбанција гаса на λ_{B1} мерена из правца x ($l = l_x$) износила је A_{B1} и на самом почетку и након успостављања равнотеже. **Одредите** однос $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ на λ_{B1}, где ε_D и ε_M представљају апсорпционе коефицијенте D и M, редом. 6pt

B.2 Апсорбанција гаса на λ_{B2} мерена из правца y износила је A_{B2} и на самом почетку ($l = l_{y0}$) и након успостављања равнотеже ($l = l_y$). **Одредите** однос $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ на λ_{B2}. 6pt

Ламбер-Беров закон?

Део А

A.1 (10 pt)

(Наставак на следећој страници)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A^-}} =$ ____________________

Део B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathsf{D}}/\varepsilon_{\mathsf{M}} =$ ______________________

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}} =$ ____________________

SRB-3 C-4 C
Dimitrije Gligorovski

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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

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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

Mt. Fuji

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

5pt

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

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

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

9pt

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

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

Редокс хемија цинка

11 % од укупног броја поена							
Задатак	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Укупно**
Поени	6	5	4	3	5	9	**32**
Освојени поени							

Цинк се дуго користи за добијање легуре месинг и за заштиту челика. При пречишћавању, цинк који се налази у отпадним индустријским водама се одваја таложењем, а добијени талог се редукује да би се поновно искористио метални цинк.

Део А

Равнотеже које се успостављају при растварању цинк-хидроксида $Zn(OH)_2(s)$ на 25 °C и одговарајуће константе равнотеже су дате једначинама 1–4.

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

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

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

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

Растворљивост, S, цинка (концентрација цинка у засићеном воденом раствору) дата је једначином 5.

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

A.1	Када се успоставе равнотеже дате једначинама 1–4, **израчунати** опсег вредности pH за који је $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ виша и од $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$ и од $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	Засићени раствор $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ са pH = 7,00 припремљен је и профилтриран. NaOH је додат у овај филтрат тако да се његов pH повећа на 12,00. **Израчунајте** молски проценат цинка који се исталожи када вредност pH порасте са 7,00 на 12,00. Занемарите промене у запремини и температури.	5pt

Део B

Затим, тако исталожени цинк-хидроксид се загрева да би се добио цинк-оксид према датој једначини реакције:

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

Цинк-оксид се затим редукује до металног цинка водоником:

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

B.1	Да би се реакција (7) одвијала при константном притиску водоника од 1 bar, неопходно је снизити парцијални притисак настале водене паре. **Израчунајте** горњу границу за парцијални притисак водене паре при коме се реакција (7) одвија на 300 °C. Овде користите Гибсове енергије настајања цинк-оксида и водене паре на 300 °C и 1 bar за све гасовите врсте $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ и $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.	4pt

Метални цинк се користи као негативна електрода (анода) за батерије метал-ваздух. Електрода се састоји од Zn и ZnO. У батерији се ствара електрична струја на основу следеће редокс реакције са електромоторном силом (e.m.f.) E°на 25 °C и притиску од 1 bar.

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

B.2	Цинк-ваздух батерија се испразни при 20 mA за 24 часа. **Израчунати** промену масе негативне електроде (аноде) батерије.	3pt

Планина Фуџи

B.3 Размотрите промену e.m.f. цинк-ваздух батерије у зависности од окружења у коме се налази. **Израчунати** e.m.f. на врху планине Фуџи где је температура $-38\,^{\circ}$C (у фебруару) на надморској висини од 3776 m. Атмосферски притисак је дат изразом **5pt**

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

на надморској висини $h\,[\text{m}]$ и температури $T\,[^{\circ}\text{C}]$. Молски удео кисеоника у атмосфери износи 21%. Промена Гибсове енергије реакције (8) је $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}$ kJ mol^{-1} на $-38\,^{\circ}$C и при 1 bar.

B.4 **Израчунати** промену Гибсове енергије реакције (6) на $25\,^{\circ}$C. Узмите да су стандардни редокс потенцијали, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ на $25\,^{\circ}$C и при 1 bar дати у једначинама (10) и (11), редом. **9pt**

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

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

Редокс хемија цинка

Део A

A.1 (6 pt)

________________ $<$ pH $<$ ________________

A.2 (5 pt)

__________________ %

Део B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O}=$ ________________ bar

B.2 (3 pt)

________________ g

B.3 (5 pt)

________________ V

B.4 (9 pt)

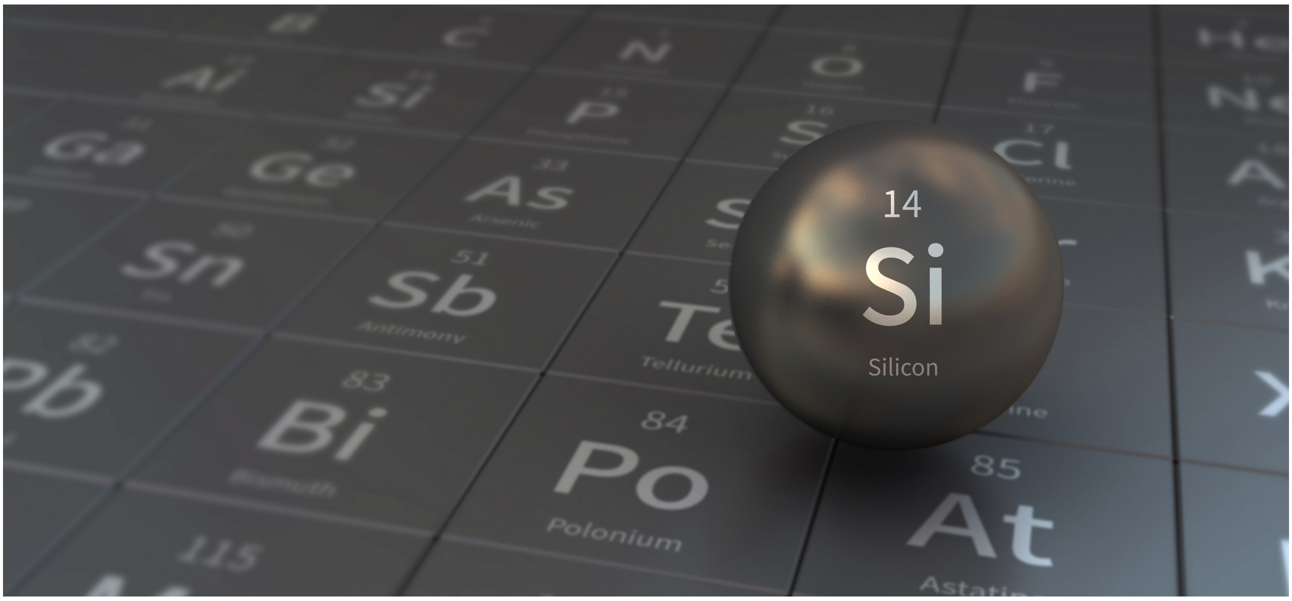
$\Delta G^\circ =$ ______________________ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

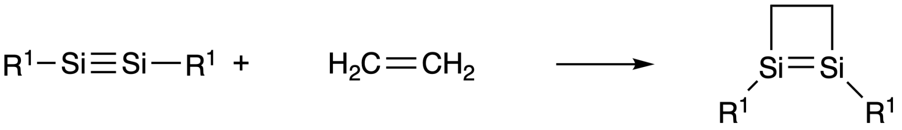
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



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

Part A

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



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

$$R^1-Si\equiv Si-R^1 \;+\; R^2-C\equiv C-R^2 \longrightarrow \mathbf{A} \xrightarrow{R^2-C\equiv C-R^2} \mathbf{B} \;+\; \mathbf{C}$$

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

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

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

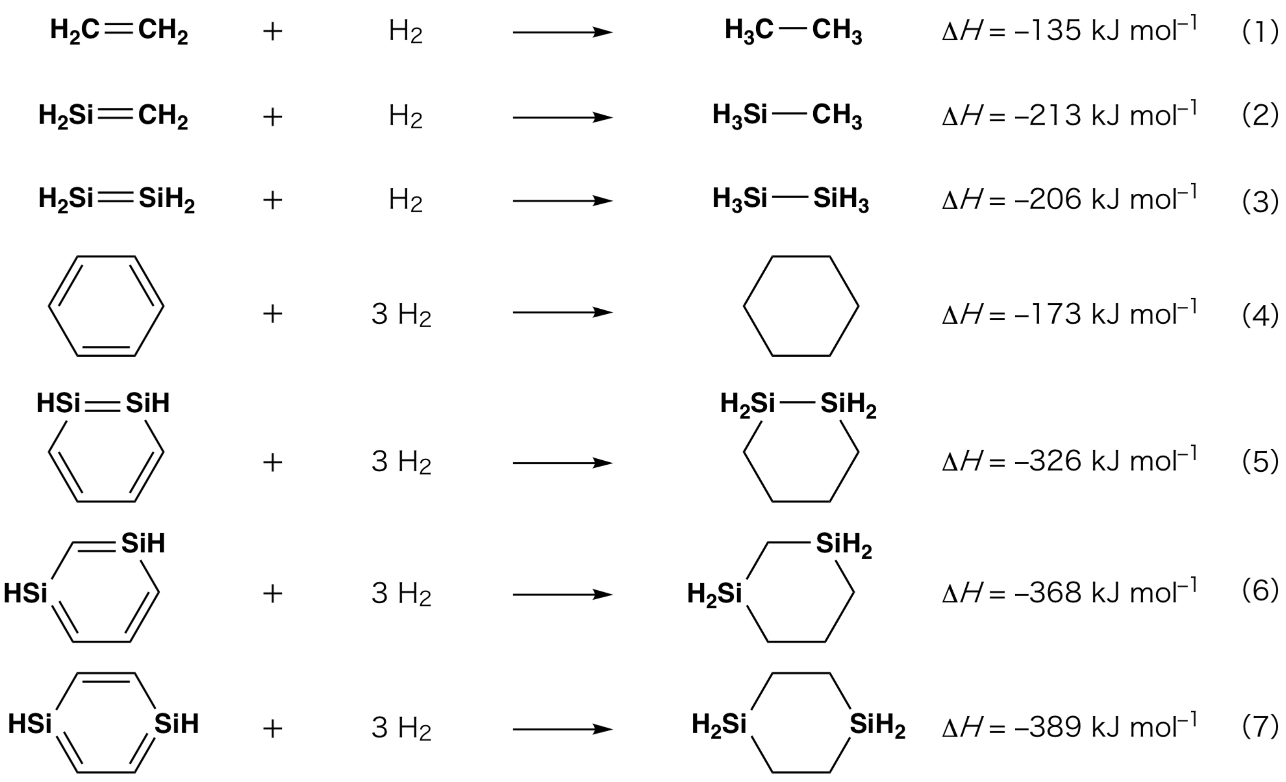


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of $CCl_4$with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

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

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

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

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

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

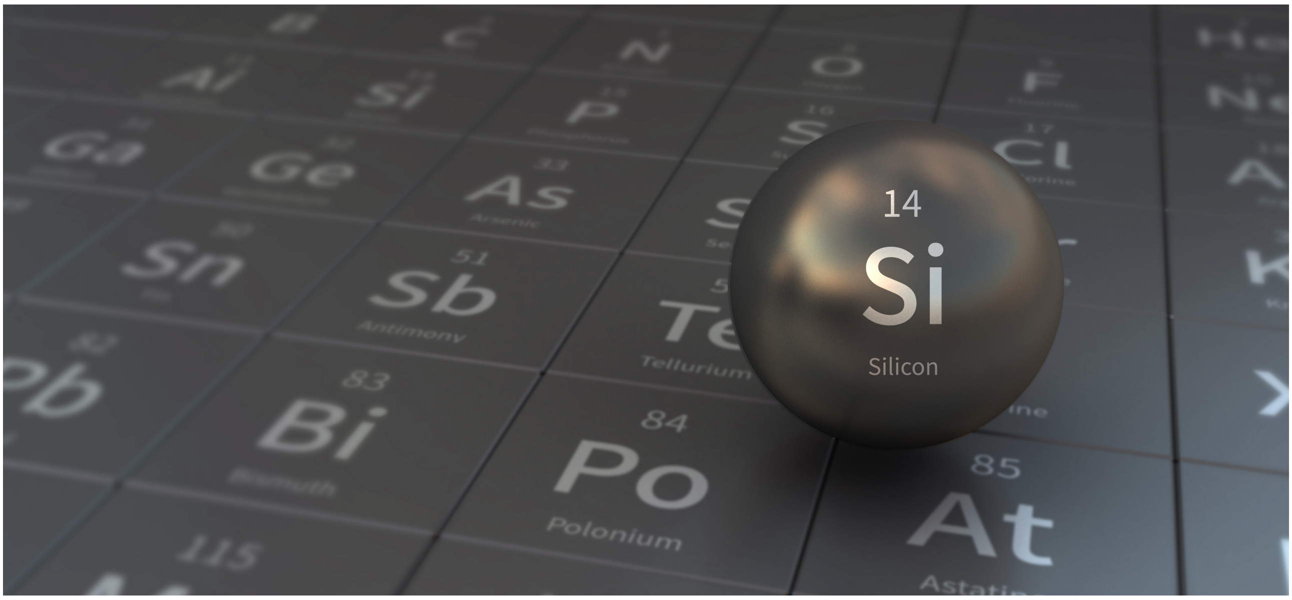
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

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

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

Тајанствени силицијум

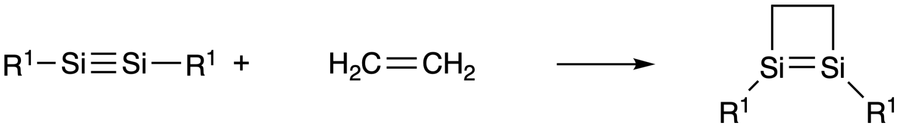
12 % од укупног броја поена								
Задатак	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Укупно**
Поени	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Освојени поени								



Иако је силицијум елемент групе 14 као и угљеник, њихове особине се значајно разликују.

Део A

За разлику од угљеник-угљеник троструке везе, силицијум-силицијум трострука веза, приказана на следећи начин R^1–Si ≡ Si–R^1 (R је органски супституент) веома је реактивна. На пример, оваква једињења реагују са етиленом градећи цикличне производе који садрже четворочлане прстенове.



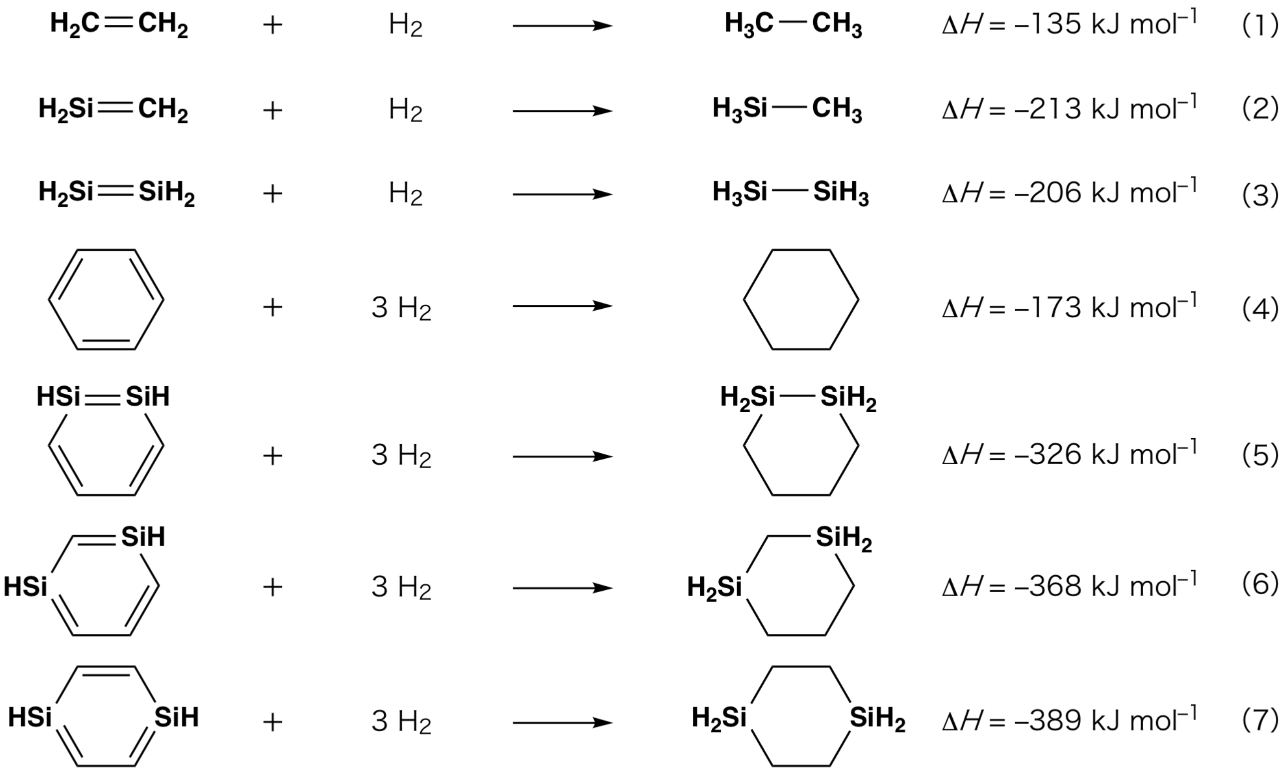
Када се R^1–Si ≡ Si–R^1 третира алкином (R^2–C ≡ C–R^2), као почетни интермедијер настаје једињење **A** које садржи четворочлани прстен. Даља реакција још једног молекула R^2–C ≡ C–R^2 са **A** даје изомере **B** и **C**, који и један и други садрже цикличне конјуговане структуре налик на структуру бензена. Ради се о такозваним "дисилабензенима", који садрже шесточлани прстен и могу се приказати на следећи начин $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$.

$$R^1{-}Si{\equiv}Si{-}R^1 + R^2{-}C{\equiv}C{-}R^2 \longrightarrow \mathbf{A} \xrightarrow{R^2-C\equiv C-R^2} \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

Два сигнала одговарају шесточланом прстену Si_2C_4 у случају **B** и један у случају **C** у њиховим ^{13}C NMR спектрима.

A.1 **Нацртајте** структурне формуле **A**, **B** и **C** користећи R^1, R^2, Si и C. Није потребно цртати више резонантних структура. 9pt

A.2 **Израчунајте** енергије стабилизације ароматичног система (ASE) за бензен и једињење **C** (у случају $R^1 = R^2 = H$), изражене као позитивне вредности, узимајући да су промене енталпија реакција хидрогенизације незасићених система дате доле (слика 1). 7pt



Слика 1

Када се загрева раствор једињења **C** у ксилену, оно подлеже изомеризацији дајући равнотежну смешу једињења **D** и **E**. Молски однос **D** : **E** = 1 : 40,0 на 50,0 ˚C, а **D** : **E** = 1 : 20,0 на 120,0 ˚C.

A.3 **Израчунати** ΔH за трансформацију **D** у **E**. Узмите да ΔH не зависи од температуре. 6pt

Изомеризација **C** у **D** и у **E** се одвија трансформацијом π-веза у σ-везе без раскидања σ-веза. Један сигнал који одговара Si_2C_4 скелету се јавља у ^{13}C NMR спектру једињења **D**, а два сигнала који одговарају Si_2C_4 скелету у случају једињења **E**. Скелет једињења **D** не садржи трочлане прстенове, а једињење **E** садржи два трочлана прстена који деле једну страницу.

A.4 **Нацртајте** структурне формуле **D** и **E** користећи R^1, R^2, Si и C. 10pt

Део B

Силицијум може да гради једињења са високим координационим бројем (> четири супституента) са електронегативним елементима као што је флуор. Како се метални флуориди често користе као реагенси за флуоровање, тако се и једињења силицијума и флуора са високим координационим бројевима могу понашати као реагенси за флуоровање.

Реакција флуоровања CCl_4 помоћу Na_2SiF_6 је изведена на следећи начин.

- **Стандардизација раствора Na_2SiF_6** :

· Припрема

Водени раствор **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) растворено у води (укупна запремина раствора: 200 mL).

Водени раствор **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) растворено у води (укупна запремина раствора: 200 mL).

· Поступак

Таложна титрација раствора **F** (50,0 mL) изведена је додавањем раствора **G** у капима у присуству ксиленол-оранжа, који координује Ce^{3+} јоне, као индикатора. Након додатка 18,8 mL раствора **G**, боја раствора се мења из жуте у љубичасту. Настали талог представља бинарно једињење које садржи Ce^{3+}, а једино добијено једињење које садржи силицијум је $Si(OH)_4$.

B.1 **Напишите** срећену једначину реакције између Na_2SiF_6 и $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Реакција CCl_4и Na_2SiF_6:**

(Губици супстанци нпр. услед испаравања током следећих операција су занемарљиви.)

Na_2SiF_6(x [g]) је додат у CCl_4 (500,0 g) и смеша је загревана на 300˚C у затвореном суду који је отпоран на промене притиска. Неизреаговали Na_2SiF_6 и настали NaCl су уклоњени филтрацијом. Филтрат је разблажен на укупну запремину од 1,00 L са CCl_4 (раствор **H**). ^{29}Si и ^{19}F NMR спектри раствора **H** показују да је SiF_4 једино присутно једињење које садржи силицијум. ^{19}F NMR спектар, поред сигнала који потичу од SiF_4, садржи сигнале који одговарају $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl и CF_4 (погледати табелу 1). Однос интеграла сигнала у ^{19}F NMR спектру је пропорционалан броју језгара флуора.

Табела 1

^{19}F NMR подаци	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Однос интеграла	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 се хидролизује до H_2SiF_6 према следећој једначини реакције 8:

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

Раствор **H** (10 mL) је додат у вишак воде, што је резултирало потпуном хидролизом SiF_4. Након одвајања, хидролизом настали H_2SiF_6 је неутралисан и потпуно преведен у Na_2SiF_6 (водени раствор **J**).

Талог неизреаговалог Na_2SiF_6 и NaCl, који је одвојен филтрацијом у почетном кораку (подвучени део), у потпуности је растворен у води дајући водени раствор **K** (10,0 L).

Затим су изведене додатне таложне титрације користећи раствор **G**, а завршне тачке титрација са **G** су биле:

·За раствор **J** (целокупна количина): 61,6 mL.

·За 100 mL раствора **K**: 44,4 mL.

Треба имати на уму да истовремено присуство NaCl и SiO_2 нема утицаја на таложну титрацију.

B.2	**Израчунајте** масу NaCl која је настала у реакционом суду (подвучени део текста) и **израчунајте** масу (x [g]) Na_2SiF_6 који је искоришћен као полазни материјал.	15pt

B.3	77,8% CCl_4 коришћеног као полазни материјал је остало неизреаговано. **Израчунајте** масу насталог CF_3Cl.	8pt

Тајанствени силицијум

Део А

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	

Део B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Наставак на следећој страни)

B.2 (cont.)

NaCl ： g, Na_2SiF_6 ： g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : ____________________ g

IChO
Problem 6

Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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

Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

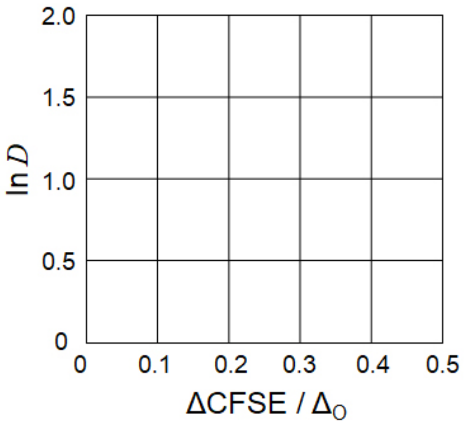
where $[\mathrm{M}]_\mathrm{s}$ and $[\mathrm{M}]_\mathrm{l}$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of $Cr^{2+}$and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

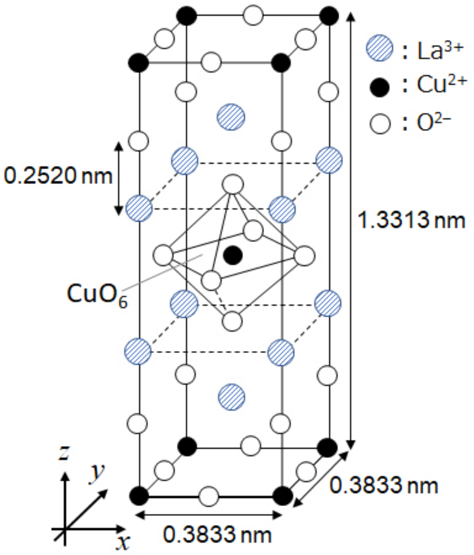


Fig. 1

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

B.1	**Write** the chemical formulae for **A** and **B**.	6pt

B.2	**Calculate** l_x and l_z using Fig. 1.	4pt

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

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

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

Part C

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

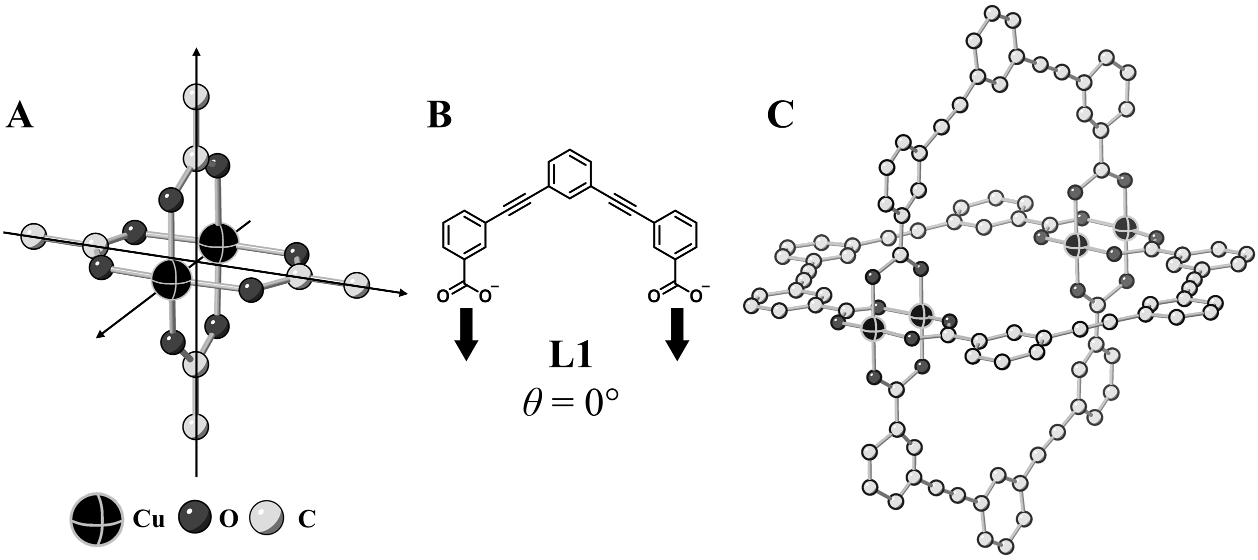
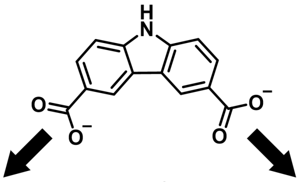


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

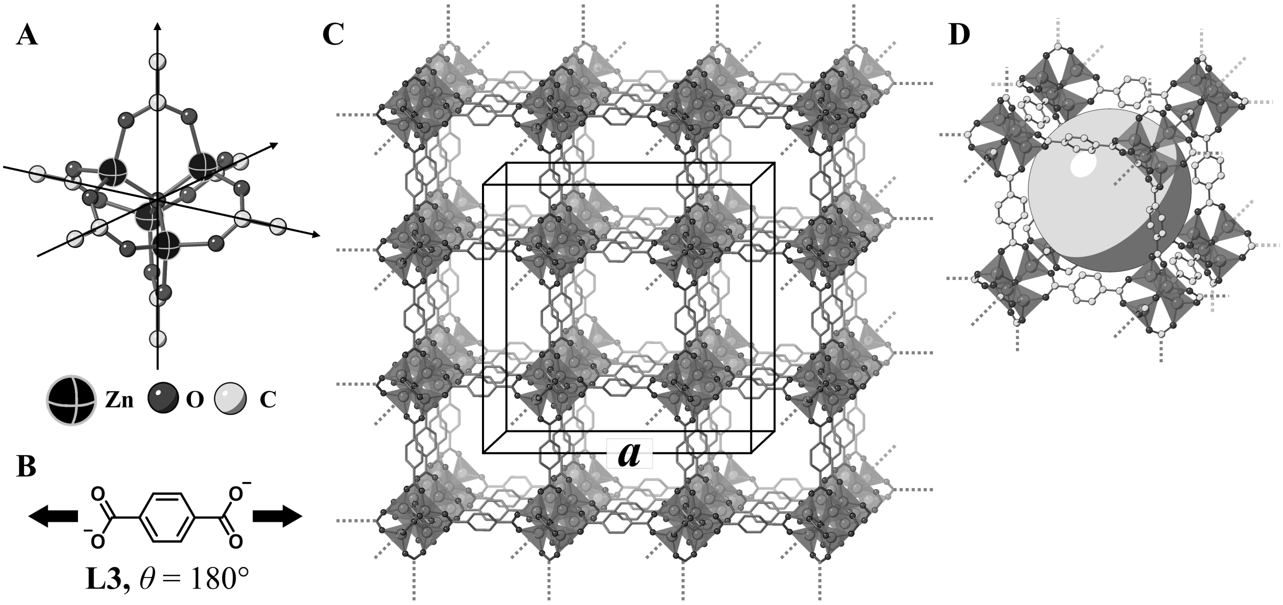


Fig. 3

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

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

Хемија чврстог стања прелазних метала

13 % од укупно поена											
Задатак	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Укупно**
Поени	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Освојени поени											

Вулкан на острву Сакураџима

Део А

Јапан је једна од земаља са највећим бројем вулкана на свету. Када силикатни минерали искристалишу из магме, део јона прелазних метала (M^{n+}) из магме се уграђује у силикатне минерале. Јони M^{n+} који се проучавају у овом задатку су координовани са оксидним јонима (O^{2-}) и имају четирикоординатну тетраедарску (T_d) геометрију у магми, а шестокоординатну октаедарску (O_h) геометрију у силикатним минералима, а и једни и други имају високоспинске електронске конфигурације. Коефицијент поделе M^{n+} између силикатних минерала и магме, D, може се изразити као:

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

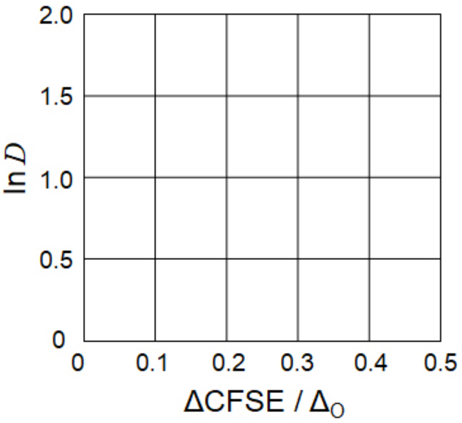
где су $[\mathrm{M}]_\mathrm{s}$ и $[\mathrm{M}]_\mathrm{l}$ концентрације јона M^{n+} у силикатним минералима и магми, редом. Доле дата табела приказује вредности D за Cr^{2+}и Mn^{2+} јоне.

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

Нека су Δ_O и $CFSE^O$ енергија цепања d-орбитала M^{n+} и енергија стабилизације кристалног поља у O_h пољу, редом. Нека су Δ_T и $CFSE^T$ те величине у T_d пољу.

A.1 **Израчунати** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ у зависности од Δ_O за јоне Cr^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+};
узмите да је $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Линеарна зависност се уочава када се нацрта график ln$D$ у зависности од $\Delta CFSE / \Delta_O$ у Декартовом координатном систему, као што је приказано доле. **Процените** вредност D за Co^{2+}. 3pt



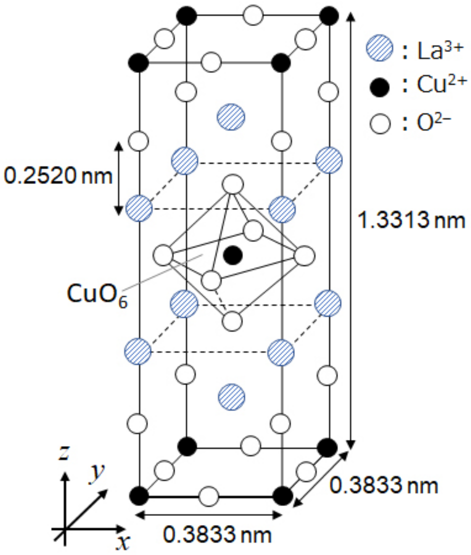
Метални оксиди MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) кристалишу у кристалним системима камене соли где је око M^{n+} јона O_h геометрија са високоспинском електронском конфигурацијом. Енергија (енталпија) кристалне решетке ових оксида је највећим делом одређена Кулоновим интеракцијама, које су у вези са полупречником и наелектрисањем јона, и делимично доприносом CFSE за M^{n+} у O_h пољу.

A.3 **Одабрати** одговарајући ред са групом енергија кристалних решетки [kJ mol^{-1}] међу понуђеним од (a) до (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

Део B

Мешовити оксид **A**, који садржи La^{3+} и Cu^{2+}, кристалише са тетрагоналном јединичном ћелијом као што је приказано на слици 1. У $[CuO_6]$ октаедру, веза Cu–O дуж *z*-осе (l_z) дужа је од те везе дуж *x*-осе (l_x), а $[CuO_6]$ је деформисан у односу на правилну O_h геометрију. Ова деформација поништава дегенерацију e_g орбитала ($\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).



Слика 1

A се може синтетисати термичким разлагањем (пиролизом) комплекса **B**, који настаје мешањем металних хлорида у разблаженом воденом раствору амонијака који садржи тзв. квадратну киселину $C_4H_2O_4$, која је дикиселина. Приликом пиролизе **B** на сувом ваздуху долази до губитка 29,1% у маси до 200 °C, услед губитка кристализационе воде, а што је праћено још једним смањењем у маси при загревању до 700 °C, услед ослобађања CO_2. Укупан губитак у маси током грађења **A** из **B** износи 63,6%. Током пиролизе се ослобађају само вода и CO_2.

B.1	**Напишите** хемијске формуле **A** и **B**.	6pt

B.2	**Израчунајте** l_x и l_z користећи податке са слике 1.	4pt

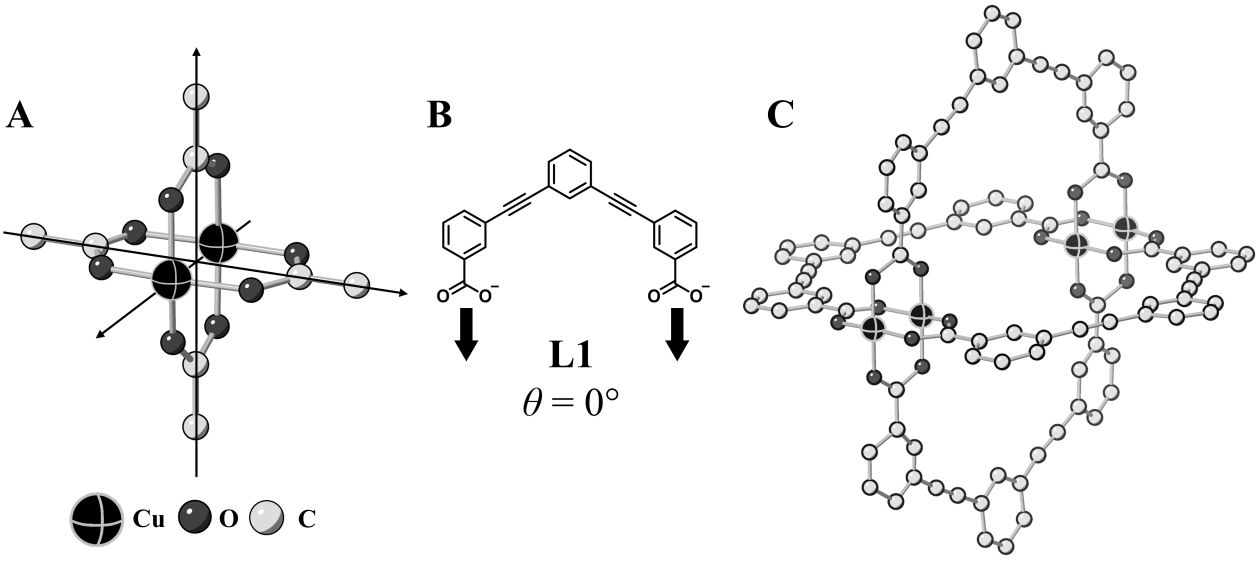
B.3	За Cu^{2+} јон у деформисаном $[CuO_6]$ октаедру у **A** на слици 1, **напишите** ознаке раздвојених/поцепаних e_g орбитала ($\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) у случају (i) и (ii), и **представите** електронске конфигурације у кућици од испрекиданих линија на листу за одговоре.	4pt

A је изолатор. Када се један La^{3+} јон замени једним Sr^{2+} јоном, генерише се једна шупљина (рупа) у кристалној решетки, која може да проводи електричну струју. Као резултат тога, **A** допиран Sr^{2+} јонима показује особине суперпроводљивости испод 38 K. Када је у једном експерименту ова реакција замене изведена код узорка **A** добијено је 2.05×10^{27} шупљина m^{-3}.

B.4 <u>**Израчунајте**</u> колико је процената La^{3+} јона замењено Sr^{2+} јонима. Валенце јона и кристална структура нису се промениле реакцијом замене. 4pt

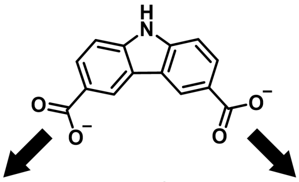
Део C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ се састоји од четири $CH_3CO_2^{\,-}$ који су координовани са два Cu^{2+} јона (слика 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ поседује висок степен структурне симетрије са две осе симетрије које пролазе кроз угљеникове атоме четири $CH_3CO_2^{\,-}$ и једном осом која пролази кроз два Cu^{2+}јона, а које су све међусобно нормалне. Када је присутан дикарбоксилатни лиганд уместо $CH_3CO_2^{\,-}$, гради се "кавезасти комплекс". Кавезасти комплекс $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ се састоји од планарног дикарбоксилата **L1** (слика 2B) и Cu^{2+} (слика 2C). Угао θ између праваца координованих карбоксилних група, означених стрелицама на слици 2B, одређује структуру кавезастог комплекса. θ износи 0° за **L1**. На слици 2 нису приказани водоникови атоми.



Слика 2

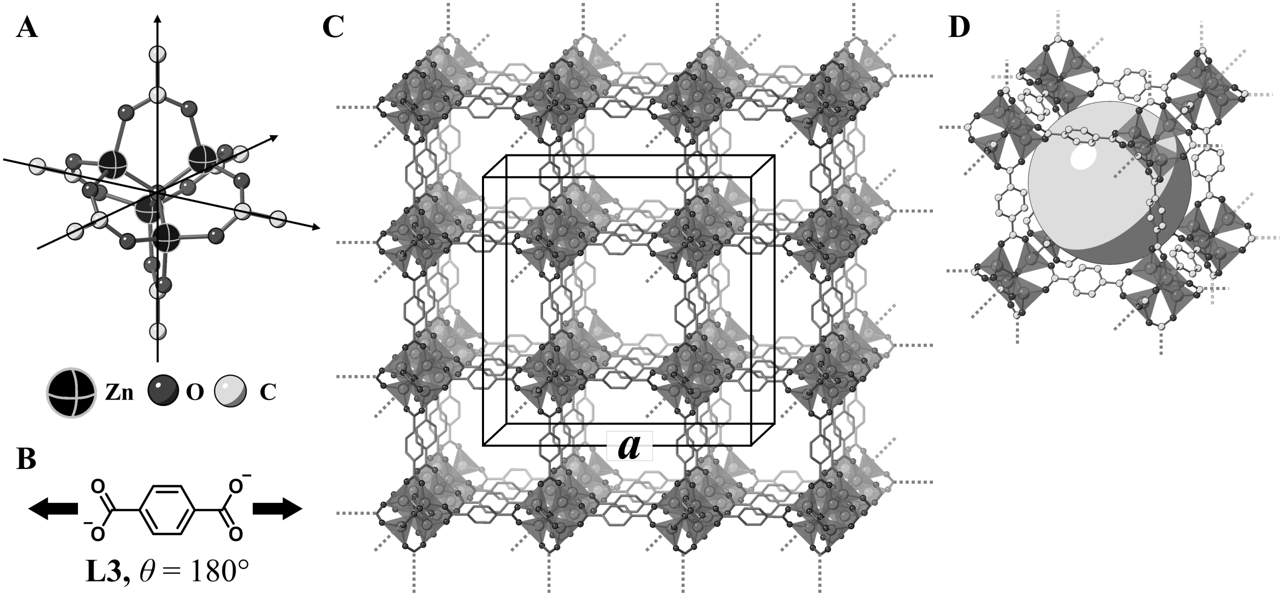
C.1 Угао θ планарног дикарбоксилата **L2** приказаног доле фиксиран је на 90˚. Ако састав кавезастог комплекса награђеног од **L2** и Cu^{2+} одговара формули Cu$_n(\mathbf{L2})_m$, **наведите** комбинацију најмањих целобројних вредности *n* и *m*. Узмите да само CO$_2^-$ групе **L2** граде координативну везу са Cu^{2+} јонима. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Цинков комплекс, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, садржи четири тетраедарски окружена Zn^{2+}јона, шест $CH_3CO_2{}^-$ и један O^{2-} јон (слика 3A). Код $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, O^{2-} јон се налази на координатном почетку, а три међусобно нормалне осе које полазе од њега пролазе кроз угљеникове атоме $CH_3CO_2{}^-$. Када се *p*-бензендикарбоксилат (слика 3B, **L3**, θ = 180°) координује уместо $CH_3CO_2{}^-$, Zn^{2+} кластери су повезани једни за друге градећи кристалну чврсту супстанцу (**X**) која се назива "порозни координациони полимер" (слика 3C). Састав супстанце **X** одговара формули $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ и она има кубну кристалну структуру са порама нанометарских димензија. Једна пора је представљена као сфера на слици 3D, а сваки тетраедарски Zn^{2+} кластер је представљен као тамносиви полиедар на сликама 3C и 3D. Водоникови атоми нису приказани на слици 3.



Слика 3

C.2 **X** поседује кубну јединичну ћелију са дужином ивице a (слика 3C) и има густину од 0,592 g cm^{-3}. **Израчунати** a у [cm]. 5pt

C.3 **X** садржи знатан број пора, па 1 g **X** може да смести 3.0×10^2 mL гаса CO_2 у поре при 1 bar и 25 °C. **Израчунајте** просечан број молекула CO_2 у једној пори. 5pt

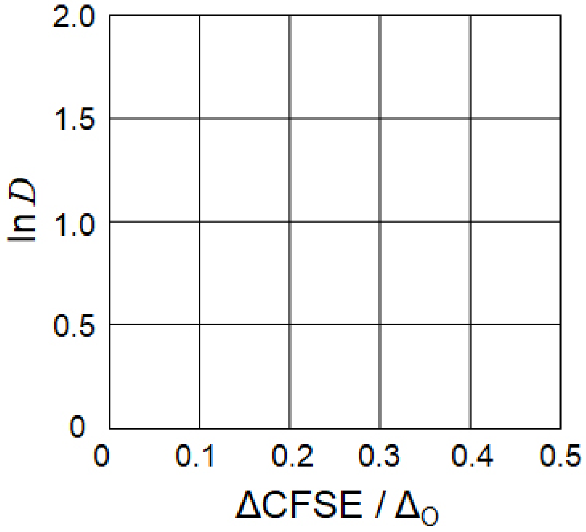
Хемија чврстог стања прелазних метала

Део А

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : ______________________

A.3 (3 pt)

____

Део B

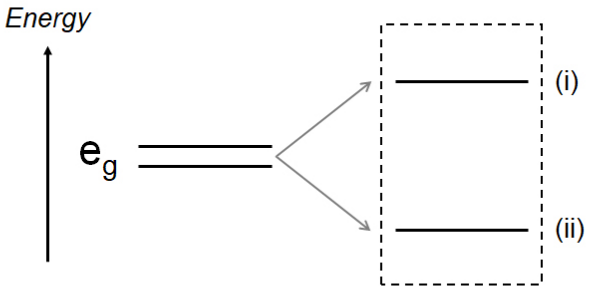
B.1 (6 pt)

A : ______________________, B : ______________________

B.2 (4 pt)

$l_x =$ ______________________ nm, $l_z =$ ______________________ nm

B.3 (4 pt)



B.4 (4 pt)

_______________ %

Део C

C.1 (5 pt)

$n =$ ______________________, $m =$ ______________________

C.2 (5 pt)

$a =$ ______________________ cm

C.3 (5 pt)

SRB-3 C-7 C
Dimitrije Gligorovski

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

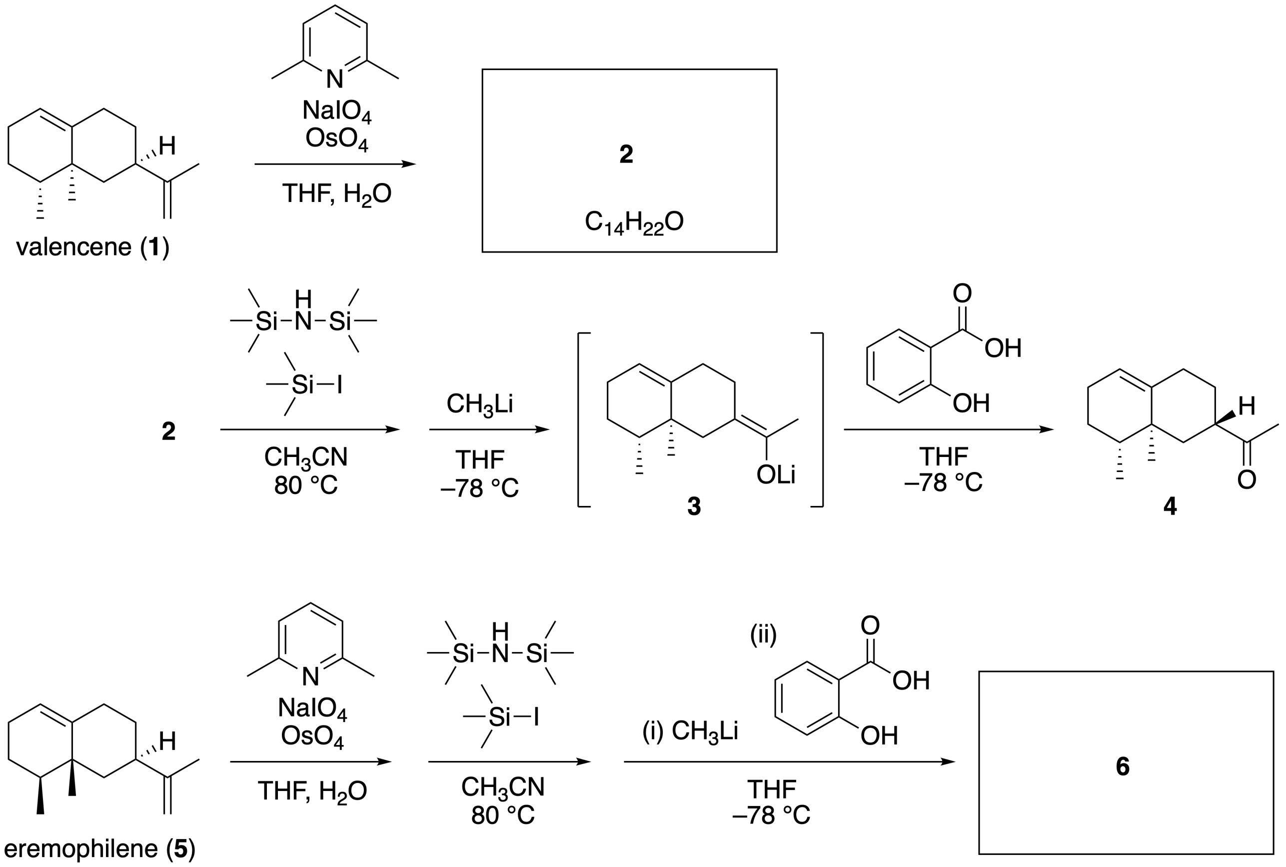
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

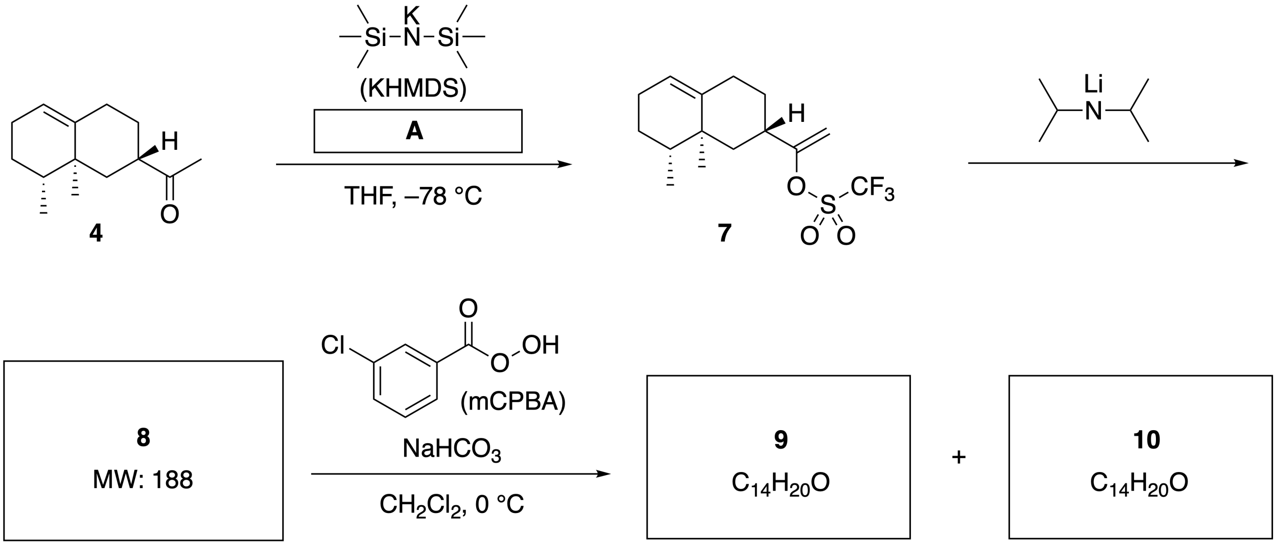
Lineariifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step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

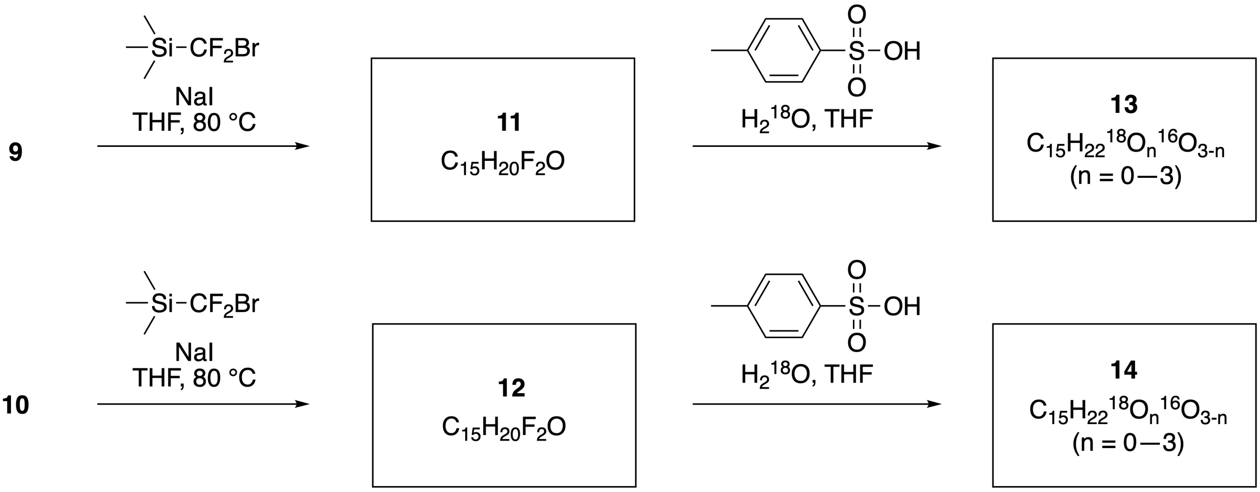
Inula linariifolia

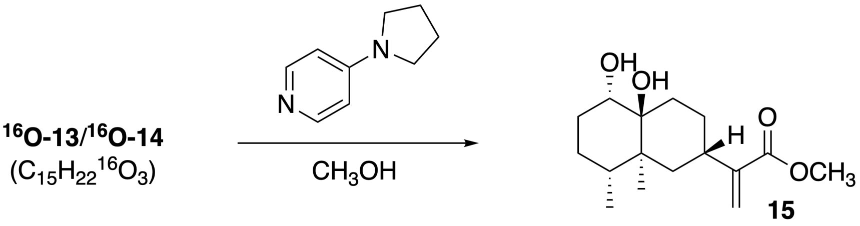


A.1	**Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary.	5pt

Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-neariifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

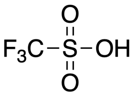






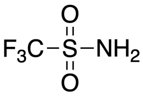
A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

I



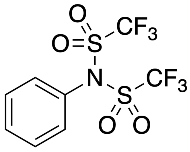
$F_3C-\underset{O}{\overset{O}{S}}-OH$

II

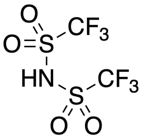


$F_3C-\underset{O}{\overset{O}{S}}-NH_2$

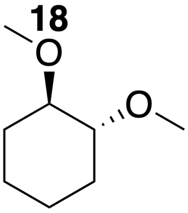
III



IV

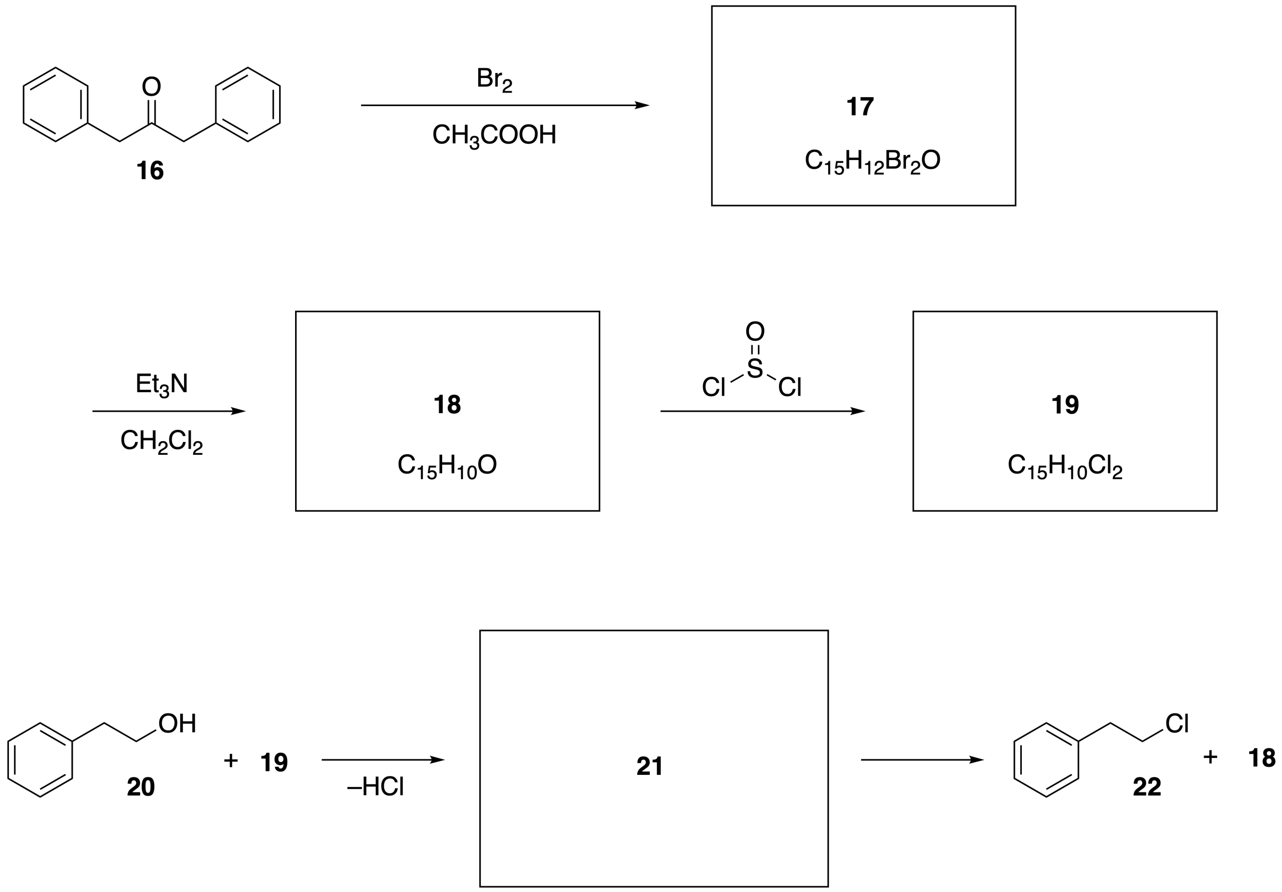


A.3 **Draw** the structures of **8–14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



Part B

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



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

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

Играње са небензеноидном ароматичношћу

13 % од укупног број поена					
Задатак	A.1	A.2	A.3	B.1	**Укупно**
Поени	5	2	19	10	**36**
Освојени поени					

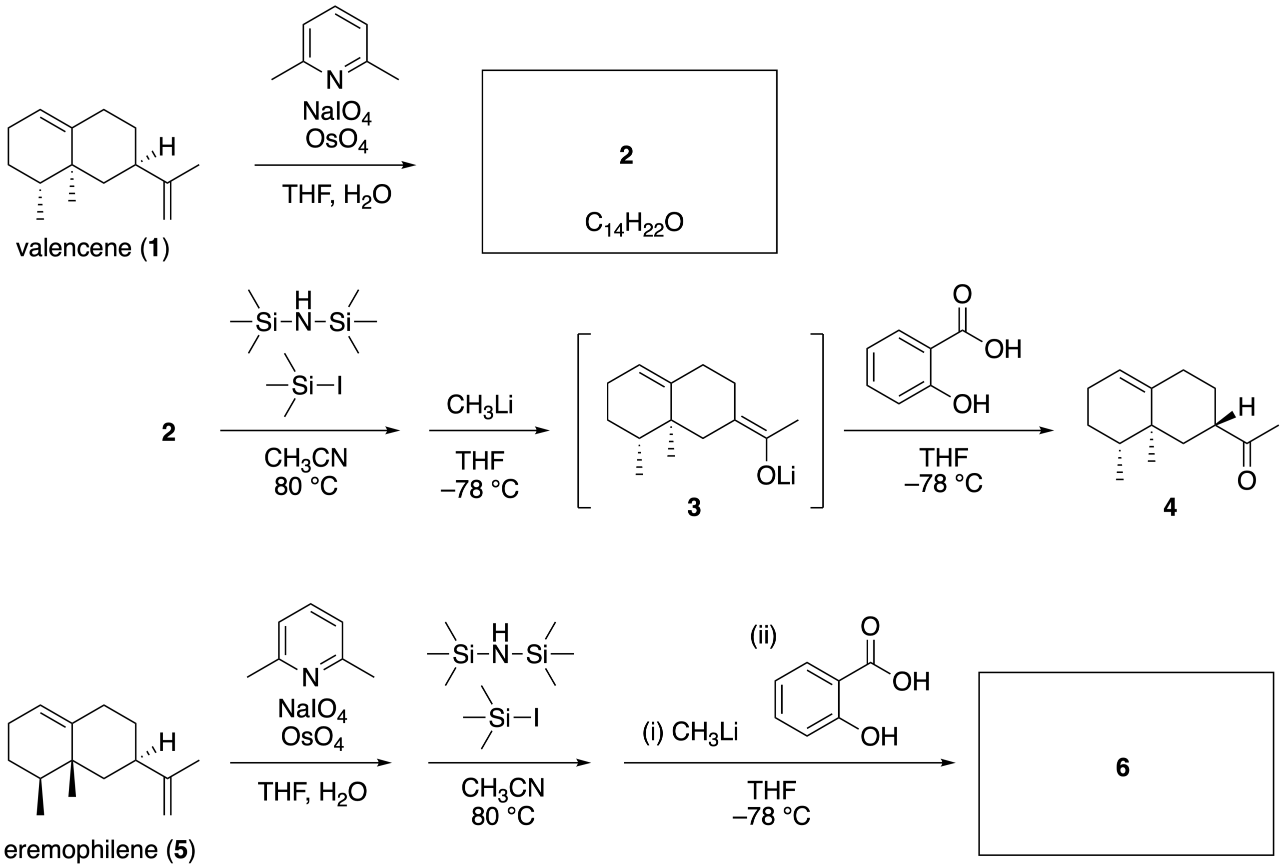
Професор Нозое (1902–1996) је започео истраживања у пољу небензеноидних ароматичних једињења која су данас честа у органској хемији.

Фотографија добијена од Универзитета Тохоку.

Део А

Линеарифолијанон је природни производ јединствене структуре, који је изолован из биљне врсте *Inula linariifolia*. Полазећи од валенцена (**1**), у једном кораку се добија једињење **2**, које се у три корака преко **3** трансформише у кетон **4**. Еремофилен (**5**) се преводи у **6** изводећи иста четири корака.

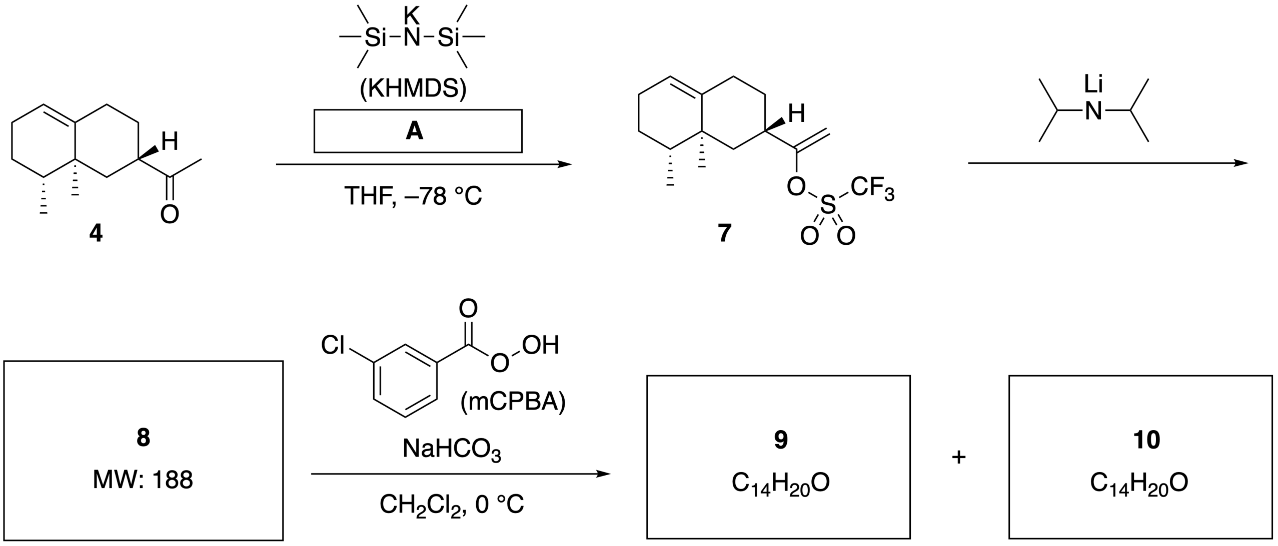
Inula linariifolia

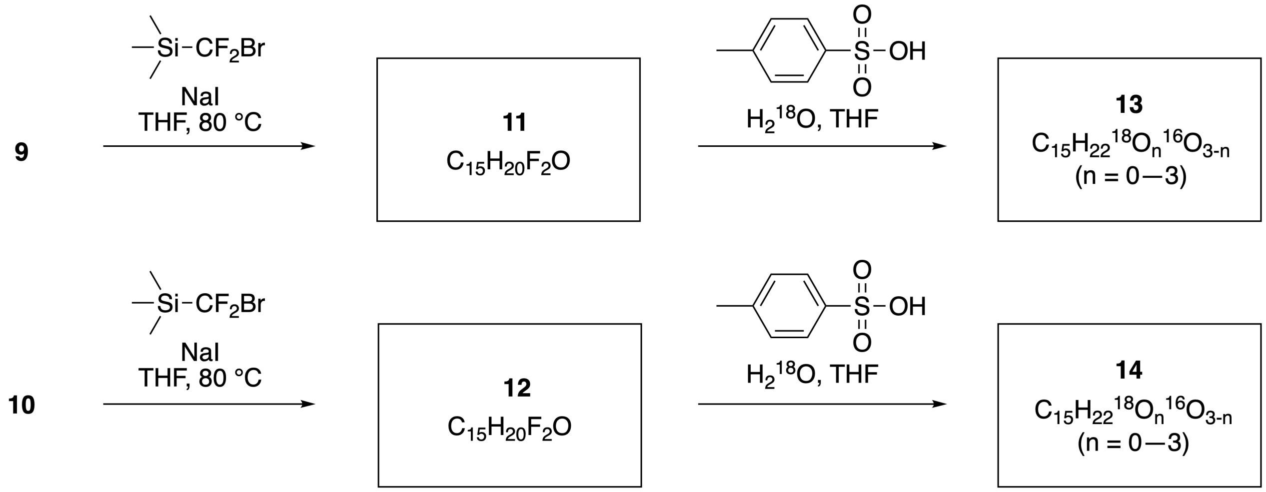


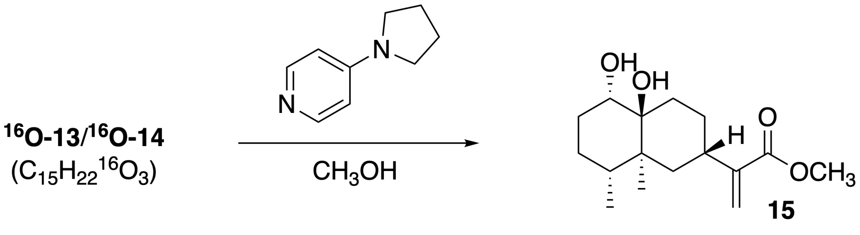
A.1 **Нацртати** структуре **2** и **6** и јасно приказати стереохемију где је то потребно. 5pt

Затим се кетон **4** конвертује у естар **15**. Једињење **8** (релативна молекулска маса: 188) задржава све стереоцентре присутне у **7**. Једињења **9** и **10** поседују пет стереоцентара и ниједну угљеник-

угљеник двоструку везу. Замислите да је $H_2{}^{18}O$ коришћен уместо $H_2{}^{16}O$ за синтезу ^{18}O-обележених линеарифолијанона **13** и **14** полазећи од **11** и **12**, редом. Једињења **13** и **14** су ^{18}O-обележени изотопомери. Ако бисмо занемарили присуство изотопског обележавања, једињења **13** и **14** би дала исти производ **15** са идентичном стереохемијом.

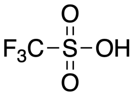






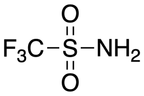
A.2 **Одаберите (заокружите)** одговарајућу структуру једињења **A**. 2pt

I



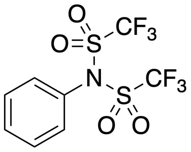
$F_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-OH$

II

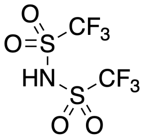


$F_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-NH_2$

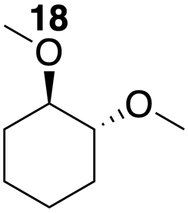
III



IV

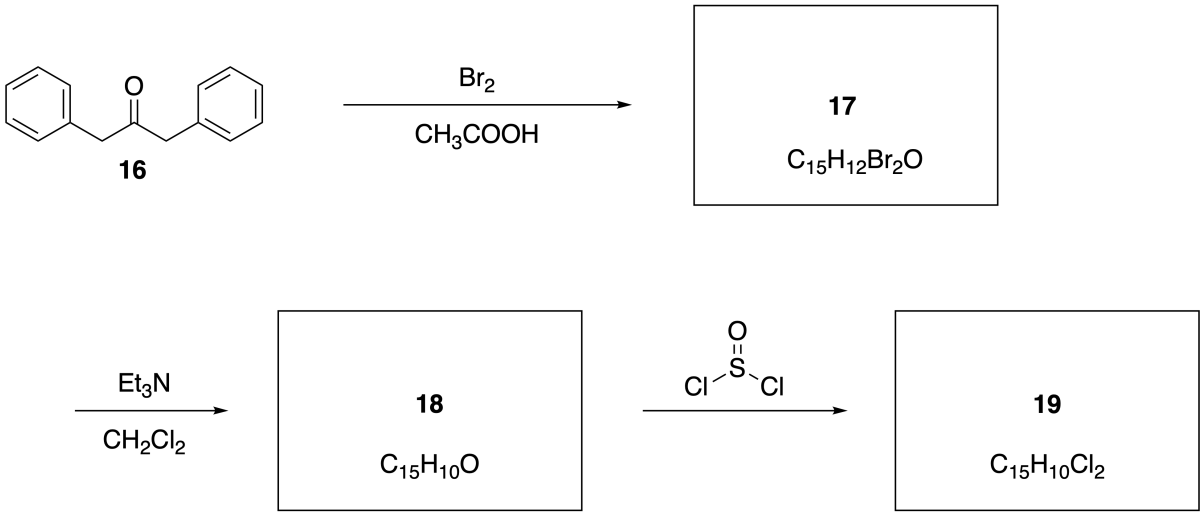


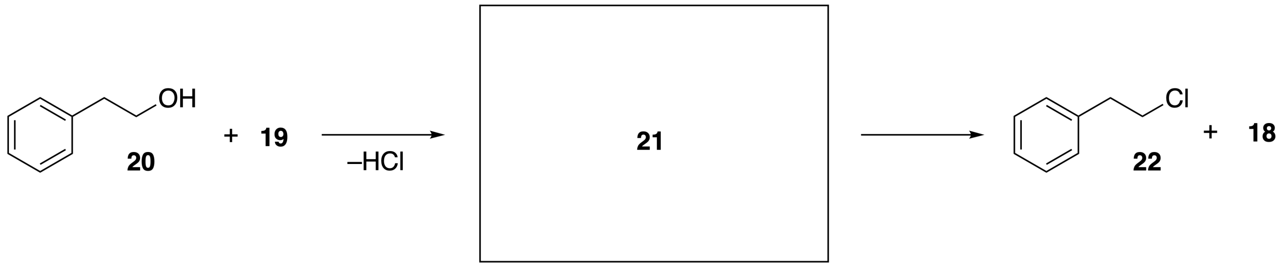
A.3 **Нацртајте** структуре **8–14** и јасно означите стереохемију где је то потребно. Такође, **означите** уведене ^{18}O атоме у једињења **13** и **14** као што је то приказано на примеру доле. 19pt



Део B

Једињење **19** је синтетисано као што је доле приказано. У вези са небензеноидном ароматичношћу, једињење **19** се може користити као активатор алкохола, па је једињење **20** преведено у **22** преко интермедијера **21** који представља јонски пар. Мада је грађење **21** детектовано помоћу NMR спектроскопије, **21** се постепено распада дајући **18** и **22**.





^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Нацртајте** структуре **17–19** и **21**. Није потребно назначити стереохемију.	10pt

Играње са небензеноидном ароматичношћу

Део А

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)

Део B

B.1 (10 pt)

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

IChO
Problem 8

Cover sheet

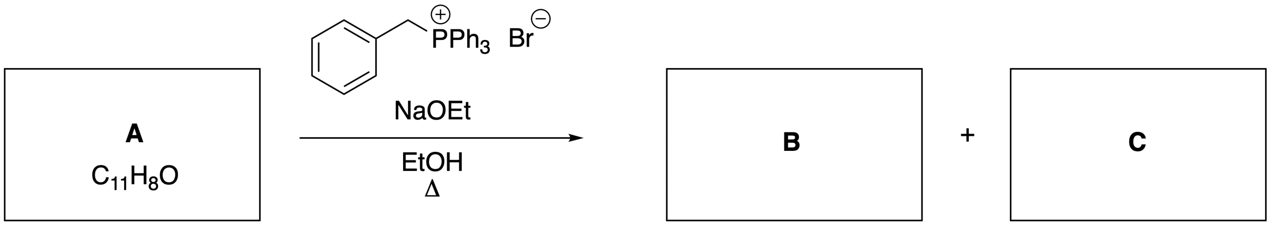
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

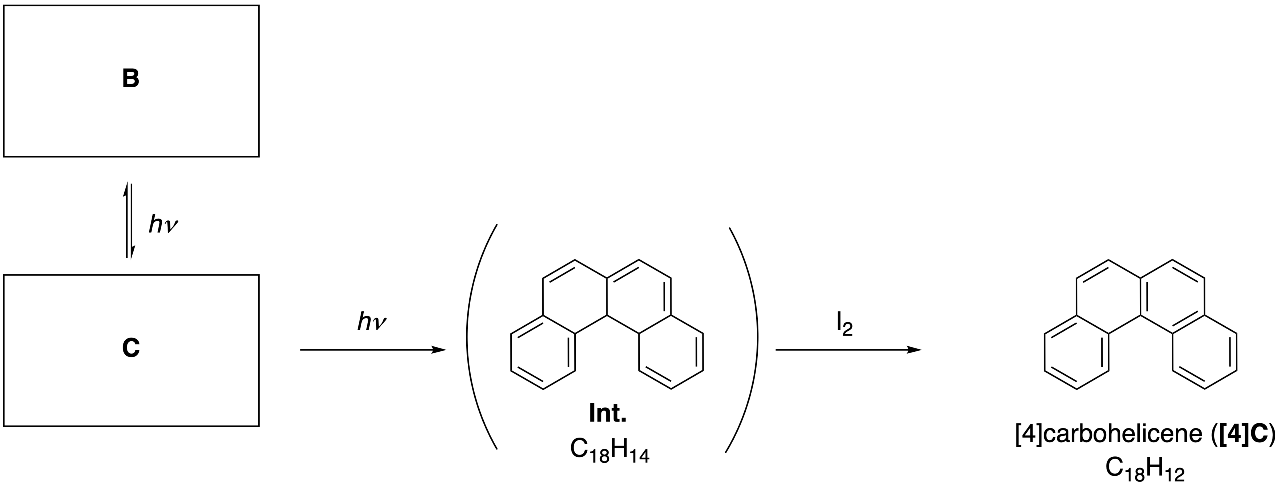
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

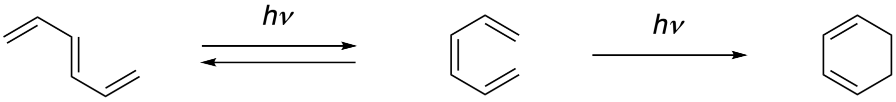
Part A

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





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

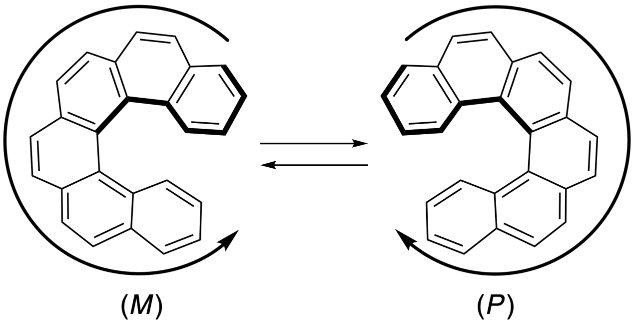


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



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

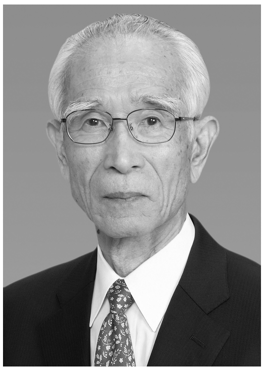
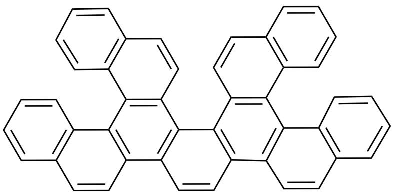
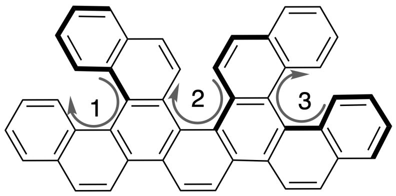


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

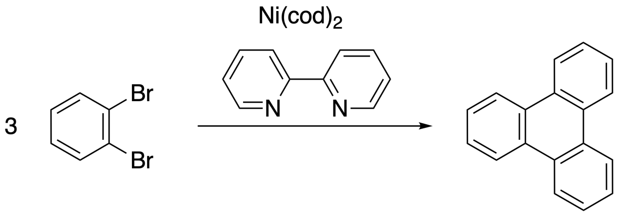


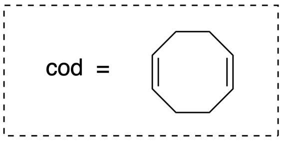
E

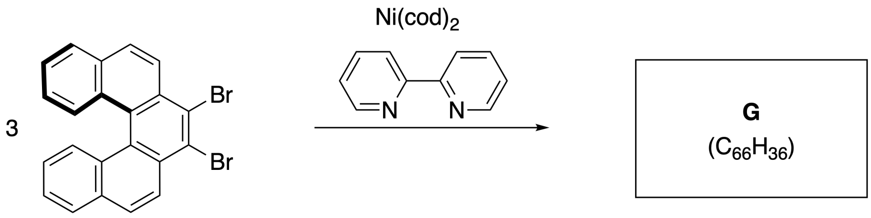


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

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



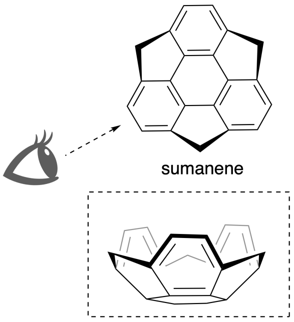




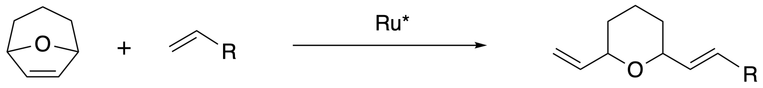
(*P*)-**F**

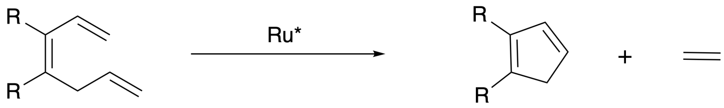
Part B

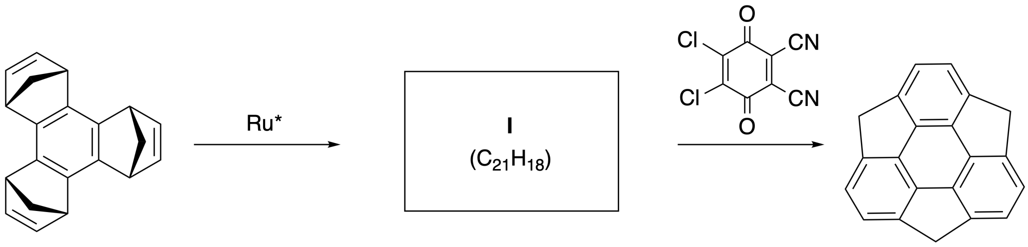
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



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

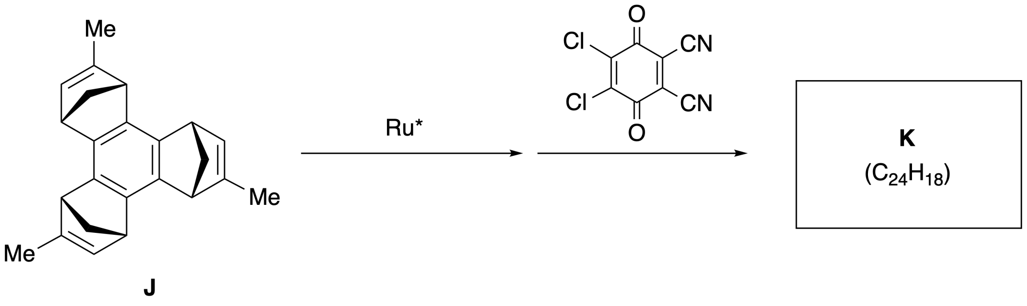






H

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



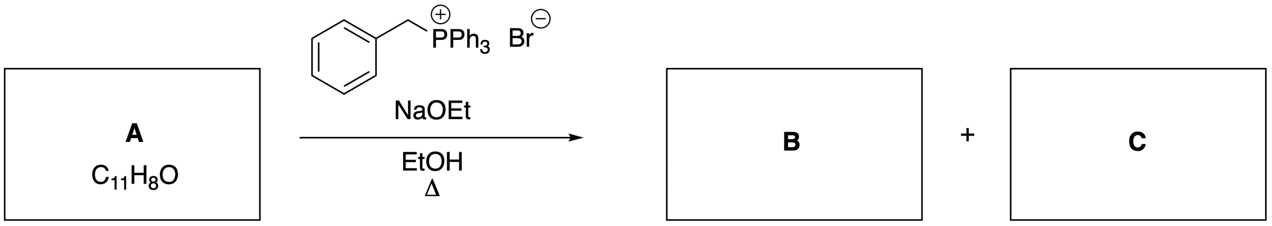
B.2	Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry.	4pt

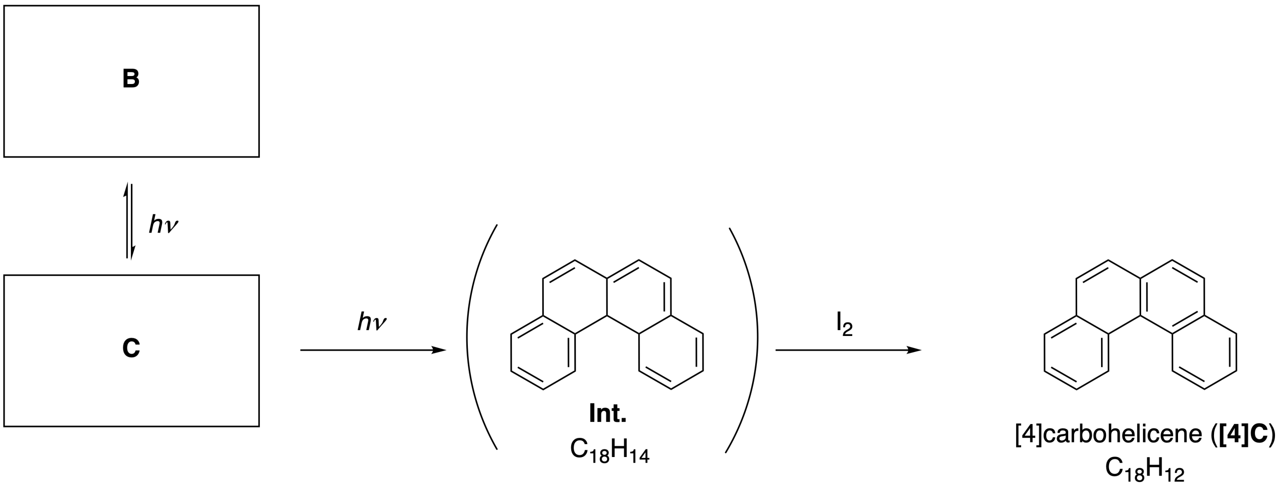
Динамични органски молекули и њихова хиралност

11 % од укупног броја поена						
Задатак	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Укупно**
Поени	9	3	7	3	4	**26**
Освојени поени						

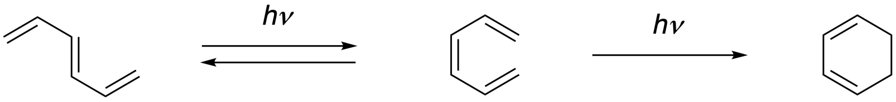
Део А

Полициклични ароматични угљоводоници са сукцесивним орто-везама се називају [n]карбохелицени (овде, n представља број шесточланих прстенова, види доле). [4]Карбохелицен (**[4]C**) се може ефикасно добити путем фотохемијске реакције која је доле приказана, а преко интермедијера (**Int.**) који се лако оксидује јодом.





Фотохемијска реакција се одвија на начин сличан оном приказаном на следећем примеру.

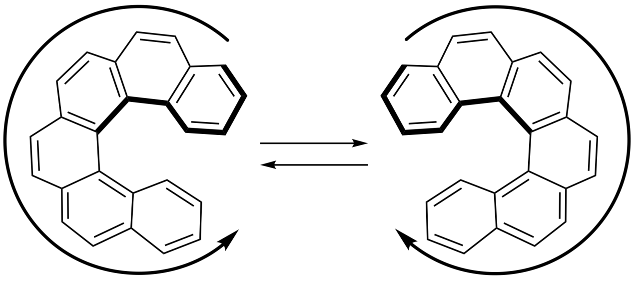


Опаска: за све одговоре у задатку 8, када приказујете конјуговане π системе користите наизменичне просте и двоструке везе, а не кругове, за приказивање структура, као што је приказано на примерима карбохелицена.

A.1	**Нацртајте** структуре **A–C**, водећи рачуна о стереохемији.	9pt

A.2	Покушаји да се [5]карбохелицен синтетише полазећи од исте фосфонијум соли и одговарајућег другог полазног материјала довели су до добијања само трагова [5]карбохелицена, а уместо њега, као главни производ, добијен је прозвод **D** чија је релативна молекулска маса за 2 Da мања од молекулске масе [5]карбохелицена. Доле су наведена хемијска померања из ^{1}H NMR спектра једињења **D**. **Нацртајте** структуру **D**. **[D** (δ, ppm у CS_2, собна температура), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)**]**	3pt

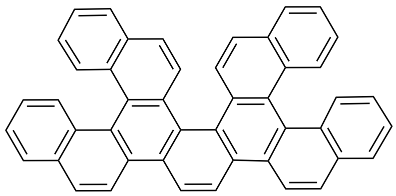
[5]- и виши [n]карбохелицени поседују хеликоидну (спиралну, завојну) хиралност, а интерконверзија између енантиомера ових хелицена је спора на собној температури. Хиралност [n]карбохелицена се дефинише као (*M*) или (*P*) као што је то приказано доле.

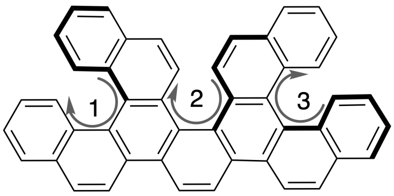


[n]Карбохелицени са n које је веће од 4 се могу раздвојити на енантиомере помоћу хроматографије на хиралној колони, коју је развио професор Јошио Окамото.

Фотографија добијена од Јапанске фондације за награђивање.

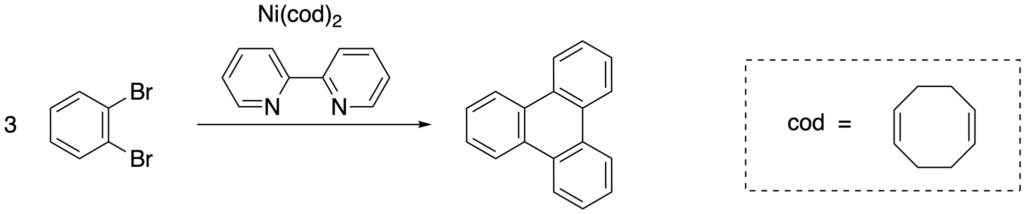
Вишеструки хелицени су молекули који поседују два или више делова структуре који подсећају на хелицене. Услед постојања хеликоидне хиралности могуће је постојање више стереоизомера код вишеструких хелицена. На пример, једињење **E** садржи три [5]карбохелиценска дела структуре у једном молекулу. Један од стереоизомера са конфигурацијом (*P*, *P*, *P*) је приказан доле.

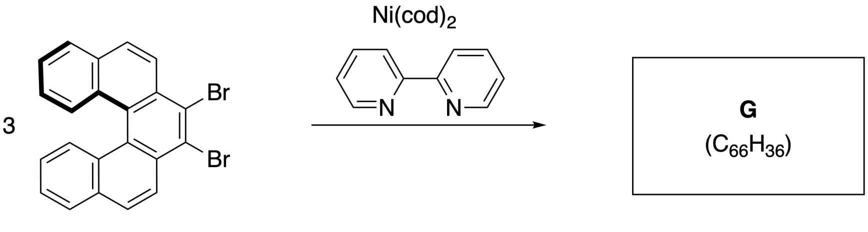

E



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

A.3	Тримеризација 1,2-дибромбензена у присуству комплекса никла даје трифенилен. Када се иста реакција примени на један енантиомер **F**, (*P*)-**F**, добија се вишеструки хелицен **G** ($C_{66}H_{36}$). Узимајући да се интерконверзија између стереоизомера не одвија приликом реакције, <u>**идентификујте све**</u> могуће стереоизомере **G** који се граде у овој реакцији, без понављања структура. Нацртајте структуру једног стереоизомера са потпуном стереохемијом као што је то приказано на примеру горе, са нумеричким ознакама; остале стереоизомере наведите користећи само нумеричке ознаке и ознаке *M* и *P* које се односе на њих. На пример, остале стереоизомере **E** би требало навести овако: (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), и (*M*, *P*, *M*).	7pt

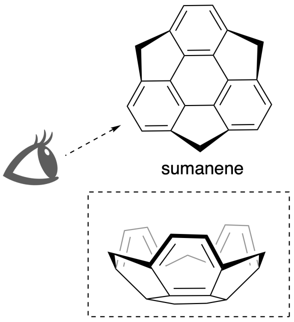




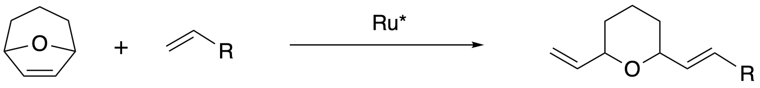
(*P*)-**F**

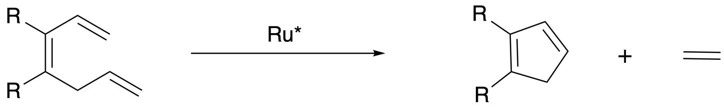
Део B

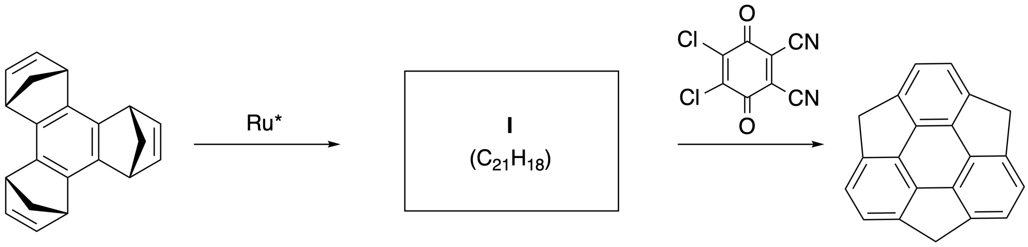
Суманен је угљоводоник чија структура подсећа на посуду, а који је први пут описан у Јапану 2003. године. Име "суманен" потиче од санскрит-хинди речи "суман" што значи сунцокрет. Синтеза суманена је остварена реакционом секвенцијом која се састоји од реакција метатезе како са отварањем, тако и са затварењем прстенова.



Примери реакција метатезе које катализују рутенијумови катализатори (Ru*) су приказани доле.

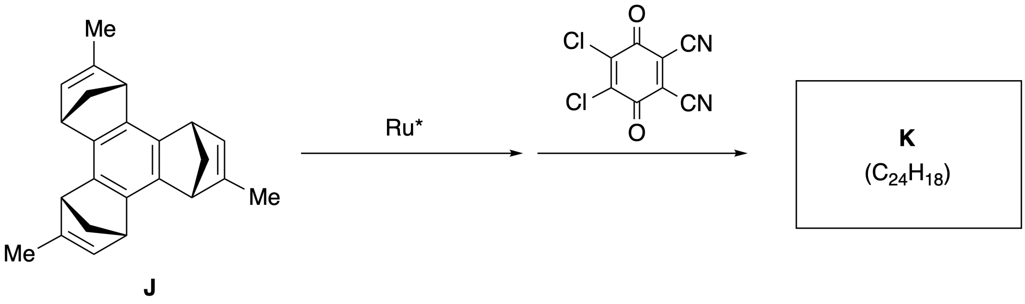






H

B.1 **Нацртати** структуру интермедијера **I** (његову стереохемију није потребно приказивати). 3pt



B.2	Полазећи од оптички активног прекурсора **J**, иста реакциона секвенција даје оптички активан дериват суманена **K**. Стереоцентри у једињењу **J** не подлежу инверзији под условима реакције метатезе. **Нацртати** структуру **K** са приказаном одговарајућом стереохемијом.	4pt

Динамични органски молекули и њихова хиралност

Део А

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Део B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

IChO
Problem 9
Cover sheet

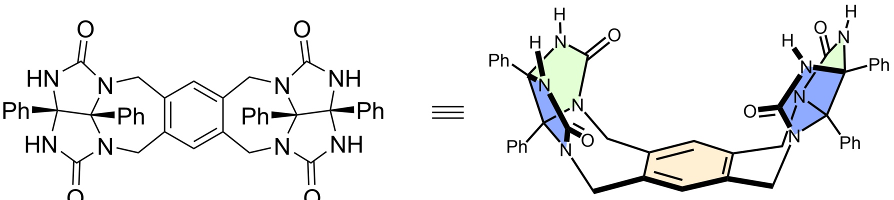
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Likes and Dislikes of Capsule

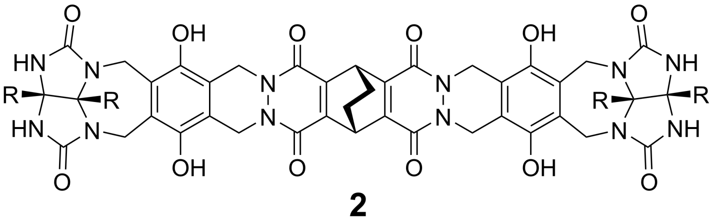
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

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

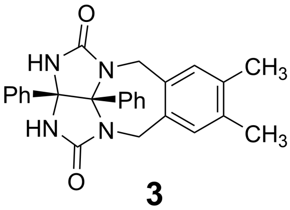
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

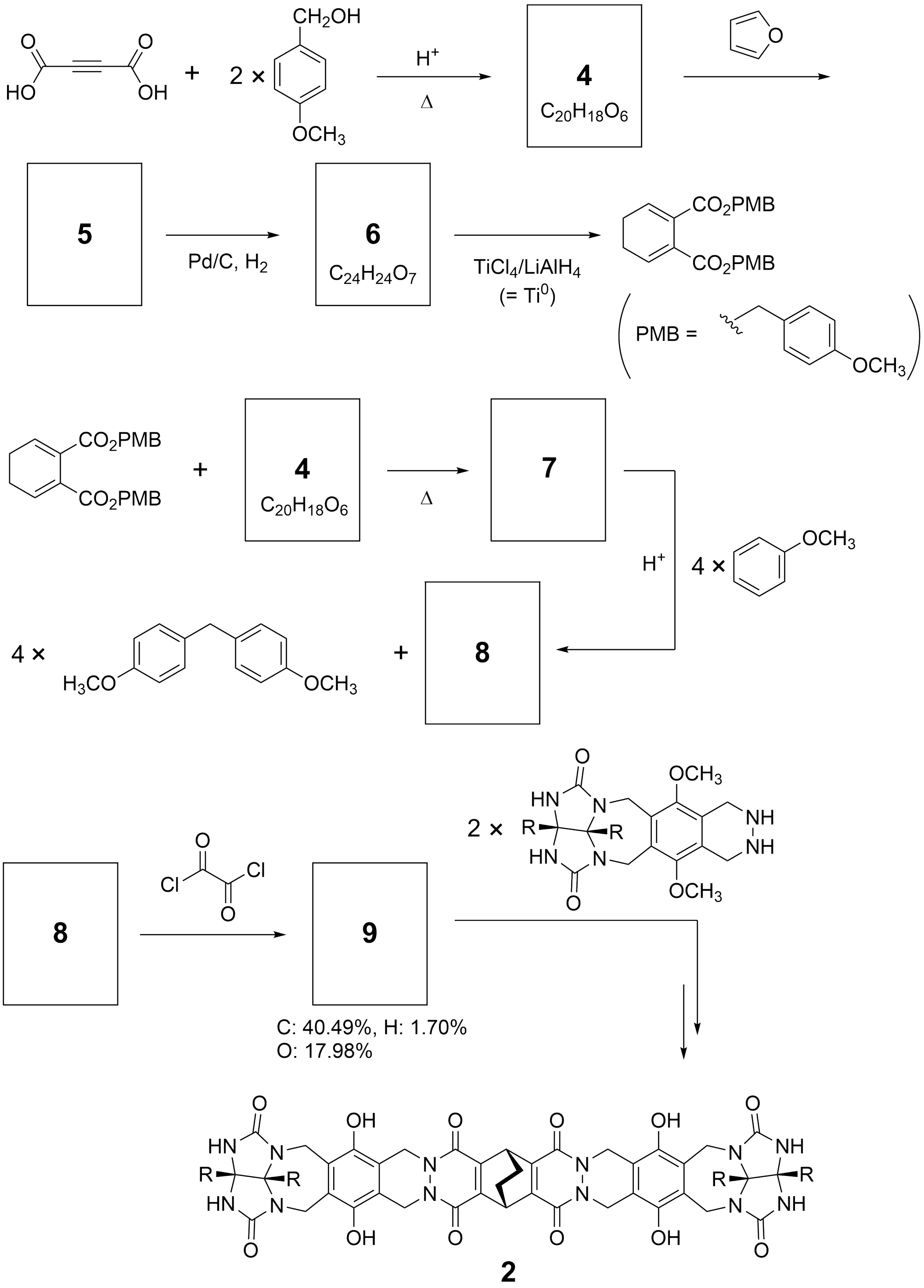


2



3

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



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

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

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

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

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

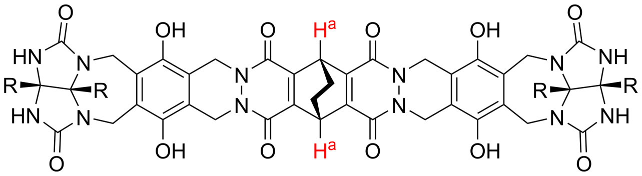
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

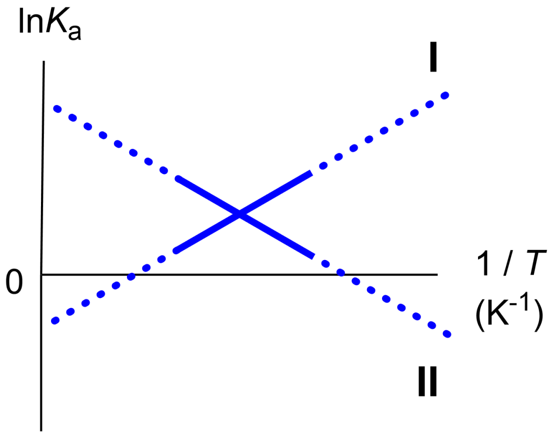
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

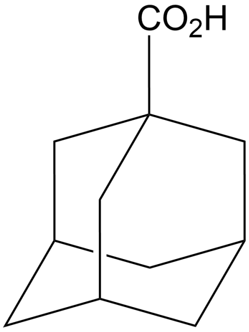
A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

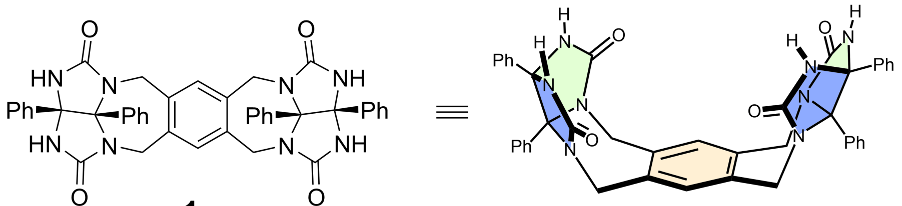
	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

Лепе и ружне стране капсула

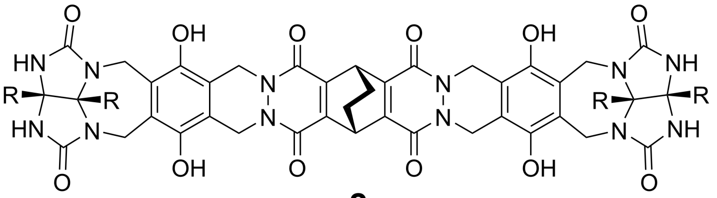
10 % од укупног броја поена						
Задатак	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Укупно**
Поени	13	2	2	3	3	**23**
Освојени поени						

Ако исечете тениску лоптицу по шавовима (што не раде добра деца!) лоптица се растави на два дела налик на латинично слово U.

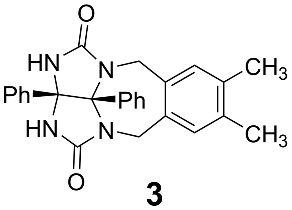
На основу ове идеје, једињења **1** и **2** су синтетисана као молекули U-облика, различитих величина. Једињење **3** је синтетисано да би се оно упоредило са једињењем **1** и да би се испитала способност ових једињења за инкапсулацију.



1

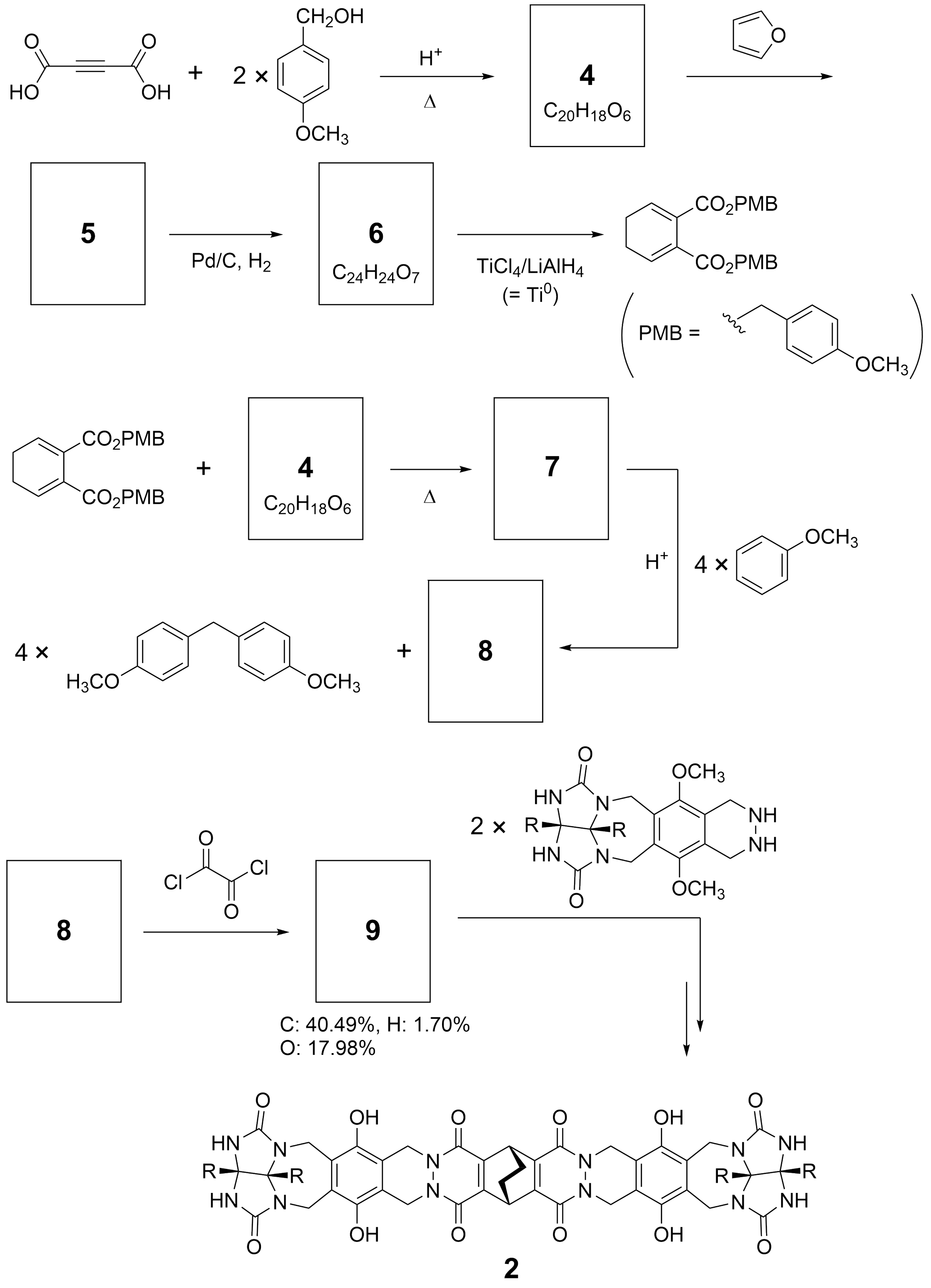


2



3

Синтетски пут до **2** је приказан доле. Елементални састав једињења **9**: C; 40,49%, H; 1,70%, и O; 17,98% по маси.



A.1 **Нацртати** структуре **4–9**; можете занемарити стереохемију. Користите "PMB" да означите *p*-метоксибензил-групу као супституент на начин како је то приказано на шеми горе. 13pt

У масеном спектру **1**, пик јона који одговара његовом димеру ($\mathbf{1}_2$) је јасно уочљив, док пик јона за $\mathbf{3}_2$ није уочљив у спектру **3**. У ^{1}H NMR спектру раствора $\mathbf{1}_2$, сви NH протони из **1** су били хемијски еквивалентни, а њихово хемијско померање је било значајно различито од хемијског померања NH протона једињења **3**. Ови подаци говоре да је дошло до грађења водоничних веза између NH делова молекула једињења **1** и атома **X** другог молекула **1**, да би се наградила димерна капсула.

A.2 **Заокружите** све одговарајуће атоме **X** у **1**. 2pt

A.3 **Навести** број водоничних веза у димерној капсули ($\mathbf{1}_2$). 2pt

Димерна капсула **1** ($\mathbf{1}_2$) поседује унутрашњи простор где је могуће да се инкапсулише мали молекул Z. Овакво понашање се може описати једначином:

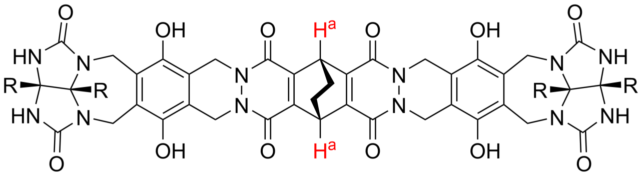
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Константа равнотеже инкапсулације Z у $\mathbf{1}_2$ је дата доле:

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

Инкапсулација молекула у капсулу се може пратити NMR спектроскопијом. На пример, $\mathbf{1}_2$ у C_6D_6 је давао различите сигнале у ^{1}H NMR спектру пре и после додавања CH_4.

Једињење **2** такође гради ригидну, али већу димерну капсулу ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H NMR спектар $\mathbf{2}_2$ је снимљен у C_6D_6, C_6D_5F и смеши растварача C_6D_6/C_6D_5F, под истим осталим условима. Хемијска померања протона H^a у **2** у горе наведеним растварачима су наведена доле, а нису уочени други сигнали који одговарају H^a у **2**. Претпоставите да је унутрашњост капсуле увек испуњена највећим могућим бројем молекула растварача и да сваки сигнал одговара једној врсти испуњене капсуле.



2

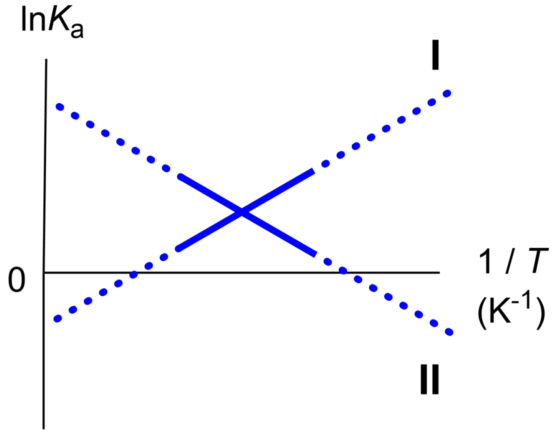
растварач	δ (ppm) за H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60, 4,71, 4,82

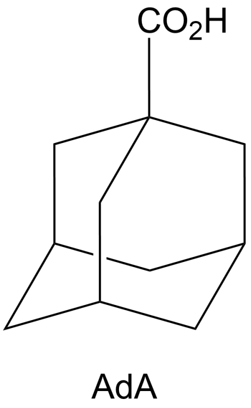
A.4 **Одредите** број C_6D_6 и C_6D_5F молекула који су инкапсулирани у $\mathbf{2}_2$ за случај сваког од ова три сигнала H^a. 3pt

^{1}H NMR снимање у C_6D_6 је показало да је могуће инкапсулисати један молекул 1-адамантанкарбоксилне киселине (AdA) у $\mathbf{2}_2$, а да су вредности константе асоцијације (K_a), која је доле приказана, одређене на различитим температурама. [solvent@$\mathbf{2}_2$] означава врсту која садржи један или више молекула растварача.

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

Слично, вредности K_a за CH_4 и $\mathbf{1}_2$ дате једначином (2) на различитим температурама у C_6D_6 су такође одређене помоћу ^{1}H NMR спектроскопије. Зависности ове две константе асоцијације (ln K_a у зависности од 1/T) су приказане доле.





Молекули C_6D_6 се не инкапсулишу у $\mathbf{1}_2$. Разматрајући линију зависности **II**, промена ентропије (ΔS) је (1), а промена енталпије (ΔH) је (2), што указује на то да је (3) покретачка сила инкапсулације која одговара линији **II**. Тако, линија **I** одговара (4), а линија **II** одговара (5).

A.5 **Одаберите** тачан одговор (A или B) који треба уписати на места (1)–(5) у складу са претходним пасусом. 3pt

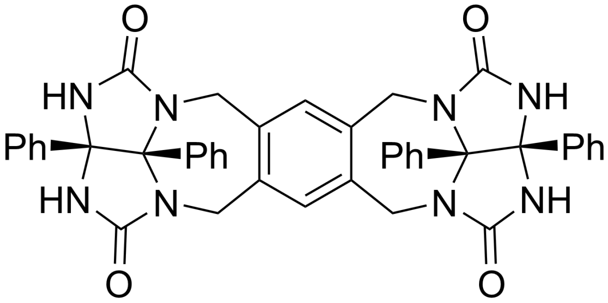
	A	B
(1)	позитивна	негативна
(2)	позитивна	негативна
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA

Лепе и ружне стране капсула

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) за H^a	број C_6D_6	број C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : ______ (5) : ______