SVN-2 C-0 C
Simon Bukovšek

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

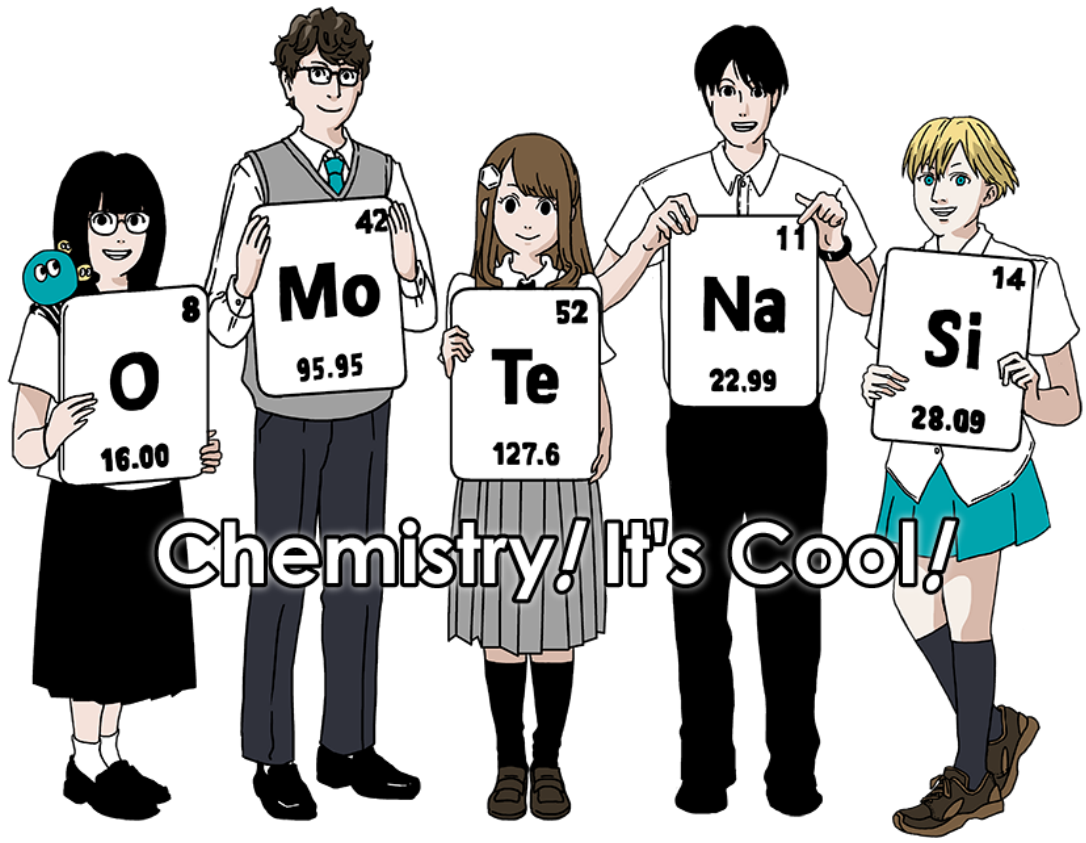
Slovene (Slovenia)

Mednarodna kemijska olimpijada 2021 na Japonskem

53. IChO2021 Japonska

25. julij – 2. avgust, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Slovene (Slovenia)

Splošna navodila

- Za pisanje odgovorov uporabljaj le pero.
- Kalkulator mora biti neprogramabilen.
- V testu je **9 nalog**.
- Lahko jih rešuješ v poljubnem vrstnem redu.
- Na voljo imaše **5 ur** za reševanje testa v celoti.
- Z delom lahko **začneš** šele po znaku **START**.
- Vsi odgovori morajo biti napisani v ustreznih okvirjih na **listih za odgovore**. Če rabiš pomožni papir, uporabljaj hrbtne strani listov z vprašanji. Odgovori, napisani izven ustreznih okvirjev ne bodo upoštevani.
- Pomembne račune piši v ustrezne okvirje. Polne točke za odgovor dobiš le, če je prikazan tudi račun.
- Nadzornik bo objavil opozorilo **30 minut** pred ukazom **STOP**.
- Z delom **moraš prenehati** takoj po ukazu **STOP**. Neupoštevanje tega bo vodilo do izničenja tvojega testa.
- Uradna angleška verzija je na voljo na zahtevo in je namenjena le razjasnitvam.
- Delovnega mesta ne smeš zapustiti brez dovoljenja. V primeru potrebe (pokvarjen kalkulator, pot na stranišče itd.) dvigni roko in počakaj na nadzornika.

SREČNO!

Informacije o nalogah in točkovanju

	Naslov	Celoten rezultat	Delež
1	Vodik na površini kovine	**24**	**11**
2	Izotopska časovna kapsula	**35**	**11**
3	Lambert–Beerov zakon?	**22**	**8**
4	Redoks kemija cinka	**32**	**11**
5	Skrivnostni silicij	**60**	**12**
6	Kemija prehodnih kovin v trdnem agregatnem stanju	**45**	**13**
7	Zabava z ne-benzenoidno aromatičnostjo	**36**	**13**
8	Dinamične organske molekule in njihova kiralnost	**26**	**11**
9	V kapsulo ali ne?	**23**	**10**
		Skupaj	**100**

Fizikalne konstante in enačbe

Konstante

svetlobna hitrost v vakuumu	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planckova konstanta	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
elementarni naboj	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
masa elektrona	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
električna konstanta (permitivnost vakuuma)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadrova konstanta	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmannova konstanta	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faradayeva konstanta	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
splošna plinska konstanta	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
enota atomske mase	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
standardni tlak	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
atmosferski tlak	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
nič stopinj celzija	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
del na milijon (Part-per-million)	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
del na miliardo (Part-per-billion)	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
del na bilijon (Part-per-trillion)	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
osnova naravnega logaritma (Eulerjevo število)	$e = 2.718281828459045$

Enačbe

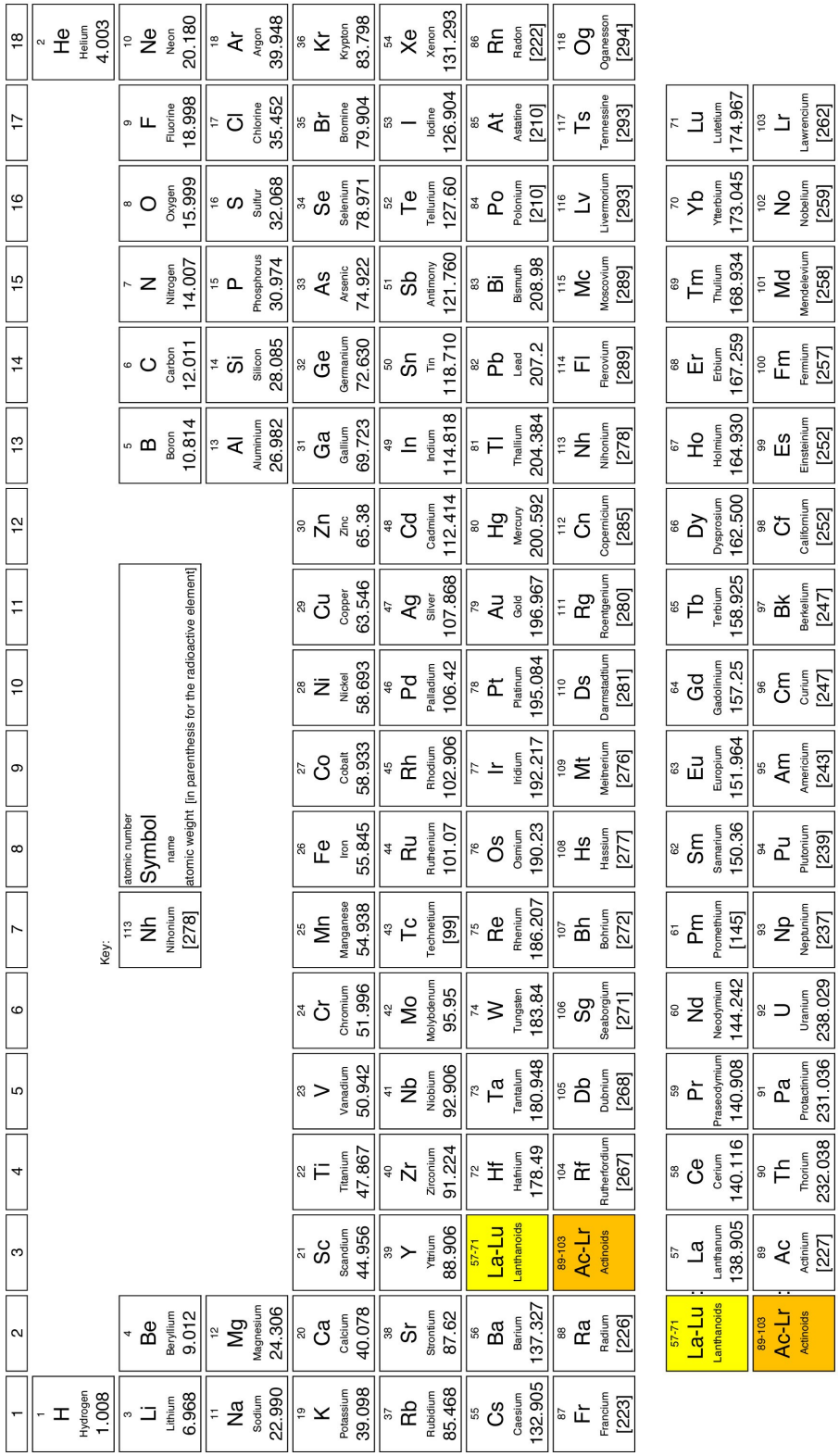
splošna plinska enačba	$PV = nRT$, P je tlak, V je volumen, n množina snovi, T absolutna temperatura
Coulombov zakon	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, F je elektrostatična sila, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ Coulombova konstanta, q_1 in q_2 sta naboja, r razdalja med nabojema.
Prvi zakon termodinamike	$\Delta U = q + w$, ΔU sprememba notranje energije, q je toplota, w je delo
Entalpija H	$H = U + PV$
Entropija na osnovi Boltzmannovega principa S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, W je število mikrostanj.
sprememba entropije ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, q_rev je toplota reverzibilnega procesa.
Gibbsova prosta entalpija G (prosta entalpija)	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, K je ravnotežna konstanta, z število elektronov, E° standardni elektrodni potencial.
Reakcijski kvuocient Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ za reakcijo $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, [A] koncentracija A.

sprememba toplote Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, c_{m} toplotna kapaciteta, neodvisna od temperature
Nernstova enačba za redoks reakcijo	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, C_{ox} konc. oksidirane snovi, C_{red} konc. reducirane snovi
Arrheniusova enačba	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, konstanta reakcijske hitrosti, A pre-eskponentni faktor, E_a is aktivacijska energija $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beerov zakon	$A = \varepsilon l c$, A absorbanca, ε molarna absorptivnost (absorpcijski koeficient), l optična pot, c konc. raztopine.
Henderson–Hasselbalchova enačba	za ravnotežje $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, kjer je ravnotežna konstanta K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energija fotona	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, ν frekvenca, λ valovna dolžina.
vsota geometrijske vrste	$x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
računanje s približkom	$x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

Slovene (Slovenia)

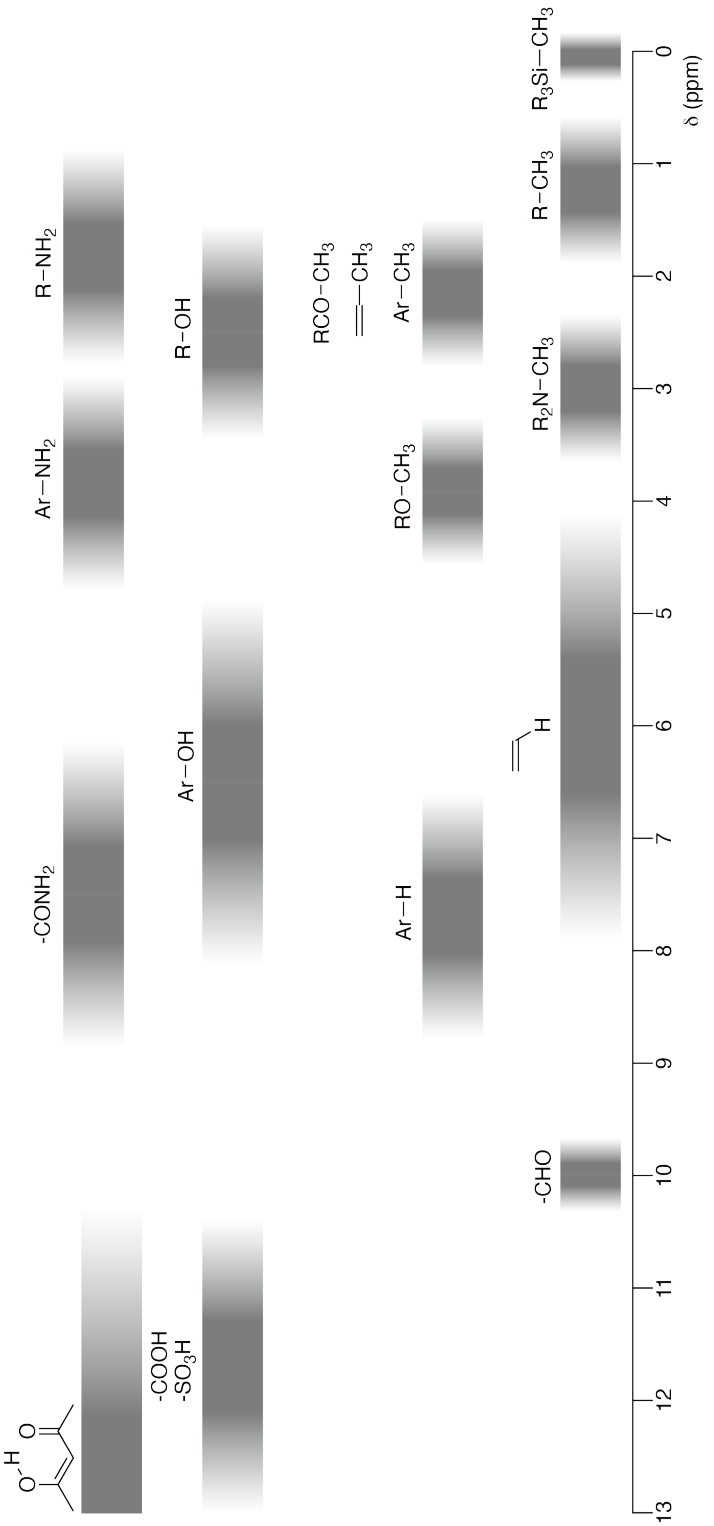
Periodni sistem



G0-7

Slovene (Slovenia)

^{1}H NMR kemijski premiki



$\Delta\delta$ za substitucijo z eno alkilno skupino: *ca.* +0.4 ppm

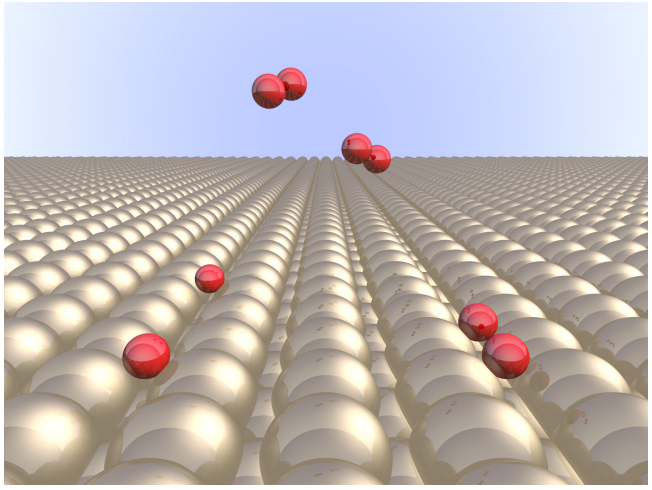
SVN-2 C-1 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Vodik na površini kovine

11 % od celote							
Vprašanje	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Skupno**
Točke	6	4	5	3	3	3	**24**
Rezultat							



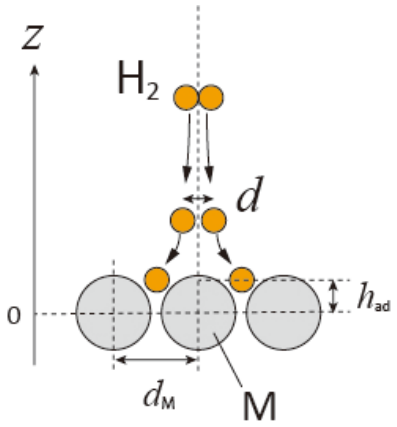
Vodik bo po pričakovanjih postal energent bodočnosti, in konkurenca fosilnim gorivom. V tej nalogi bomo obravnavali proces shranjevanja vodika v kovini, ki je povezan s tehnologijo transporta in skladiščenja vodika.

Del A

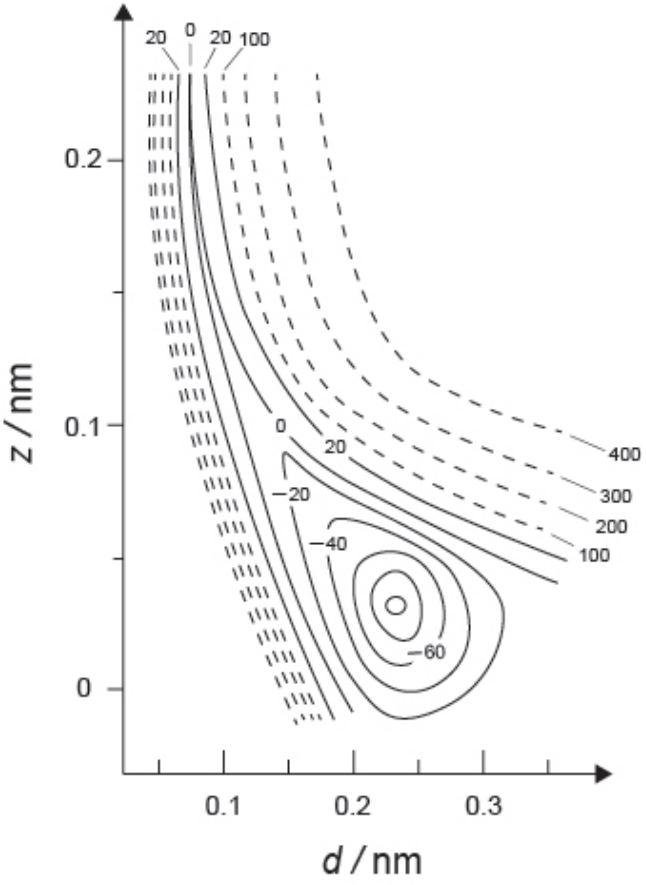
Vodik se absorbira v notranjost kovine preko njene površine. Najprej poglejmo proces adsorpcije vodika na površini kovine: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$

kjer je (g) plin vodik, (ad) pa pomeni adsorbirani vodik.

Molekule vodika (H_2), ki dosežejo površino kovine (M), disociirajo na površini in se adsorbirajo kot H atomi (Slika 1). Tukaj je potencialna energija H_2 predstavljena z dvema spremenljivkama: medatomsko razdaljo, d, in višino relativno glede na kovinski atom na površini, z. Predpostavimo, da je os med dvema H atomoma vzporedna s površino, in da je težišče vedno na vertikalni črtkani črti na sliki 1. Slika 2 prikazuje graf potencialne energije za disociacijo na površini; graf je prikazan s plastnicami (ang. contour plot). Številčne vrednosti pomenijo potencialno energijo z enoto kJ na mol H_2. Razdalja med polnimi črtami je 20 kJ mol^{-1}, razdalja med črtkanimi črtami je 100 kJ mol^{-1}; razdalja med polnimi in črtkanimi črtami pa je 80 kJ mol^{-1}. Ničelno vibracijsko energijo zanemarimo.



Slika 1: definicija spremenljivk. Slika ni v merilu.



Slika 2

A.1 Za vsakega od naslednjih primerov (i)–(iii), **izberi** najbližjo vrednost izmed možnosti A–G. 6pt

(i) Medatomska razdalja v plinski molekuli H_2

(ii) Medatomska razdalja med kovinskimi atomi (d_M na Sliki 1)

(iii) Razdalja med adsorbiranimi H atomi in površino (h_{ad} na Sliki 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 Za vsakega od naslednjih primerov (i)–(ii), **izberi** najbližjo vrednost izmed možnosti A–H. 4pt

(i) Energija, ki je potrebna za disociacijo plinastega H_2 v plinasti H: [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) Energija, ki se sprosti pri adsorpciji plinastega 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}

Del B

Adsorbirani vodikovi atomi se potem bodisi absorbirajo v notranjost kovine, bodisi rekombinirajo in desorbirajo nazaj v plinsko fazo, kot kažeta reakciji (1a) in (1b). H(ab) predstavlja vodikov atom, absorbiran v notranjost kovine.

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

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

Reakcijske hitrosti, izražene na mesto na površini, so označene: $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ za adsorpcijo in desorpcijo, ter $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$ za absorpcijo. Zapisane so na naslednji način:

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

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

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

kjer so $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ in $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ konstante reakcijskih hitrosti, $P_{\mathrm{H_2}}$ je tlak $\mathrm{H_2}$. Med mesti, ki so na voljo na površini, je θ ($0 \leq \theta \leq 1$) delež površine, ki je zaseden s H atomi. Predpostavimo, da potečeta adsorpcija in desorpcija hitro v primerjavi z absorpcijo ($r_1, r_2 \gg r_3$), in da ostane vrednost θ konstantna.

B.1 r_3 lahko izrazimo kot: 5pt

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

Izrazi C s konstantama k_1 in k_2.

Q1-5

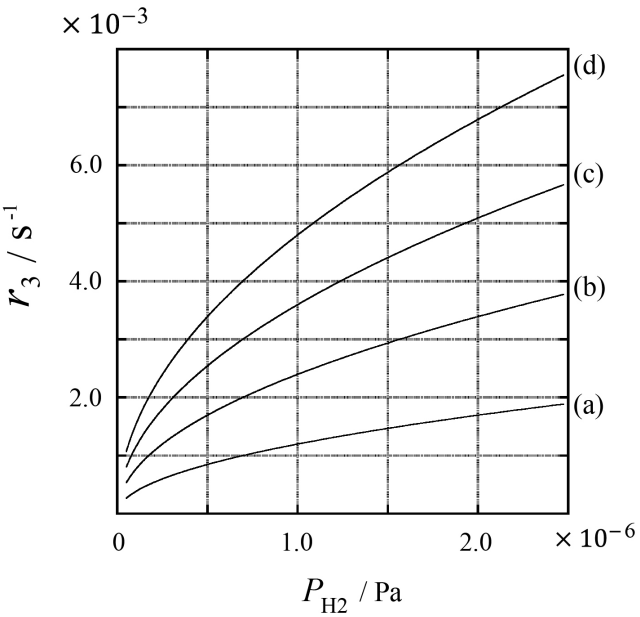
Slovene (Slovenia)

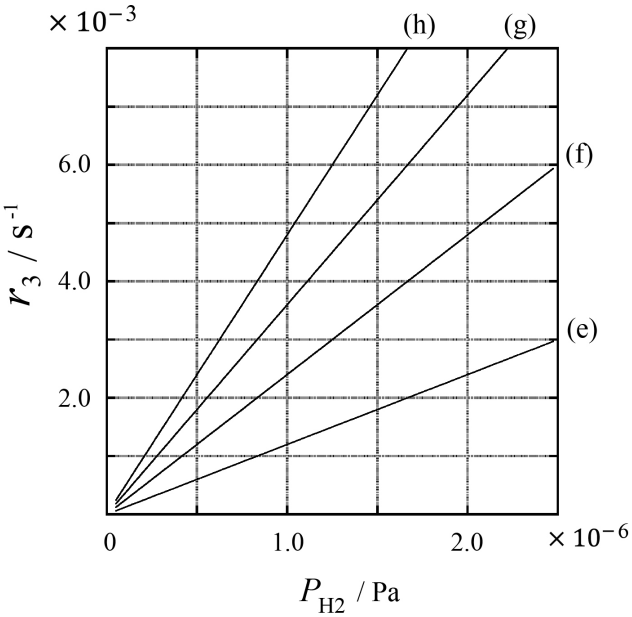
Vzorec kovine s površino $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 vstavimo v posodo (volumen 1L = 1.0×10^{-3} m^3), in uvedemo H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Gostota adsorpcijskih mest (za adsorpcijo vodikovih atomov) na površini je bila $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Temperaturo površine smo vzdrževali pri $T = 400$ K. Ko reakcija (1) napreduje, se P_{H_2} zmanjšuje s konstantno hitrostjo $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Predpostavi, da je H_2 idealni plin, in da je volumen vzorca kovine zanemarljivo majhen.

B.2 **Izračunaj** množino H atomov v molih, ki se absorbirajo na enoto površine in enoto časa, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 Pri $T = 400$ K, je C enak 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Izračunaj** vrednost k_3 pri 400 K. Če nisi odgovoril na vprašanje **B.2**, uporabi $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 Pri neki drugi temperaturi T sta $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} in $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Izberi pravilni diagram izmed (a)–(h) za odvisnost r_3 od P_{H_2} pri tej temperaturi. 3pt





Vodik na površini kovine

Del A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Del B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

SVN-2 C-2 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Izotopska časovna kapsula

11 % od celote					
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	A.4	**Skupno**
Točke	8	8	10	9	**35**
Rezultat					



Molekule, ki se razlikujejo le v izotopski sestavi, kot sta naprimer CH_4 in CH_3D, se imenujejo izotopologi. Izotopologi naj bi imeli enake kemijske lastnosti. Izkaže pa se, da v realnosti med njimi obstajajo določene razlike.

Predpostavi, da so vse zvrsti v tej nalogi v plinastem agregatnem stanju.

Obravnavajmo naslednje ravnotežje.

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

Entropija, S, se poveča s povečanim številom možnih mikroskopskih stanj v sistemu, W, po sledeči enačbi:

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

Za izotopologa $^{12}C^{16}O_2$ in $^{12}C^{18}O_2$ je $W = 1$. Ker ima izotopolog $^{12}C^{16}O^{18}O$ za razliko od prejšnjih dveh dva različna kisika, je zanj $W = 2$. Ker sta v enačbi (1) na desni strani ravnotežja dve molekuli $^{12}C^{16}O^{18}O$, je zato $W = 2^2 = 4$.

A.1 Sprememba entalpije, ΔH, za reakcijo (3), je pozitivna ne glede na temperaturo. 8pt

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

Izračunaj konstanto ravnotežja, K, za reakcijo (3) pri zelo nizkih temperaturah (ko gre $T \to 0$) in pri zelo visokih temperaturah (ko gre $T \to +\infty$). Predpostavi, da reakcija (3) poteka enako pri vseh temperaturah. Predpostavi tudi, da ΔH limitira proti konstantni vrednosti pri visokih temperaturah.

Entalpijo, Δ*H,* naslednjega procesa (4), lahko razložimo na osnovi molekulskih vibracij.

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

Pri T = 0 K, lahko za dvoatomno molekulo z vibracijsko frekvenco ν [s^{-1}], vibracijsko energijo izrazimo na sledeč način:

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

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

Pri tem k predstavlja konstanto vezi. Reducirano maso dvoatomne molekule μ lahko izračunamo iz mas obeh atomov m_1 in m_2 po sledeči zvezi:

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

A.2 Vibracija molekule H_2, izražena v enotah valovnega števila, je 4161.0 cm^{-1}. **Izračunaj** entalpijo ΔH, za sledečo reakcijo (8) pri temperaturi T = 0 K v enotah J mol^{-1}. 8pt

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

Predpostavi:

- samo vibracijske energije prispevajo k ΔH
- konstanta vezi k za molekule H_2, HD in D_2 je identična.
- masa H je 1 Da, masa D pa 2 Da (Da je enota relativne atomske mase).

Molsko razmerje med H_2, HD in D_2 je v ravnotežju odvisno od temperature. Tukaj uvedemo Δ_{D_2} kot sledečo zvezo.

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

Pri tem je $R_{D_2} = \frac{[D_2]}{[H_2]}$ v vzorcu pri neki temperaturi, $R^*_{D_2}$ pa je $\frac{[D_2]}{[H_2]}$, ko gre $T \to +\infty$. Predpostavi, da porazdelitev izotopov, ko gre $T \to +\infty$, postane naključna.

A.3	Nek vzorec je v ravnotežju po enačbi (4). Njegova izotopska sestava med H in D je enaka naravni. To pomeni, da je delež D enak 1.5576×10^{-4}, delež H pa je $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. Za ta vzorec je pri neki temperaturi K = 0.300. **Izračunaj** Δ_{D_2} za vzorec pri tej temperaturi.	10pt

V splošnem molski delež dvojno substituiranih izotopologov (izotopologi, ki imajo dva atoma zamenjana s težjim izotopom) z nižanjem temperature narašča. Obravnavajmo molsko razmerje med izotopologoma $CO_2[44]$ in $CO_2[47]$. Pri tem je Δ_{47} definiran kot:

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

R_{47} pri tem predstavlja $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ v vzorcu pri neki temperaturi, R^*_{47} pa je $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$, ko gre $T \to +\infty$. Naravna molska razmerja med izotopi za kisik in ogljik so predstavljena v spodnji tabeli. Zanemari vse izotope, ki v tabeli niso prikazani.

	^{12}C	^{13}C
naravna izotopska sestava	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
naravna izotopska sestava	0.997621	0.0003790	0.0020000

Pri tem odvisnost Δ_{47} od temperature prikazuje naslednja zveza; T je absolutna temperatura v enotah K.

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

A.4 Za plankton, ki so ga dobili z dna Antarktičnega oceana, so določili R_{47} = 4.50865×10^{-5}. **Z izračunom oceni** temperaturo, na katero se nanaša ta R_{47}. V izračunu upoštevaj le najbolj prisoten izotopolog $CO_2[47]$. 9pt

Izotopska časovna kapsula

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

SVN-2 C-3 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Q3-1

Slovene (Slovenia)

Lambert–Beerov zakon?

8 % od celote				
Vprašanje	A.1	B.1	B.2	**Skupaj**
Točke	10	6	6	**22**
Rezultat				

V tej nalogi zanemari absorpcijo celice (kivete) in topila. Temperatura vseh raztopin in plinov je konstantna in znaša 25 °C.

Del A

Iz HA in NaA smo pripravili vodno raztopino **X**. Koncentracije $[A^-]$, $[HA]$, in $[H^+]$ v raztopini **X** so 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, in 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, in so soodvisne, kot kaže naslednje kislinsko-bazno ravnotežje:

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

Dolžina optične poti je l v tem delu naloge. Zanemari spremembe gostote pri razredčevanju. Predpostavi, da ne potečejo nobene druge kemijske reakcije razen enačbe 1.

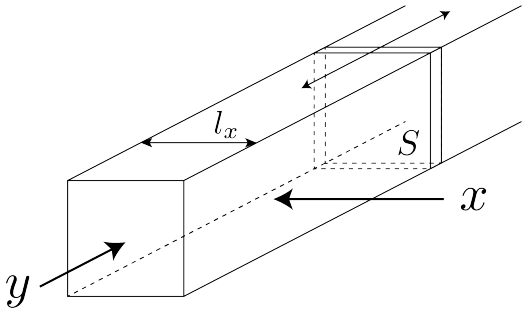
A.1 Absorbanca **X** je bila A_1 pri valovni dolžini λ_1. Nato smo raztopino **X** razredčili na njen dvakratni začetni volumen; za to smo uporabili klorovodikovo kislino s pH = 2.500. Po razredčenju je bila absorbanca še vedno A_1 pri λ_1. **Določi** razmerje $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kjer sta ε_{HA} in ε_{A^-} absorpcijska koeficienta HA in A^- pri λ_1. 10pt

Del B

Poglejmo naslednje ravnotežje v plinski fazi.

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

Oglato posodo, ki ima prozorno premično steno s presekom S (glej sliko spodaj), smo napolnili s čistim plinom D s tlakom P; vzpostavilo se je ravnotežje, pri čemer je skupni tlak ostal pri vrednosti P. Absorbanca plina je $A = \varepsilon(n/V)l$, kjer so ε, n, V, in l absorpcijski koeficient, množina plina v molih, volumen plina in dolžina optične poti. Predpostavi, da se vse komponente plinske zmesi obnašajo kot idealni plini.



Po potrebi uporabi naslednje definicije.

	Začetno stanje		Po ravnotežju	
	D	M	D	M
Parcialni tlak	P	0	p_D	p_M
Množina v molih	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

B.1 Absorbanca plina pri λ_{B1} , merjena iz smeri x ($l = l_x$), je bila A_{B1} tako v začetnem stanju kot po doseženem ravnotežju. **Določi** razmerje $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ pri λ_{B1}, kjer sta ε_D in ε_M absorpcijska koeficienta D in M. 6pt

B.2 Absorbanca plina pri λ_{B2} , merjena iz smeri y , je bila A_{B2} tako v začetnem stanju ($l = l_{y0}$) kot po doseženem ravnotežju ($l = l_y$). **Določi** razmerje $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ pri λ_{B2}. 6pt

Lambert–Beerov zakon?

Del A

A.1 (10 pt)

(nadaljevanje na naslednji strani)

A.1 (cont.)

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

Del B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

SVN-2 C-4 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Q4-1

Slovene (Slovenia)

Redoks kemija cinka

11 % od celote							
Vprašanje	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Skupaj**
Točke	6	5	4	3	5	9	**32**
Rezultat							



Cink se že dolgo uporablja v zlitinah. Cink v industrijskih vodah se ločuje z obarjanjem, da bi se razstrupilo vodo. Dobljeno oborino pa nato reducirajo, da pridobijo nazaj kovinski cink in ga nato ponovno uporabijo.

Del A

Ravnotežje za raztapljanje cinkovega hidroksida $Zn(OH)_2(s)$ pri 25 °C in ustrezne ravnotežne konstante so podane v enačbah 1–4.

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

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

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

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

Topnost, S, cinka (koncentracija cinka v nasičeni vodni raztopini) je podana v enačbi 5.

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

A.1	Po vzpostavitvi ravnotežij (enačbe 1–4), **izračunaj** pH območje, v katerem je koncentracija $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ največja med $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ in $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	Pripravili smo nasičeno vodno raztopino $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ s pH = 7.00 in jo filtrirali. V ta filtrat smo dodali NaOH , da smo pH zvišali na 12.00. **Izračunaj** molski odstotek cinka, ki se obori pri zvišanju pH od 7.00 do 12.00. Zanemari spremembe volumna in temperature.	5pt

Del B

Nato smo ponovno pridobljeni cinkov hidroksid segrevali, da bi dobili cinkov oksid, kot kaže spodnja enačba za reakcijo:

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

Cinkov oksid pa zatem z vodikom reduciramo do kovinskega cinka:

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

B.1	Da bi reakcija (7) potekala pri stalnem tlaku vodika 1 bar, je potrebno zmanjšati parcialni tlak nastale vodne pare. **Izračunaj** zgornjo vrednost parcialnega tlaka vodne pare, pri kateri bi reakcija (7) potekala pri 300 °C. Gibbsova tvorbena energija (tvorbena prosta entalpija) za cinkov oksid in vodno paro pri 300 °C in 1 bar za plinaste delce sta: $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} in $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}.	4pt

Kovinski cink lahko uporabimo kot negativno elektrodo (anoda) v galvanskih členih kovina-zrak. Elektroda je sestavljena iz Zn in ZnO. Na njej poteka spodnja redoks reakcija, navedena pa je tudi napetost pri 25 °C in tlaku 1 bar, E°.

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

B.2	Galvanski člen cink-zrak smo 24 ur praznili z električnim tokom 20 mA. **Izračunaj** spremembo v masi negativne elektrode (anode) v tem času.	3pt



Gora Fuji

B.3 Poglejmo si vpliv okolja na spremembe napetosti galvanskega člena cink-zrak. **Izračunaj** napetost na vrhu Gore Fuji (višina 3776 m), kjer je temperatura $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (februar). Atmosferski zračni tlak podaja enačba 5pt

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

pri čemer je $h\,[\mathrm{m}]$ višina in $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ temperatura. Molski delež kisika v zračni atmosferi je 21%. Sprememba Gibbsove energije (proste entalpije) reakcije (8) je $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ pri $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ in 1 bar.

B.4 **Izračunaj** standardno spremembo Gibbsove energije (proste entalpije) za reakcijo (6) pri $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Standardna redoks potenciala $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ in $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ pri $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ in 1 bar podajata enačbi (10) in (11). 9pt

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

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

Redoks kemija cinka

Del A

A.1 (6 pt)

< pH <

A.2 (5 pt)

_____ %

Del B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

SVN-2 C-5 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 5
Cover sheet

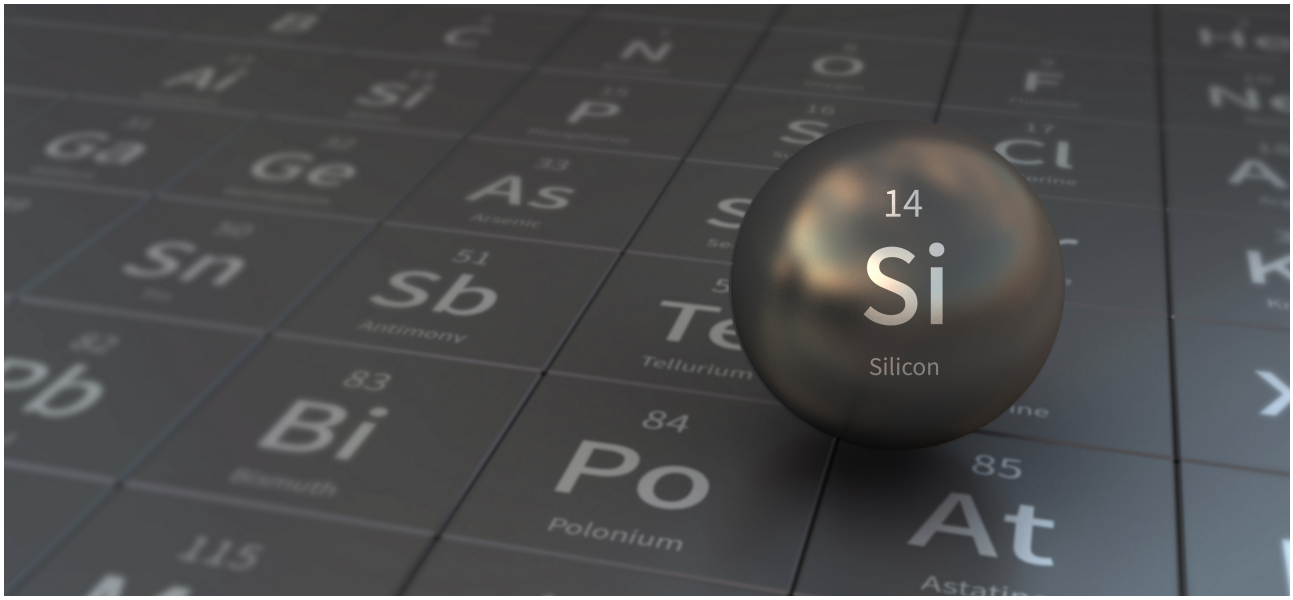
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Slovene (Slovenia)

Skrivnostni silicij

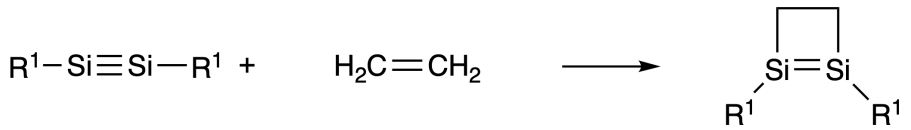
12 % od celote								
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Skupno**
Točk	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Rezultat								



Čeprav je silicij, tako kot ogljik, element 14. skupine, se njune lastnosti močno razlikujejo.

Del A

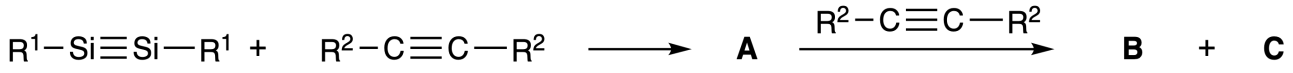
Drugače, kot trojna vez ogljik-ogljik, je trojna vez silicij-silicij pri spojini vrste $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R = organski substituent) ekstremno reaktivna. Taka spojina reagira npr. z etenom, pri čemer nastane ciklična spojina s štiričlenskim obročem.



Kadar reagira spojina $R^1–Si \equiv Si–R^1$ z alkinom $R^2–C \equiv C–R^2$, nastane kot začetni intermediat spojina **A** s štiričlenskim obročem. Nadaljna reakcija **A** z molekulo $R^2–C \equiv C–R^2$ daje izomera **B** in **C**. Oba izomera imata konjugirani ciklični strukturi benzenskega tipa, ki ju označimo kot "disilabenzena". Ta šestčlenska obroča lahko formuliramo kot $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

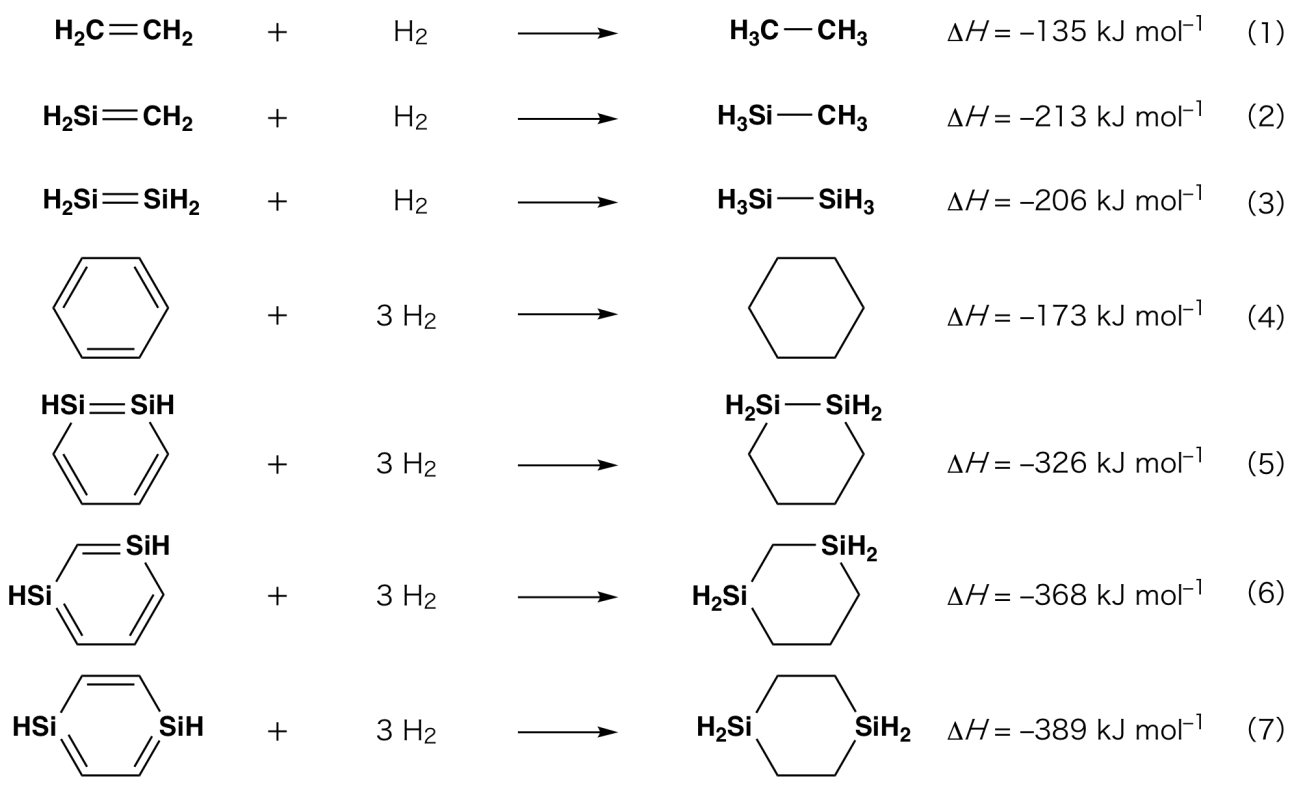
Slovene (Slovenia)



V ^{13}C NMR spektru šestčlenskega skeleta Si_2C_4 vidimo dva vrha za spojino **B**, in enega za spojino **C**.

A.1 **Nariši** strukturne formule spojin **A**, **B**, in **C** z uporabo simbolov R^1, R^2, Si in C z eno od možnih resonančnih struktur. 9pt

A.2 **Izračunaj** energiji aromatske stabilizacije (EAS) za benzen in **C** (v primeru $R^1 = R^2 = H$) kot pozitivni vrednosti. Pomagaj si s spodaj prikazanimi vrednostmi entalpij za različne entalpije hidrogeniranja (Slika 1). 7pt



Slika 1

Če raztopino **C** v ksilenu segrevamo, poteče izomerizacija v ravnotežno zmes spojin **D** in **E**. Pri 50,0 °C je molsko razmerje **D** : **E** = 1 : 40.0, pri 120 °C pa **D** : **E** = 1 : 20.0.

A.3	**Izračunaj** ΔH za pretvorbo **D** v **E** ob predpostavki, da ΔH ni odvisna od temperature.	6pt

Izomerizacija spojine **C** v **D** in **E** poteče s pretvorbo π-vezi v σ-vezi, ne da bi se katera od σ-vezi pretrgala. ^{13}C NMR analiza kaže za Si_2C_4 skelet spojine **D** en vrh, za spojino **E** pa dva vrha. Skelet spojine **D** ne vsebuje tričlenskih obročev, medtem ko sta v skeletu **E** dva tričlenska obroča s skupno stranico.

A.4	**Nariši** strukturni formuli **D** in **E** z uporabo simbolov R^1, R^2, Si in C.	10pt

Del B

Z elektronegativnimi elementi, kot je fluor, lahko silicij tvori večkratno koordinirane spojine (> 4 substituenti). Kovinski fluoridi se pogosto uporabljajo kot reagenti za fluoriranje in tudi večkratno koordinirani fluoridi silicija lahko služijo v ta namen.

Fluoriranje CCl_4 z Na_2SiF_6 poteka kot je prikazano.

- **Standardizacija raztopine Na_2SiF_6** :

· Priprava

Vodna raztopina **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) raztopimo v vodi (celotni volumen: 200 mL).

Vodna raztopina **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,24 g mol^{-1}) raztopimo (celotni volumen: 200 mL).

· Postopek

Obarjalna titracija raztopine **F** (50,0 mL) s počasnim dodajanjem raztopine **G** v prisotnosti indikatorja ksilenol oranž. Ta se veže na Ce^{3+}. Po dodatku 18,8 mL raztopine **G** se barva spremeni iz rumene v vijolično. Nastala oborina je binarna spojina, ki vsebuje Ce^{3+}, edina preostala spojina silicija pa je $Si(OH)_4$.

B.1	**Napiši** urejeno enačbo reakcije Na_2SiF_6 s $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reakcija CCl_4 z Na_2SiF_6:**

Opomba: izguba spojin z izparevanjem ipd. je med sledečimi postopki zanemarljiva.

K 500,0 g CCl_4 smo dodali *x* g Na_2SiF_6 v zaprti reakcijski posodi in segreli na 300 °C. Nezreagiran Na_2SiF_6 in nastali NaCl smo odfiltrirali. Filtrat smo razredčili s CCl_4 na 1,00 L (raztopina **H**). ^{29}Si in ^{19}F NMR spektra raztopine **H** kažeta SiF_4 kot edino spojino silicija. V ^{19}F spektru pa vidimo poleg SiF_4 še vrhove, ki ustrezajo spojinam $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl in CF_4 (glej Tabelo 1). Integrali vrhov v ^{19}F spektrih so sorazmerni s številom fluorovih atomov.

Tabela1

^{19}F NMR podatki	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integral	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 hidrolizira in tvori H_2SiF_6 po enačbi 8:

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

10 mL raztopine **H** smo dodali presežku vode, kar je povzročilo popolno hidrolizo SiF_4. Po filtraciji smo nastalo H_2SiF_6 nevtralizirali v Na_2SiF_6 (vodna raztopina **J**).

Oborino nezreagiranega Na_2SiF_6 in NaCl, ki smo ju odfiltrirali v začetni stopnji, smo popolnoma raztopili v vodi. Dobili smo raztopino **K** (10,0 L).

Nato smo titrirali še raztopini **J** in **K** z raztopino **G**. Porabi sta bili:

·za raztopino **J** (celotna količina): 61,6 mL.

·za 100 mL raztopine **K**: 44,4 mL.

Morebitna prisotnost NaCl ali SiO_2 ne vpliva na obarjalno titracijo.

B.2	**Izračunaj** maso NaCl nastalega v reakcijski posodi in maso (*x* g) Na_2SiF_6 , uporabljenega kot izhodna spojina v reakciji.	15pt

B.3	77.8% CCl_4 uporabljenega kot izhodna spojina za reakcijo, je ostalo nezreagiranega. **Izračunaj** maso nastalega CF_3Cl.	8pt

Skrivnostni silicij

Del A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

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

Del B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(nadaljevanje na naslednji strani)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na_2SiF_6 : _____ g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

SVN-2 C-6 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Slovene (Slovenia)

Kemija prehodnih kovin v trdnem agregatnem stanju

13 % celote											
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Skupaj**
Točke	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Rezultat											



Vulkan na otoku Sakurajima

Del A

Japonska je ena izmed držav z največjim številom vulkanov. Ko silikatni minerali kristalizirajo iz magme, se del ionov prehodnih kovin (M^{n+}) vključi v strukturo silikatnih mineralov. Ioni M^{n+}, ki jih preučujemo v tej nalogi so koordinirani z oksidnimi ioni (O^{2-}). V magmi so ioni koordinirani tetraedrično (T_d), v silikatnem mineralu pa oktaedrično (O_h). V obeh primerih so ioni v visoko-spinskem stanju. Koeficient distribucije za ione M^{n+} med silikatnim mineralom in magmo, D, izrazimo na sledeč način:

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

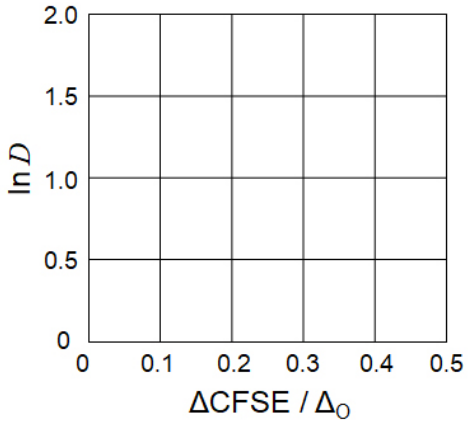
Tukaj $[M]_s$ predstavlja koncentracijo M^{n+} ionov v silikatnih mineralih, $[M]_l$ pa je koncentracija ionov v magmi. Spodnja tabela prikazuje vrednosti D za Cr^{2+}in Mn^{2+} .

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

Naj bo Δ_O energijska razlika med d-orbitalami v oktaedričnem kristalnem polju (O_h), $CFSE^O$ (crystal field stabilization energy) pa je energija stabilizacije oktaedričnega kristalnega polja za M^{n+} ion. Prav tako naj bo Δ_T energijska razlika med d-orbitalami v tetraedričnem kristalnem polju, $CFSE^T$ pa je energija stabilizacije tetraedričnega kristalnega polja (T_d).

A.1 **Izračunaj** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ z uporabo Δ_O za Cr^{2+}, Mn^{2+} in Co^{2+}; predpostavi $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Če narišemo graf $\ln D$ v odvisnosti od $\Delta CFSE / \Delta_O$ za različne ione, se izkaže da je zveza linearna. 3pt
Izračunaj D za Co^{2+}.



Kovinski oksidi MO (metal oxides) (M: Ca, Ti, V, Mn ali Co) kristalizirajo v NaCl kristalni strukturi, kjer so ioni M^{n+} v oktaedrični koordinaciji (O_h) in v visokospinskem stanju. Entalpija kristalne mreže teh oksidov je v glavnem posledica Coulombskih elektrostatskih interakcij, ki so povezane z radijem in nabojem ionov, ter energije stabilizacije kristalnega polja (CFSE) ionov M^{n+} v O_h polju.

A.3 **Izberi** primerno kombinacijo mrežnih entalpij [kJ mol^{-1}] izmed možnosti (a) do (f). 3pt

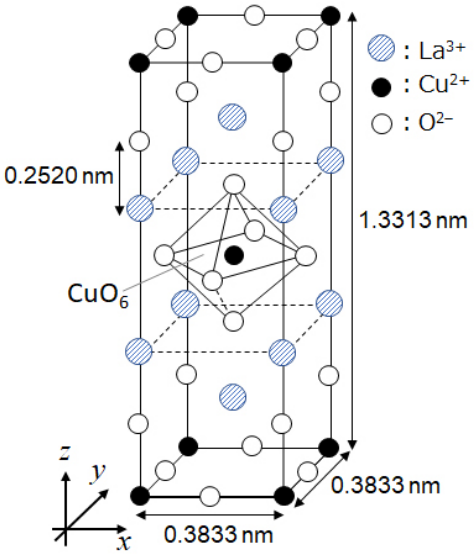
	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-3

Slovene (Slovenia)

Del B

Mešani oksid **A**, ki vsebuje La^{3+} in Cu^{2+} ione, kristalizira v tetragonalnem kristalnem skladu. Osnovno celico prikazuje Slika 1. V $[CuO_6]$ oktaedru so vezi Cu–O v z-smeri (l_z) daljše od tistih v x-smeri (l_x). Tako je oktaeder $[CuO_6]$ nekoliko deformiran iz običajne O_h geometrije. Zaradi te deformacije orbitale e_g ($d_{x^2-y^2}$ in d_{z^2}) niso več degenerirane.



Slika 1

A lahko sintetiziramo s termičnim razkrojem (pirolizo) kompleksa **B**, ki ga pripravimo z mešanjem kovinskih kloridov v razredčeni raztopini amonijaka, ki vsebuje tudi kvadratno kislino (squaric acid) $C_4H_2O_4$. Pirolizno obnašanje **B** pri segrevanju do 200 °C, v suhem zraku, kaže izgubo mase 29.1%, in je posledica izhajanja kristalno vezane vode. Ob nadaljnjem segrevanju do 700 °C izhaja CO_2. Pri celotnem procesu pirolize iz **B** v **A** se masa zmanjša za 63.6 %. Pri celotnem procesu pirolize pride le do izhajanja vode in CO_2.

B.1	**Napiši** kemijski formuli za **A** in **B**.	6pt
B.2	**Izračunaj** l_x in l_z z uporabo Slike 1.	4pt
B.3	Cu^{2+} ion v deformiranem oktaedru $[CuO_6]$ kristala **A** ima dve nedegenerirani e_g orbitali ($d_{x^2-y^2}$ in d_{z^2}). V energetski shemi v poli za odgovore **vriši** elektronsko konfiguracijo in **dopiši**, kateri orbitali ($d_{x^2-y^2}$ in d_{z^2}) pripadata (i) in (ii).	4pt

Q6-4

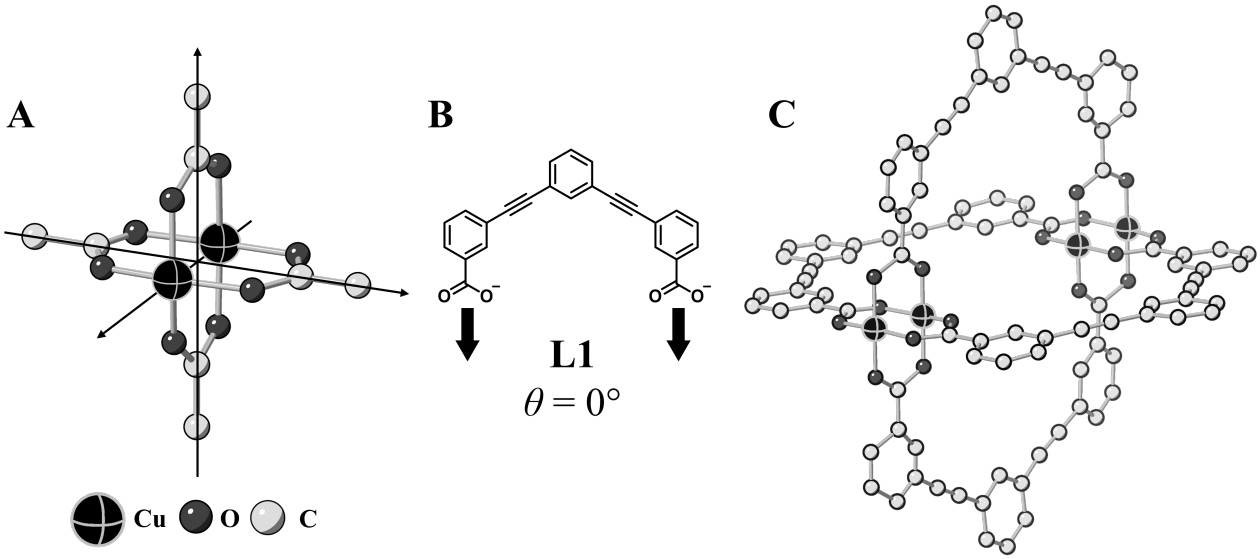
Slovene (Slovenia)

A je električni izolator. Ko se en La^{3+} substituira z enim Sr^{2+}, dobimo elektronsko vrzel, ki omogoča električno prevajanje. Posledično Sr^{2+}-dopiran **A** kaže električno superprevodnost pod 38 K. Po poteku substitucije ima **A**, 2.05×10^{27} vrzeli m^{-3}.

B.4	**Izračunaj** odstotek La^{3+}, ki je bil zamenjan s Sr^{2+}. Pri substituciji kristalna struktura in oksidacijska stanja ostalih elementov ostanejo nespremenjena.	4pt

Del C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ gradijo štiri $CH_3CO_2^-$ ioni, ki so koordinirani na dva Cu^{2+} iona (Slika 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ izkazuje visoko stopnjo strukturne simetrije. Dve osi simetrije gresta skozi ogljikove atome štirih $CH_3CO_2^-$ skupin, ena os simetrije pa prebada oba Cu^{2+} iona. Vse osi simetrije so med sabo orientirane ortogonalno. Ko namesto $CH_3CO_2^-$ ligandov uporabimo dikarboksilatne ligande, dobimo komplekse podobne kletkam - kletkaste komplekse (cage complex). Primer kletkastega kompleksa (Slika 2C) je tudi $Cu_4(\mathbf{L1})_4$. Pri tem je **L1** planaren dikarboksilatni ligand, ki ga prikazuje Slika 2B. Smer koordinacije obeh karboksilatnih skupin v ligandu prikazujeta puščici v Sliki 2B. Kot med tema dvema smerema koordinacije je θ. Ta kot vpliva na strukturo kletkastega kompleksa. Za kompleks **L1** je $\theta = 0°$. Na Sliki 2 vodikovi atomi zaradi preglednosti niso označeni.

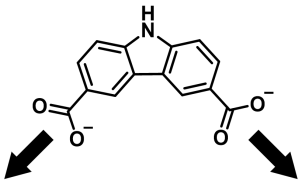


Slika 2

Q6-5

Slovene (Slovenia)

C.1 Kot θ planarnega dikarboksilatnega liganda **L2**, prikazanega spodaj, je 90˚. Sestavo kletkastega kompleksa, ki ga tvorita **L2** in Cu^{2+}, opisuje formula $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Podaj** najmanjšo možno kombinacijo celih števil n in m. Predpostavi da le karboksilne skupine CO_2^- liganda **L2** tvorijo vezi z Cu^{2+} ioni. 5pt



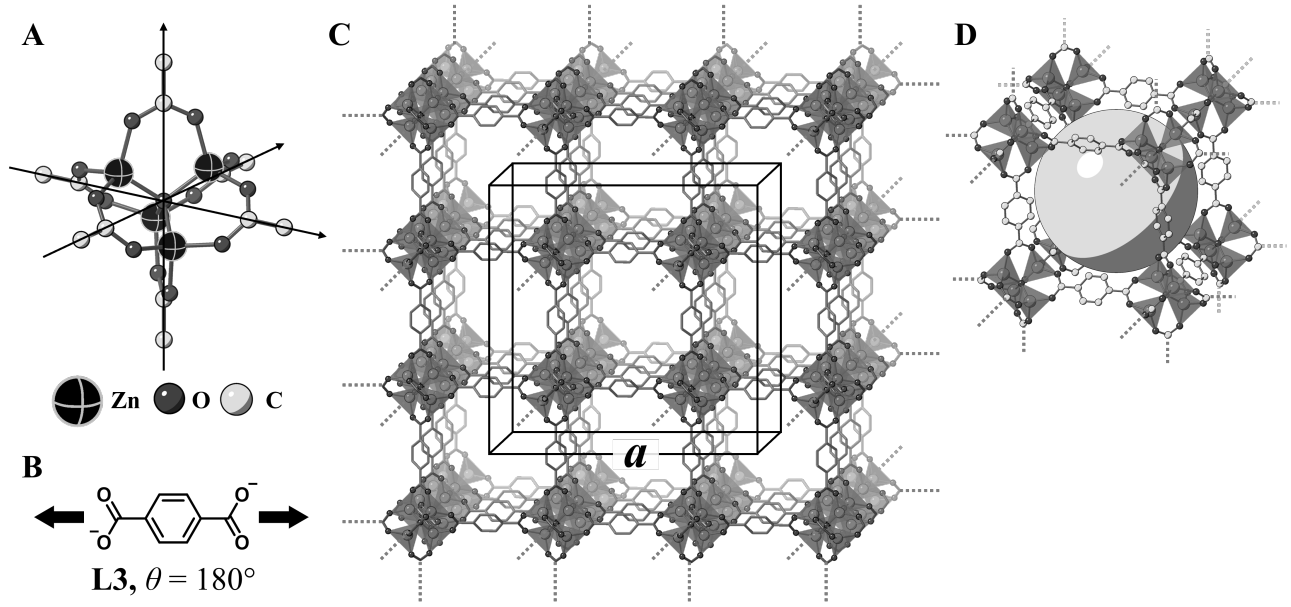
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Slovene (Slovenia)

Cinkov kompleks, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, vsebuje štiri tetraedrično koordinirane Zn^{2+}, šest $CH_3CO_2^-$ in en O^{2-} (Slika 3A). V $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ kompleksu je O^{2-} postavljen v koordinatno izhodišče. Tri osi simetrije prebadajo ogljikove atome v $CH_3CO_2^-$ skupinah in so med sabo orientirane ortogonalno. Če kot ligand namesto $CH_3CO_2^-$ uporabimo *p*-benzendikarboksilat (Slika 3B, **L3**, θ = 180°) se tvorjeni Zn^{2+} klastri med sabo povežejo v kristalno mrežo (**X**), ki jo imenujemo "porozni koordinacijski polimer" (Slika 3C). Sestava **X** je $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, in ima kubično kristalno strukturo z nanoprazninami. Ena od praznin je predstavljena kot sfera v Sliki 3D. Pri tem je v Sliki 3C in 3D vsak Zn^{2+} predstavljen kot temno-siv tetraeder. V sliki 3 zaradi preglednosti vodikovi atomi niso prikazani.



Slika 3

C.2	**X** ima kubično osnovno celico z dolžino stranice a (Slika 3C) in gostoto 0.592 g cm^{-3}. **Izračunaj** a v enotah [cm].	5pt

C.3	**X** vsebuje znatno število praznin in 1 g **X** lahko absorbira 3.0×10^2 mL plina CO_2 pri tlaku 1 bar in temperaturi 25 °C. **Izračunaj** povprečno število molekul CO_2 na praznino.	5pt

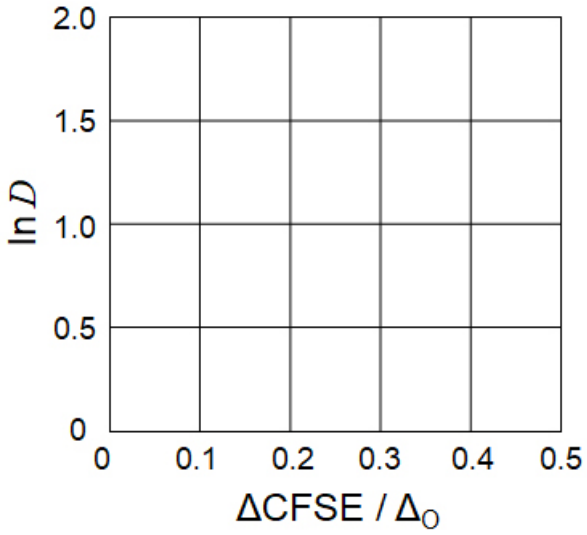
Kemija prehodnih kovin v trdnem agregatnem stanju

Del A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Del B

B.1 (6 pt)

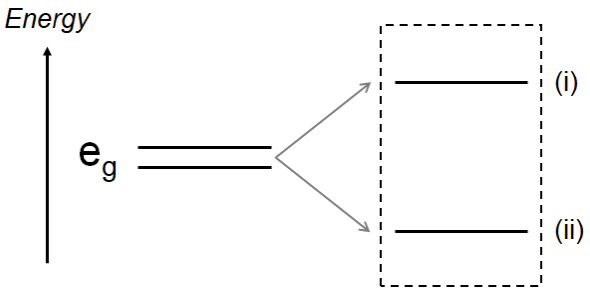
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Del C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

SVN-2 C-7 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Zabava z ne-benzenoidno aromatičnostjo

13 % celote					
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	B.1	**Skupaj**
Points	5	2	19	10	**36**
Rezultat					

Prof. Nozoe (1902–1996) je raziskoval področje ne-benzenoidnih aromatskih spojin, ki so sedaj močno zastopane v organski kemiji.



Z dovoljenjem: Tohoku Univ.

Del A

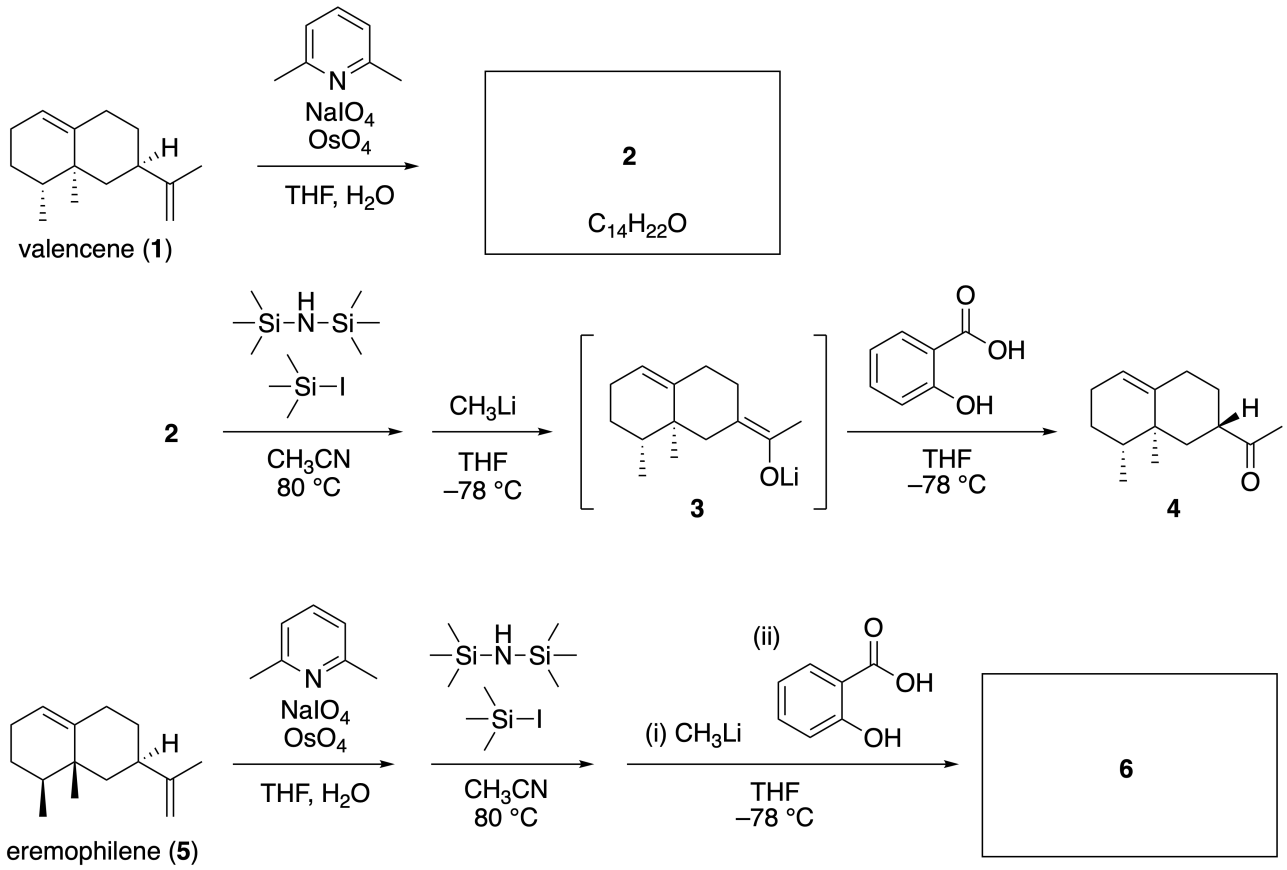
Lineariifolianon je naravna spojina z edinstveno strukturo in je bila izolirana iz rastline *Inula linariifolia*. Pri enostopenjski pretvorbi iz valencena (**1**) nastane spojina **2**, ki nato v tri-stopenjski reakciji, preko spojine **3,** vodi do ketona **4**. Eremophilen (**5**) daje pri enaki štiri-stopenjski pretvorbi spojino **6**.

Q7-2

Slovene (Slovenia)



Inula linariifolia



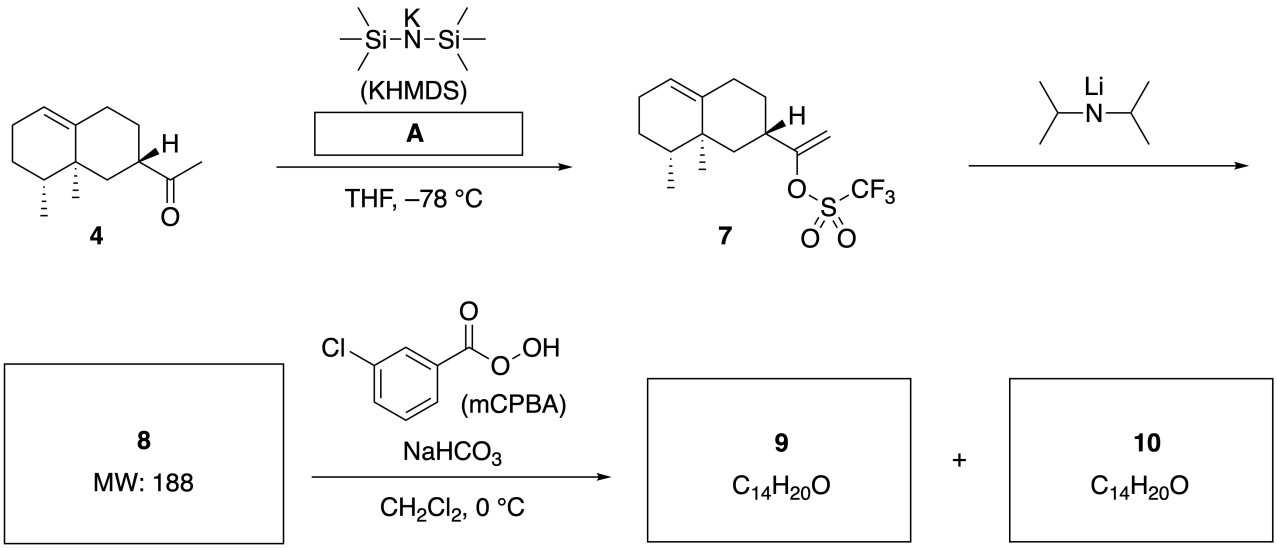
A.1	**Nariši** strukturi **2** in **6** ter jasno označi stereokemijo, kjer je to potrebno.	5pt

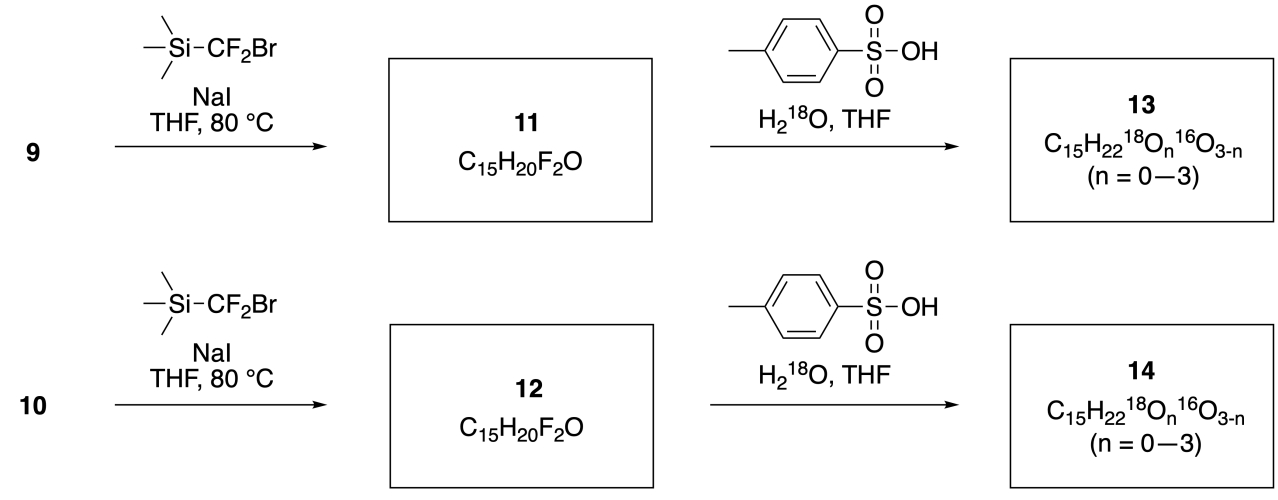
Keton **4** nadalje pretvorimo v ester **15**. Spojina **8** (molekulska masa: 188) je ohranila vse stereocentre spojine **7**. Spojini **9** in **10** imata pet stereocentrov in nobene dvojne vezi ogljik-ogljik.

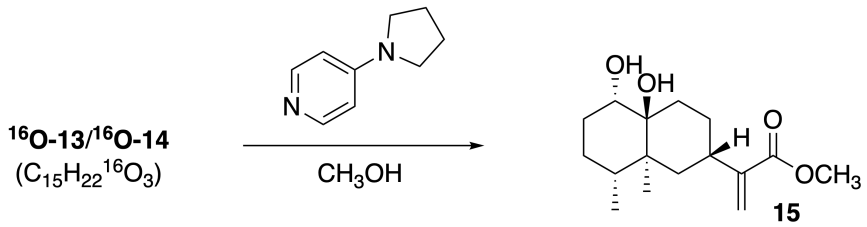
Q7-3

Slovene (Slovenia)

Če pri sintezi uporabiš $H_2{}^{18}O$ namesto $H_2{}^{16}O$, nastaneta iz spojin **11** in **12** ustrezna ^{18}O-označena linearifolianona **13** in **14**. Spojini **13** in **14** sta ^{18}O-označena izotopomera. Če zanemariš izotopsko označenje, iz obeh spojin **13** in **14** nastane ista spojina **15**, ki ima identično stereokemijo.



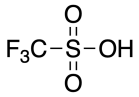


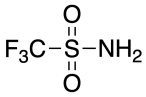


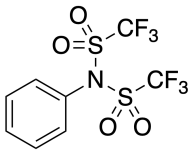
Q7-4

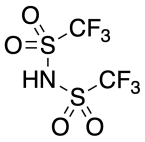
Slovene (Slovenia)

A.2 **Izberi,** katera struktura ustreza spojini **A**. 2pt

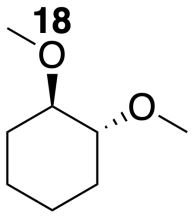
I 

II 

III 

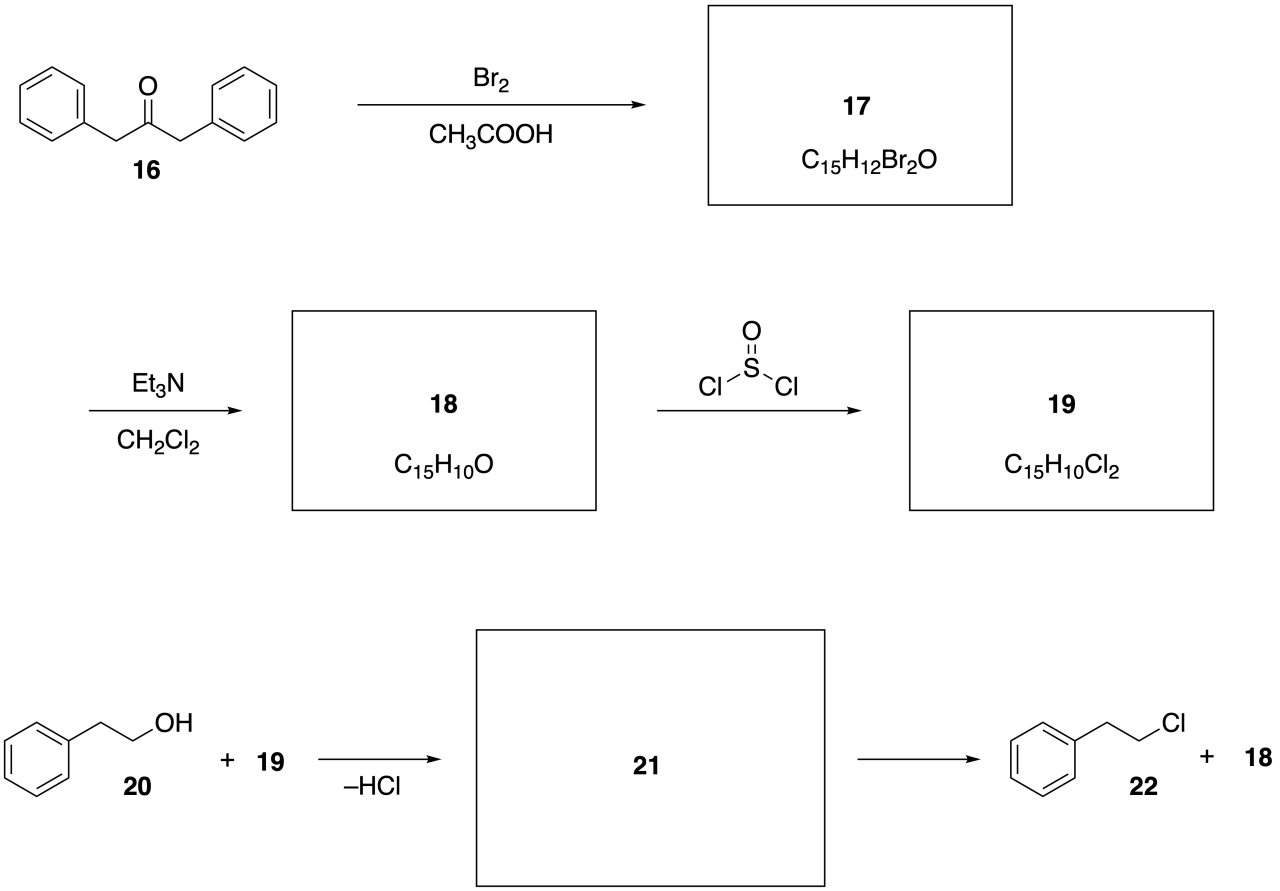
IV 

A.3 **Nariši** strukture **8**–**14** in jasno označi stereokemijo, kjer je to potrebno. Jasno **označi** vključitev ^{18}O atoma v **13** in **14**, kot je prikazano na primeru spodaj. 19pt



Del B

Spojino **19** sintetiziramo kot je prikazano spodaj. V povezavi z ne-benzenoidno aromatičnostjo, **19** lahko uporabimo kot aktivator alkoholov. Spojina **20** se pretvori v spojino **22** preko intermediata **21**, ki je ionski par. Čeprav nastanek **21** lahko vidimo v NMR-u, **21** postopoma razpade v spojini **18** in **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	**Nariši** strukture spojin **17**–**19** in **21**. Pri tem ni potrebno določiti stereokemije.	10pt

Zabava z ne-benzenoidno aromatičnostjo

Del A

A.1 (5 pt)

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

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Del B

B.1 (10 pt)

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

SVN-2 C-8 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

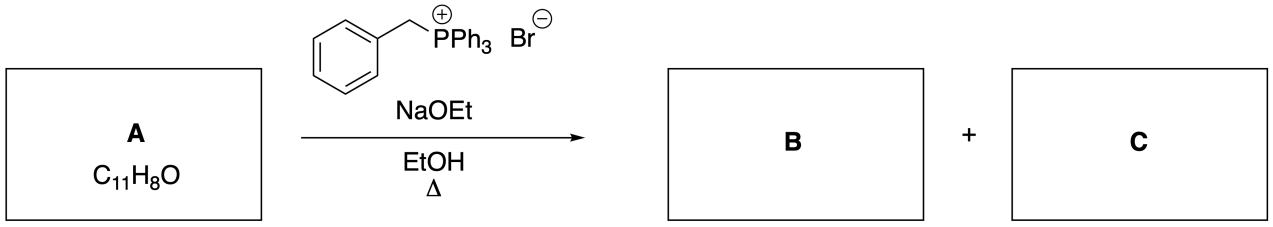
Slovene (Slovenia)

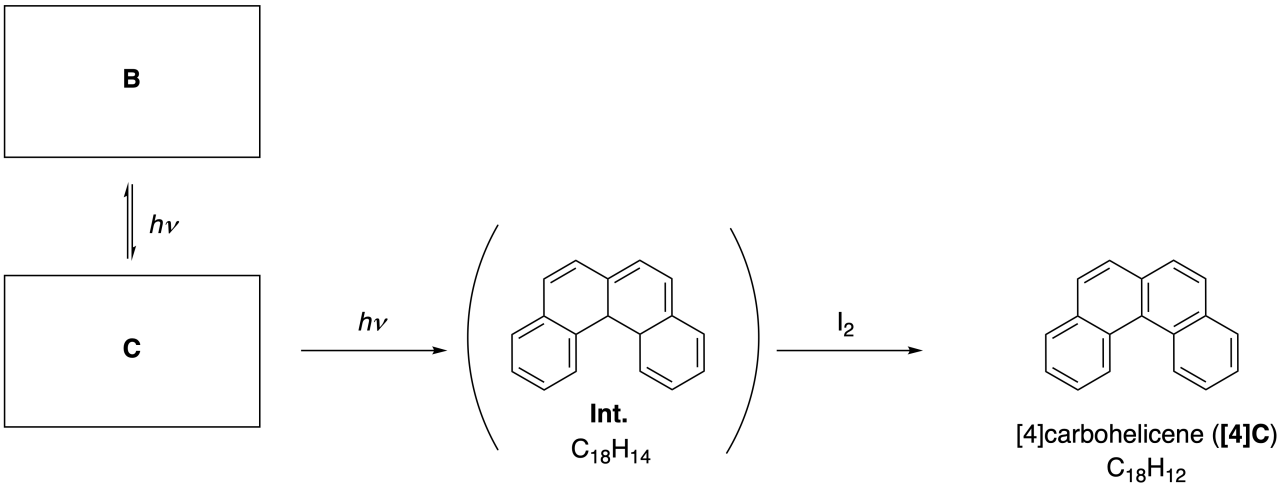
Dinamične organske molekule in njihova kiralnost

11 % celote						
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Skupaj**
Točke	9	3	7	3	4	**26**
Rezultat						

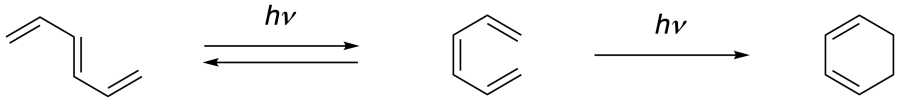
Del A

Policiklični aromatski ogljikovodiki z orto zaporedno vezanimi obroči se imenujejo [n]karboheliceni (n predstavlja število šestčlenskih obročev) (glej spodaj). Priprava [4]karbohelicena (**[4]C**) poteka preko fotoreakcije, kot je prikazano spodaj, in vključuje intermediat (**Int.**), ki se zlahka oksidira z jodom.





Fotoreakcija poteka na podoben način kot prikazuje naslednji primer.

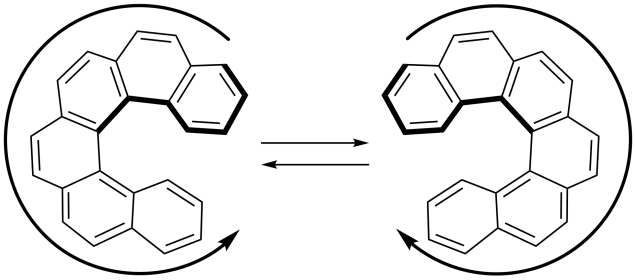


Pomembno: V vseh odgovorih na vprašanja Naloge 8, riši izmenjajoče enojne in dvojne vezi, kot je prikazano v primeru karbohelicena. Ne uporabljaj kroga za konjugirane π sisteme.

A.1	**Nariši** strukture **A**–**C**. Razlikuj med stereoizomeri.	9pt

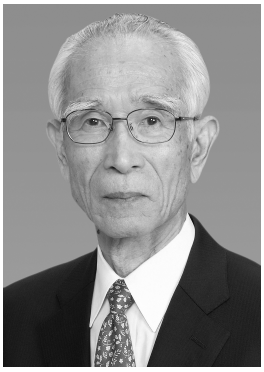
A.2	Pri poskusu sinteze [5]karbohelicena iz iste fosfonijeve soli in ustrezne izhodne spojine nastane [5]karbohelicen v sledovih. Namesto tega nastane produkt **D**, čigar molekulska masa je 2 Da nižja od tiste za [5]karbohelicen. ^{1}H NMR kemijski premiki za **D** so navedeni spodaj. **Nariši** strukturo spojine **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]- in večji [n]karboheliceni imajo vijačno kiralnost, medsebojna pretvorba med enantiomeri teh helicenov je pri sobni temperaturi zelo počasna. Kiralnost [n]karbohelicenov je definirana kot (*M*) ali (*P*), kot je prikazano spodaj.



(*M*) (*P*)

[n]Karbohelicene, ki imajo n večji od 4, lahko ločimo na enantiomere s kiralno kolonsko kromatografijo, kar je razvil prof. Yoshio Okamoto.

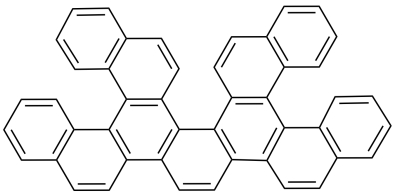


Z dovoljenjem: The Japan Prize Foundation

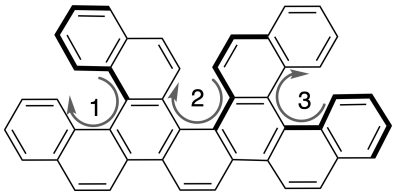
Q8-3

Slovene (Slovenia)

Večkratni heliceni so molekule, ki vsebujejo dva ali več helicenskih struktur. Ker obstaja vijačna kiralnost imamo pri večkratnem helicenu več stereoizomerov. Na primer, v spojini **E** najdemo tri [5]karbohelicenske enote v eni molekuli. Spodaj je prikazan primer enega od možnih stereoizomerov, ki je je opisan kot (*P*, *P*, *P*).

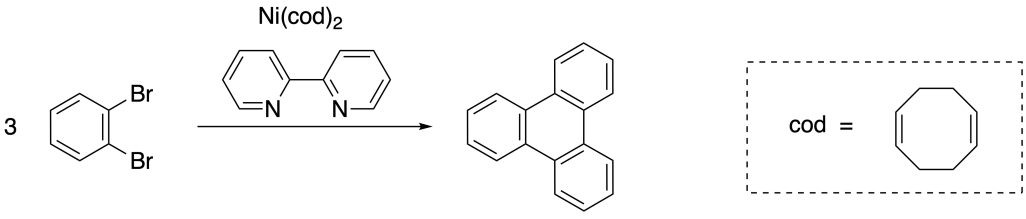


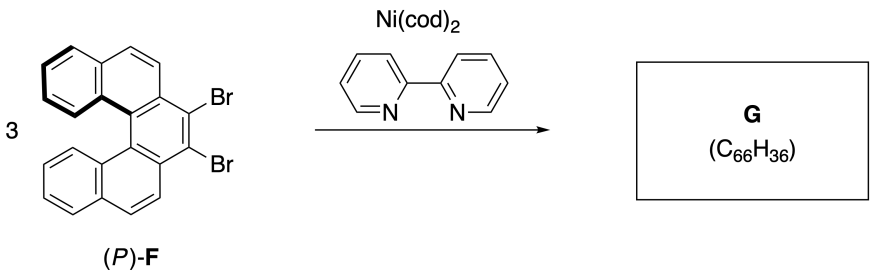
E



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

A.3 Z nikljem katalizirana trimerizacija 1,2-dibromobenzena daje trifenilen. Če v isti reakciji uporabimo enantiomer **F**, (*P*)-**F**, dobimo večkratni helicen **G** ($C_{66}H_{36}$). Upoštevaj da medsebojna pretvorba med stereoizomeri ne poteka med reakcijo. Določi vse možne stereoizomere **G** (brez podvojevanja), ki pri tem nastanejo. Nariši enega od izomerov, ki mu določi kiralnost, kot je prikazano na primeru zgoraj, posamezne enote oštevilči; ostale stereoizomere navedi z enakim zaporedjem enot in oznako M ali P. Na primer, ostali stereoizomeri spojine **E** so (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), in (*M*, *P*, *M*). 7pt

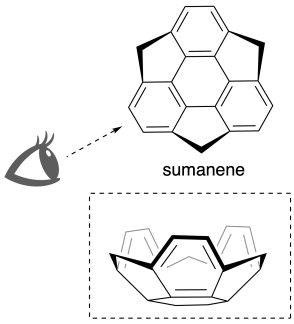




(*P*)-**F**

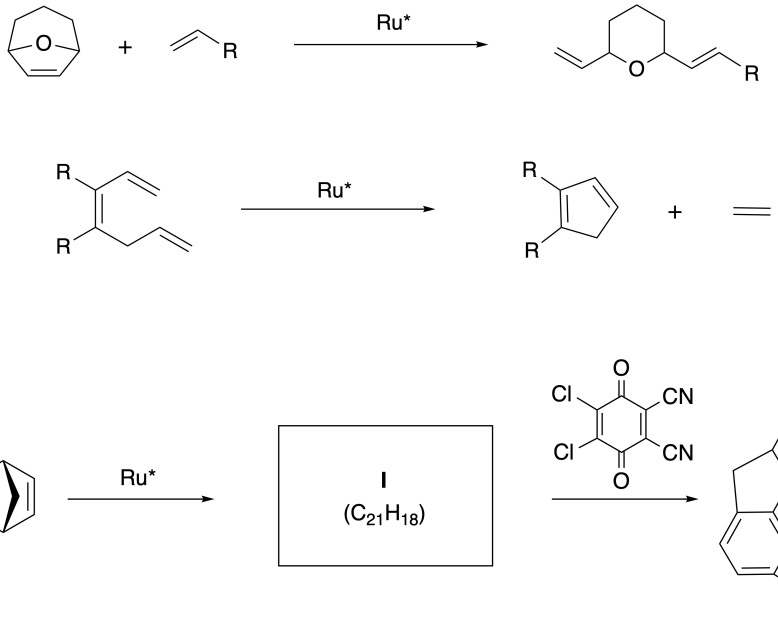
Del B

Sumanen je ogljikovodik v obliki sklede, ki je bil prvič omenjen na Japonskem leta 2003. Ime ”sumanen” izvira iz hindujske besede ”suman” , ki pomeni sončnica. Sinteza sumanena poteka preko niza reakcij odprtja in zaprtja obroča. Reakcije alkenov, pri katerih se prekine dvojna vez in se dela molekule spet povežeta, lahko v različnih kombinacijah, imenujemo metateza alkenov.





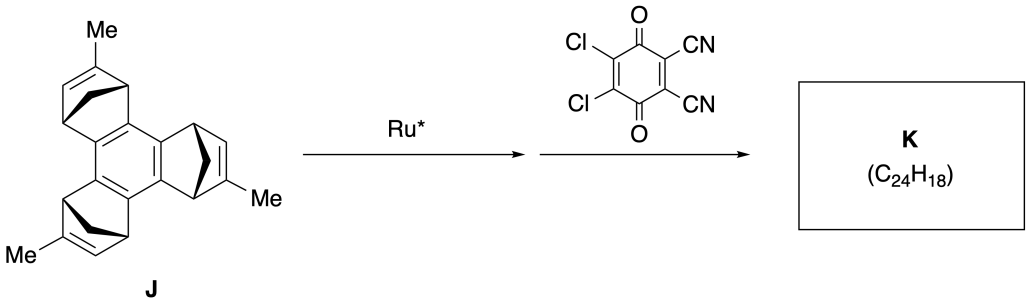
Reprezentativna reakcija metateze alkenov, katalizirana z rutenijevim katalizatorjem (Ru*), je prikazana spodaj.



B.1	**<u>Nariši</u>** strukturo intermediata **I** (stereokemija ni potrebna)	3pt

Q8-5

Slovene (Slovenia)



J

B.2	Če izhajamo iz optično aktivnega prekurzorja **J**, nam isto zaporedje reakcij da optično aktiven sumanenski derivat **K**. Med metatezo se na stereocentrih spojine **J** konfiguracija ohrani. **Nariši** strukturo **K** z ustrezno stereokemijo.	4pt

Dinamične organske molekule in njihova kiralnost

Del A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Del B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

SVN-2 C-9 C
Simon Bukovšek

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Slovene (Slovenia)

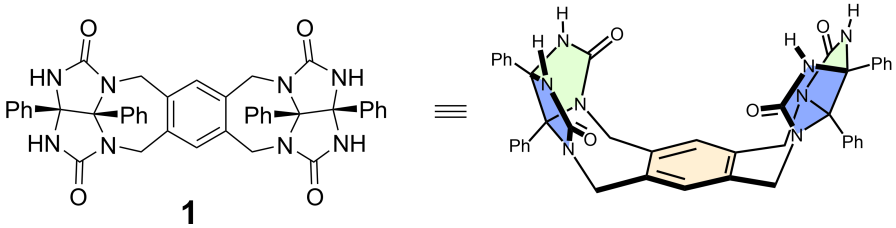
V kapsulo ali ne?

10 % od celote						
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Skupno**
Točke	13	2	2	3	3	**23**
Rezultat						

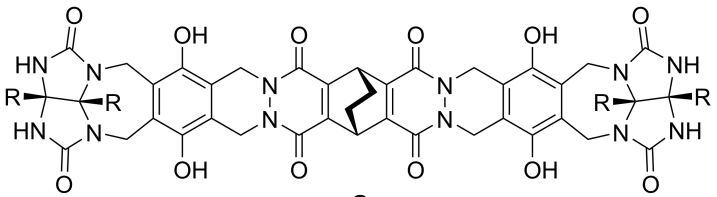
Pridni otroci tega sicer ne počno, vendar če razstaviš teniško žogico, lahko iz nje dobiš dva kosa v obliki črke U.



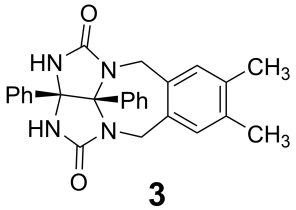
Molekuli spojin **1** in **2** imata obliki različno velikih črk U. Spojina **3** je bila pripravljena za primerjavo s spojino **1**. Nato so raziskali obnašanje pri tvorbi kapsul.



1



2

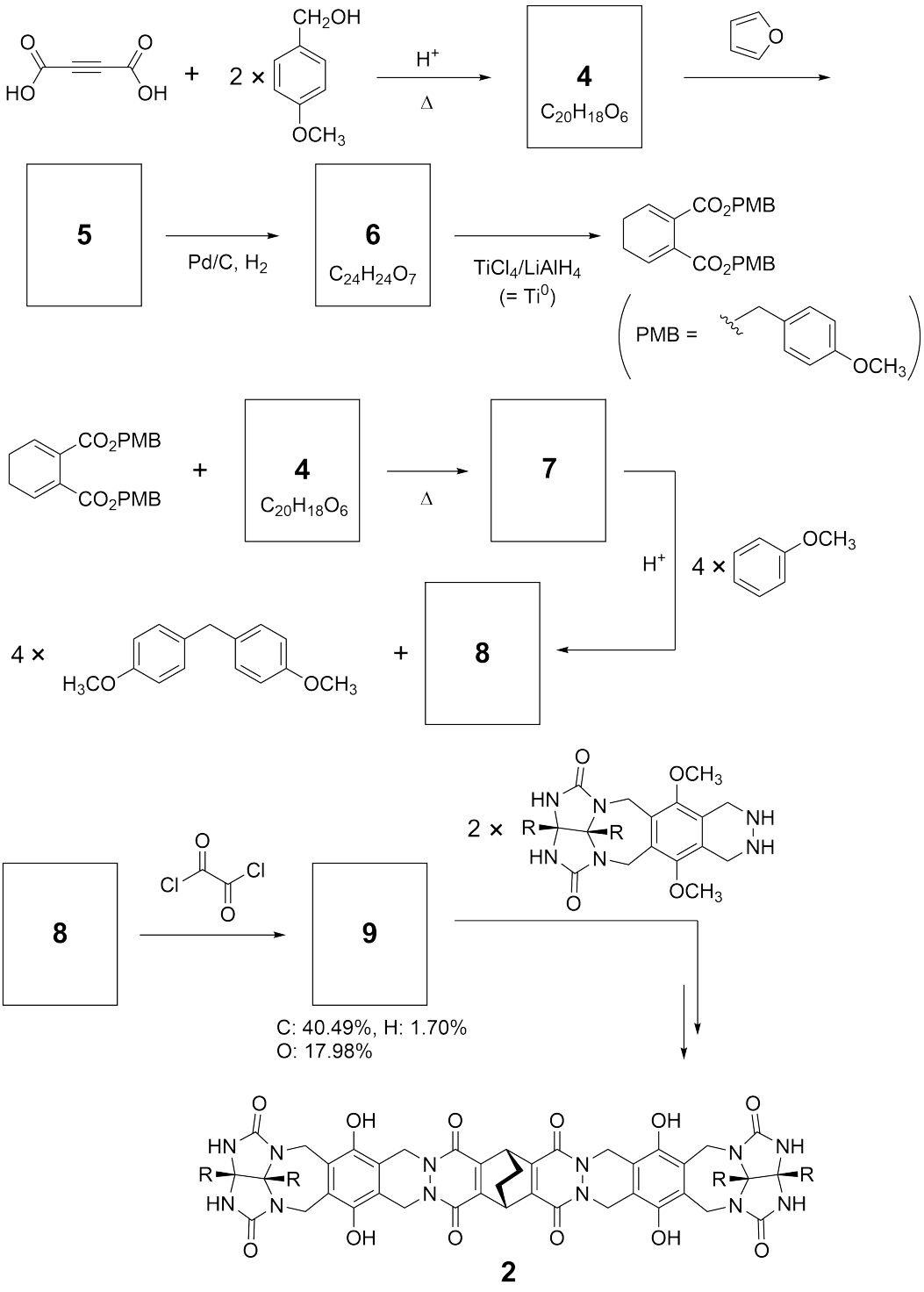


3

Q9-2

Slovene (Slovenia)

Sintezna pot do spojine **2** je prikazana spodaj. Elementna sestava spojine **9** (*w*) je: C; 40,49%, H; 1,70%, and O; 17,98%.



A.1	Nariši strukture spojin **4**–**9**; stereokemijo lahko zanemariš. Namesto risanja celotne strukture *p*-metoksibenzilne skupine uporabi kratico ”PMB”.	13pt

V masnem spektru spojine **1** opazimo jasen vrh, ki ustreza dimeru ($\mathbf{1}_2$). Pri spojini **3** pa analognega vrha za $\mathbf{3}_2$ ni videti. V ^{1}H NMR spektru raztopine $\mathbf{1}_2$ so vsi protoni NH kemijsko ekvivalentni (imajo enak kemijski premik) in njihov kemijski premik se znatno razlikuje od premika NH protonov pri spojini **3**. Ta dejstva kažejo na nastanek vodikovih vezi med NH protoni ene molekule **1** in atomi **X** druge molekule **1**, kar vodi do nastanka dimerne enote (kapsule).

A.2	**Obkroži** primerne atome **X** v molekuli **1**.	2pt

A.3	**Napiši** število vodikovih vezi v dimerni kapsuli ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Dimerna kapsula spojine **1** ($\mathbf{1}_2$) ima nekaj notranjega prostora, v katerega se lahko ugnezdi (enkapsulira) majhna molekula Z. To opisuje naslednja enačba:

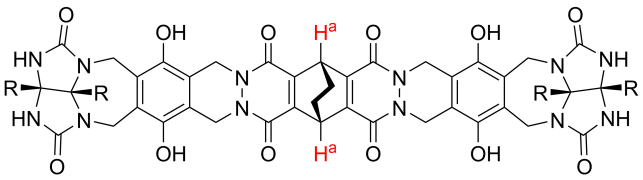
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Ravnotežna konstanta za tako enkapsulacijo Z-ja v $\mathbf{1}_2$ je:

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

Enkapsulacijo molekule v kapsulo lahko opazujemo z NMR spektroskopijo. Npr. v spektru dimera $\mathbf{1}_2$ v C_6D_6 opazimo drugačne vrhove pred in po dodatku metana CH_4.

Tudi spojina **2** tvori togo in večjo dimerno kapsulo ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H NMR spekter $\mathbf{2}_2$ smo snemali v C_6D_6, C_6D_5F in v zmesi C_6D_6/C_6D_5F, vsakokrat pri enakih pogojih. Kemijski premiki protona H^a spojine **2**, posneti v omenjenih topilih, so navedeni spodaj. Razen navedenih vrhov, protoni H^a niso kazali drugih signalov. Predpostavi, da je notranjost kapsule vedno napolnjena z največjim možnim številom molekul topila in da vsak signal predstavlja eno zvrst napolnjene kapsule.



2

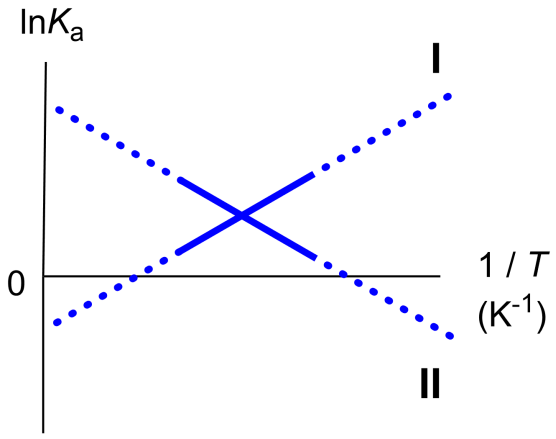
topilo	δ (ppm) H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

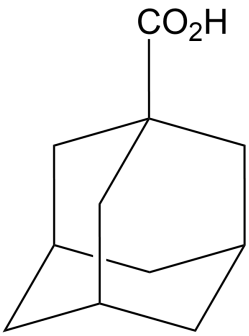
A.4 **<u>Določi</u>** število molekul C_6D_6 in C_6D_5F, enkapsuliranih v $\mathbf{2}_2$, ki dajo vsakega od signalov H^a v spektru. 3pt

^{1}H NMR meritve v C_6D_6 so pokazale, da lahko $\mathbf{2}_2$ vgradi eno molekulo 1-adamantankarboksilne kisline (AdA). Spodaj prikazana ravnotežna konstanta za to asociacijo (K_a) je bila izmerjena pri različnih temperaturah. [solvent@$\mathbf{2}_2$] označuje zvrsti, ki vsebujejo eno ali več molekul topila.

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

Podobno so bile izmerjene tudi vrednosti konstante K_a za CH_4 in $\mathbf{1}_2$ pri različnih temperaturah v C_6D_6. Podane so v obliki enačbe 2. Grafa obeh asociacijskih konstant (kot ln K_a proti 1/*T*) sta prikazana spodaj.





AdA

V $\mathbf{1}_2$ se ne enkapsulira nobena molekula C_6D_6. Za premico **II** je možna sprememba entropije (ΔS) prikazana v spodnji tabeli v vrstici (1), sprememba entalpije (ΔH) pa v vrstici (2), kar kaže da je gonilna sila za enkapsulacijo pri premici **II** v vrstici (3). Potemtakem premica **I** ustreza (4), premica **II** pa (5).

A.5 **Izberi** v vrsticah (1)–(5) ustrezno možnost A ali B. 3pt

	A	B
(1)	pozitivna	negativna
(2)	pozitivna	negativna
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ in CH_4	$\mathbf{2}_2$ in AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ in CH_4	$\mathbf{2}_2$ in AdA

A9-1

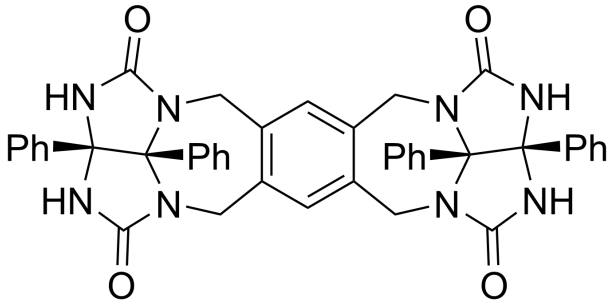
Slovene (Slovenia)

V kapsulo ali ne?

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) H[a]	število C_6D_6	število C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :