

SVN-3 C-0 C-1

SVN-3 C-0 C
Jernej Birk

IChO
General instructions
Cover sheet

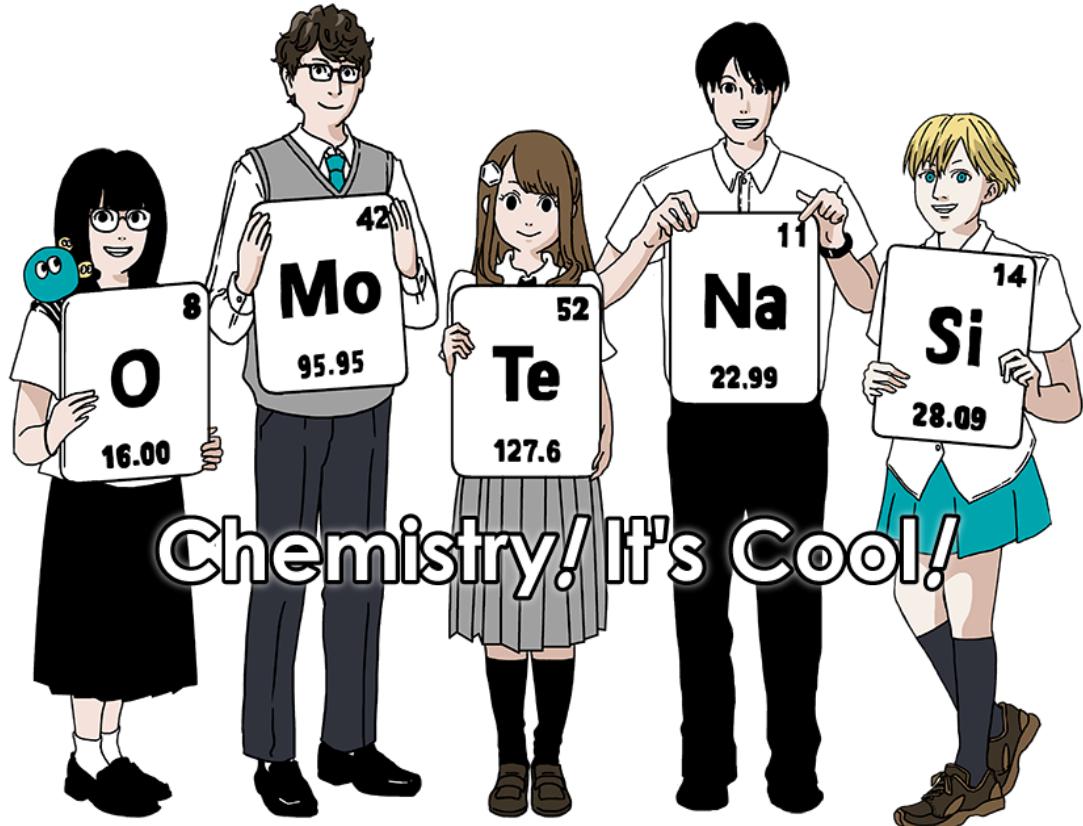
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Mednarodna kemijska olimpijada 2021 na Japonskem

53. IChO2021 Japonska

25. julij – 2. avgust, 2021

<https://www.icho2021.org>



**Splošna navodila**

- Za pisanje odgovorov uporabljam le pero.
- Kalkulator mora biti neprogramabilen.
- V testu je **9 nalog**.
- Lahko jih rešuješ v poljubnem vrstnem redu.
- Na voljo imaš **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, uporabljam 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 točkovovanju**

	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



SVN-3 C-0 G-3

G0-3
Slovene (Slovenia)

Fizikalne konstante in enačbe

Konstante

svetlobna hitrost v vakuumu	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
elementarni naboj	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
masa elektrona	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
električna konstanta (permitivnost vakuma)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadrova konstanta	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faradayeva konstanta	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
splošna plinska konstanta	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
enota atomske mase	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
standardni tlak	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
atmosferski tlak	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
nič stopinj celzija	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
del na milijon (Part-per-million)	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
del na miliardo (Part-per-billion)	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
del na bilijon (Part-per-trillion)	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
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	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, F je elektrostatična sila, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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	$S = k_B \ln W$, W je število mikrostanj.
sprememba entropije ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, q_{rev} je toplota reverzibilnega procesa.
Gibbsova prosta entalpija G (prosta entalpija)	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, K je ravnotežna konstanta, z število elektronov, E° standardni elektrodní potencial.
Reakcijski kvocient Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ za reakcijo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, $[A]$ koncentracija A.



SVN-3 C-0 G-5

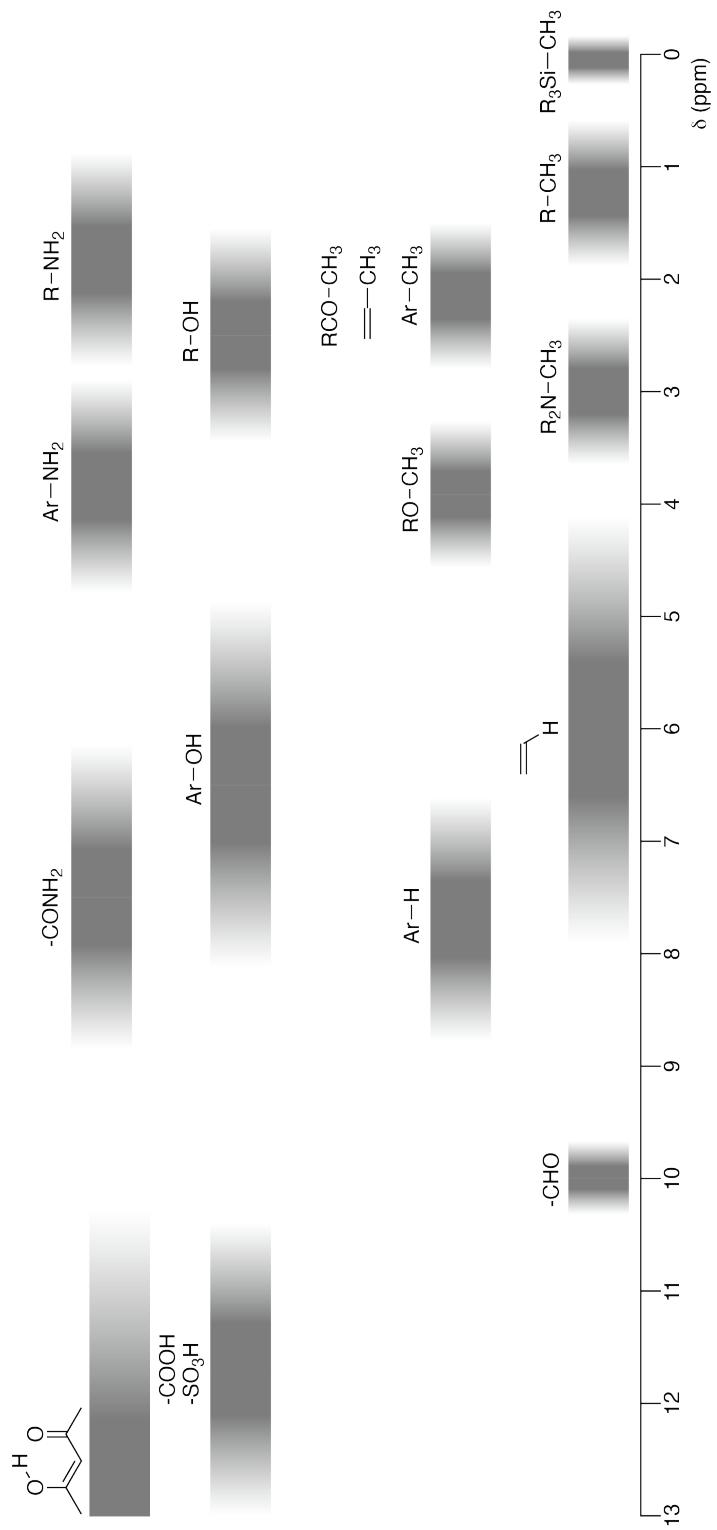
G0-5
Slovene (Slovenia)

sprememba topote Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$, c_m topotna kapaciteta, neodvisna od temperature
Nernstova enačba za redoks reakcijo	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, 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-ekspONENTNI faktor, E_a is aktivacijska energija $\exp(x) = e^x$
Lambert-Beerov zakon	$A = \varepsilon lc$, A absorbanca, ε molarna absorptivnost (absorpcijski koeficient), l optična pot, c konc. raztopine.
Henderson-Hasselbalchova enačba	za ravnotežje $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, kjer je ravnotežna konstanta K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energija fotona	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, ν frekvenca, λ valovna dolžina.
vsota geometrijske vrste	$x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
računanje s približkom	$x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Periodni sistem

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
1 H Hydrogen 1.008	3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306	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	2 He Helium 4.003													
Key: 113 Nh Nhonium [278]																																			
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Zr Zirconium 88.906	40 Nd Neodymium 92.906	41 Tc Technetium [99]	42 M Molybdenum 95.95	43 Ru Ruthenium 101.07	44 Pd Palladium 106.42	45 Rh Rhodium 102.906	46 Ag Silver 107.888	47 Cd Cadmium 112.414	48 In Indium 114.818	49 Tl Thallium 118.710	50 Sn Tin 121.760	51 Te Antimony 127.60	52 Bi Bismuth 126.904	53 I Iodine 131.293	54 Xe Xenon 131.293	55 Cs Cäsium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Ta Tantalum 178.49	73 Hf Hafnium 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 Db Dubnium [267]	105 Sg Seaborgium [271]	106 Bh Bohrium [268]	107 Ds Darmstadium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Rg Roentgenium [280]	111 Cn Copernicium [285]	112 Nh Nhonium [278]	113 Fm Flerovium [289]	114 Lv Livermorium [293]	115 Ts Tennessine [293]	116 Og Oganesson [294]	57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967					
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 [239]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 E Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]																				

¹H NMR kemički premiki





SVN-3 C-0 G-8

G0-8
Slovene (Slovenia)

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

SVN-3 C-1 C-1

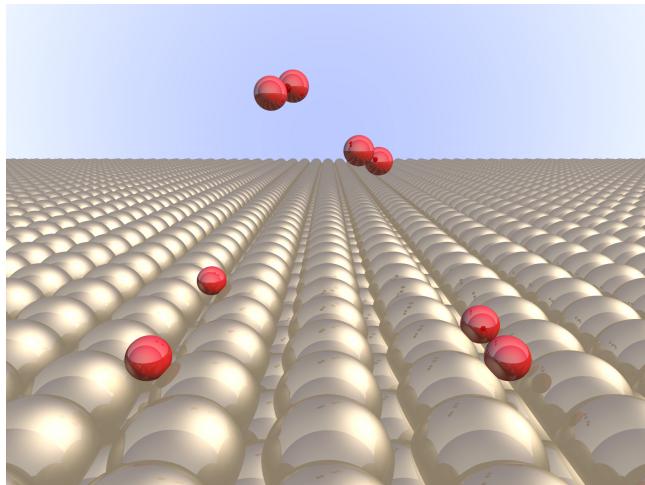
SVN-3 C-1 C
Jernej Birk

**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							



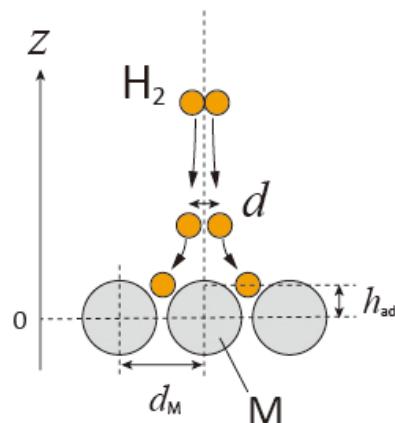
Vodik bo po pričakovanjih postal emergent bodočnosti, in konkurenca fosilnim gorivom. V tej nalogi bomo obravnavali proces shranjevanja vodika v kovini, ki je povezan s tehnologijo transporta in skladiščenja vodika.

Del A

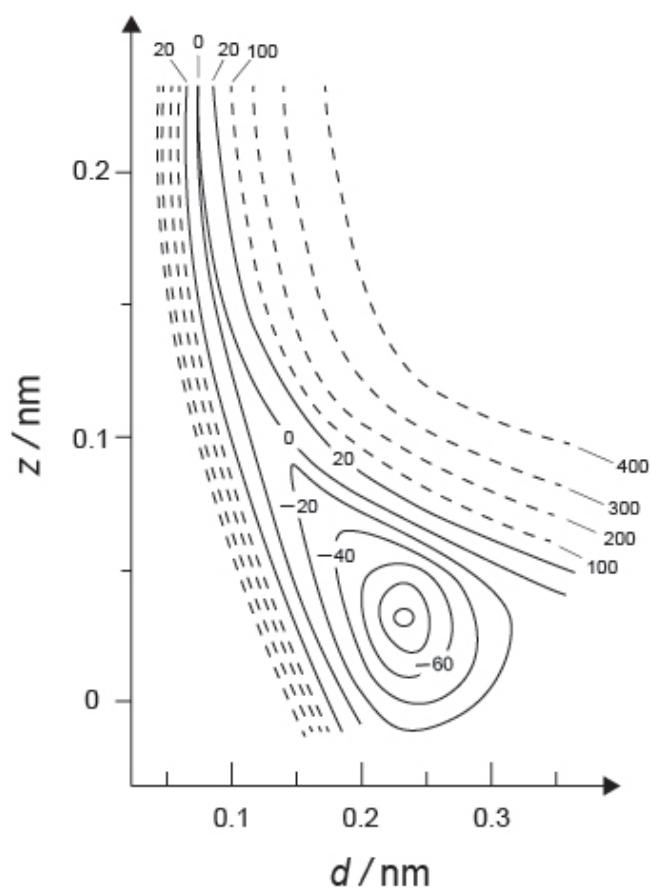
Vodik se absorbira v notranjost kovine preko njene površine. Najprej poglejmo proces adsorpcije vodika na površini kovine: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$

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 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 črtanimi črtami je 100 kJ mol⁻¹; razdalja med polnimi in črtanimi 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 mo- 6pt
žnosti A–G.

- (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 mo- 4pt
žnosti A–H.

- (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.



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

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

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

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

kjer so $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ in $k_3 [\text{s}^{-1}]$ konstante reakcijskih hitrosti, P_{H_2} je tlak 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

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

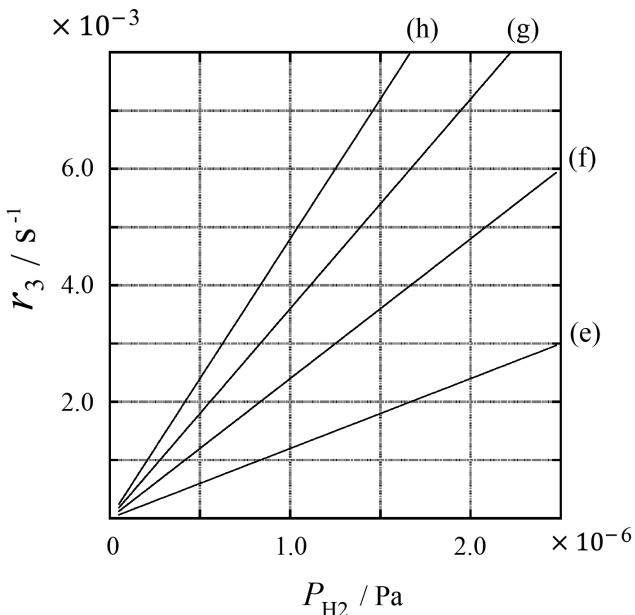
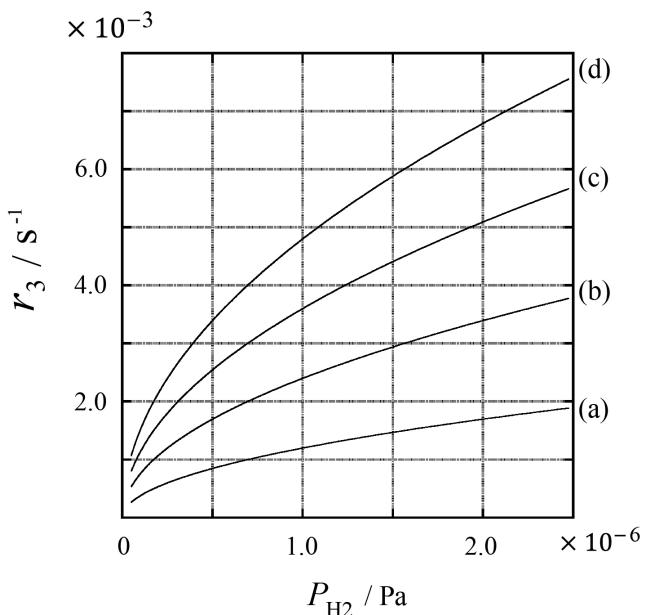
Izrazi C s konstantama k_1 in k_2 .

Vzorec kovine s površino $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ vstavimo v posodo (volumen $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$), in uredemo H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). Gostota adsorpcijskih mest (za adsorpcijo vodikovih atomov) na površini je bila $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Temperaturo površine smo vzdrževali pri $T = 400 \text{ K}$. Ko reakcija (1) napreduje, se P_{H_2} zmanjšuje s konstantno hitrostjo $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. 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, $A [\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$. 3pt

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

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





SVN-3 C-1 A-1

A1-1
Slovene (Slovenia)

Vodik na površini kovine

Del A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



SVN-3 C-1 A-2

A1-2
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (5 pt)

$$C = \underline{\hspace{5cm}}$$

B.2 (3 pt)

$$A = \underline{\hspace{5cm}} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$



SVN-3 C-1 A-3

A1-3
Slovene (Slovenia)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ s}^{-1}$$

B.4 (3 pt)

SVN-3 C-2 C-1

SVN-3 C-2 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 2
Cover sheet**

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

Izotopska časovna kapsula

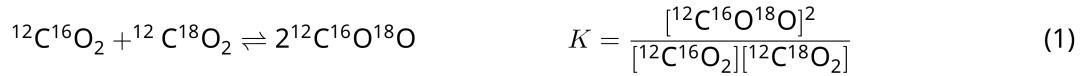
11 % od celote					
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	A.4	Skupno
Točke	8	8	10	9	35
Rezultat					



Molekule, ki se razlikujejo le v izotopski sestavi, kot sta naprimjer 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.



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

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

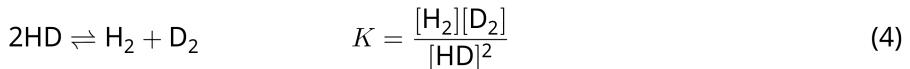
Za izotopologa $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ je $W = 1$. Ker ima izotopolog $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ za razliko od prejšnjih dveh dva različna kisika, je zanj $W = 2$. Ker sta v enačbi (1) na desni strani ravnotežja dve molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, je zato $W = 2^2 = 4$.

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



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

Entalpijo, ΔH , naslednjega procesa (4), lahko razložimo na osnovi molekulskih vibracij.



Pri $T = 0 \text{ K}$, lahko za dvoatomno molekulo z vibracijsko frekvenco $\nu [\text{s}^{-1}]$, 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 obih 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} . 8pt
Izračunaj entalpijo ΔH , za sledečo reakcijo (8) pri temperaturi $T = 0 \text{ K}$ v enotah J mol^{-1} .



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 sledičo zvezo.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

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 $T \rightarrow +\infty$. Predpostavi, da porazdelitev izotopov, ko gre $T \rightarrow +\infty$, 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 $\text{CO}_2[44]$ in $\text{CO}_2[47]$. Pri tem je Δ_{47} definiran kot:

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

R_{47} pri tem predstavlja $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ v vzorcu pri neki temperaturi, R_{47}^* pa je $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$, ko gre $T \rightarrow +\infty$. 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.

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

A.4 Za plankton, ki so ga dobili z dna Antarktičnega oceana, so določili $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$. **Z izračunom oceni** temperaturo, na katero se nanaša ta R_{47} . V izračunu upoštevaj le najbolj prisoten izotopolog $\text{CO}_2[47]$.



SVN-3 C-2 A-1

A2-1
Slovene (Slovenia)

Izotopska časovna kapsula

A.1 (8 pt)

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



SVN-3 C-2 A-2

A2-2
Slovene (Slovenia)

A.2 (8 pt)

$$\Delta H = \underline{\hspace{1cm}} \text{ J mol}^{-1}$$



SVN-3 C-2 A-3

A2-3
Slovene (Slovenia)

A.3 (10 pt)

$$\Delta_{D_2} = \underline{\hspace{10em}}$$



SVN-3 C-2 A-4

A2-4
Slovene (Slovenia)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

SVN-3 C-3 C-1

SVN-3 C-3 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 3
Cover sheet**

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

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:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (1)$$

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.

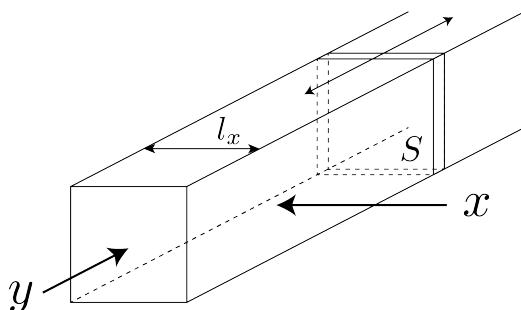
- A.1** Absorbanca X je bila A_1 pri valovni dolžini λ_1 . Nato smo raztopino X razredčili na njen dvakratni začetni volumen; za to smo uporabili klorovodikovo kislino s pH = 2.500. Po razredčenju je bila absorbanca še vedno A_1 pri λ_1 . **Določi** razmerje $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kjer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

Del B

Poglejmo naslednje ravnotežje v plinski fazi.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ pri λ_{B1} , kjer sta ε_D in ε_M absorpcijska koeficiente 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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ pri λ_{B2} . 6pt



SVN-3 C-3 A-1

A3-1
Slovene (Slovenia)

Lambert-Beerov zakon?

Del A

A.1 (10 pt)

(nadaljevanje na naslednji strani)



SVN-3 C-3 A-2

A3-2
Slovene (Slovenia)

A.1 (cont.)

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



SVN-3 C-3 A-3

A3-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{5cm}}$$



SVN-3 C-3 A-4

A3-4
Slovene (Slovenia)

B.2 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{5cm}}$$

SVN-3 C-4 C-1

SVN-3 C-4 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 4
Cover sheet**

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

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 raztpljanje cinkovega hidroksida $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ pri 25°C in ustrezne ravnotežne konstante so podane v enačbah 1–4.



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

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

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

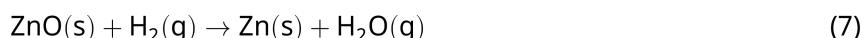
- A.2** Pripravili smo nasičeno vodno raztopino $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ s $\text{pH} = 7.00$ in jo filtrirali. V ta filtrat smo dodali NaOH , da smo pH zvišali na 12.00. Izračunaj molski odstotek cinka, ki se obori pri zvišanju pH od 7.00 do 12.00. Zanemari spremembe volumna in temperature.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

Del B

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



Cinkov oksid pa zatem z vodikom reduciramo do kovinskega cinka:



- 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: $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ in $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$. 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° .



- 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



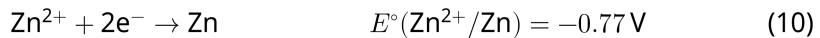
Gora Fuji

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

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

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

- B.4** Izračunaj standardno spremembo Gibbsove energije (proste entalpije) za reakcijo (6) pri 25°C . Standardna redoks potenciala $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ in $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ pri 25°C in 1 bar podajata enačbi (10) in (11).





SVN-3 C-4 A-1

A4-1
Slovene (Slovenia)

Redoks kemija cinka

Del A

A.1 (6 pt)

$\text{pH} <$ _____



SVN-3 C-4 A-2

A4-2
Slovene (Slovenia)

A.2 (5 pt)

_____ %



SVN-3 C-4 A-3

A4-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



SVN-3 C-4 A-4

A4-4
Slovene (Slovenia)

B.3 (5 pt)

_____ V

B.4 (9 pt)

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{1cm}} \text{J mol}^{-1}$$

SVN-3 C-5 C-1

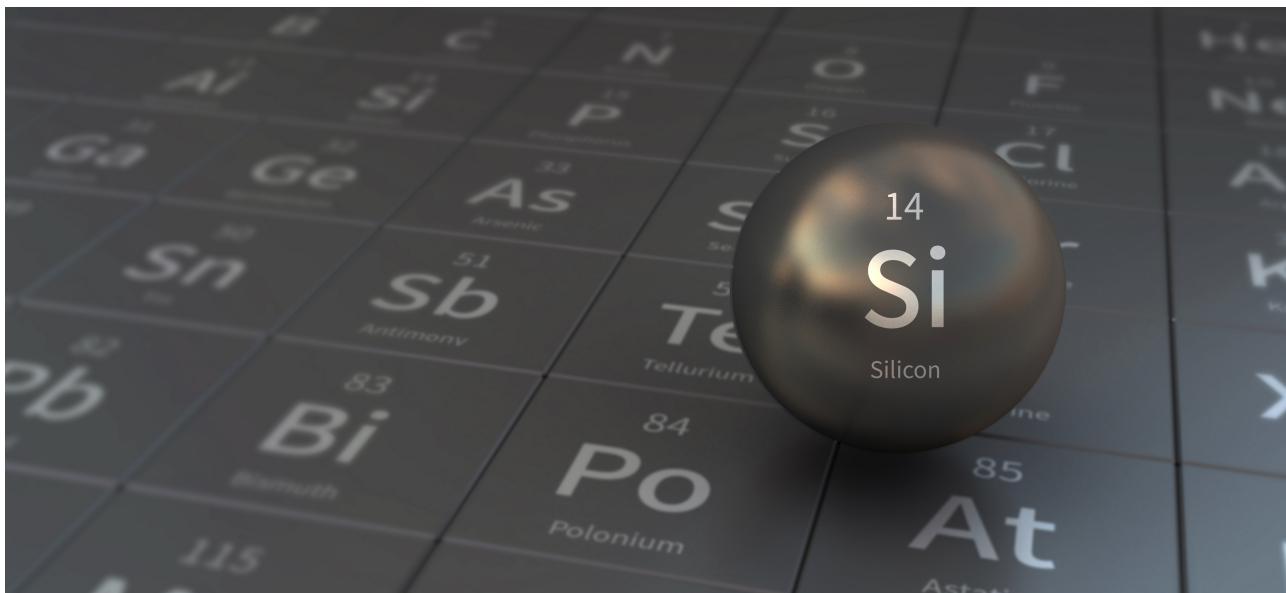
SVN-3 C-5 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 5
Cover sheet**

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

Skrivnostni silicij

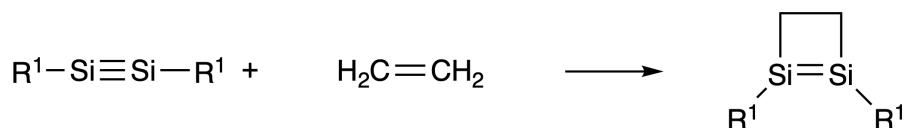
12 % od celote								
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Skupno
Točk	9	7	6	10	5	15	8	60
Rezultat								



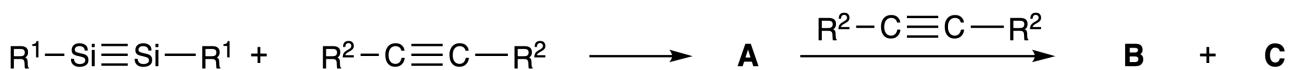
Čeprav je silicij, tako kot ogljik, element 14. skupine, se njune lastnosti močno razlikujejo.

Del A

Drugače, kot trojna vez ogljik-ogljik, je trojna vez silicij-silicij pri spojnini 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.



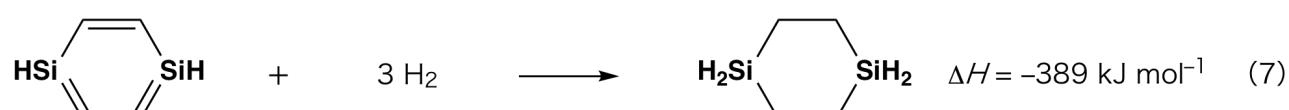
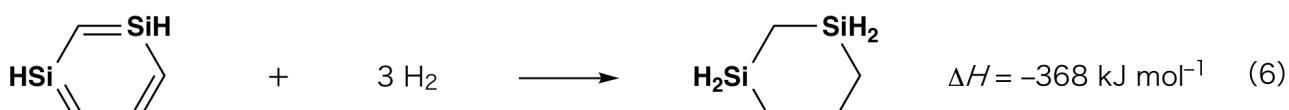
Kadar reagira spojina $R^1-Si \equiv Si-R^1$ z alkinom $R^2-C \equiv C-R^2$, nastane kot začetni intermediat spojina **A** s štiričlenskim obročem. Nadaljna reakcija **A** z molekuljo $R^2-C \equiv C-R^2$ daje izomera **B** in **C**. Oba izomera imata konjugirani ciklični strukturi benzenskega tipa,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



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.

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).



Slika 1

Če raztopino **C** v ksilenu segrevamo, poteče izomerizacija v ravnotežno zmes spojin **D** in **E**. Pri $50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je molsko razmerje **D** : **E** = 1 : 40,0, pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 ($188,053\text{ g mol}^{-1}$) raztopimo v vodi (celotni volumen: 200 mL).

Vodna raztopina **G**: 6,86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568,24\text{ g mol}^{-1}$) 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$.

- B.1** Napiši urejeno enačbo reakcije Na_2SiF_6 s $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 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 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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:



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 raztoplili 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 nezreagirane. Izračunaj maso nastalega CF_3Cl . 8pt



SVN-3 C-5 A-1

A5-1
Slovene (Slovenia)

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}



SVN-3 C-5 A-2

A5-2
Slovene (Slovenia)

A.3 (6 pt)

$$\Delta H = \underline{\hspace{10em}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	E (5 pt)
-----------------	-----------------



SVN-3 C-5 A-3

A5-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(nadaljevanje na naslednji strani)



SVN-3 C-5 A-4

A5-4
Slovene (Slovenia)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



SVN-3 C-5 A-5

A5-5
Slovene (Slovenia)

B.3 (8 pt)

CF₃Cl : _____ g

SVN-3 C-6 C-1

SVN-3 C-6 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 6
Cover sheet**

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

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:

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

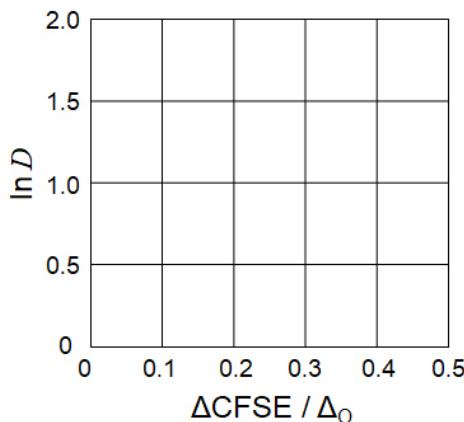
Tukaj $[M]_s$ predstavlja koncentracijo M^{n+} ionov v silikatnih mineralih, $[M]_l$ pa je koncentracija ionov v magmi. Spodnja tabela prikazuje vrednosti D za Cr^{2+} in Mn^{2+} .

	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+} ; 6pt
 predpostavi $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

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



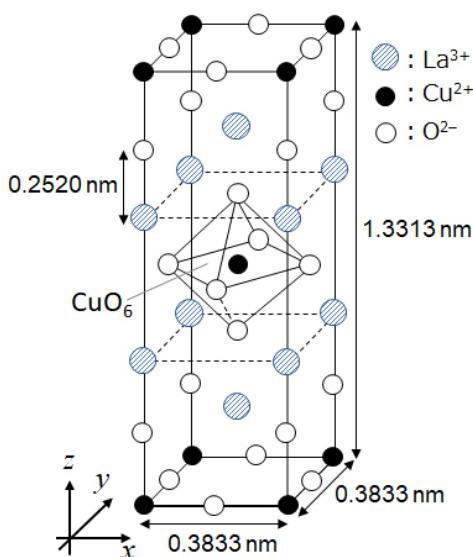
Kovinski oksidi MO (metal oxides) (M: Ca, Ti, V, Mn ali Co) kristalizirajo v NaCl kristalni strukturi, kjer so ioni M^{n+} v oktaedrični koordinaciji (O_h) in v visokospinskem stanju. Entalpija kristalne mreže teh oksidov je v glavnem posledica Coulombskih elektrostatskih interakcij, ki so povezane z 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 3pt
 (f).

	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

Del B

Mešani oksid **A**, ki vsebuje La^{3+} in Cu^{2+} ione, kristalizira v tetragonalnem kristalnem skladu. Osnovno celico prikazuje Slika 1. V $[\text{CuO}_6]$ oktaedru so vezi Cu-O v z-smeri (l_z) daljše od tistih v x-smeri (l_x). Tako je oktaeder $[\text{CuO}_6]$ 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) $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Pirolizno obnašanje **B** pri segrevanju do 200 °C, v suhem zraku, kaže izgubo mase 29.1%, in je posledica izhajanja kristalno vezane vode. Ob nadalnjem 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

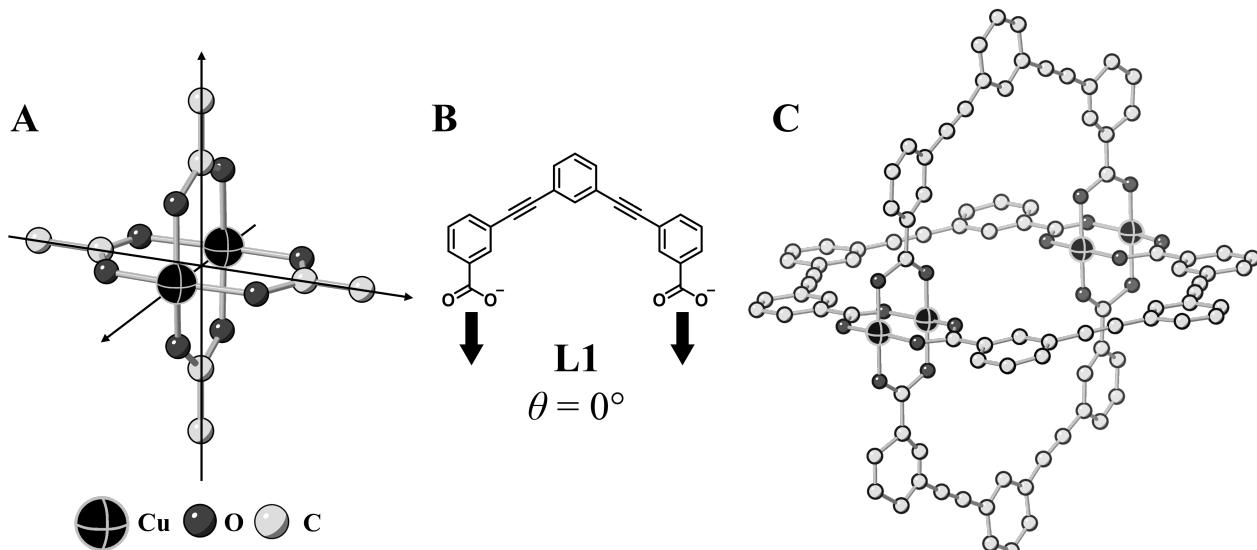
B.3 Cu²⁺ ion v deformiranem oktaedru $[\text{CuO}_6]$ kristala **A** ima dve nedegenerirani e_g orbitali ($d_{x^2-y^2}$ in d_{z^2}). V energetski shemi v poli za odgovore vriši elektronsko konfiguracijo in dopisi, kateri orbitali ($d_{x^2-y^2}$ in d_{z^2}) pripadata (i) in (ii). 4pt

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

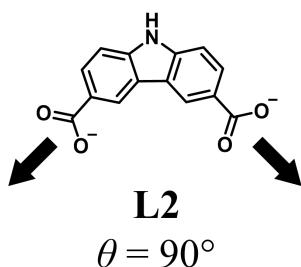
Del C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ gradijo štiri CH_3CO_2^- ioni, ki so koordinirani na dva Cu^{2+} iona (Slika 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 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 $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$. Pri tem je **L1** planaren dikarboksilatni ligand, ki ga prikazuje Slika 2B. Smer koordinacije obeh karboksilatnih skupin v ligandu prikazuje puščici v Sliki 2B. Kot med tema dvema smerema koordinacije je θ . Ta kot vpliva na strukturo kletkastega kompleksa. Za kompleks **L1** je $\theta = 0^\circ$. Na Sliki 2 vodikovi atomi zaradi preglednosti niso označeni.

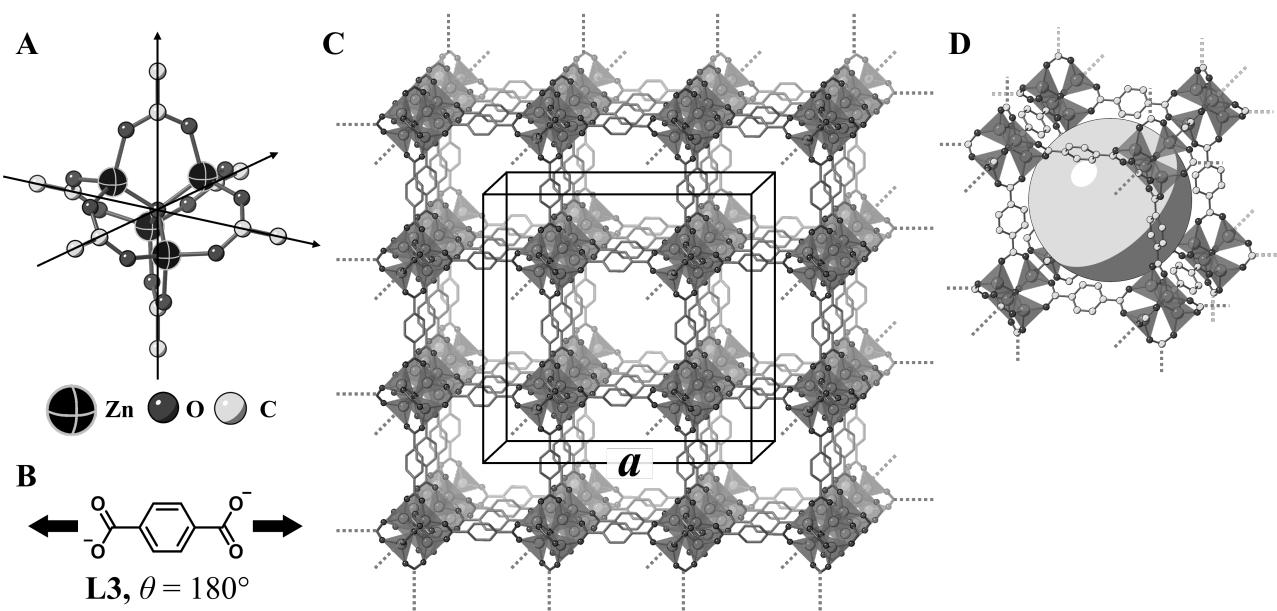


Slika 2

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



Cinkov kompleks, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, vsebuje štiri tetraedrično koordinirane Zn^{2+} , šest CH_3CO_2^- in en O^{2-} (Slika 3A). V $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 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 (**L3**, $\theta = 180^\circ$) se tvorjeni Zn^{2+} klastri med sabo povežejo v kristalno mrežo (**X**), ki jo imenujemo "porozni koordinacijski polimer" (Slika 3C). Sestava **X** je $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, in ima kubično kristalno strukturo z nanoprazninami. Ena od praznin je predstavljena kot sfera v Sliki 3D 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 $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ plina CO_2 pri tlaku 1 bar in temperaturi 25°C . Izračunaj povprečno število molekul CO_2 na praznino. 5pt



SVN-3 C-6 A-1

A6-1
Slovene (Slovenia)

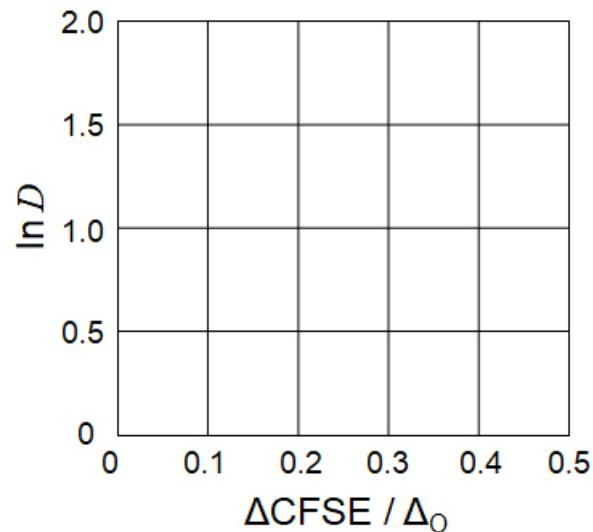
Kemija prehodnih kovin v trdnem agregatnem stanju

Del A

A.1 (6 pt)

Cr²⁺ : _____ Δ_O, Mn²⁺ : _____ Δ_O , Co²⁺ : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



SVN-3 C-6 A-3

A6-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (6 pt)

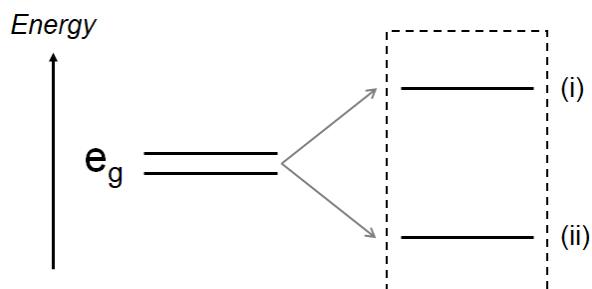
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



SVN-3 C-6 A-5

A6-5
Slovene (Slovenia)

Del C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



SVN-3 C-6 A-6

A6-6
Slovene (Slovenia)

C.3 (5 pt)

SVN-3 C-7 C-1

SVN-3 C-7 C
Jernej Birk

**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.



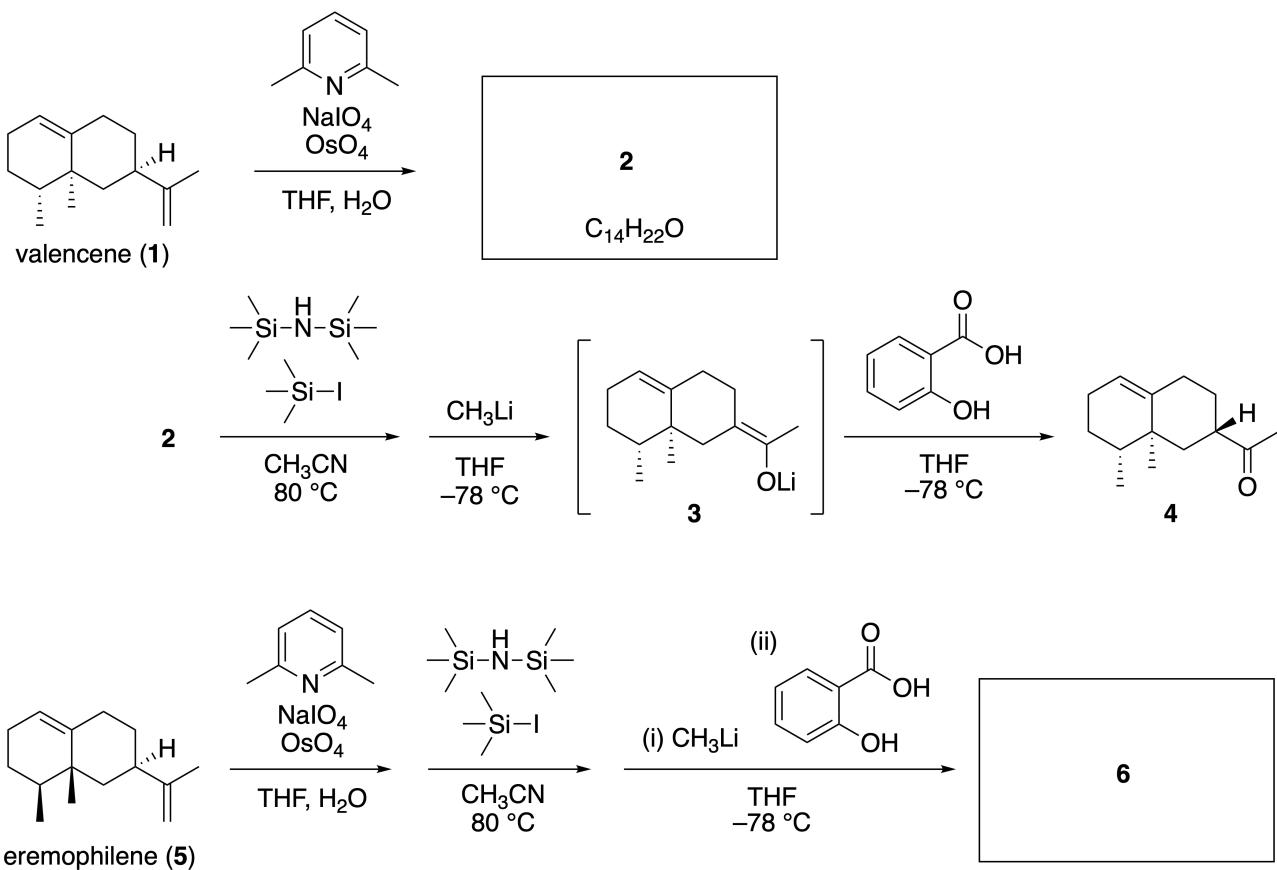
Z dovoljenjem: Tohoku Univ.

Del A

Linearifolianon 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**. Eremophilén (**5**) daje pri enaki štiri-stopenjski pretvorbi spojino **6**.



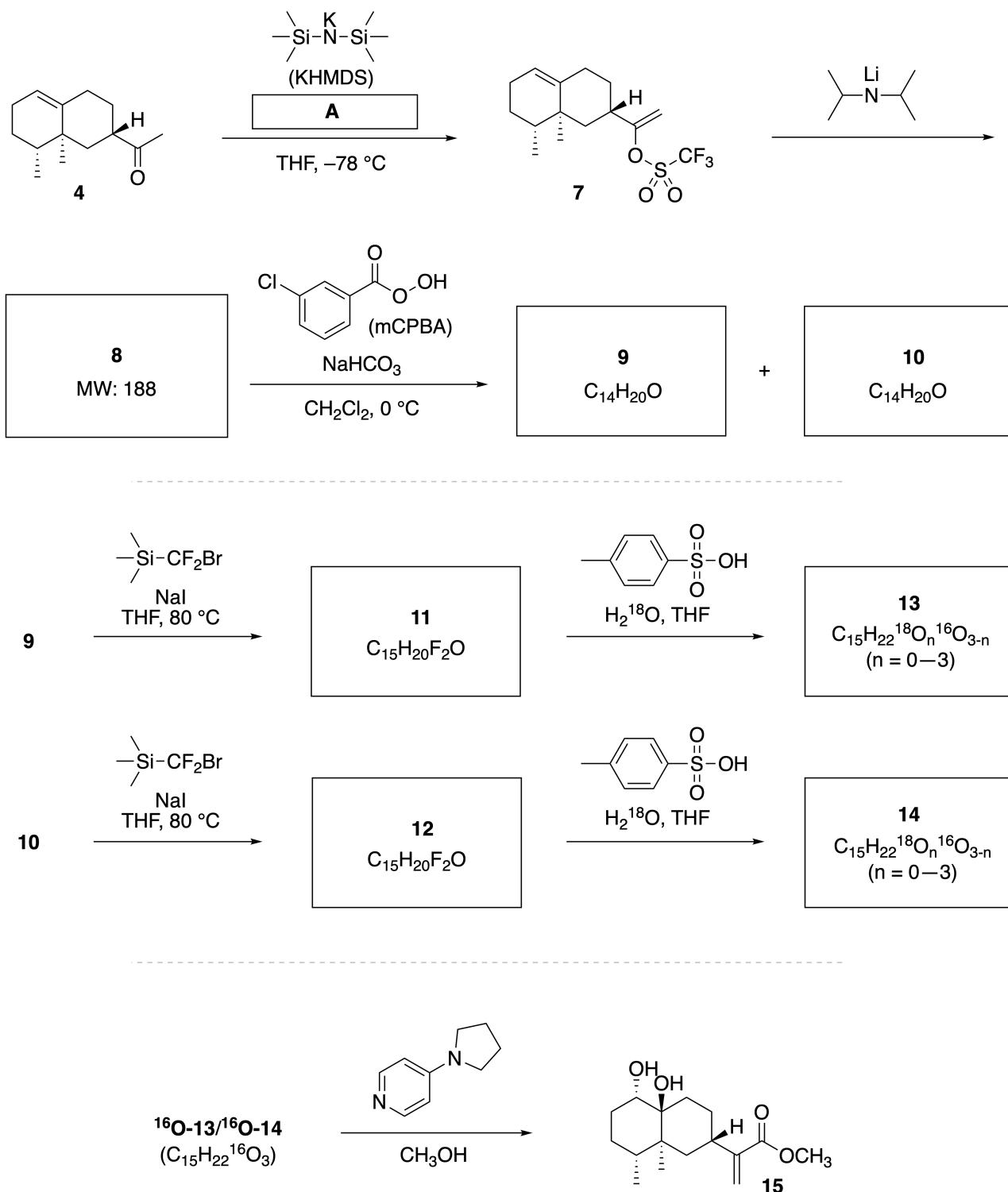
Inula linariifolia



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

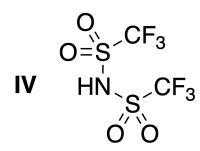
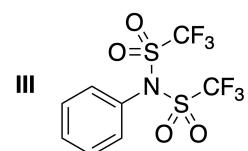
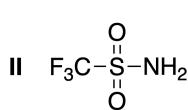
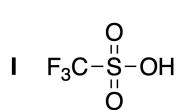
Keton **4** nadalje pretvorimo v ester **15**. Spojina **8** (molekulska masa: 188) je ohranila vse stereocentre spojine **7**. Spojini **9** in **10** imata pet stereocentrov in nobene dvojne vezi ogljik-ogljik.

Če pri sintezi uporabiš H_2^{18}O namesto H_2^{16}O , nastaneta iz spojin **11** in **12** ustrezna ^{18}O -označena lineariifolianona **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.

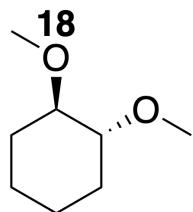


A.2 Izberi, katera struktura ustreza spojini A.

2pt

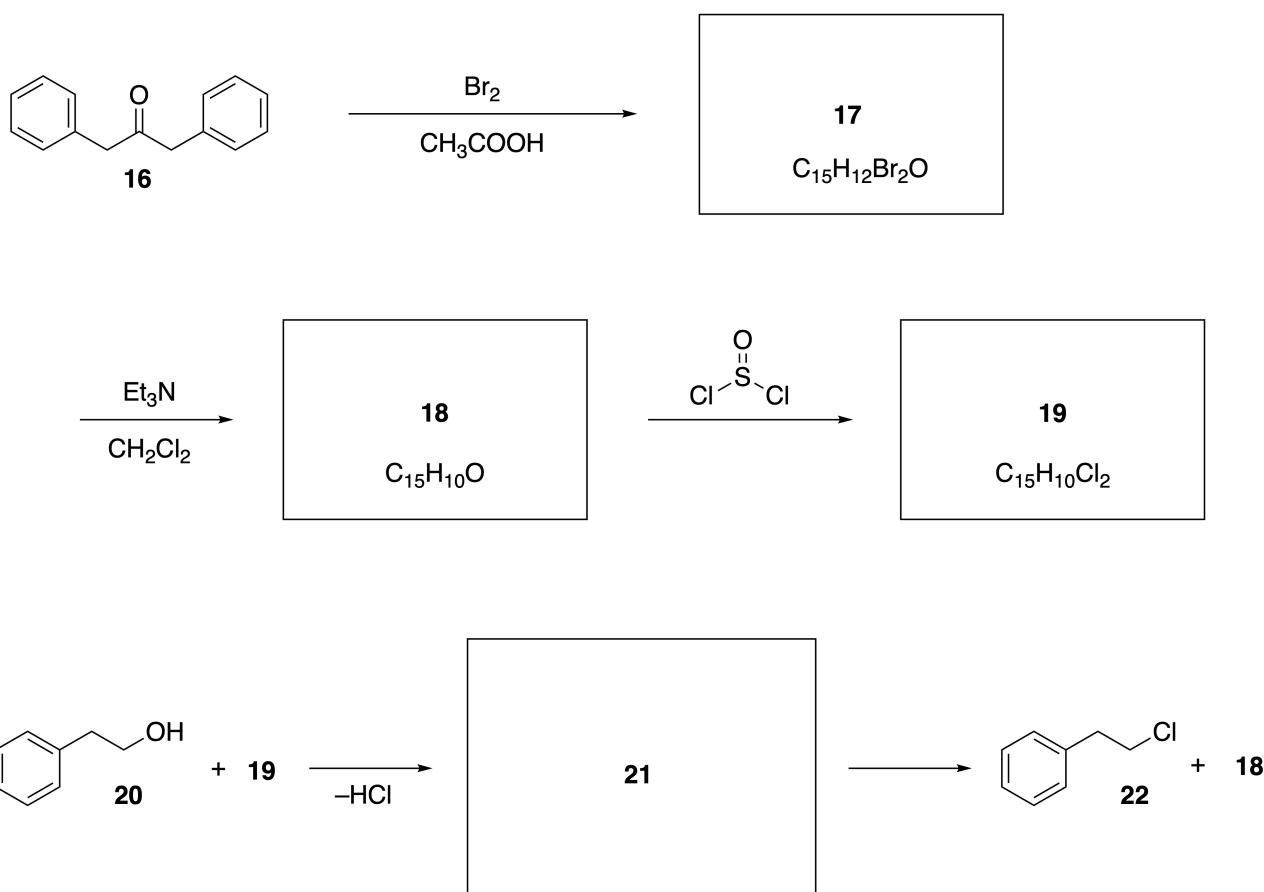


A.3 Nariši strukture **8-14** in jasno označi stereokemijo, kjer je to potrebno. Jasno označi vključitev ^{18}O atoma v **13** in **14**, kot je prikazano na primeru spodaj.



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**.



^1H 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



SVN-3 C-7 A-1

A7-1
Slovene (Slovenia)

Zabava z ne-benzenoidno aromatičnostjo

Del A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



SVN-3 C-7 A-2

A7-2
Slovene (Slovenia)

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)



SVN-3 C-7 A-3

A7-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

SVN-3 C-8 C-1

SVN-3 C-8 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 8
Cover sheet**

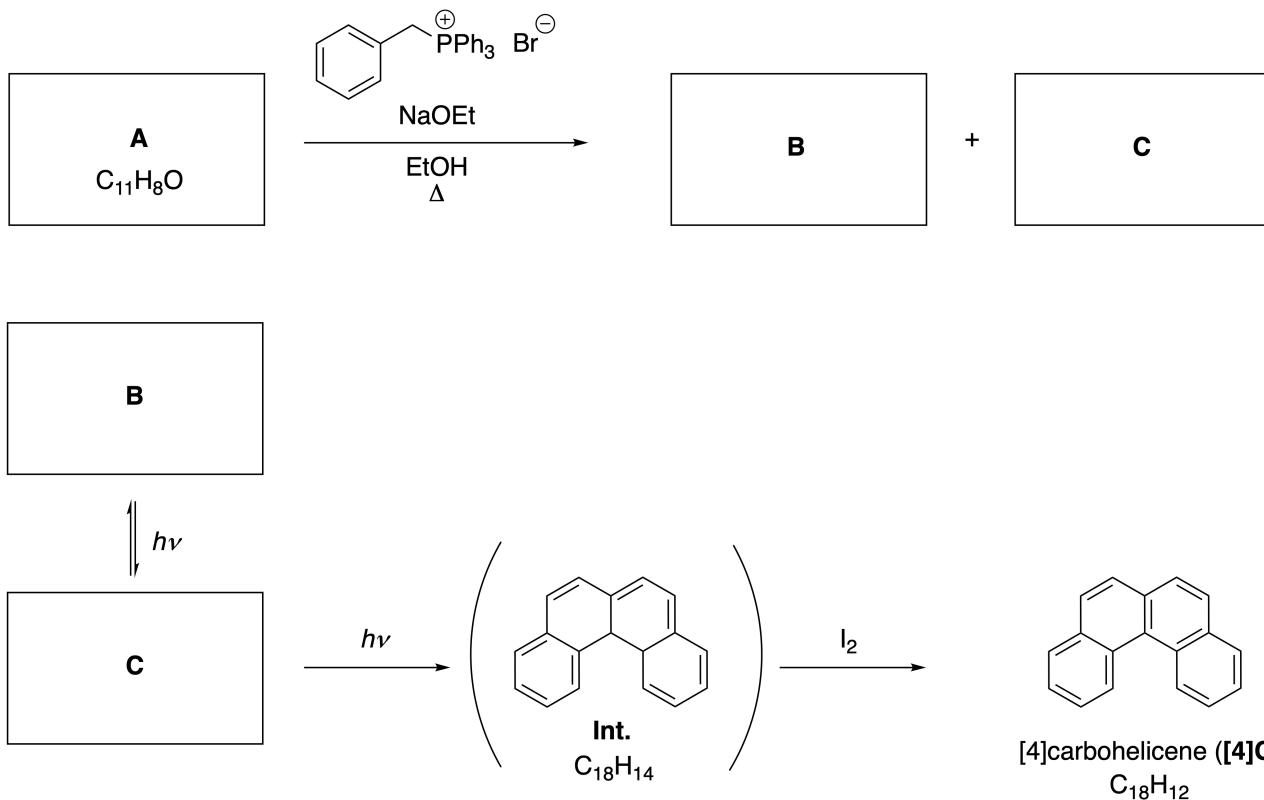
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dinamične organske molekule in njihova kiralnost

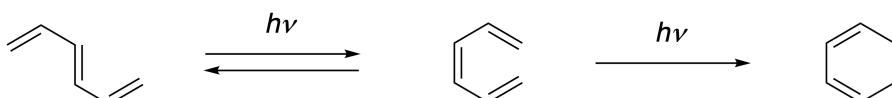
11 % celote						
Vprašanje	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Skupaj
Točke	9	3	7	3	4	26
Rezultat						

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 intermedijat (**Int.**), ki se zlahka oksidira z jodom.



Fotoreakcija poteka na podoben način kot prikazuje naslednji primer.

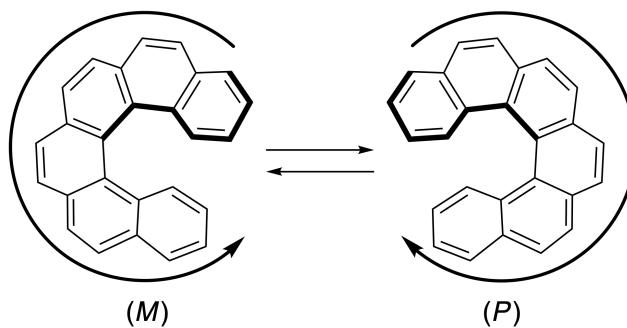


Pomembno: V vseh odgovorih na vprašanja Naloge 8, riši izmenjajoče enojne in dvojne vezi, kot je prikazano v primeru karbohelicina. Ne uporablaj kroga za konjugirane π sisteme.

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

A.2 Pri poskusu sinteze [5]karbohelicina 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. ^1H 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)]

[5]- in večji [n]karbohelici 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.

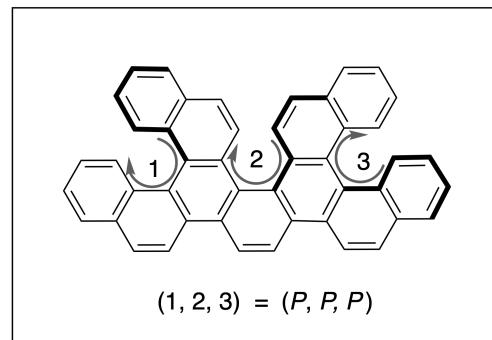
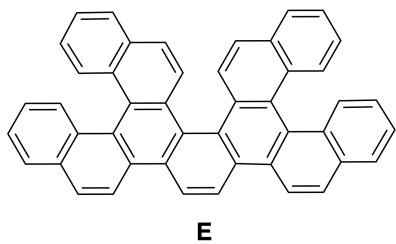


[n]Karbonelicene, ki imajo n večji od 4, lahko ločimo na enantiomere s kiralno kolonsko kromatografijo, kar je razvil prof. Yoshio Okamoto.

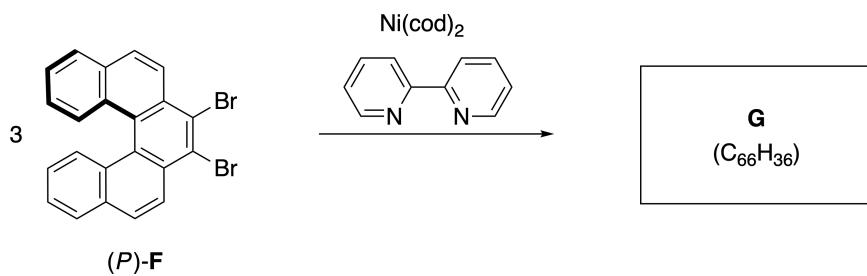
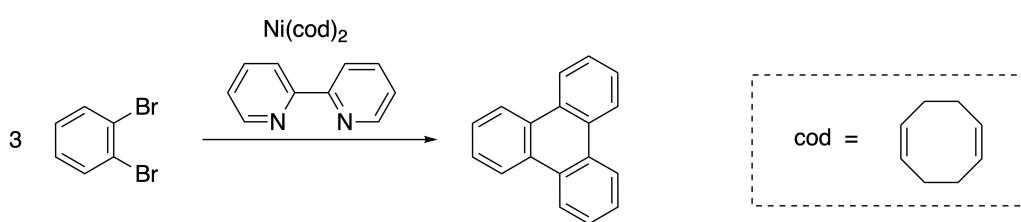


Z dovoljenjem: The Japan Prize Foundation

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 opisan kot (P, P, P) .

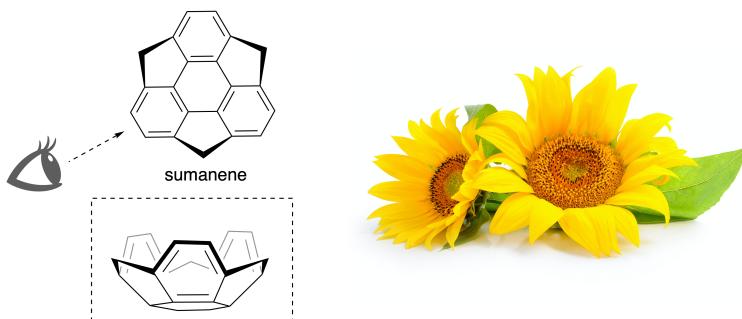


- A.3** Z nikljem katalizirana trimerizacija 1,2-dibromobenzena daje trifeniлен. Če v isti reakciji uporabimo enantiomer **F**, (P) -**F**, dobimo večkratni helicen **G** ($C_{66}H_{36}$). Upoštevaj da medsebojna pretvorba med stereoizomeri ne poteka med reakcijo. Določi vse možne stereoizomere **G**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

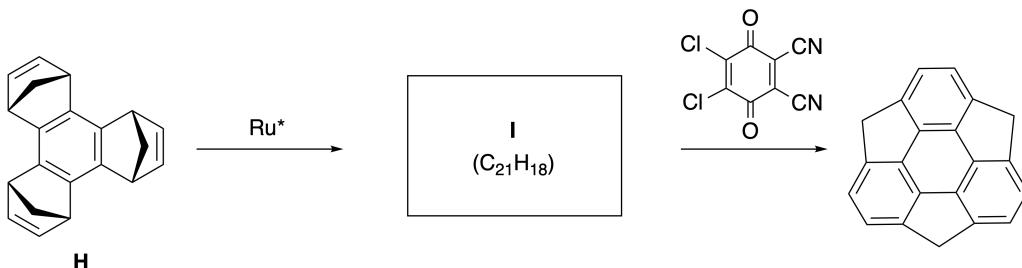
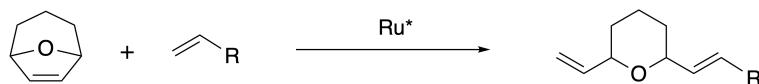


Del B

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.

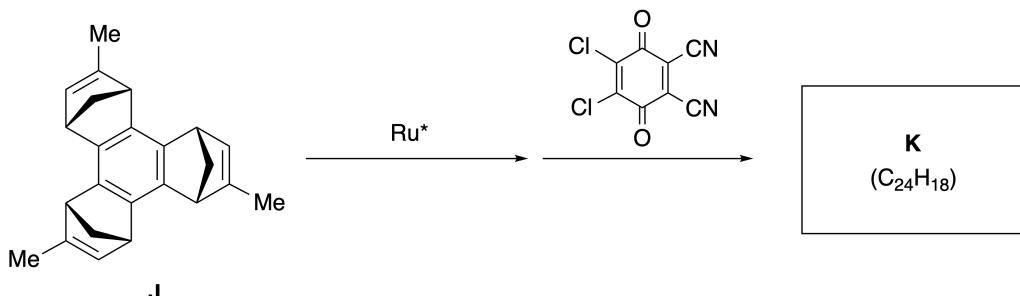


Reprezentativna reakcija metateze alkenov, katalizirana z rutenijevim katalizatorjem (Ru^*), je prikazana spodaj.



B.1 Nariši strukturo intermediata **I** (stereokemija ni potrebna)

3pt



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



SVN-3 C-8 A-1

A8-1
Slovene (Slovenia)

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)



SVN-3 C-8 A-2

A8-2
Slovene (Slovenia)

A.3 (7 pt)



SVN-3 C-8 A-3

A8-3
Slovene (Slovenia)

Del B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

SVN-3 C-9 C-1

SVN-3 C-9 C
Jernej Birk

**IChO
Problem 9
Cover sheet**

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

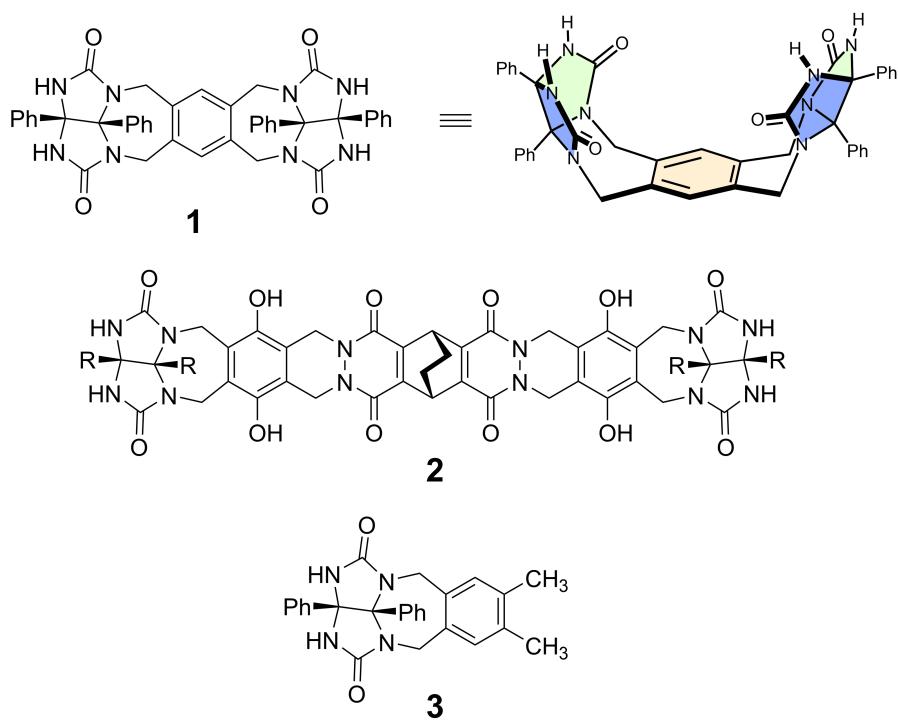
V kapsulo ali ne?

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

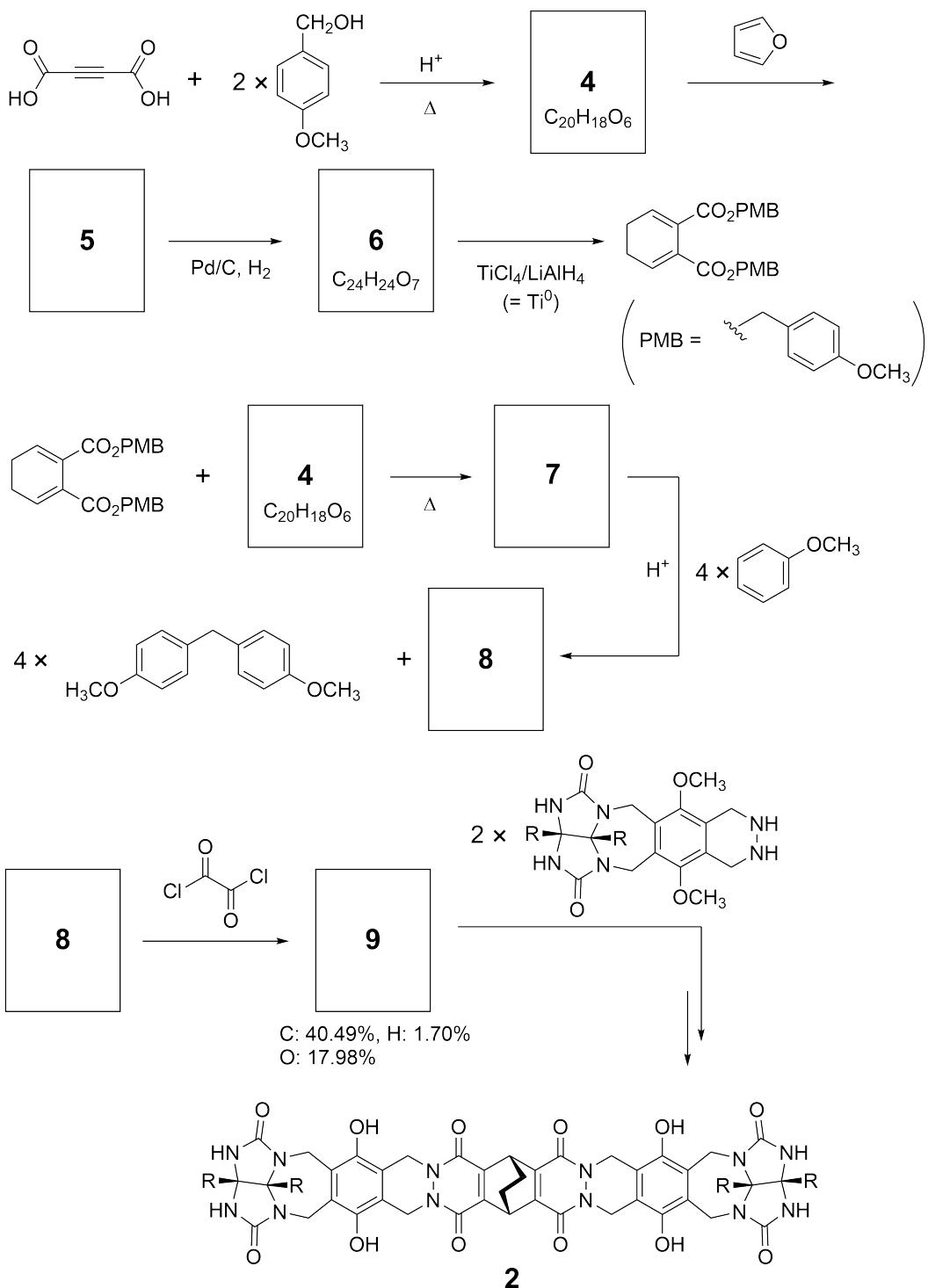
Pridni otroci tega sicer ne počno, vendar če razstaviš teniško žogico, lahko iz nje dobiš dva kosa v obliki črke U.



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



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 ce- 13pt
lotne strukture *p*-metoksibenzilne skupine uporabi kratico "PMB".

V masnem spektru spojine **1** opazimo jasen vrh, ki ustreza dimeru (1_2). Pri spojini **3** pa analognega vrha za 3_2 ni videti. V ^1H NMR spektru raztopine 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 (1_2). 2pt

Dimerna kapsula spojine **1** (**1₂**) ima nekaj notranjega prostora, v katerega se lahko ugnezdi (enkapsulira) majhna molekula Z. To opisuje naslednja enačba:

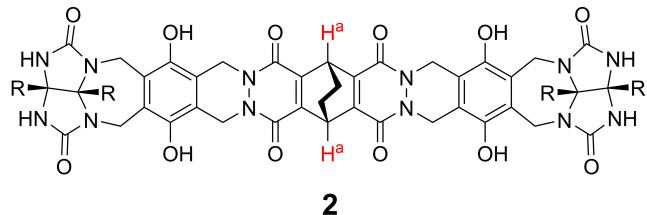


Ravnotežna konstanta za tako enkapsulacijo Z-ja v **1₂** je:

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

Enkapsulacijo molekule v kapsulo lahko opazujemo z NMR spektroskopijo. Npr. v spektru dimera **1₂** v C₆D₆ opazimo drugačne vrhove pred in po dodatku metana CH₄.

Tudi spojina **2** tvori togo in večjo dimerno kapsulo (**2₂**). ¹H NMR spekter **2₂** smo snemali v C₆D₆, C₆D₅F in v zmesi C₆D₆/C₆D₅F, 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.



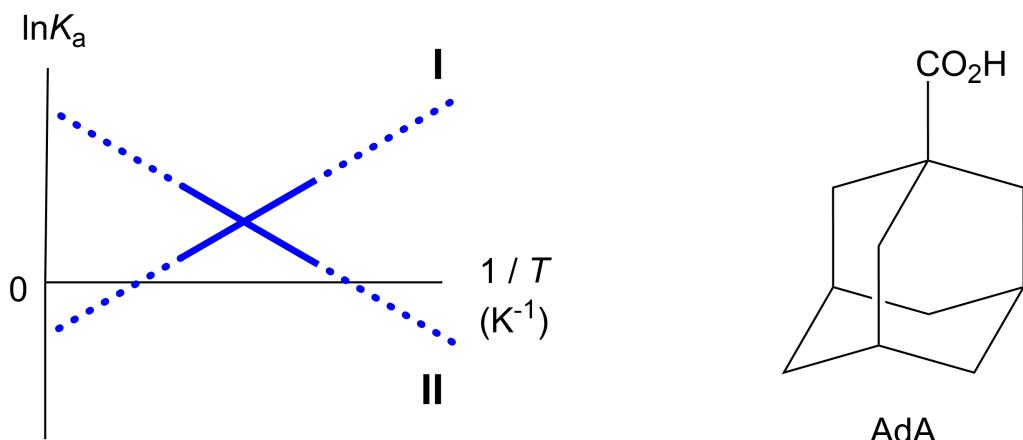
topilo	δ (ppm) H ^a
C ₆ D ₆	4,60
C ₆ D ₅ F	4,71
C ₆ D ₆ / C ₆ D ₅ F	4,60; 4,71; 4,82

A.4 **Določi** število molekul C₆D₆ in C₆D₅F, enkapsuliranih v **2₂**, ki dajo vsakega od 3pt signalov H^a v spektru.

^1H 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 asociacijsko konstanto (K_a) je bila izmerjena pri različnih temperaturah. [solvent@ $\mathbf{2}_2$] označuje zvrsti, ki vsebujejo eno ali več molekul topila.

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

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.



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** ustrezna (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



SVN-3 C-9 A-1

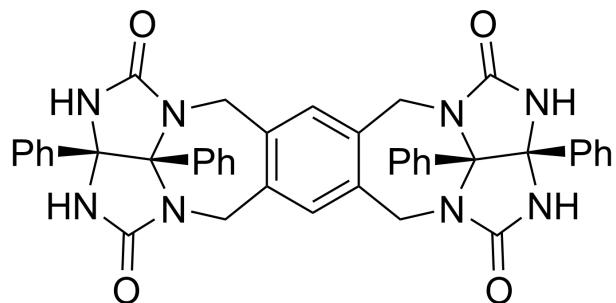
A9-1
Slovene (Slovenia)

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 ₆ D ₆	število C ₆ D ₅ F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____