TUR-1 C-0 C-1

TUR-1 C-0 C
Berkan TARAK

IChO
General instructions
Cover sheet

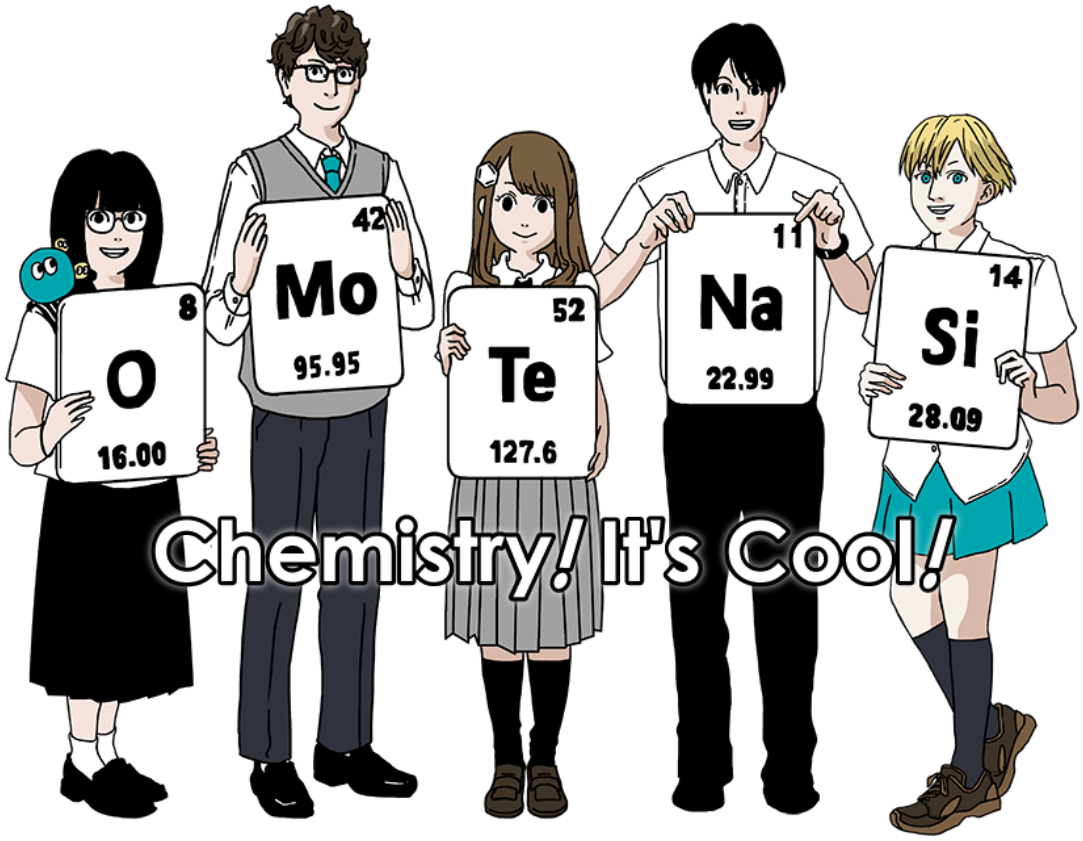
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

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

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

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

Equations

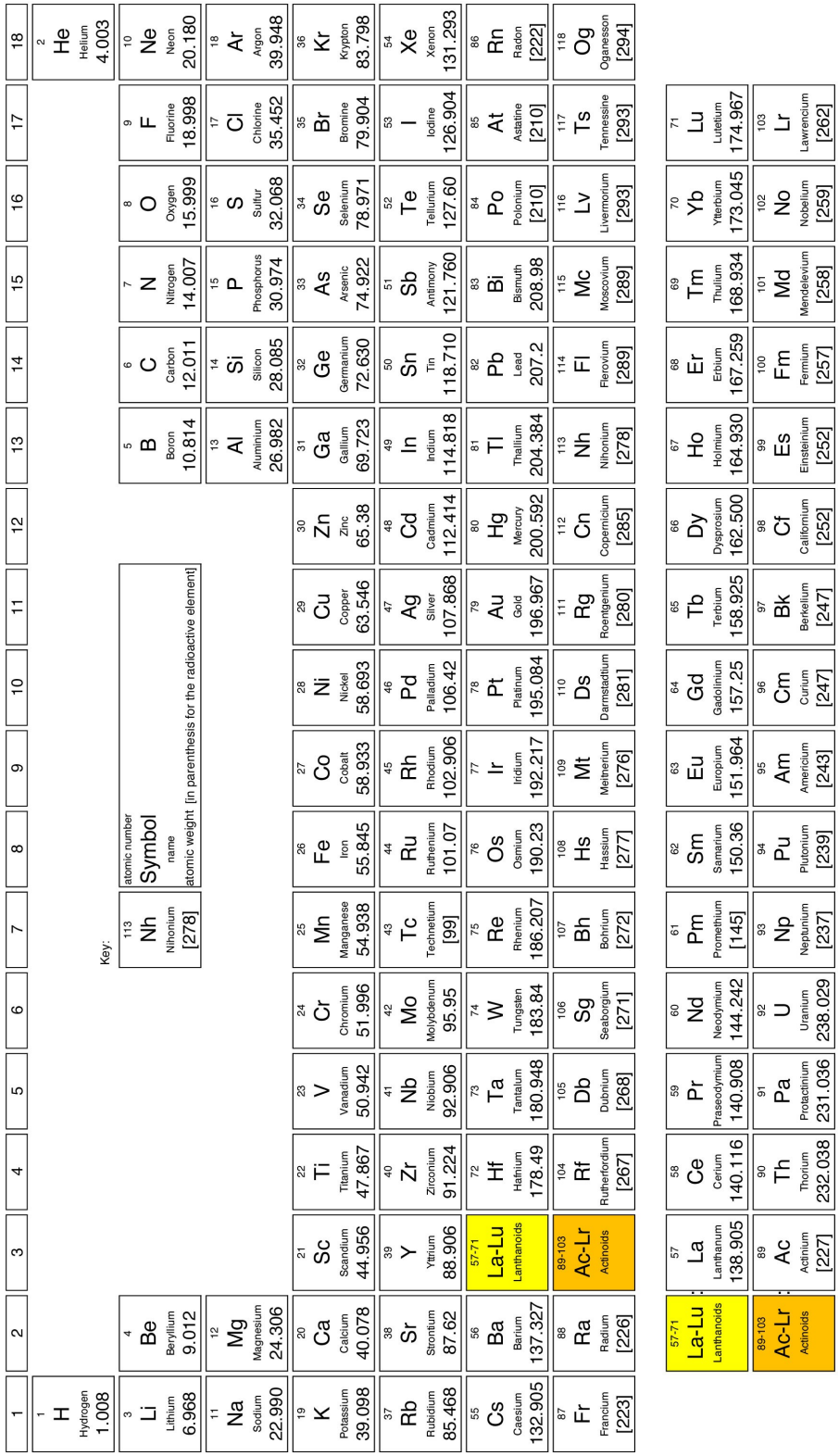
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$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

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

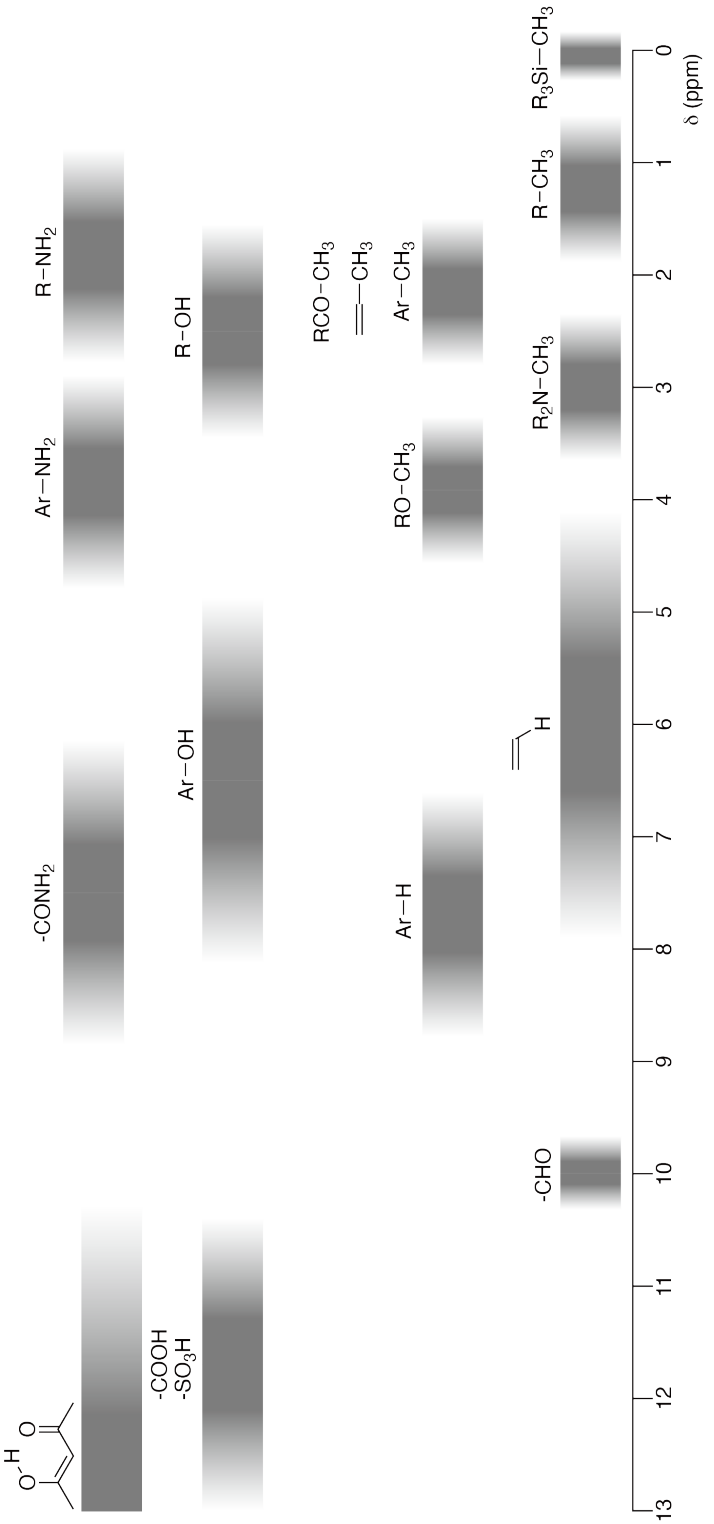
G0-6

English (Official)

Periodic Table



^{1}H NMR Chemical Shifts



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

G0-1

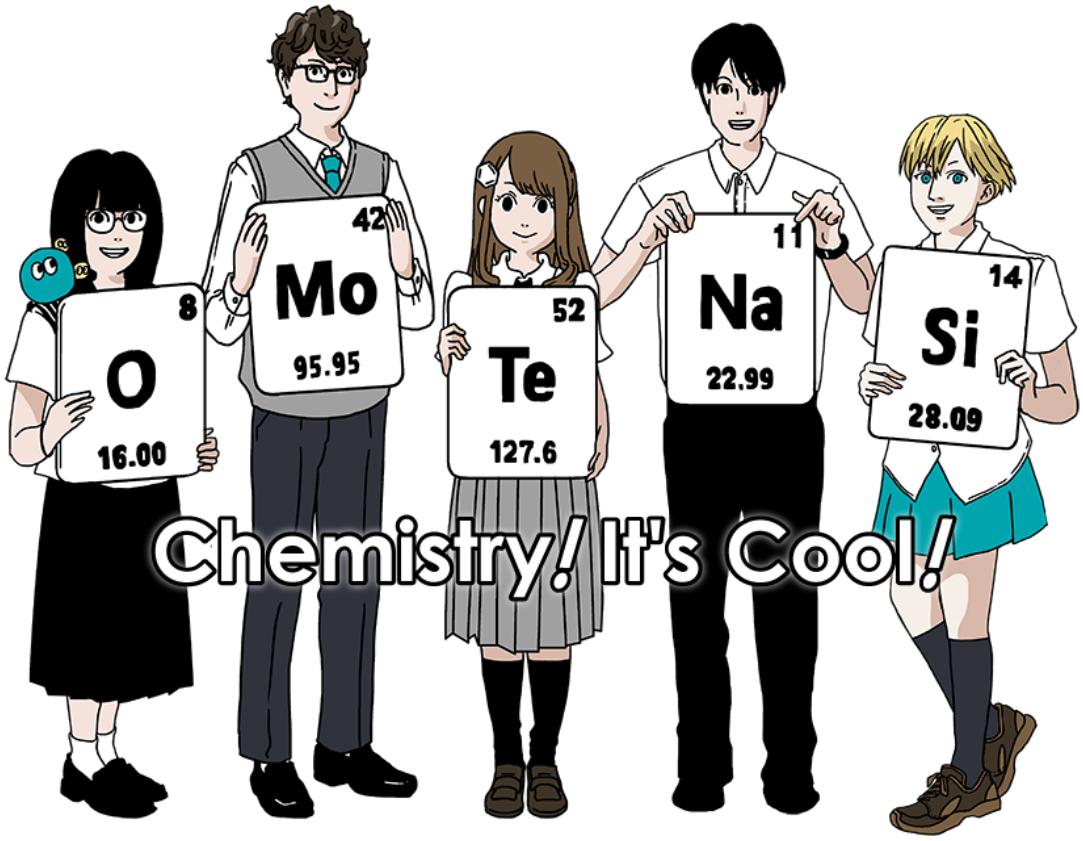
TURKISH (Turkey)

Uluslararası Kimya olimpiyatları 2021 Japonya

53. IChO2021 Japonya

25 Temmuz – 02 Ağustos, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

TURKISH (Turkey)

Genel Talimatlar

- Sadece tükenmez kalem kullanınız.
- Hesap makineniz programlanabilir bir makine olmamalıdır.
- Bu sınav 9 sorudan oluşmaktadır.
- İstediğiniz sorudan çözüme başlayabilirsiniz.
- Soruları çözmek için 5 saat süreniz vardır. •
- **Başla** komutu verildiğinde çözmeye **BAŞLAYABİLİRSİNİZ**.
- Tüm çözümler, **cevap kağıtlarında** belirtilen alanlara tükenmez kalemle yazılmalıdır. Karalama kağıdına ihtiyacınız varsa sınav sayfalarının arkasını kullanın. Cevap kutularının dışına yazılan cevapların puanlandırılmayacağını unutmayınız.
- Gerekli olduğunda hesaplamalarınızı ilgili kutucukların içerisine yazınız. Çözüm adımları gösterildiğinde doğru cevaplar için tam puan verilecektir.
- Sınav görevlisi, sınav bitimine **30 dakika** kala hatırlatma yapacaktır.
- **SINAV SÜRESİ DOLDU** komutu verildiğinde **yazmayı bırakmalısınız**. Yazmayı durduramamak, sınavınızın iptaline yol açacaktır.
- Talep etmeniz halinde bu sınav evrakının İngilizce versiyonu size verilecektir.
- Çalışma yerinizi izinsiz terk edemezsiniz. Herhangi bir yardıma ihtiyacınız varsa (arızalı hesap makinesi, lavabo ihtiyacı vb.), elinizi kaldırın ve sınav görevlisini bekleyin.

BAŞARILAR!

Problemler ve Puan Cetveli

	Başlık	Toplam Puan	Yüzdesi
1	Metal yüzeyinde Hidrojen	**24**	**11**
2	Isotop Zaman Kapsülü	**35**	**11**
3	Lambert–Beer Yasası?	**22**	**8**
4	Çinkonun Rekdoks Kimyası	**32**	**11**
5	Gizemli Silikon	**60**	**12**
6	Geçiş Metallerinin Katı Hal Kimyası	**45**	**13**
7	Non-benzenoid Aromatik bileşikler İle Oynamak	**36**	**13**
8	Dinamik Organik Moleküller ve Onların Kiralitesi	**26**	**11**
9	Kapsüllerin Sevdiği ve Sevmediği Şeyler	**23**	**10**
		Total	**100**

Fiziksel Sabitler ve Eşitlikler

Sabitler

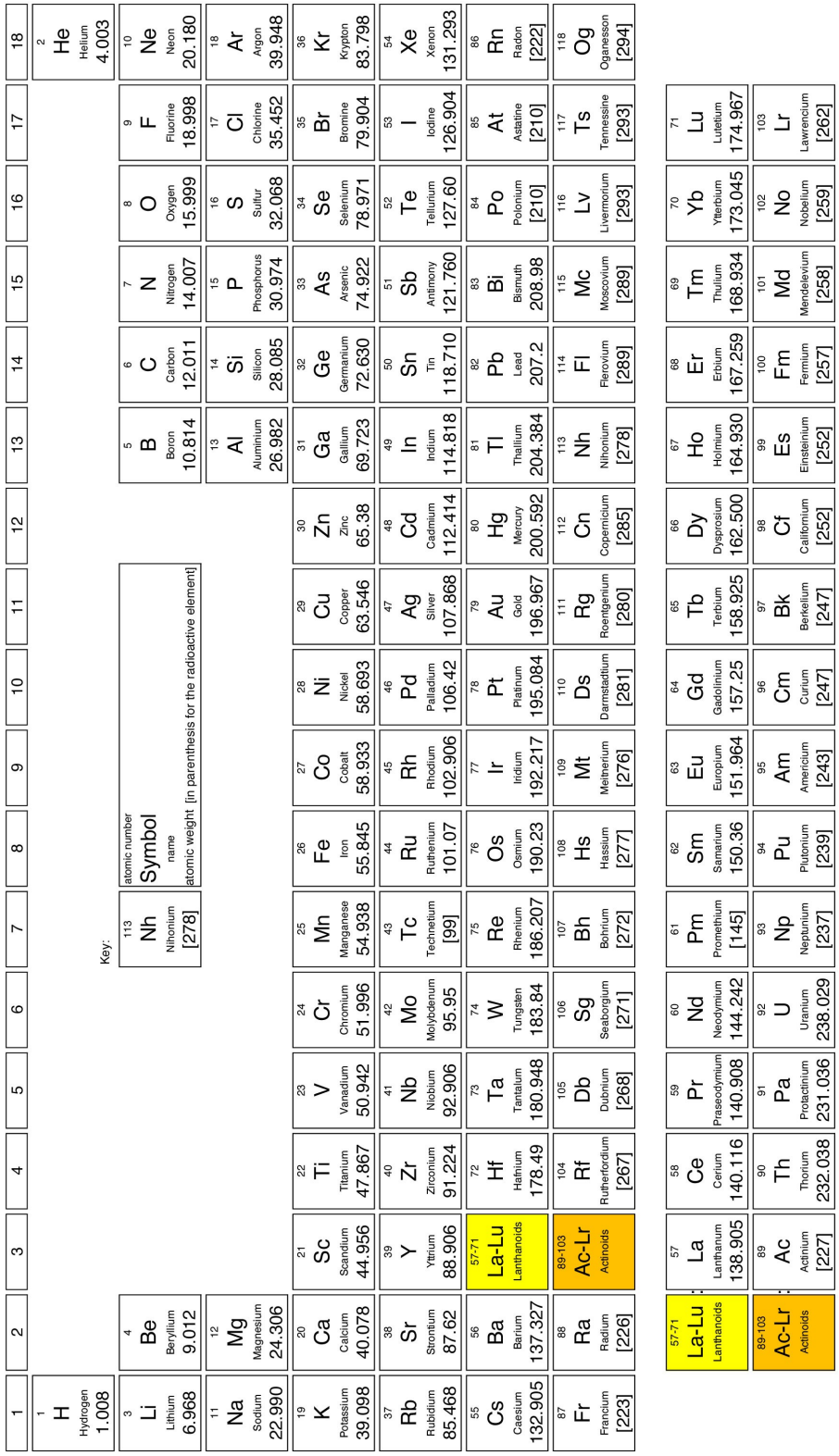
Vakum altında Işık Hızı	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planck sabiti	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementel yük	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Elektronun kütlesi	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektrik sabiti (vakumun geçirgenliği)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro sayısı	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann sayısı	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday sabiti	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gas sabiti	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Birleşik atomik kütle birimi	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standart basınç	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosferik basınç	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Mutlak sıcaklık	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometre	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Part-per-million (milyonda bir)	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion (Milyarda bir)	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion (Trilyonda bir)	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi sayısı	$\pi = 3.141592653589793$
Doğal logaritmanın temeli (Euler numarası)	$e = 2.718281828459045$

Eşitlikler

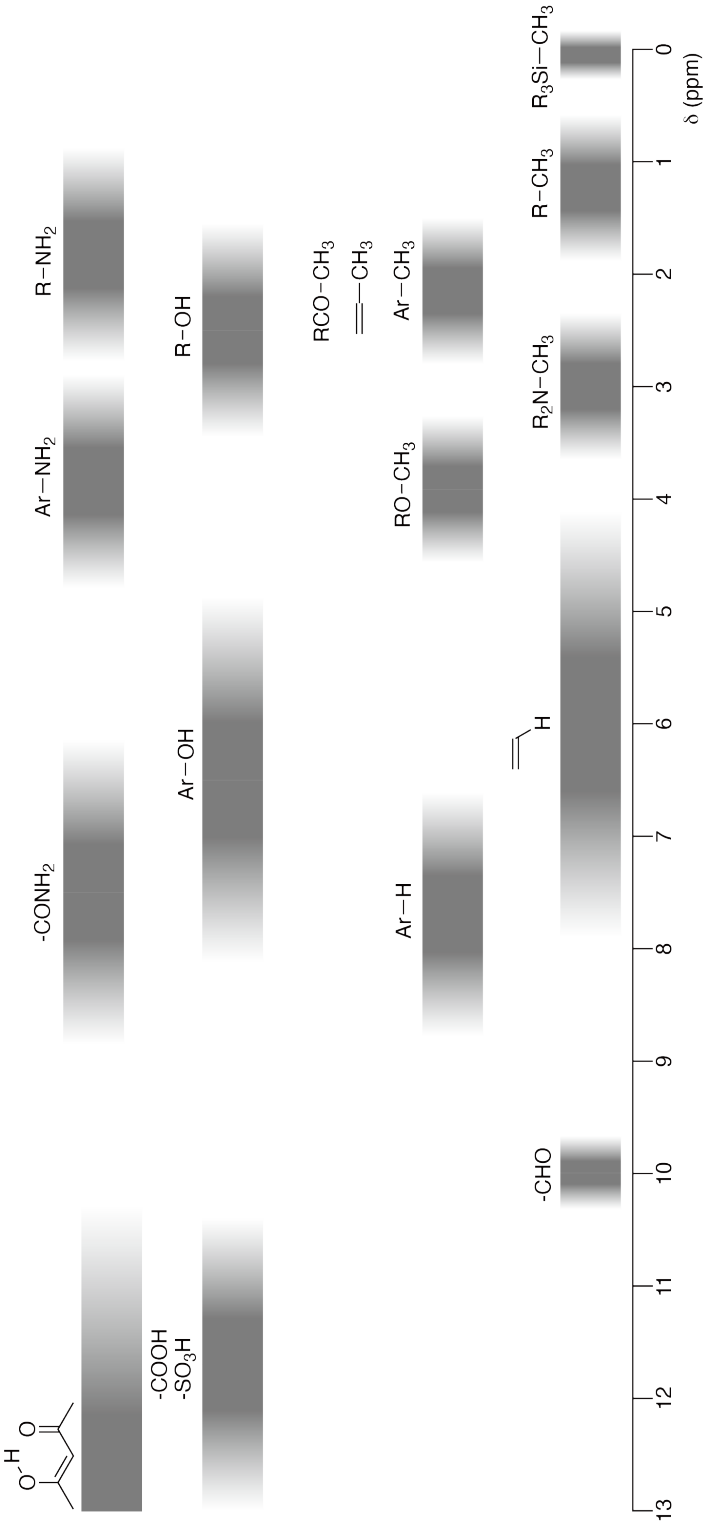
İdeal gaz yasası	$PV = nRT$, ideal gazlar için burada ifadeler; P basınç, V hacim, n madde miktarı, T mutlak sıcaklık
Coulomb Yasası	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ burada, *F*, elektrostatik kuvvet , $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ Coulomb sabiti, q_1 ve q_2 yüklerin büyüklükleri ve r yükler arasındaki mesafedir.
Termodinamiğin birinci yasası	$\Delta U = q + w$,burada ΔU iç enerji değişimi, q sağlanan ısı, w yapılan iş.
Entalpi H	$H = U + PV$
Boltzmann ilkesine dayalı entropi S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, burada W mikrohal (microstate) sayısı.
Entropi değişimi ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$,burada q_rev tersinir süreç için ısı.
Gibbs serbest enerjisi G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K denge sabiti $z$elektron sayısı, E° standart elektrot potansiyeli
Tepkime kesri Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Tepkime için $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, burada [A] ; A'nın derişimi

Isı değişimi Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, burada c_{m} tepkimeden bağımsız molar ısı kapasitesi.
Redoks tepkimeleri için Nernst eşitliği	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$,where C_{ox}. oksitlenmiş maddenin konsantrasyonu C_{red} indirgenmiş maddenin konsantrasyonudur.
Arrhenius eşitliği	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer equation	$A = \varepsilon l c$,burada A absorbans, ε molar absorpsiyon katsayısı, l optik yol uzunluğu, c konsantrasyonudur.
Henderson–Hasselbalch eşitliği	Eşitlik $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ burada, K_{a} ayrışma sabiti $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Fotonun enerjisi	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, burada ν frekans, λ is ışığın dalga boyu.
Bir geometrik dizinin toplamı	$x \neq 1$, iken $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Problemleri çözmek için kullanılabilecek yaklaştırma eşitliği	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Periyodik Tablo



^{1}H NMR Kimyasal Kayma değerleri



$\Delta\delta$ bir alkil grubu substitüenti için: yaklaşık. +0.4 ppm

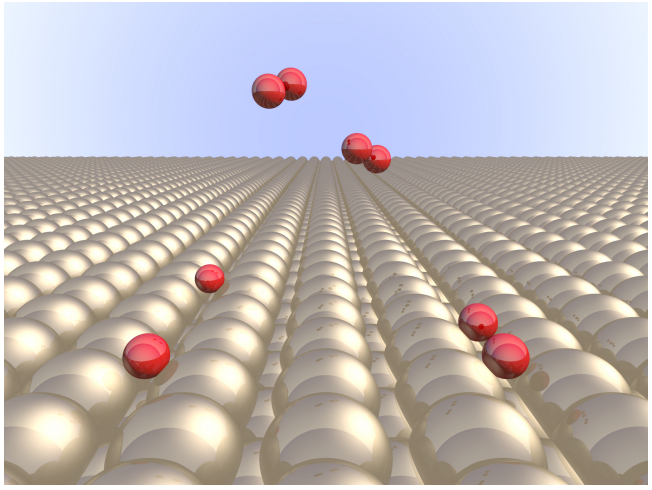
TUR-1 C-1 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



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

Part A

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

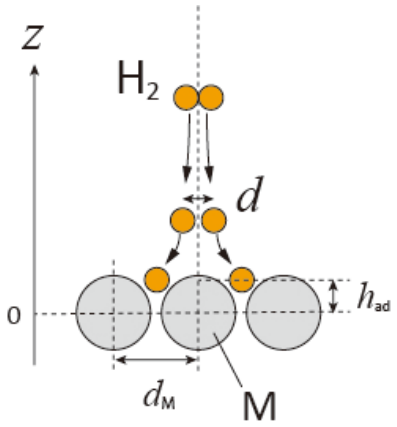


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

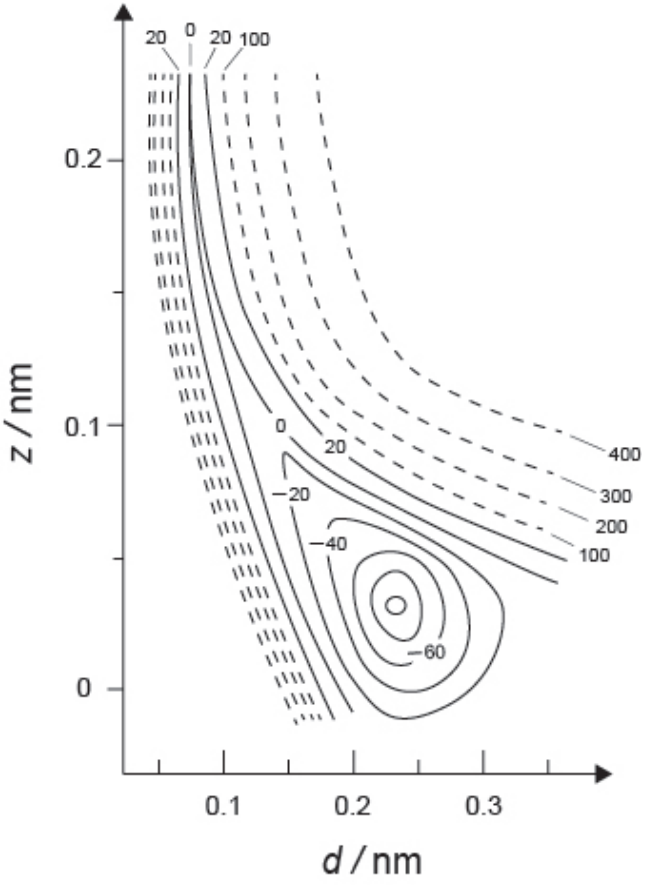


Fig.2

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

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

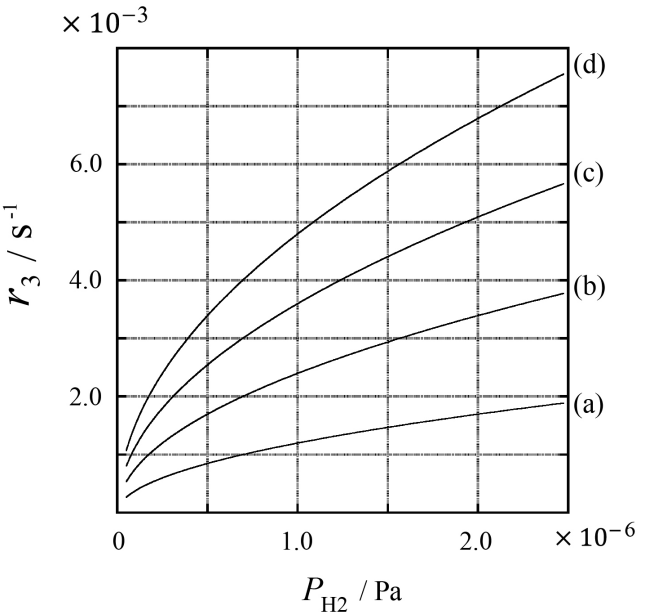
Express C using k_1 and k_2.

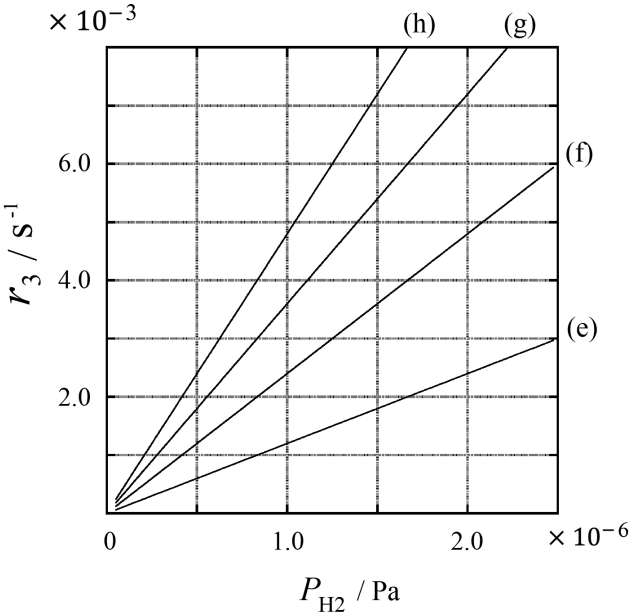
A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$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

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

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

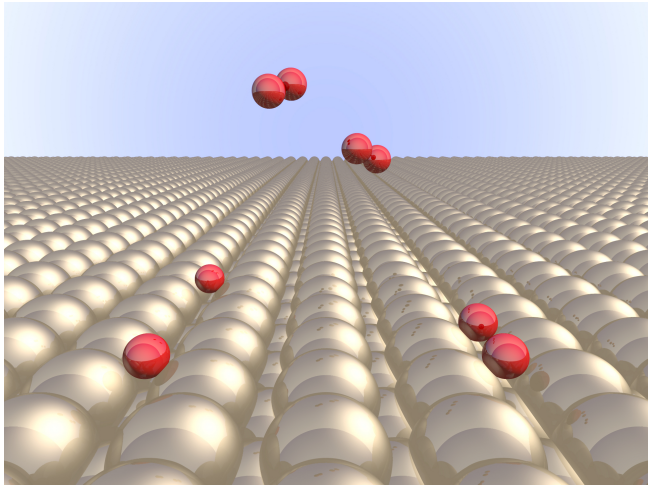
B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt





Metal yüzeyindeki Hidrojen

Toplam puanın %11'i							
Soru	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Toplam
Puanlama	6	4	5	3	3	3	**24**
Alınan Puan							



Hidrojenin, gelecekteki fosil yakıtlara bağlı olmayan enerji kaynaklarından biri olması beklenmektedir. Bu soruda metal içerisinde hidrojen depolama sürecini hidrojen taşıma ve depolama teknolojisine bağlı olarak inceleyeceğiz.

Bölüm A

Hidrojenin bir metalin yüzeyi aracılığı ile emildiğini göz önüne alarak, ilk olarak hidrojenin metal yüzeyine tutunma sürecini inceleyelim, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, bu denklemde gaz halinde hidrojen (g) ile, yüzeye tutunan hidrojen ise (ad) ile ifade edilmektedir. Metal yüzeye (M) ulaşan hidrojen molekülleri (H_2) yüzeyde hidrojen atomlarına (H) ayrışır ve H olarak yüzeye tutunur (adsorbe olur) (Fig. 1). Bu durumda H_2'nin potansiyel enerjisi iki değişken ile ifade edilir: hidrojen atomları arasındaki uzaklık , d, ve hidrojen atomlarının metalin yüzeyindeki atomlara olan uzaklığı , z. Fig. 1 içerisinde, iki H atomunun bulunduğu eksen boyunca metal yüzeyine paralel olduğunu ve sistemin ağırlık merkezinin her zaman dikey noktalı çizgi üzerinde olduğunu varsayalım. Fig. 2'de yüzey üzerinde ayrışma süreci için potansiyel enerji kontur diyagramı gösterilmektedir. Sayısal değerler potansiyel enerjiyi bir mol H_2 başına kJ biriminde temsil etmektedir. Düz çizgi aralığı 20 kJ mol^{-1}, kesikli çizgi aralığı 100 kJ mol^{-1}, ve düz ve kesikli çizgi arasındaki boşluk 80 kJ mol^{-1} şeklindedir. Sıfır noktası titreşim enerjisi (The zero-point vibration energy) ihmal edilmiştir.

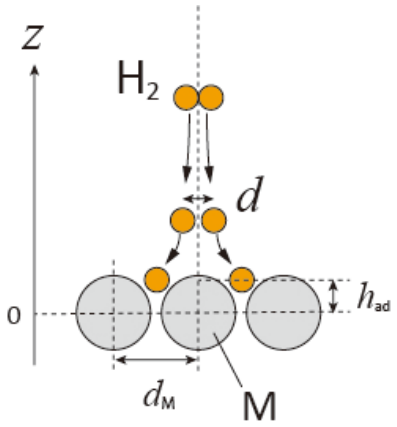


Fig.1 Değişkenlerin tanımlanması. Çizim içerisindeki ölçüler, gerçek durumdaki ölçülerden farklıdır.

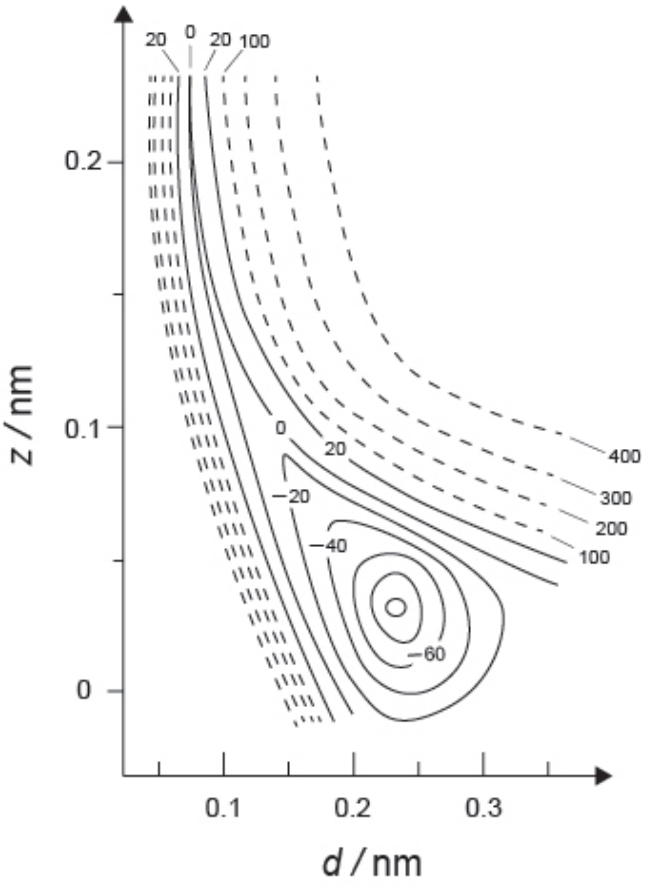


Fig.2

A.1 Aşağıdaki verilen, (i)–(iii), seçeneklerin her biri için, A–G sayısal değerlerinin arasından en yakın değeri **seçin.** 6pt

(i) Gaz halindeki H_2 molekülü için atomlararası uzaklık (the interatomic distance)
(ii) Metal atomları için atomlararası uzaklık (Fig. 1'deki d_M)
(iii) Yüzeye tutunan H atomlarının yüzeye olan uzaklığı (Fig. 1'deki h_{ad})

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 Aşağıdaki verilen, (i)–(ii), seçeneklerin her biri için, A–H sayısal değerlerinin arasından en yakın değeri **seçin**. 4pt

(i) Gaz halindeki H_2 molekülünün gaz halindeki H atomlarına ayrışması için gerekli olan enerji
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) H_2 molekülünün yüzeye tutunması esnasında ortaya çıkan enerji
[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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}

Bölüm B

Yüzeye tutunan (adsorbe olan) hidrojen atomları daha sonra reaksiyon (1a) ve reaksiyon (1b)'de gösterildiği gibi ya yığın (bulk) metal içerisine soğurulur (absorbe olur), yada geri birleşerek moleküler halde yüzeyden salınır (desorbe olur). Bu denklemde H(ab) yığında soğurulan hidrojen atomunu ifade etmektedir.

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

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

Tutunma (Adsorpsiyon), yüzeyden salınma (desorpsiyon) ve soğurulma (absorpsiyon) için yüzey bölgesi başına reaksiyon hızları sırasıyla $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ ve $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$ olacak şekilde verilmiştir. Bu değerler aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

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

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

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

$k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ ve $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ reaksiyon hız sabitleridir ve $P_{\mathrm{H_2}}$ ise $\mathrm{H_2}$ molekülünün basıncını belirtmektedir. θ ($0 \leq \theta \leq 1$), yüzeyde mevcut olan yerler arasında, H atomlarının yerleştiği yerlerin fraksiyonunu (kesrini) ifade etmektedir. Tutunma (Adsorpsiyon) ve yüzeyden salınmanın (desorpsiyon) soğurulmaya (absorpsiyon) göre çok daha hızlı olduğunu ($r_1, r_2 \gg r_3$) ve θ değerinin sabit kaldığını kabul edin.

B.1 r_3 değeri aşağıdaki gibi ifade edilmektedir: 5pt

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

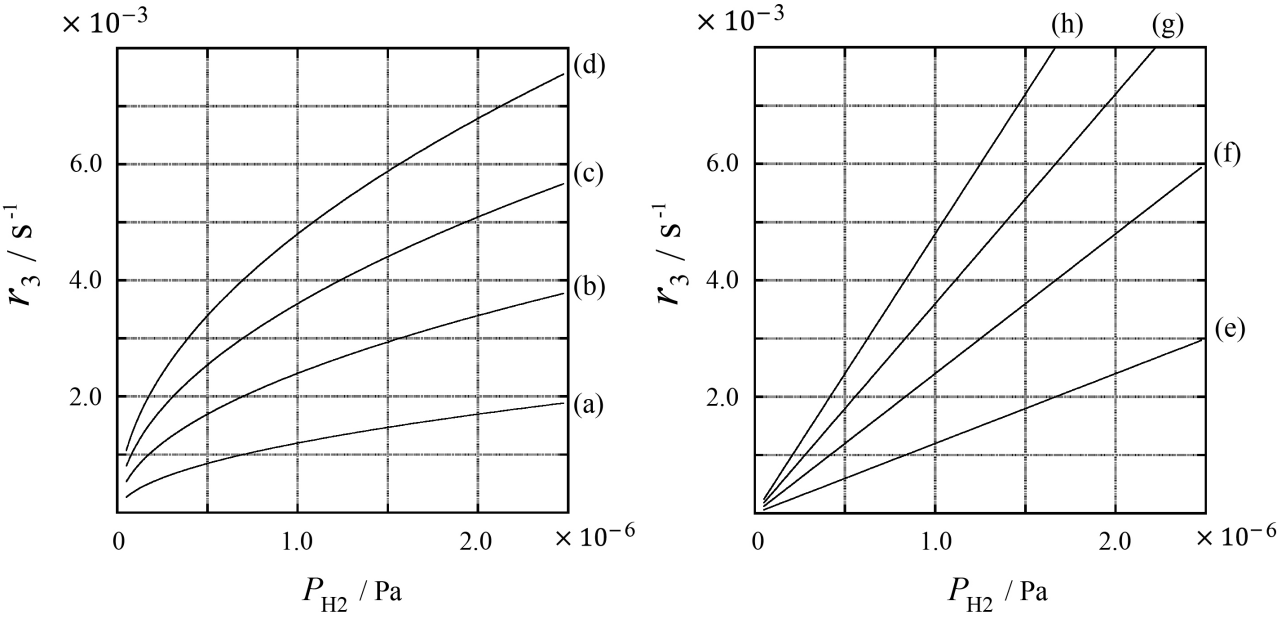
C değerini k_1 ve k_2'yi kullanarak **ifade ediniz**.

$S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 yüzey alanına sahip bir metal parçası, 1L hacimli (1L = 1.0×10^{-3} m^3) bir kap içerisine H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa) molekülü ile beraber yerleştirilmiştir. Yüzeydeki hidrojen atomu tutunma (adsorpsiyon) bölgelerinin yoğunluğu $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2} olarak verilmiştir. Yüzey sıcaklığı $T = 400$ K olacak şekilde tutulmuştur. Reaksiyon (1) ilerledikçe, P_{H_2} sabit bir hızla, $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}, azalmıştır. H_2 gazının ideal bir gaz davranışı gösterdiğini ve metal parçasının hacminin ihmal edilebilir olduğunu varsayınız.

B.2 Yüzeyin birim alanı başına birim zamanda emilen (absorbe olan) H atomlarının mol cinsinden miktarını, A [mol s^{-1} m^{-2}] **hesaplayınız**. 3pt

B.3 $T = 400$ K'de, $C = 1.0 \times 10^2$ Pa^{-1} olarak verilmiştir. 400 K'de k_3 değerini **hesaplayınız.** Eğer **B.2'**de cevabı bulamadıysanız, $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} değerini kullanınız. 3pt

B.4 Farklı bir sıcaklık (T) değerinde, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} ve $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} olacak şekilde verilmiştir. Bu sıcaklıkta P_{H_2}'ye bağlı olan bir fonksiyon olarak ifade edilen r_3 için, (a)–(h) arasından doğru grafiği **seçiniz**. 3pt



Metal yüzeyindeki Hidrojen

Bölüm A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Bölüm 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)

_____

TUR-1 C-2 C-1

TUR-1 C-2 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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

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

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

Let us consider the following equilibrium:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

İzotop Zaman Kapsülü

Toplamın %11'i					
Soru	A.1	A.2	A.3	A.4	**Toplam**
Puanlama	8	8	10	9	**35**
Alınan Puan					

CH_4 ve CH_3D gibi sadece izotopik bileşimi farklı olan moleküler oluşumlar izotopologlar olarak adlandırılırlar. İzotopologların aynı kimyasal özelliklere sahip oldukları kabul edilmektedir. Ancak, doğada izotopologlar arasında ufak farklılıklar gözlenmektedir.

Bu soruda verilen tüm maddelerin gaz fazında olduğunu varsayın.

Aşağıdaki denge reaksiyonunu ele alalım:

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

Entropy, S, sistemdeki olası mikroskopik hallerin (durumların, state) , W, sayısının artması ile artmaktadır:

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

$^{12}C^{16}O_2$ ve $^{12}C^{18}O_2$ için $W = 1$ 'dir. Aksine, $^{12}C^{16}O^{18}O$ için $W = 2$ 'dir, çünkü bu molekül içerisinde bulunan oksijen atomları birbirinden ayırt edilebilir. Eq 1.de gösterilen denge reaksiyonunun sağ tarafında iki $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekülü olduğu için $W = 2^2 = 4$ olarak hesaplanır.

A.1 Eq. 3'ün entalpi değişimi, ΔH, sıcaklıktan bağımsız olarak pozitiftir. 8pt

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

Eq 3. için denge sabitlerini, K, çok düşük sıcaklık ($T \to 0$ farzedin) ve çok yüksek sıcaklık ($T \to +\infty$ farzedin) değerleri için **hesaplayınız.** Bu sıcaklıklarda reaksiyonun değişmediğini ve yüksek sıcaklık değerlerinde ΔH değerinin sabit bir değere yakınsadığını varsayın.

Aşağıdaki süreç için Δ*H* değeri moleküler titreşimler ile açıklanabilir.

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

T = 0 K'de, titreşimsel (vibrational) frekansı ν [s^{-1}] olan diatomic bir molekülün titreşimsel enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

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

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

Bu denklemlerde k kuvvet sabitini ve μ ise aşağıda verilen denkleme göre iki atomunun kütlesi m_1 ve m_2 olan diatomik bir molekülün indirgenmiş kütlesini ifade etmektedir:

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

A.2 H_2 molekülünün titreşimi dalgasayısı cinsinden 4161.0 cm^{-1} olarak rapor edilmiştir. T = 0 K olduğu zaman aşağıdaki denge reaksiyonu için ΔH değerini J mol^{-1} cinsinden **hesaplayınız**. 8pt

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

- ΔH değerine sadece titreşimsel enerjinin katkıda bulunabileceğini,
- H_2, HD, ve D_2 için k değerlerinin aynı olduğunu,
- H kütlesinin 1 Da, D kütlesinin 2 Da olduğunu,

Varsayın.

H_2, HD, ve D_2'nin molar oranları dengede olan bir sistemin sıcaklığına bağlıdır. Burada, Δ_{D_2} D_2'nin molar oranındaki değişimi olarak tanımlanmıştır.

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

Burada R_{D_2} örnekteki $\frac{[D_2]}{[H_2]}$'yi, $R^*_{D_2}$ ise $T \to +\infty$ giderken $\frac{[D_2]}{[H_2]}$'yi ifade etmektedir. Burada $T \to +\infty$ giderken izotopların dağılımının rastgele olduğu belirtilmelidir.

A.3	İzotopik değişim dengede olduğu ve Eq. 4'teki K değerinin 0.300 olduğu sıcaklıkta Δ_{D_2} 'yi doğal D bolluğu (abundance) ile **hesaplayınız**. D ve H için doğal bolluk oranları sırası ile 1.5576×10^{-4} ve $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ olarak verilmiştir.	10pt

Genel olarak, bir molekülde iki ağır izotop atomu içeren ikil yerleştirmeli (doubly substituted) izotopologun molar oranı, azalan sıcaklıkla artar. Aşağıda $CO_2[44]$ ve $CO_2[47]$ olarak tanımlanan molekül ağırlıkları 44 ve 47 olan CO_2moleküllerinin molar oranını ele alalım. Δ_{47} miktarı aşağıdaki şekilde tanımlanır:

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

Burada R_{47} örnekteki $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ 'yi, R_{47}^*ise $T \to +\infty$ giderken $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ 'yi ifade etmektedir. Karbon ve oksijen atomlarının doğal bollukları aşağıda gösterilmiştir; burada gösterilmeyen izotopları göz önüne almayın.

	^{12}C	^{13}C
Doğal Bolluk (natural abundance)	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Doğal Bolluk (natural abundance)	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47}'nin sıcaklığa bağlı fonksiyonu, T'nin K cinsinden mutlak sıcaklık olarak verildiği, aşağıdaki denklemde belirtilmiştir:

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

A.4 Antarktika deniz tabanından elde edilen fosil planktonların R_{47}'si 4.50865×10^{-5} olarak verilmiştir. Bu R_{47} değerini kullanarak sıcaklığı **tahmin ediniz**. Bu sıcaklık, planktonların yaşadığı dönemdeki hava sıcaklığı olarak yorumlanabilir. Hesaplama için yalnızca $CO_2[47]$ 'nin en yaygın izotopologunu göz önüne alın. 9pt

İzotop Zaman Kapsülü

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

Δ_{D_2} = _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

TUR-1 C-3 C-1

TUR-1 C-3 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

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

Part A

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

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

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

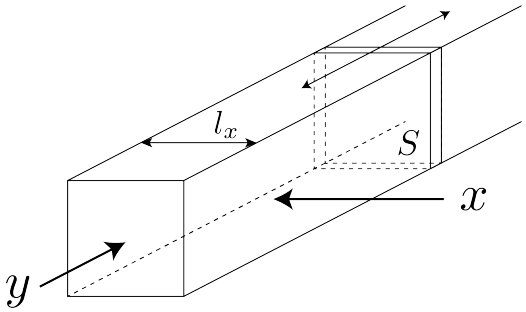
A.1 The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-}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

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

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

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



Use the following definitions if necessary.

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

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

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

Lambert–Beer Kanunu?

Toplam puanın %8'i				
Problem	A.1	B.1	B.2	**Toplam**
Puanlar	10	6	6	**22**
Alınan puan				

Bu problemde, hücrenin ve solventin absorbsiyonunu (soğurma) göz ardı ediniz. Tüm çözeltilerin ve gazların sıcaklıkları 25 °C'de sabit tutulmaktadır.

Bölüm A

Sulu bir **X** çözeltisi HA and NaA kullanılarak hazırlanmıştır. **X** çözeltisindeki $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ derişimleri sırasıyla, 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, ve1.00×10^{-4} mol L^{-1} şeklindedir ve bu değerler aşağıdaki asit-baz dengesiyle uyum halindedir:

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

Bölüm A'da ışık yolunun uzunluğu l 'dir. Seyreltme kaynaklı yoğunluk değişimini göz ardı edin. (1) numaralı denklem dışında başka bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediğini varsayın.

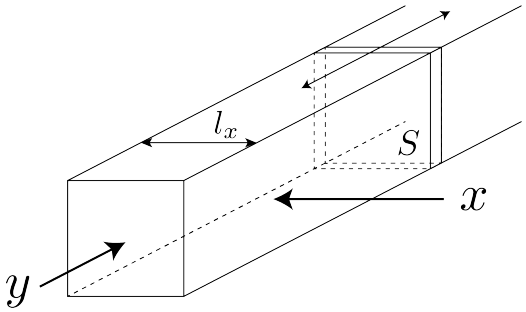
A.1 λ_1 Dalgaboyunda, **X**'in absorbansı A_1'dir. Ardından, **X** çözeltisi, pH = 2.500 olan hidroklorik asit kullanılarak ilk hacminin iki katına seyreltildi. Seyreltme sonrası, absorbans değerinin λ_1'de hala A_1 olduğu bulundu. ε_{HA} ve ε_{A^-}, sırasıyla HA ve A^-'nin λ_1'deki absorbsiyon katsayılarını gösteriyorsa, $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ oranını **belirleyiniz.** 10pt

Bölüm B

Gaz fazındaki aşağıdaki dengeyi ele alalım.

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

Kesit alanı (cross-section) S olan (aşağıdaki şekle bakınız) ve hareket edebilen şeffaf bir duvara sahip küboid bir konteynır P basıncında saf D gazı ile dolduruluyor ve toplam basınç P olarak sabit kalacak şekilde dengeye gelmesi sağlanıyor. Gazın absorbans değeri $A = \varepsilon(n/V)l$ şeklindedir. Burada ε, n, V, ve l sırasıyla absorbsiyon katsayısı, mol cinsinden gaz miktarı, gazın hacmi ve ışık yolunun uzunluğudur. Gaz karışımının tüm bileşenlerinin ideal gaz şeklinde davrandığını varsayın.



Gerekli olması durumunda aşağıdaki tanımları kullanın.

	Başlangıç hali		Denge sonrası	
	D	M	D	M
Kısmi basınç	P	0	p_D	p_M
Mol cinsinden miktar	n_0	0	n_D	n_M
Hacim	V_0		V	

B.1 Gazın λ_{B1}'deki absorbansı, x yönünden ölçüldüğünde ($l = l_x$) hem başlangıçta hem de denge sonrası A_{B1} olarak bulunmuştur. ε_D ve ε_M , sırasıyla D ve M'nin λ_{B1}'deki absorbsiyon katsayılarını gösteriyorsa, $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ oranını **belirleyiniz.** 6pt

B.2 Gazın λ_{B2} 'deki absorbansı, y yönünden ölçüldüğünde hem başlangıçta ($l = l_{y0}$) hem de dengede ($l = l_y$) A_{B2} olarak bulunmuştur. λ_{B2}'deki $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ oranını **belirleyiniz.** 6pt

Lambert–Beer Kanunu?

Bölüm A

A.1 (10 pt)

(Bir sonraki sayfada devam etmektedir)

A.1 (cont.)

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

Bölüm B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

TUR-1 C-4 C-1

TUR-1 C-4 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

The Redox Chemistry of Zinc

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

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

Part A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Part B

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

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

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

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

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

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

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

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

Mt. Fuji

B.3 Consider the change of e.m.f. of a zinc–air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

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

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

B.4 **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ and $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ at $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt

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

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

Çinkonun Redoks Kimyası

Toplam puanın %11'i							
Soru	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Toplam
Puan	6	5	4	3	5	9	**32**
Alınan puan							

Çinko uzun zamandır pirinç ve çelik malzemeler için alaşım olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sularda bulunan çinko, suyu detoksifiye (detoxify) etmek için çökeltme ile ayrılır ve elde edilen çökelti geri kazanılmak üzere indirgenir ve metalik çinko olarak yeniden kullanılır.

Bölüm A

Çinko hidroksit $Zn(OH)_2(s)$'in 25 °C' deki çözünme dengesi ve ilgili denge sabitleri 1-4 eşitliklerinde verilmiştir. (s = katı, l = sıvı)

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

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

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

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

Çinkonun çözünürlüğü, *S*, (doymuş sulu bir çözeltideki çinko konsantrasyonu) eşitlik 5'te verilmiştir.

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

A.1 1-4 eşitliğindeki dengeler kurulduğu zaman, $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ ve $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ arasında $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$' nin en yüksek olduğu pH aralığını **hesaplayınız**. 6pt

A.2 pH = 7.00 olan doymuş sulu bir $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ çözeltisi hazırlanmış ve süzülmüştür. pH'ını 12.00' ye çıkarmak için bu süzüntüye NaOH ilave edilmiştir. pH'ı 7.00' dan 12.00' a yükseltirken çöken çinkonun molar yüzdesini **hesaplayınız**. Hacim ve sıcaklık değişikliklerini dikkate almayınız. 5pt

Bölüm B

Daha sonra, geri kazanılan çinko hidroksit, aşağıdaki reaksiyona göre çinko oksit elde etmek için ısıtılır:

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

Çinko oksit sonra hidrojen ile reaksiyona girerek metalik çinkoya indirgenir:

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

B.1 Reaksiyon (7)' nin, 1 bar' da tutulan hidrojen basıncında devam etmesi için üretilen su buharının kısmi basıncını azaltmak gerekmektedir. 300 C°' de, reaksiyon (7)' nin ilerlemesine izin vermek için su buharının kısmi basıncının üst sınırını **hesaplayınız**. Burada, tüm gaz türleri için 300 °C ve 1 bar' da çinko oksit ve suyun Gibbs oluşum enerjileri sırasıyla
$\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$
$\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$'dür. 4pt

Metalik çinko, metal-hava pilleri için negatif elektrot (anot) malzemesi olarak kullanılır. Elektrot, Zn ve ZnO'dan oluşur. 25 °C ve 1 bar basınçta, elektromotor kuvveti (e.m.f.), E°, ile elektrik üretmek için aşağıdaki redoks reaksiyonu kullanılmaktadır.

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

B.2 Bir çinko-hava pili, 24 saat boyunca 20 mA' de deşarj edilmiştir. Pilin negatif elektrodunun (anot) kütlesindeki değişimini **hesaplayınız.** 3pt

Fuji Dağı

B.3 Bir çinko-hava pilinin e.m.f.' sindeki değişiminin çevreye bağlı olduğunu düşününüz. Sıcaklığın ve yüksekliğin sırasıyla $-38\,^{\circ}$C (Şubat) ve 3776 m olduğu Fuji Dağı'nın zirvesindeki e.m.f.'yi **hesaplayınız**. Atmosferik basınç aşağıdaki gibi gösterilir, 5pt

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

yükseklik $h\,[\text{m}]$ ve sıcaklık $T\,[^{\circ}\text{C}]$'dir. Oksijenin atmosferdeki molar oranı %21' dir. Reaksiyon (8)' in $-38\,^{\circ}$C ve 1 bar'da Gibbs enerji değişimi $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}\,\text{kJ mol}^{-1}$'dür.

B.4 Reaksiyon (6) için 25 °C'de Gibbs enerji değişimini **hesaplayınız**. 25 °C ve 1 bar' daki standart indirgeme potansiyellerinin, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ve $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, sırasıyla (10) ve (11) de verildiğini dikkate alınız. 9pt

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

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

Çinkonun Redoks Kimyası

Bölüm A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Bölüm B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

TUR-1 C-5 C-1

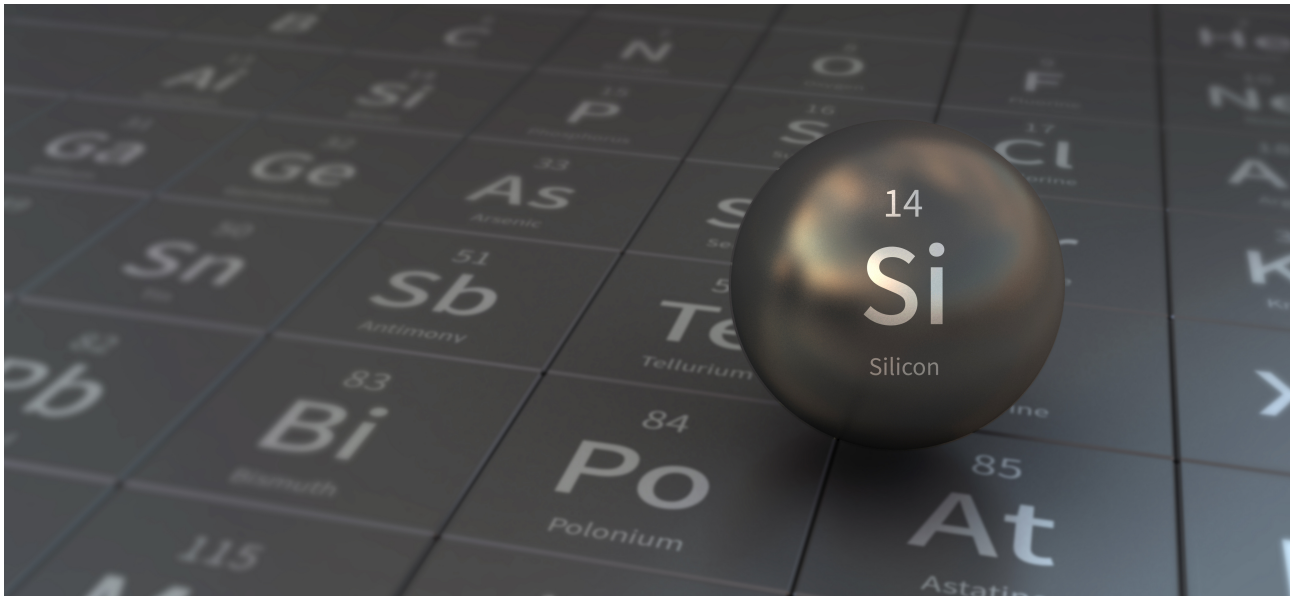
TUR-1 C-5 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

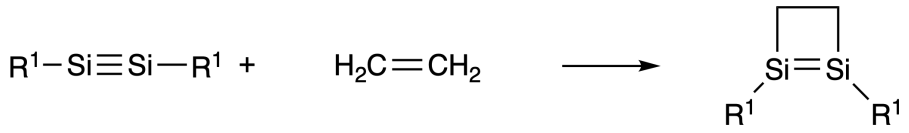
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



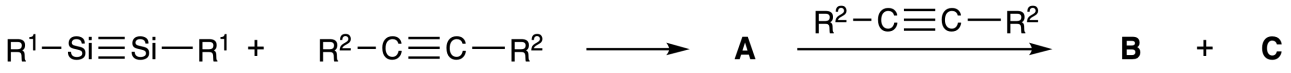
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

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

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

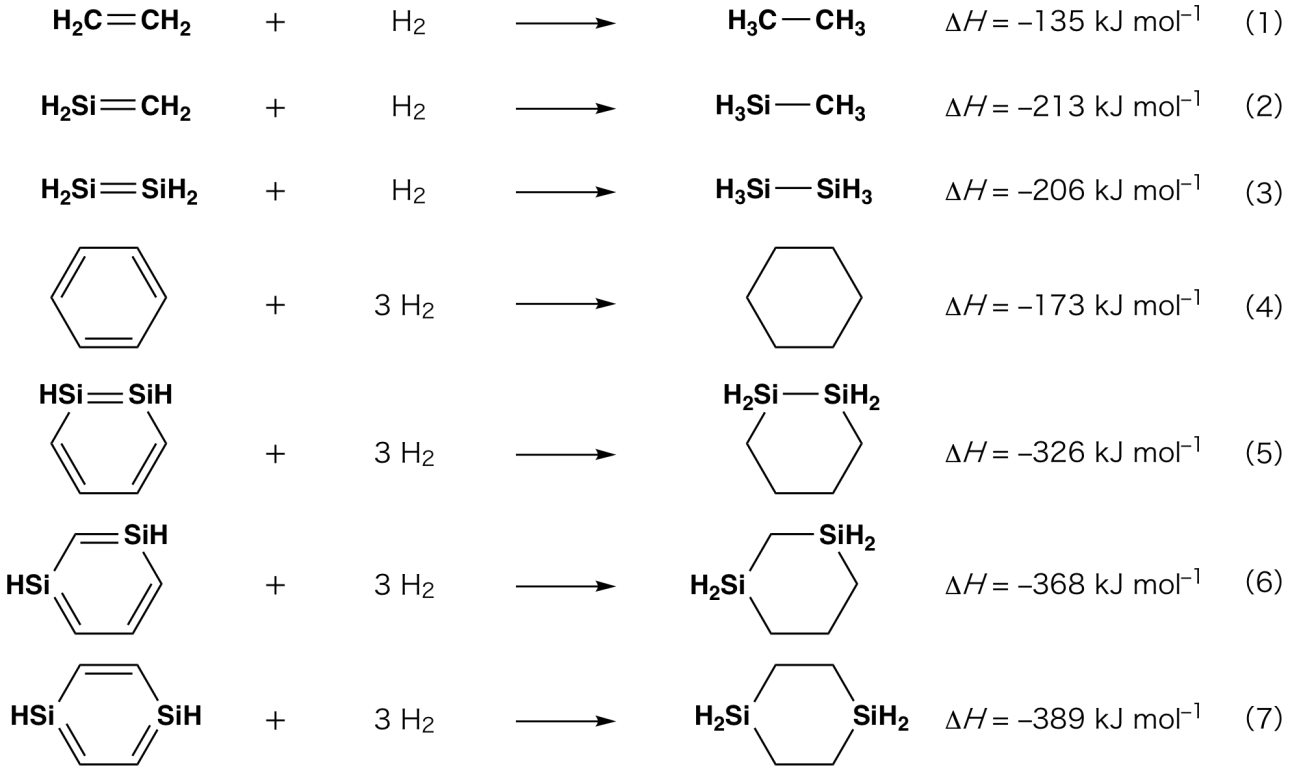


Fig. 1

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

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

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

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

Part B

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

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

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

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

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

· Procedure

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

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

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

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

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

Table 1

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

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

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

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

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

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

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

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

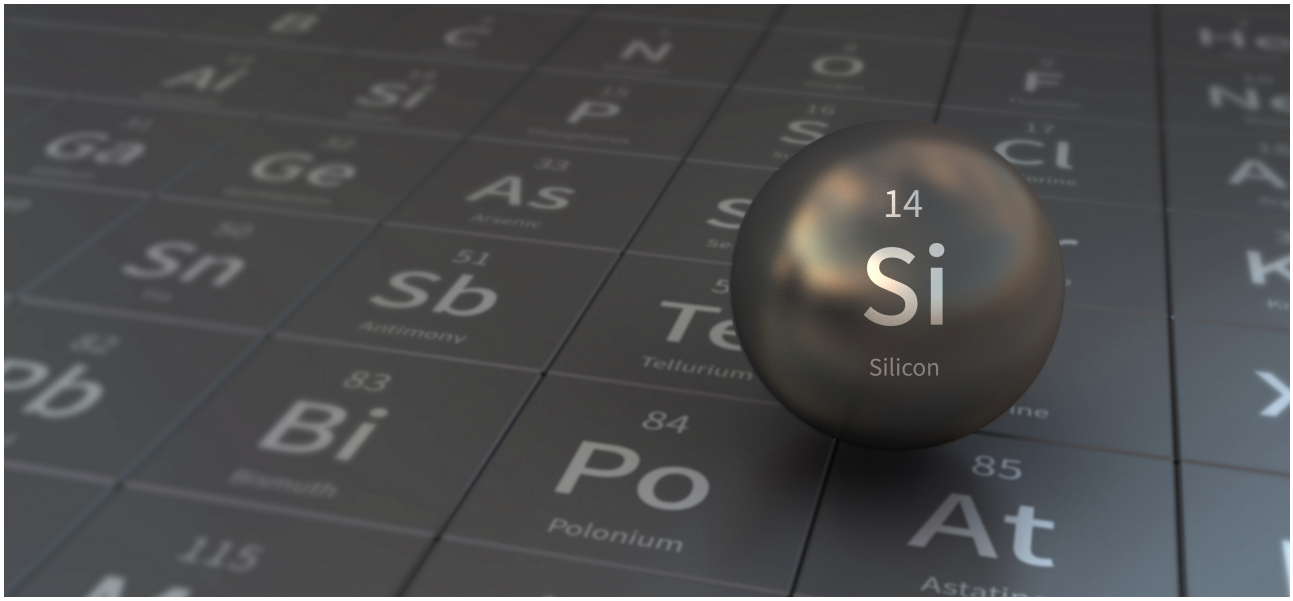
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

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

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

Gizemli Silisyum

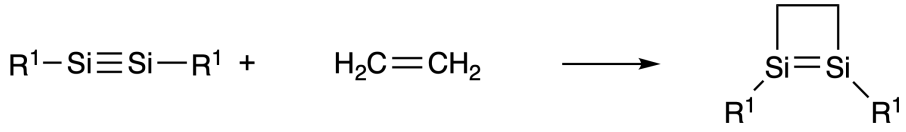
Toplam puanın % 12'si								
Problem	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Toplam**
Puan	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Alınan Puan								



Silisyum da karbon gibi bir 14. grup elementi olmasına rağmen, iki elementin özellikleri büyük farklılık göstermektedir.

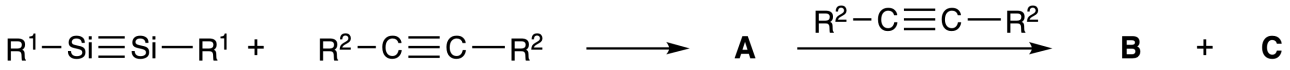
Bölüm A

Karbon-karbon üçlü bağının aksine, $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: organik sübstitüent) şeklinde formüle edilen bir bileşikteki silisyum-silisyum üçlü bağı oldukça yüksek reaktiviteye sahiptir. Örneğin, bu bileşik etilen ile tepkimeye girerek dört-üyeli halkaya sahip siklik bir ürün vermektedir.



$R^1–Si \equiv Si–R^1$ bileşiği, bir alkin ($R^2–C \equiv C–R^2$) ile muamele edildiğinde, önce bir ara ürün olarak dört-üyeli halkasal bileşik **A** oluşmaktadır. **A**'nın bir başka $R^2–C \equiv C–R^2$ ile ikinci bir reaksiyonu **B** ve **C** izomerlerini vermektedir. Her iki izomer de $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$ şeklinde formüle edilebilen ve altı-üyeli halka içeren

'disilabenzen' olarak adlandırılan, benzen-benzeri halkasal konjuge yapılardır.



Bu Si_2C_4 altı-üyeli halka iskeletlerinin ^{13}C NMR analizi **B** için iki sinyal ve **C** için bir sinyal göstermektedir.

A.1 **A**, **B**, and **C**'nin yapılarını -olası rezonans yapılarından biri ile- R^1, R^2, Si ve C kullanarak **çiziniz.** 9pt

A.2 Benzen ve **C** ($R^1 = R^2 = H$ olduğu durum) için aromatik kararlılık enerjisini (AKE) pozitif değer olarak **hesaplayınız.** Bunun için aşağıda (Fig. 1) bazı doymamış sistemlerin hidrojenasyon reaksiyonları için gösterilen entalpi değişim değerlerini göz önüne alınız. 7pt

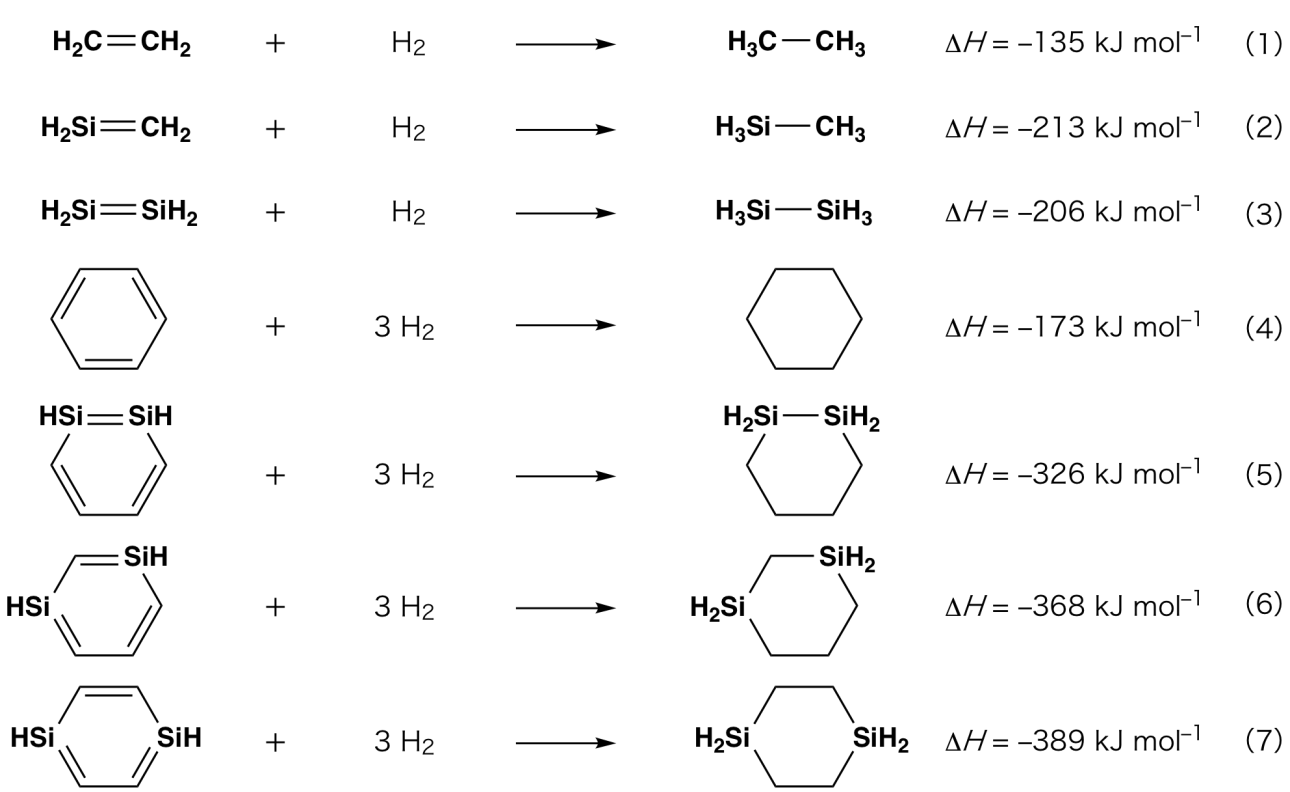


Fig. 1

C'nin ksilen içindeki bir çözeltisi ısıtıldığında, **D** ve **E** bileşiklerinin bir denge karışımını vermek üzere izomerleşmeye uğruyor. Molar oran, 50.0 °C'de **D** : **E** = 1 : 40.0 ve 120.0 °C'de **D** : **E** = 1 : 20.0 şeklindedir.

A.3 **D**'nin **E**'ye dönüşümü için ΔH değerini **hesaplayınız.** ΔH'ın sıcaklığa bağımlı olmadığını varsayınız. 6pt

C'nin **D**'ye ve **E**'ye izomerleşmesi π-bağlarının σ-bağlarına dönüşümü ile gerçekleşmekte olup herhangi bir σ-bağı kırılması içermez. Bir ^{13}C NMR analizi **D**'nin Si_2C_4 iskeleti için bir sinyal gösterirken, **E**'ninki için iki sinyal göstermektedir. **D**'nin iskeleti hiç üç-üyeli halka içermezken, **E** bileşiği aynı kenarı paylaşan iki üç-üyeli halkaya sahiptir.

A.4 **D** ve **E**'nin yapılarını R^1, R^2, Si ve C kullanarak **çiziniz.** 10pt

Bölüm B

Silisyum, flor benzeri elektronegatif elementler ile yüksek koordinasyona sahip (> dört sübstitüent) bileşikler oluşturabilmektedir. Metal florürlerin sıklıkla florinasyon bileşiği olarak kullanılması gibi, yüksek koordinasyona sahip silisyum florürler de florinasyon bileşiği olarak davranabilirler. CCl_4 bileşiğinin florinasyon tepkimesi Na_2SiF_6 kullanılarak aşağıda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

- **Na_2SiF_6 Çözeltisinin standardizasyonu :**

· Hazırlanış

F'nin sulu çözeltisi: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) suda çözündü (toplam hacim: 200 mL).

G'nin sulu çözeltisi: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) suda çözündü (toplam hacim: 200 mL).

· Hazırlanış

Ce^{3+}'ya koordine olan ve indikatör olarak kullanılan ksilenol oranj eşliğinde, **F**'nin bir çözeltisinin (50.0 mL) **G** çözeltisinin damla damla eklenmesi ile gerçekleştirilen çöktürme tirasyonu. **G**'nin çözeltisinden 18.8 mL eklenmesinin ardından, çözeltinin rengi sarıdan kırmızı-mor renge dönüyor. Oluşan çökelti Ce^{3+} içeren bir ikili bileşiktir (binary compound), ve silisyum içeren tek ürün$Si(OH)_4$'tür.

B.1 Na_2SiF_6 bileşiğinin $Ce_2(SO_4)_3$ ile olan reaksiyonu için denkleştirilmiş denklemi **yazınız.** 5pt

- **CCl_4'ün Na_2SiF_6 ile Reaksiyonu:**

Aşağıdaki basamaklarda buharlaşma vb. ile olan madde kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir.

Na_2SiF_6(x [g]), CCl_4'e (500.0 g) eklendi ve basınca dayanıklı, kapalı bir reaksiyon kabında 300 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyona girmeyen Na_2SiF_6 ve oluşan NaCl filtrasyon ile uzaklaştırıldı. Süzüntü (filtrate) CCl_4 ile 1.00 L toplam hacme seyreltildi (**H** çözeltisi). **H** çözeltisinin ^{29}Si ve ^{19}F NMR spektrumları, silisyum içeren bileşik olarak sadece SiF_4'ün bulunduğunu gösterdi. ^{19}F NMR spektrumunda, SiF_4'e ek olarak, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 bileşiklerine karşılık gelen sinyaller gözlendi (Tablo 1). ^{19}F NMR spektrumundaki integrasyon değerleri flor çekirdeklerinin sayısıyla orantılıdır.

Tablo 1

^{19}F NMR verileri	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
İntegrasyon oranı	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4, aşağıda gösterilen (8) numaralı denkleme göre H_2SiF_6 oluşturacak şekilde hidroliz olmaktadır.

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

H çözeltisi (10 mL), SiF_4'ün tamamen hidroliz olmasıyla sonuçlanacak şekilde aşırı miktarda suya eklendi. Ayrıştırma sonrası, sulu çözeltideki hidroliz sonucu oluşan H_2SiF_6 nötralize edildi ve tamamen Na_2SiF_6'ya dönüştürüldü (**J** sulu çözeltisi).

İlk basamaktaki (altı çizili ifade) filtrasyon ile ayrılan, tepkimeye girmemiş Na_2SiF_6 ve NaCl çökeltisi, bir sulu çözelti vermek üzere suda tamamen çözündü. (**K** çözeltisi; 10.0 L).

Sonrasında, **G** çözeltisi kullanılarak ilave çöktürme titrasyonları gerçekleştirildi ve **G** ile yapılan titrasyonların dönüm noktaları için aşağıdaki değerler bulundu:

· **J** çözeltisi için (çözeltinin tamamı): 61.6 mL.

· 100 mL **K** çözeltisi için: 44.4 mL.

NaCl veya SiO_2'nin varlığının çöktürme titrasyonları üzerine hiç bir etkisi bulunmamaktadır.

B.2	Reaksiyon kabında oluşan NaCl'nin (altı çizili bilgi) kütlesini **hesaplayınız** ve başlangıç maddesi olarak kullanılan Na_2SiF_6'nın (x [g]) kütlesini **hesaplayınız.**	15pt

B.3	Başlangıç maddesi olarak kullanılan CCl_4'ün %77.8'si reaksiyona girmemiştir. Oluşan CF_3Cl'nin kütlesini **hesaplayınız.**	8pt

Gizemli Silisyum

Bölüm 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)

Bölüm B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(Bir sonraki sayfada devam etmektedir)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

TUR-1 C-6 C-1

TUR-1 C-6 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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

Volcano at Sakurajima island

Part A

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

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

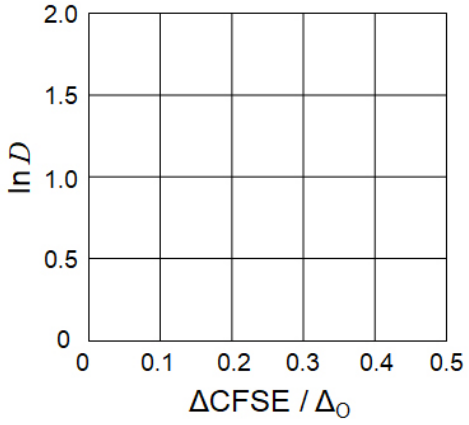
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

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

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

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

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



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

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

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

Part B

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

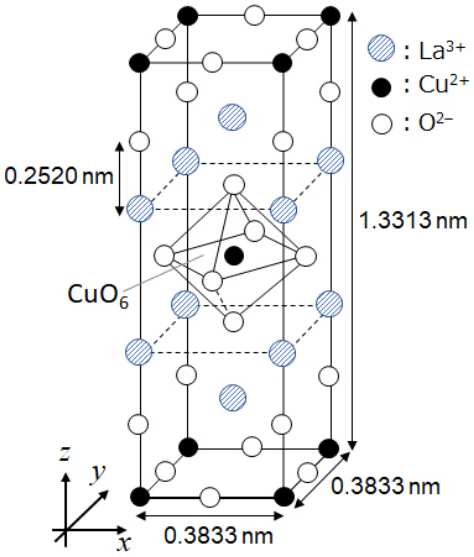


Fig. 1

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

B.1	**Write** the chemical formulae for **A** and **B**.	6pt
B.2	**Calculate** l_x and l_z using Fig. 1.	4pt
B.3	For Cu^{2+} in the distorted $[CuO_6]$ octahedron in **A** of Fig. 1, **write** the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and **draw** the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

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

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

Part C

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

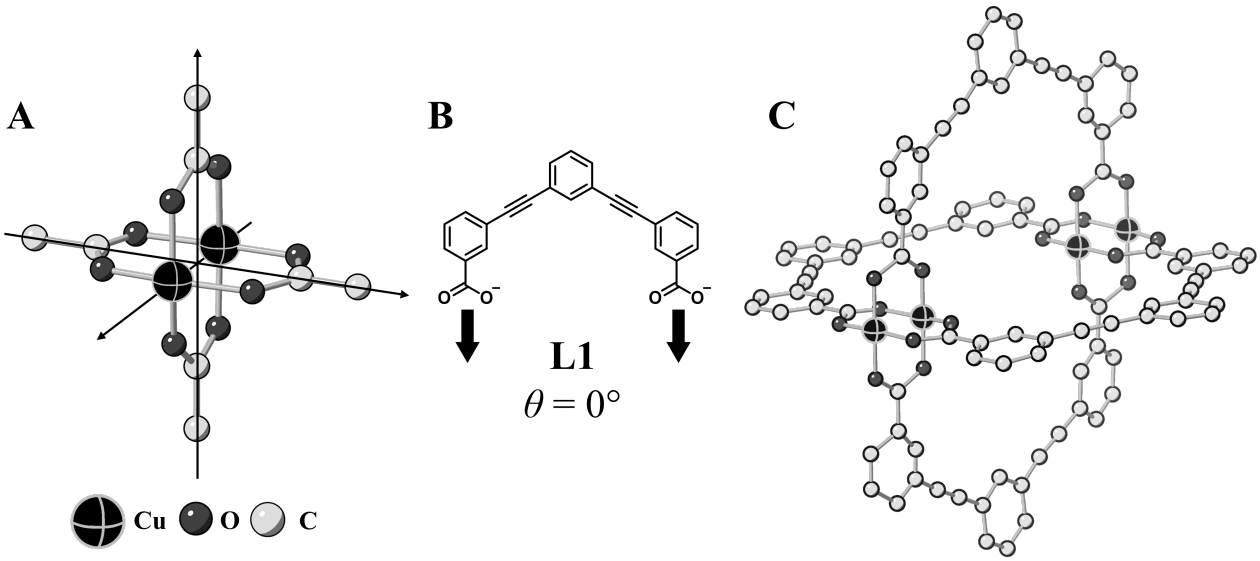
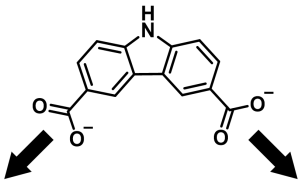


Fig. 2

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



L2

$\theta = 90°$

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

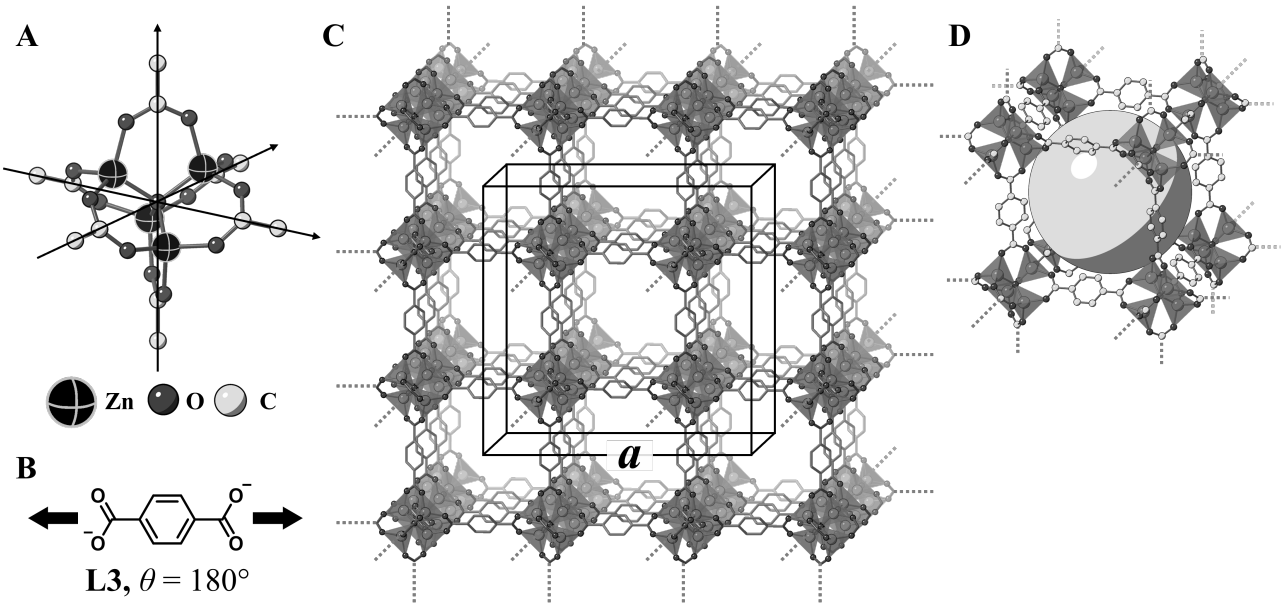


Fig. 3

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

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

Geçiş Metallerinin Katı Hal Kimyası

Toplam puanın %13'ü											
Soru	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Toplam**
Puan	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Alınan puan											

Sakurajima Adası'ndaki yanardağ

Bölüm A

Japonya, dünya çapında en fazla yanardağa sahip ülkelerden biridir. Silikat mineralleri magmadan kristallendiği zaman, magmadaki geçiş metali iyonlarının (M^{n+}) bir kısmı silikat minerallerine dahil olur. Problemde çalışılan M^{n+}, oksit iyonları (O^{2-}) tarafından koordine edilir ve magmada dört-koordinasyonlu tetrahedral (T_d), silikat minerallerinde altı- koordinasyonlu oktahedral (O_h) geometridedir, her ikisi de, yüksek spinli bir elektron konfigürasyonu sergilemektedir. M^{n+}'nın silikat mineralleri ve magma arasındaki dağılım katsayısı, D, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

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

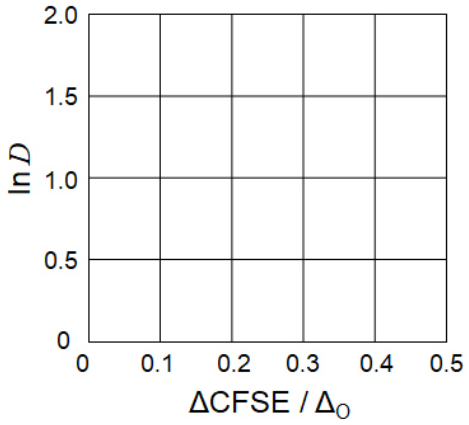
Burada, $[\mathrm{M}]_s$ ve $[\mathrm{M}]_l$, M^{n+}'nın sırasıyla silikat mineralleri ve magmadaki konsantrasyonlarıdır. Aşağıdaki tablo, örnek olarak Cr^{2+} ve Mn^{2+}'nin D değerlerini göstermektedir.

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

Δ_O ve $CFSE^O$, sırasıyla M^{n+}'nın bir O_h alanda d-orbitallerinin enerji ayrımı (yarılması) ve bir O_h alanda kristal alan kararlılık enerjisi olsun. Δ_T ve $CFSE^T$ ise T_d alanı için karşılık gelen değerler olsun.

A.1 Cr^{2+}, Mn^{2+} ve Co^{2+} için, $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE'$ yi Δ_O cinsinden **hesaplayınız**. 6pt
$\Delta_T = 4/9\Delta_O$ olduğunu varsayınız.

A.2 Aşağıda gösterilen Kartezyen koordinat sisteminde $\ln D'$ ye karşı $\Delta CFSE/\Delta_O$ grafiğinde doğrusal bir ilişki gözlenir. Co^{2+} için D'yi **tahmin ediniz**. 3pt



Metal oksitler (MO; M: Ca, Ti, V, Mn veya Co), M^{n+}' nın yüksek-spin elektron konfigürasyonu ile bir O_h geometrisini benimsediği kaya tuzu yapısında kristallenirler. Bu oksitlerin örgü (lattice) entalpisi, esas olarak iyonların yarıçapına ve yüküne dayanan Coulomb etkileşimleri tarafından belirlenir ve biraz O_h alanda M^{n+}'nın CFSE 'nin de katkısı vardır.

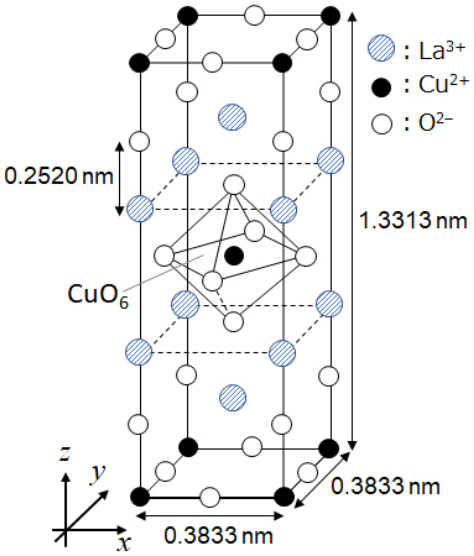
A.3 (a) ile (f) arasındaki seçeneklerden birinden uygun örgü entalpileri [kJ mol^{-1}] setini **seçiniz**. 3pt

	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

Bölüm B

La^{3+} ve Cu^{2+} içeren karışık bir oksit **A**, Şekil 1'de gösterilen tetragonal birim hücrede kristallenmektedir. $[CuO_6]$ oktahedronunda, z-ekseni (l_z) boyunca Cu–O mesafesi, x-ekseninden (l_x) daha uzundur ve $[CuO_6]$ normal O_h geometrisinden bozulmuştur (distorted). Bu bozulma e_g orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) dejenerasyonunu (degeneracy) ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 1

A, metal klorürlerin skuarik (squaric) asit ($C_4H_2O_4$) yani bir diasit içeren seyreltik sulu amonyak çözeltisi içinde karıştırılmasıyla oluşan **B** kompleksinin, termal bozunmasıyla (piroliz) sentezlenebilir. **B**'nin kuru havadaki piroliz davranışı, kristal suyunun kaybı nedeniyle 200 °C'ye kadar % 29.1'lik bir ağırlık kaybı ve ardından CO_2 salınımı nedeniyle 700 °C'ye kadar başka bir ağırlık kaybı gösterir. **B**'den **A** oluşumu sırasında toplam ağırlık kaybı % 63.6'dır. Piroliz reaksiyonunda sadece su ve CO_2'nin salındığına dikkat edilmelidir.

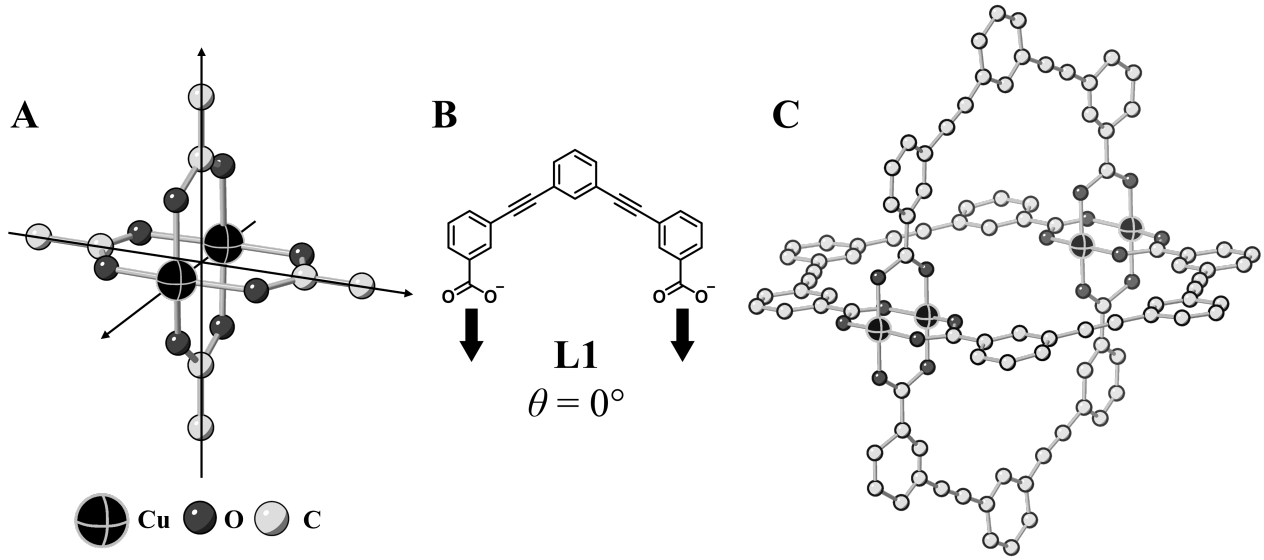
B.1	**A** ve **B**' nin kimyasal formüllerini **yazınız**.	6pt
B.2	Şekil 1'i kullanarak l_x ve l_z'yi **hesaplayınız**.	4pt
B.3	Şekil 1'de, **A**' daki bozulmuş $[CuO_6]$ oktahedronundaki Cu^{2+} için yarılmış (split) e_g orbitallerinin adlarını ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) (i) ve (ii)'ye **yazınız** ve elektron konfigürasyonunu cevap kağıdınızdaki noktalı kutuya **çiziniz**.	4pt

A bir yalıtkandır. Bir La^{3+}, bir Sr^{2+} ile değiştirildiği zaman, kristal kafeste elektriği iletebilen bir boşluk oluşturulur. Sonuç olarak, Sr^{2+} katkılı (doped) **A**, 38 K'nin aşağısında süper iletkenlik gösterir. **A** için bir sübstitüsyon reaksiyonu gerçekleştiğinde 2.05×10^{27} boşluk m^{-3} üretilir.

B.4	Sübstitüsyon reaksiyonundaki mol oranına göre, La^{3+} ile değiştirilen Sr^{2+}'nın yüzdesini **hesaplayınız**. Sübstitüsyon reaksiyonunun, yapısal iyonların değerliklerini ve kristal yapıyı değiştirmediğini dikkate alınız.	4pt

Bölüm C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$, iki Cu^{2+}'ya koordine dört $CH_3CO_2^-$'den oluşur (Şekil 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$, dört $CH_3CO_2^-$'ün karbon atomlarından geçen iki eksen ve hepsi birbirine göre dik (orthogonal) olan iki Cu^{2+} içinden geçen bir eksen ile yüksek yapısal simetri gösterir. $CH_3CO_2^-$ yerine bir dikarboksilat ligandı kullanıldığında bir "kafes kompleksi" oluşur. Kafes kompleksi $Cu_4(\mathbf{L1})_4$, düzlemsel dikarboksilat **L1** (Şekil 2B) ve Cu^{2+}'den (Şekil 2C) oluşur. Şekil 2B'de oklarla gösterilen iki karboksilatın koordinasyon yönleri arasındaki θ açısı, kafes kompleksinin yapısını belirler. θ, **L1** için 0°'dır. Şekil 2'de hidrojen atomlarının gösterilmediğine dikkat ediniz.

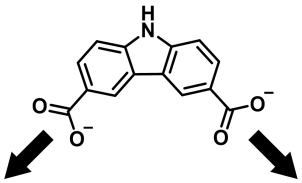


Şekil 2

Q6-5

TURKISH (Turkey)

C.1 Aşağıdaki düzlemsel dikarboksilat **L2**'nin θ değeri 90˚'ye sabitlenmiştir. Eğer, **L2** ve Cu^{2+}'den oluşan kafes kompleksinin bileşimi $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ ise *n* ve *m*' nin en küçük tamsayı kombinasyonunu **veriniz**. Sadece **L2**'deki CO_2^- gruplarının, Cu^{2+} iyonlarıyla bir koordinasyon bağı oluşturduğunu varsayınız. 5pt



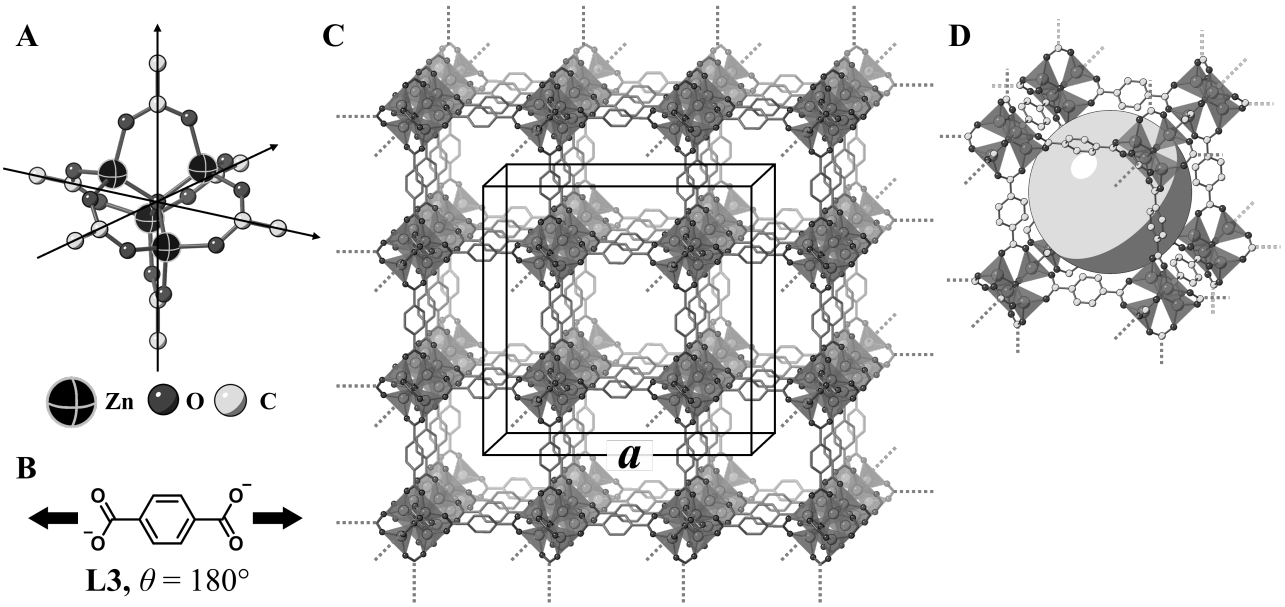
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

TURKISH (Turkey)

Bir çinko kompleksi, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, dört tetrahedral Zn^{2+}, altı $CH_3CO_2^-$ve bir O^{2-} içerir (Şekil 3A). $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$'da, O^{2-} orijinde (origin) bulunur ve $CH_3CO_2^-$'nin karbon atomlarından geçen üç eksen birbirine göre ortogonaldir. $CH_3CO_2^-$ yerine *p*-benzendikarboksilat (Şekil 3B, **L3**, θ = 180°) kullanıldığı zaman, Zn^{2+} kümeleri, "gözenekli koordinasyon polimeri" olarak adlandırılan kristal bir katı (**X**) oluşturmak üzere birbirine bağlanırlar (Şekil 3C). **X**'in bileşimi $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$' dir ve nano boyutlu gözeneklere sahip kübik kristal bir yapıya sahiptir. Bir gözenek, Şekil 3D'de bir küre olarak temsil edilir ve her tetrahedral Zn^{2+} kümesi, Şekil 3C ve 3D'de koyu gri çokyüzlü (polyhedron) olarak temsil edilir. Hidrojen atomlarının Şekil 3'te gösterilmediğine dikkat edin.



Şekil 3

C.2	**X**, bir kenar uzunluğu a (Şekil 3C) ve yoğunluğu 0.592 g cm^{-3}olan kübik bir birim hücreye sahiptir. a' yı [cm] cinsinden **hesaplayınız**.	5pt

C.3	**X**, hatırı sayılır sayıda gözenek içerir ve 1 g **X**, 1 bar ve 25 °C'de gözeneklerinde 3.0×10^2 mL CO_2 gazını barındırabilir. Gözenek başına ortalama CO_2 molekülü sayısını **hesaplayınız**.	5pt

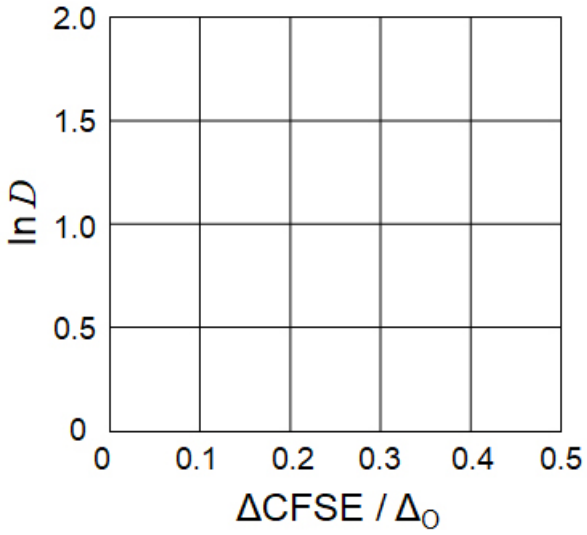
Geçiş Metallerinin Katı Hal Kimyası

Bölüm 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)

_____

Bölüm B

B.1 (6 pt)

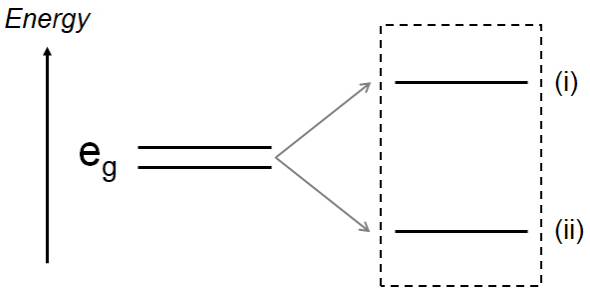
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Bölüm C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

TUR-1 C-7 C-1

TUR-1 C-7 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

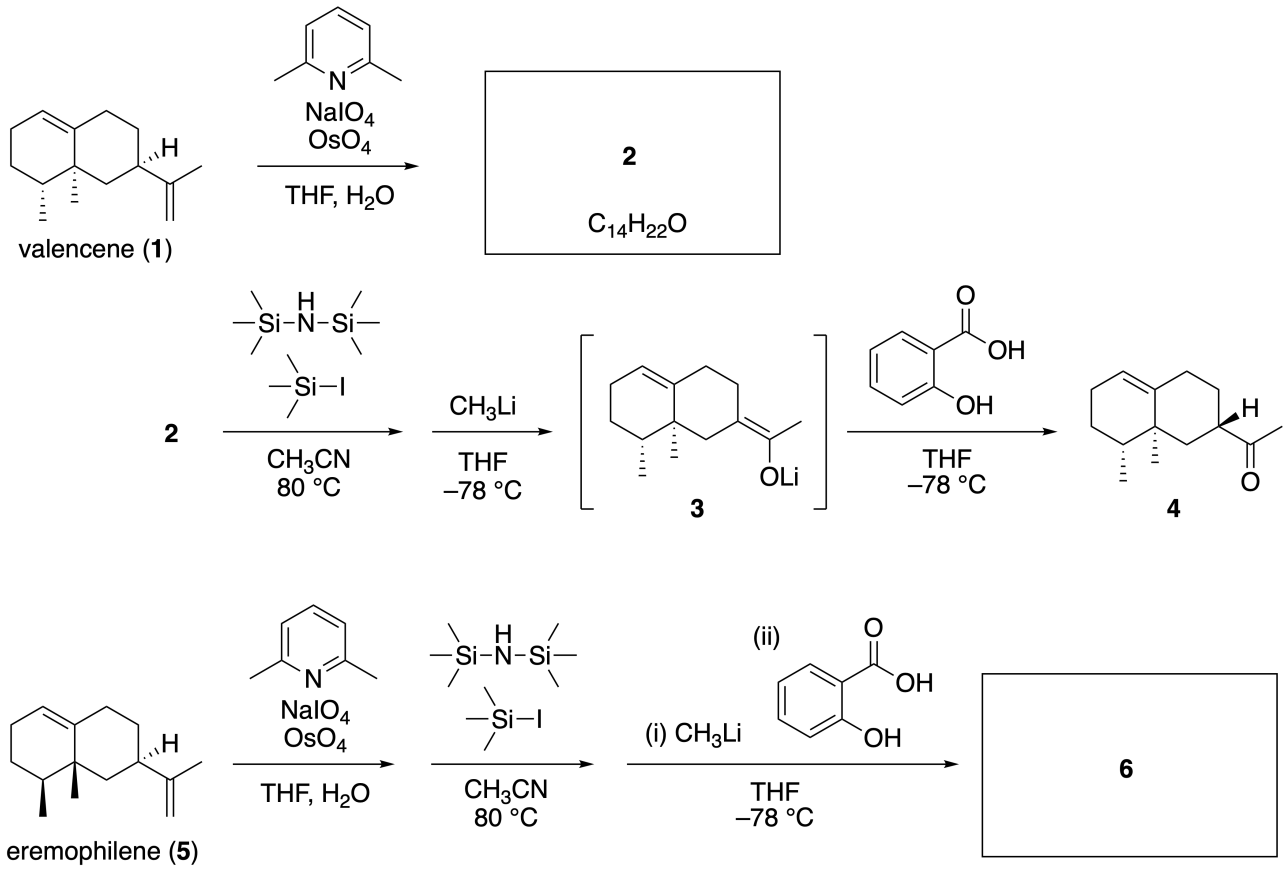
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

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

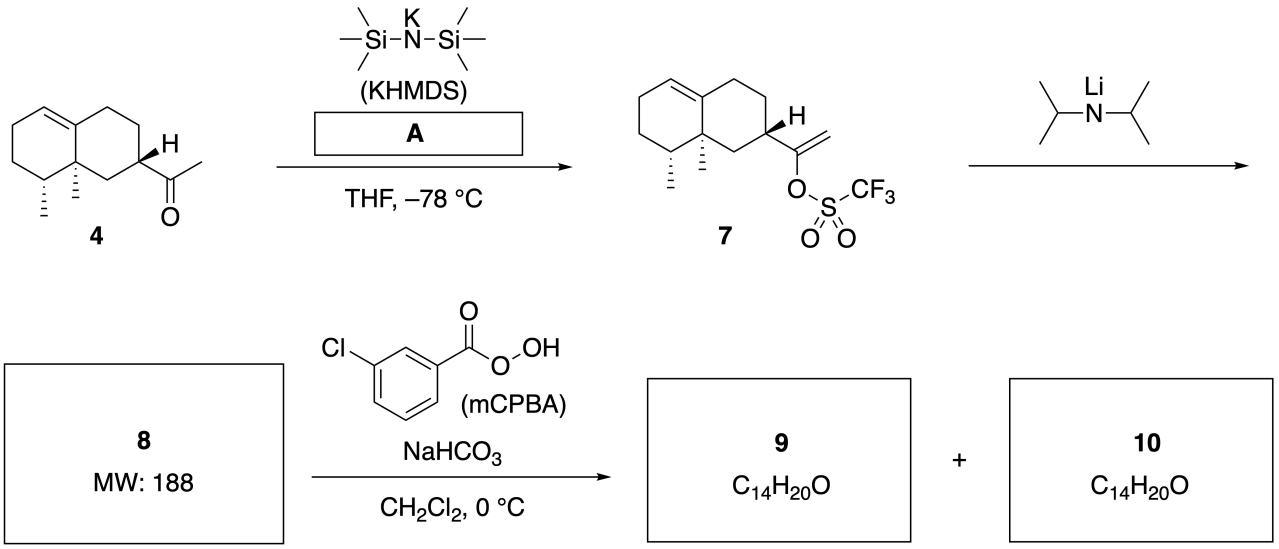
Inula linariifolia

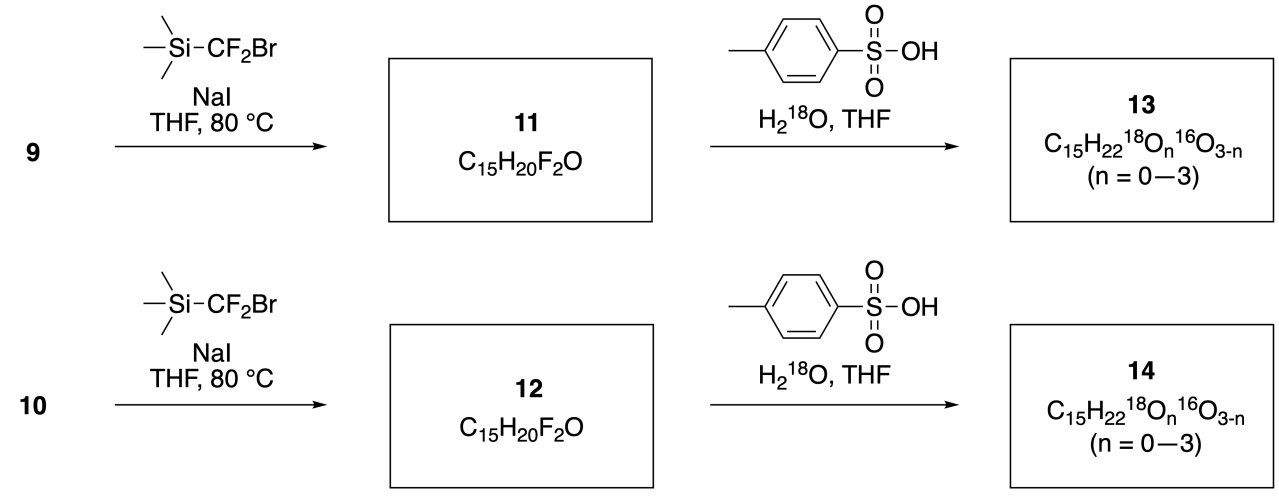


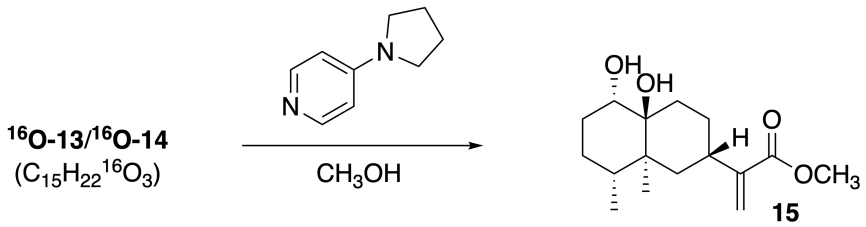
A.1	**Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary.	5pt

Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

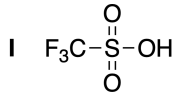
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

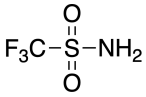


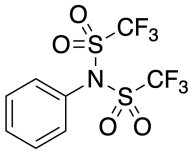


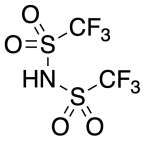


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

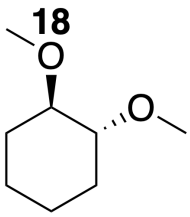
I 

II 

III 

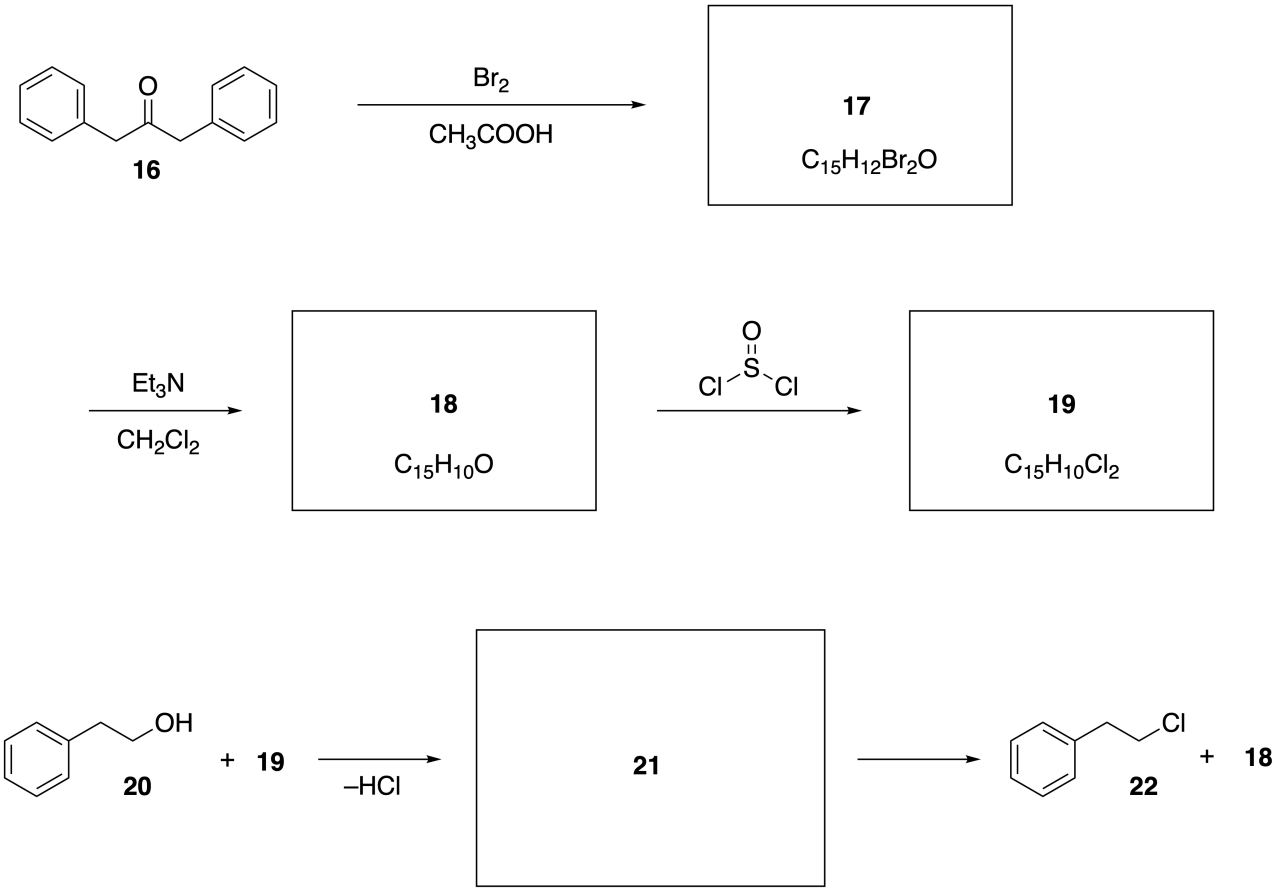
IV 

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



Part B

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



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

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

Non-benzenoid Aromatik Bileşikler İle Oynamak

Toplam puanın %13'ü					
Soru	A.1	A.2	A.3	B.1	**Toplam**
Puan	5	2	19	10	**36**
Alınan Puan					

Prof. Nozoe (1902–1996), organik kimyada geniş yere sahip benzenoid olmayan (non-benzenoid) aromatik bileşikler için araştırma alanını açmıştır.

Fotoğraf kaynağı: Tohoku Univ.

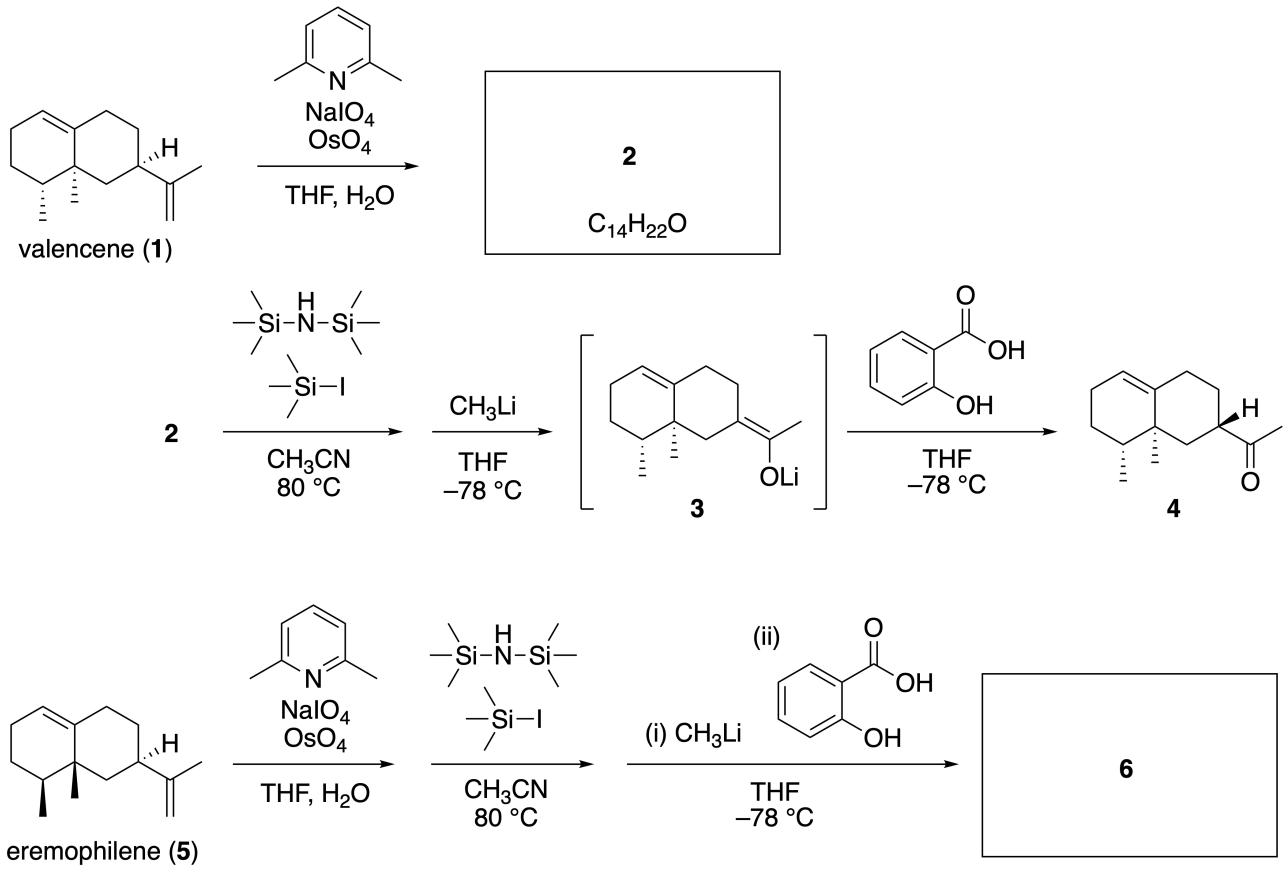
BÖLÜM A

Lineariifolianone, *Inula linariifolia*'dan izole edilmiş, benzersiz bir yapıya sahip doğal bir üründür. Valencen (**1**), tek aşamalı dönüşüm ile **2**'yi verir. Bu bileşik **3** üzerinden üç aşamalı dönüşüm ile keton **4**'ü oluşturur. Eremofilen (**5**), aynı şekilde dört aşamalı tepkimeler ile **6**'ya dönüştürülür.

Q7-2

TURKISH (Turkey)

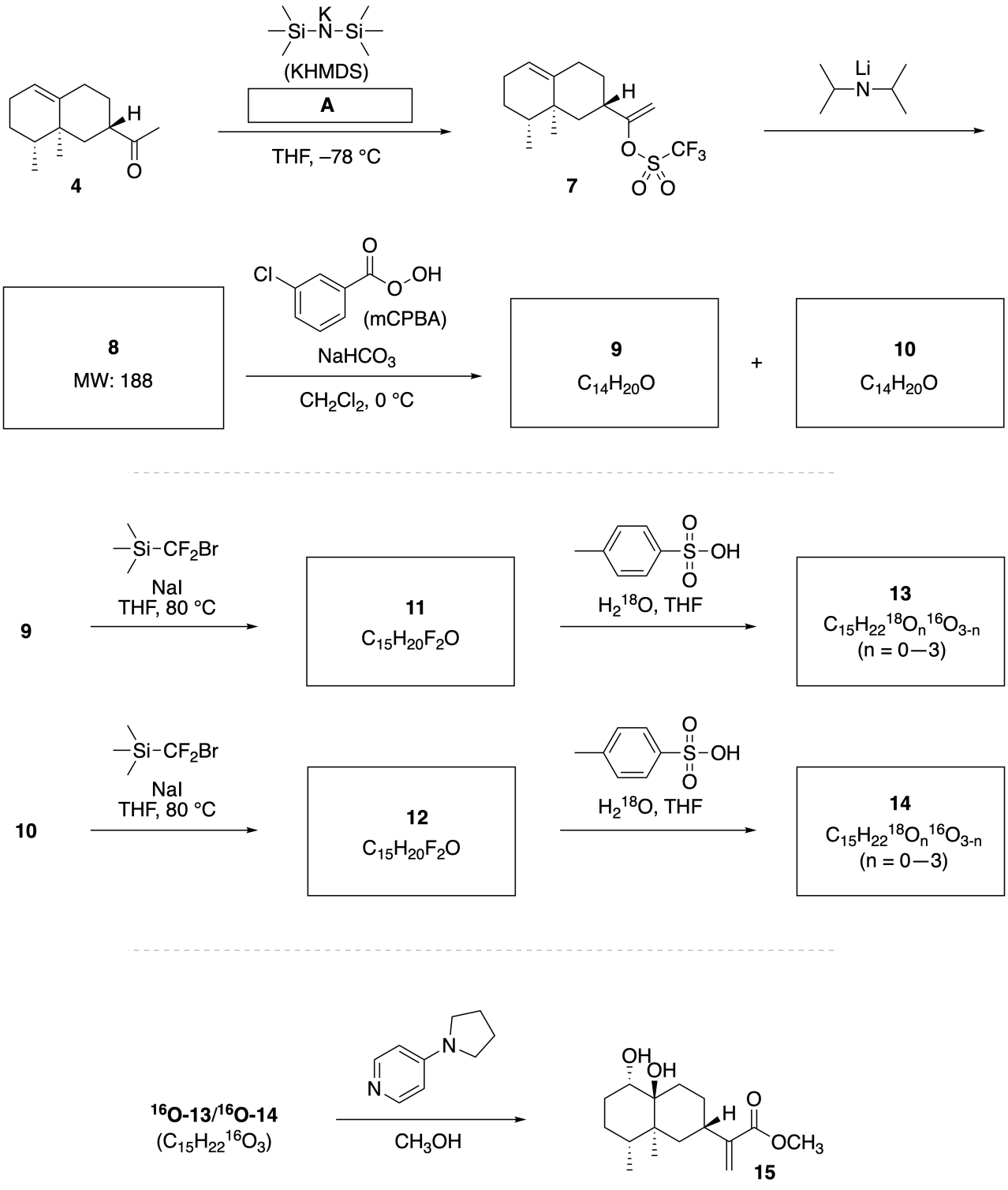
Inula linariifolia



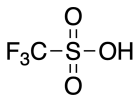
A.1 İlgili merkezlerde doğru stereokimyayı da göstererek **2** ve **6** yapılarını **çiziniz.** 5pt

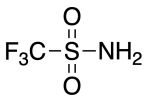
Daha sonra keton **4**, ester **15**'e dönüştürülür. Bileşik **8**'de (molekül ağırlığı: 188) **7**'deki tüm stereomerkezler aynı kalmaktadır. Bileşik **9** ve **10**, beş stereomerkeze sahiptir ve yapılarda karbon-karbon ikili bağı

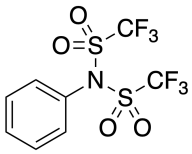
yoktur. **11** ve **12** numaralı bileşiklerden başlayarak, sırası ile ^{18}O izotopu ile işaretli lineariifolianonler **13** ve **14**'ün sentezi için, $H_2{}^{16}O$ yerine $H_2{}^{18}O$'nun kullanıldığını varsayınız. Bileşik **13** ve **14**, ^{18}O izotopu ile işaretli izotopomerlerdir. Hem **13** hem de **14**, izotopik etiketleme (işaretleme) göz ardı edilirse, aynı stereokimyaya sahip, aynı ürün olan **15**'i oluşturur.

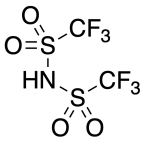


A.2 **A**'nın doğru yapısını **seçiniz.** 2pt

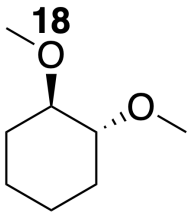
I 

II 

III 

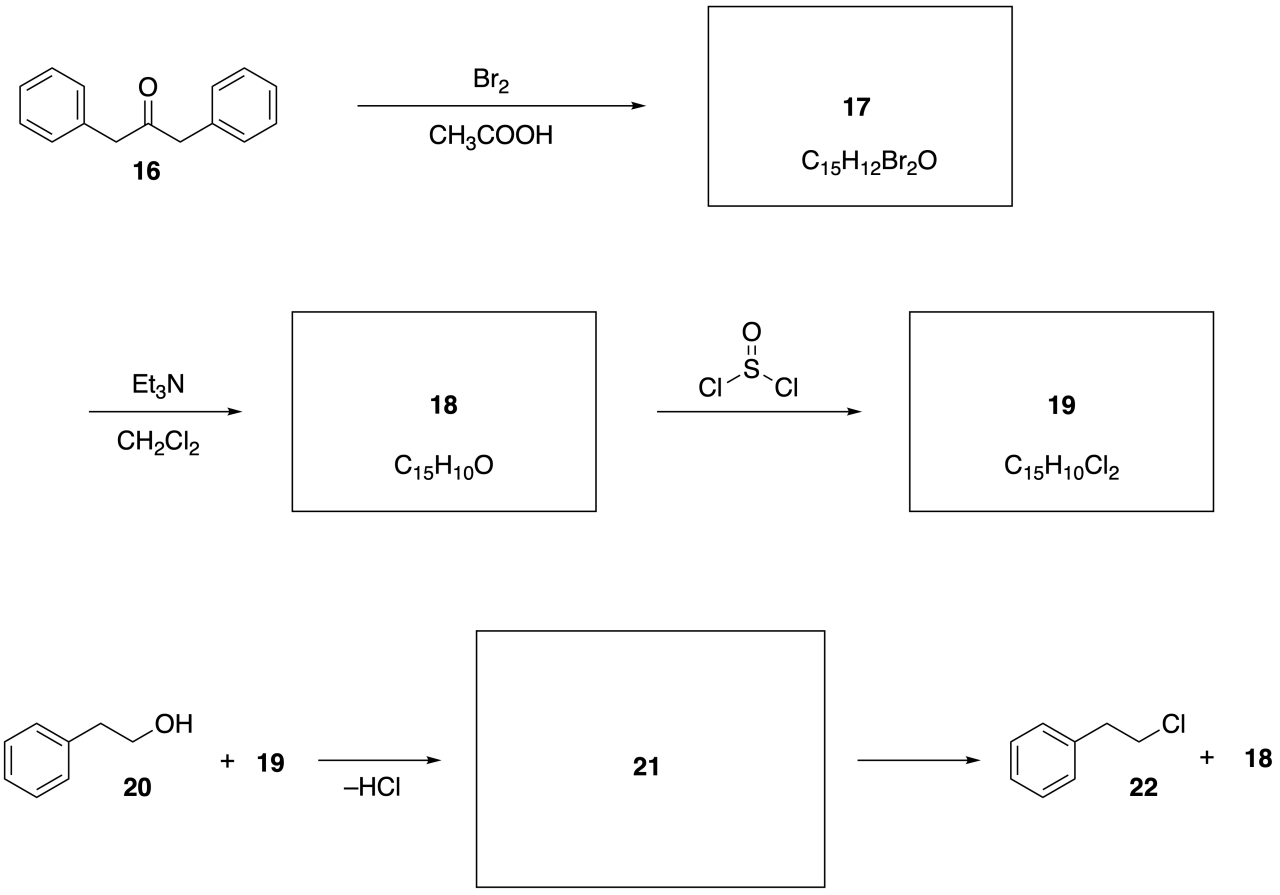
IV 

A.3 Gerekli yerlerde uygun stereokimyayı da göstererek **8**–**14** yapılarını **çiziniz**. Ayrıca, aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi, **13** ve **14** yapılarında ^{18}O ile işaretlenmiş atomları gösterin. 19pt



BÖLÜM B

Bileşik **19** aşağıda gösterildiği gibi sentezlenir. Non-benzenoid aromatiklik kavramı ile ilgili olarak, **19** alkoller için bir aktivatör olarak kullanılabilir ve **20** bileşiği iyonik ara ürün **21** üzerinden **22**'ye dönüşür. Bileşik **21**'in oluşumu NMR yoluyla gözlenebilse de, bu bileşik zamanla parçalanarak **18** ve **22** bileşiklerine dönüşür.



^{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	**17**–**19** ve **21** bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**. Stereokimyanın gösterilmesi gerekmiyor.	10pt

Non-benzenoid Aromatik Bileşikler İle Oynamak

Bölüm A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt) (pt =puan)	**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)

BÖLÜM B

B.1 (10 pt)

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

TUR-1 C-8 C-1

TUR-1 C-8 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

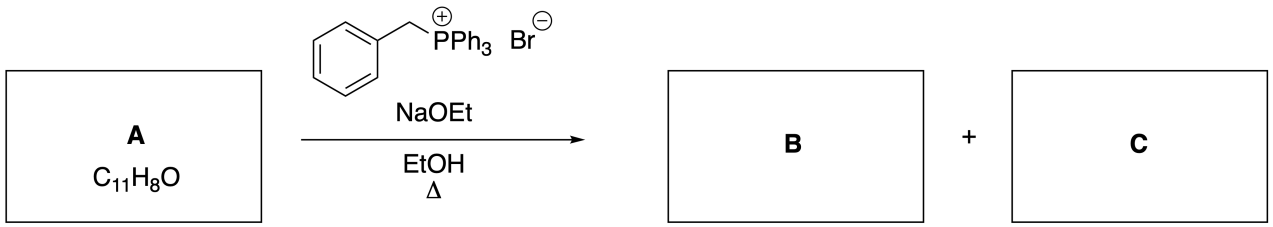
English (Official)

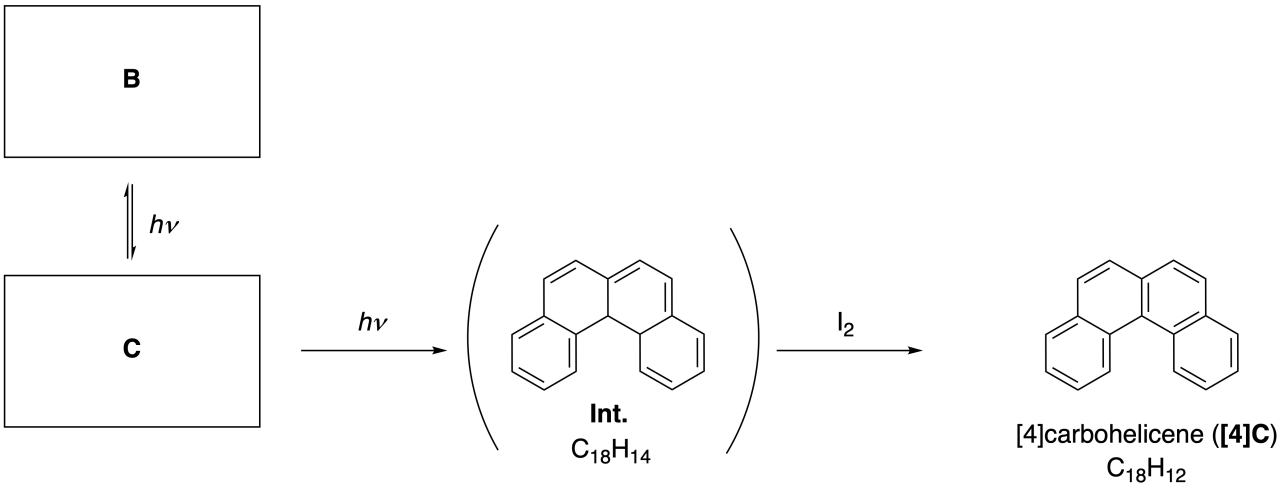
Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

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

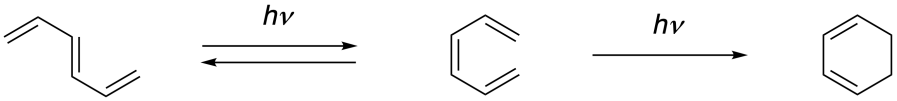
Part A

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





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

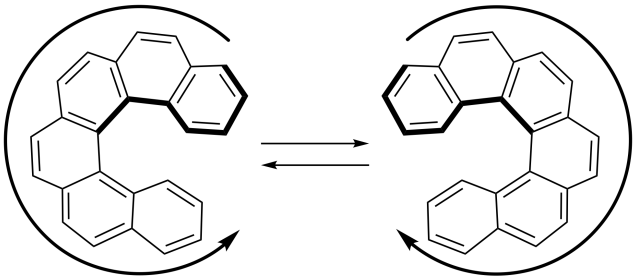


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

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

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



(*M*) (*P*)

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

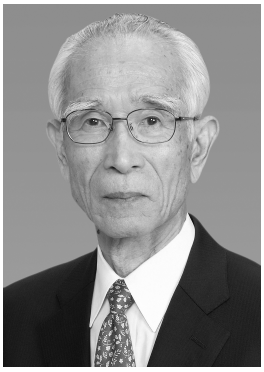
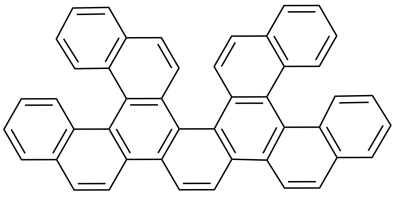
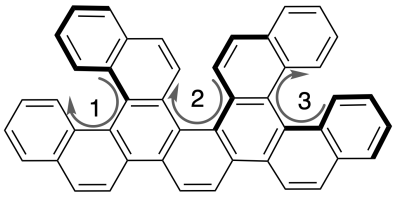


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

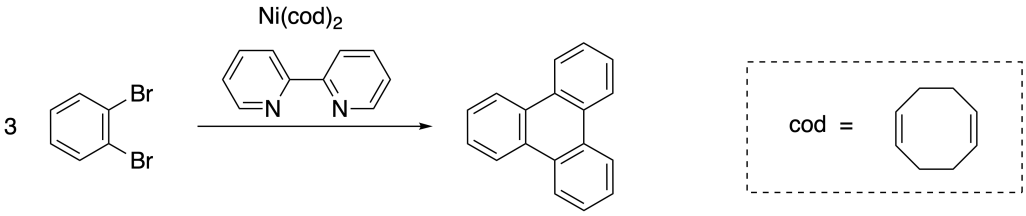


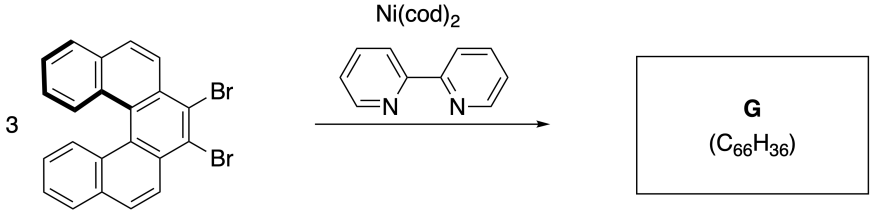
E



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

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

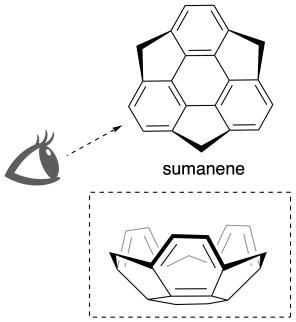




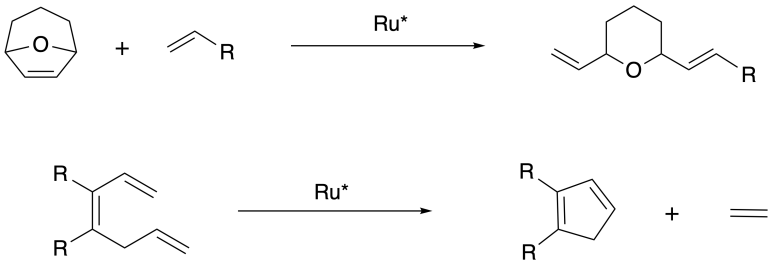
(*P*)-**F**

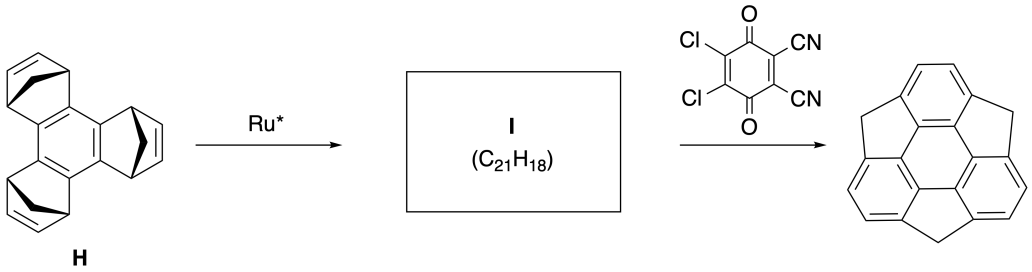
Part B

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

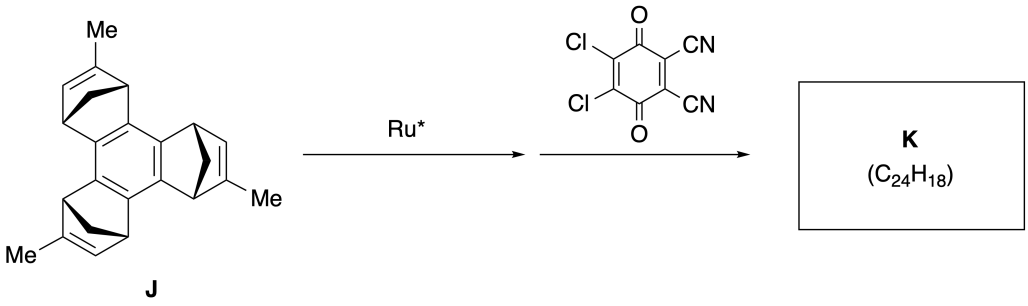


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





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



J

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

Q8-1

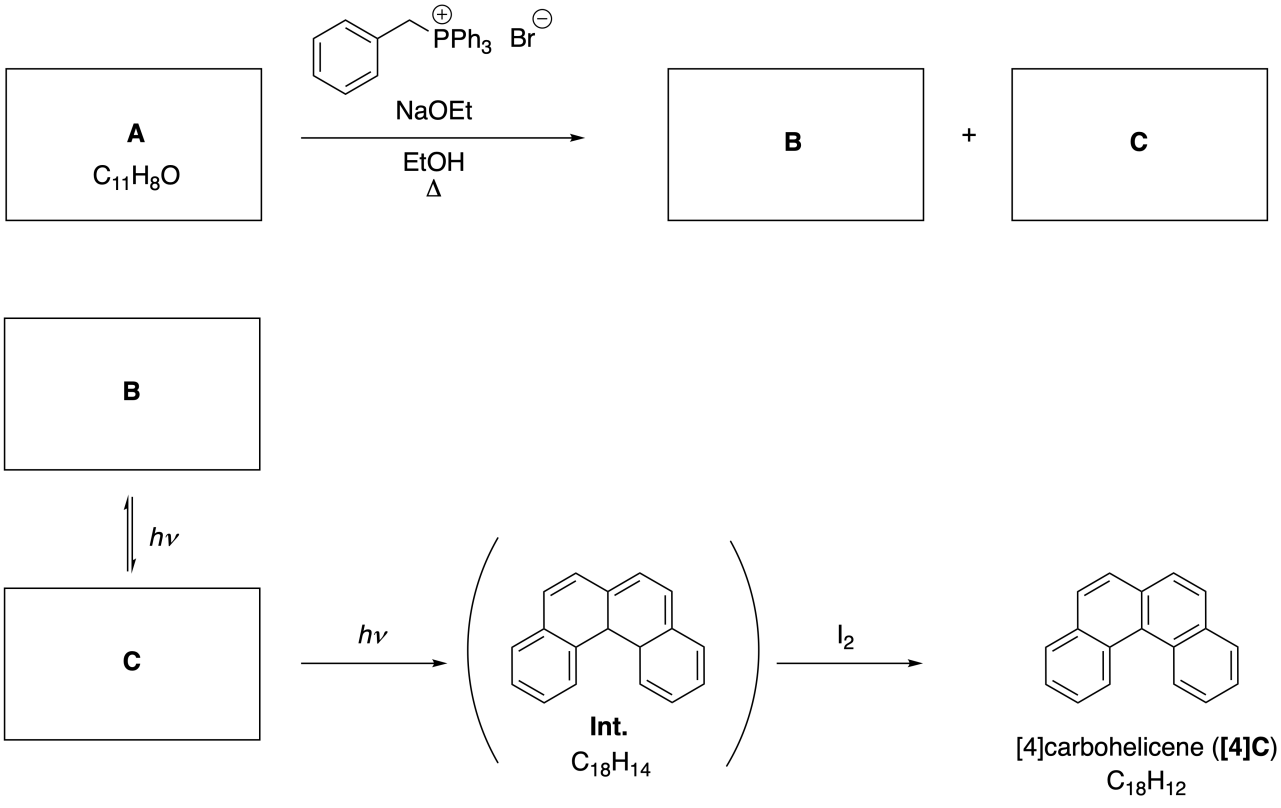
TURKISH (Turkey)

Dinamik Organik Moleküller ve Onların Kiralitesi

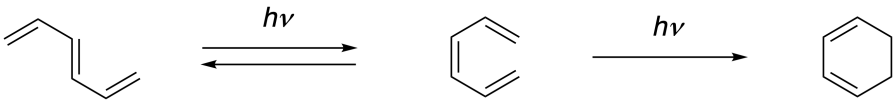
Toplam puanın % 11'i						
Soru	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Toplam**
Points (pt =puan)	9	3	7	3	4	**26**
Alınan Puan						

BÖLÜM A

Ardışık orto-bağlantılı polisiklik aromatik hidrokarbonlar, [n]karbohelisenler olarak adlandırılır (burada, n altı-üyeli halka sayısını ifade eder) (aşağıdaki gösterime bakınız). [4]karbohelisen (**[4]C**) , iyot ile kolayca yükseltgenebilen bir ara ürün (**Int.**) aracılığıyla, aşağıda gösterildiği gibi fotokimyasal bir tepkime yoluyla verimli bir şekilde hazırlanır.



Fotoreaksiyon, aşağıdaki örneğe benzer bir şekilde ilerler.

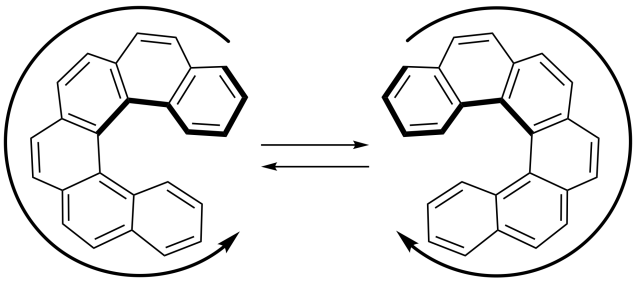


Önemli Not: Soru 8'in tamamında, karbohelisen örneklerinde gösterildiği gibi, problemlere verdiğiniz yanıtlarda lütfen alternatif tekli ve çiftli bağları çiziniz. π (pi) konjuge sistemlerin gösterimi için daireler kullanmayınız.

A.1	**A**–**C** yapılarını **çiziniz**. Stereoisomerlerin açık olarak gösterilmesi gerekir.	9pt

A.2	Aynı fosfonyum tuzundan ve uygun bir başlangıç bileşiğinden çıkarak [5]karbohelisenin sentezleme girişimleri, eser miktarda [5]karbohelisen oluşumuyla sonuçlanırken, bunun yerine moleküler ağırlığı [5]karbohelisenin molekül ağırlığından 2 Da kadar daha düşük olan **D** ürünü oluşmaktadır. **D**'nin ^{1}H NMR'da kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir**.** **D**'nin yapısını **çiziniz.** **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t. =o.s.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

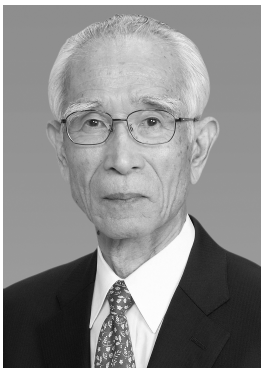
[5]- ve daha büyük [n]karbohelisenler sarmal kiraliteye (helical chirality) sahiptir ve bu helisenlerin enantiyomerleri arasındaki karşılıklı dönüşüm, oda sıcaklığında önemli ölçüde yavaş gerçekleşir. [n]karbohelisenlerin kiralitesi aşağıda gösterildiği gibi (*M*) veya (*P*) sembolleri ile tasvir edilir.



n'in 4'ten büyük olduğu karbohelisenler, Prof. Yoshio Okamoto tarafından geliştirilen kiral kolon kromatografisi ile enantiyomerik olarak birbirinden ayrılabilir.

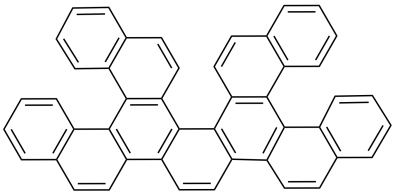
Q8-3

TURKISH (Turkey)

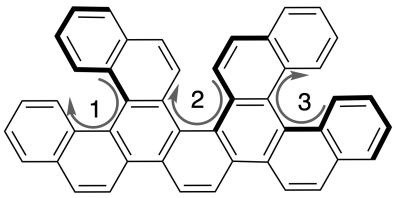


Fotoğraf kaynağı: Japonya Ödül vakfı

Çoklu helisenler, iki veya daha fazla helisen benzeri yapı içeren moleküllerdir. Helisel kiralitesi dikkate alınırsa, çoklu helisen içinde birkaç stereoizomer bulunur. Örneğin, bileşik **E**, bir molekülde üç [5]karbohelisen benzeri birim çerir. Stereoizomerlerden biri aşağıda gösterildiği gibi (P, P, P) olarak tanımlanır.

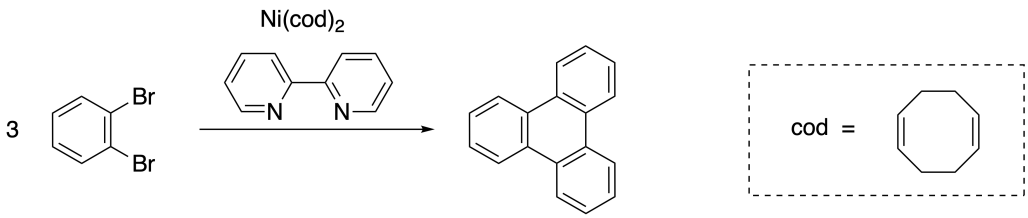


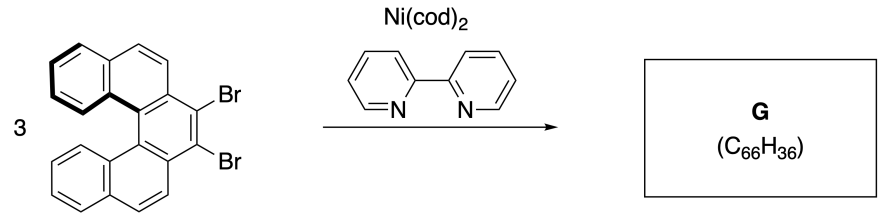
E



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

A.3 1,2-dibromobenzenin nikel eşliğinde trimerizasyonu, trifenileni oluşturur. Aynı tepkime bir **F,** (*P*)-**F** enantiyomerine uygulandığında, çoklu helisen **G** ($C_{66}H_{36}$) elde edilir. Reaksiyon sırasında stereoizomerler arasında karşılıklı dönüşümün meydana gelmediği göz önüne alındığında, bu süreçte oluşan **tüm olası** G stereoizomerlerini (aynı stereoizomeri birden fazla kez yazmamaya dikkat ederek) **tanımlayın**. Örnek bir referans olarak, bir izomer tamamen yukarıdaki örnekte tanımlanan kiralite ile sayısal etiketlerle çizilmelidir; diğer stereoizomerler, aynı numaralandırmaya göre konum numaraları ve *M* ve *P* etiketleri ile listelenmelidir. Örneğin, **E'**nin diğer stereoizomerleri (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*),ve (*M*, *P*, *M*) şeklinde listelenmelidir. 7pt



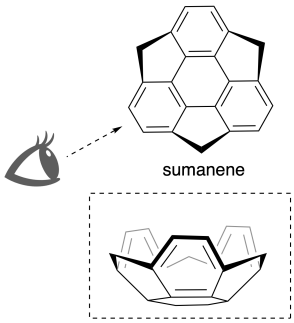


(*P*)-**F**

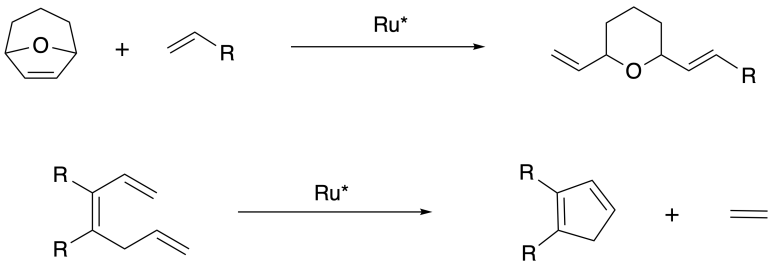
Part B

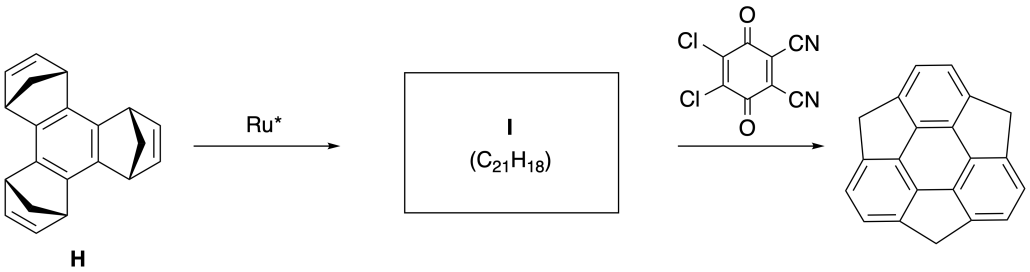
Sumanen, ilk olarak 2003 yılında Japonya'da rapor edilen çanak şeklinde bir hidrokarbondur. "Sumanen" adı, ayçiçeği anlamına gelen Sanskritçe-Hintçe "suman" kelimesinden türemiştir.

Sumanen sentezi, bir halka açma (ring-opening) ve bir halka kapama (ring-closing) metatez tepkimesinden oluşan bir reaksiyon dizisi ile gerçekleşir.



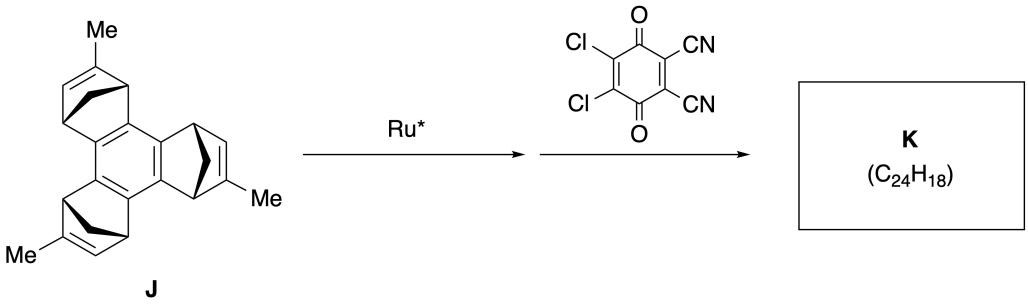
Rutenyum katalizörü (Ru*) ile katalize edilen temsili metatez reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.





H

B.1	Ara ürün **I** yapısını **çiziniz.** (stereokimyanın gösterilmesi gerekmiyor)	3pt



B.2 Optikçe aktif öncü bileşik **J**'den çıkıldığında, aynı reaksiyon dizisi optikçe aktif sumanen türevi **K**'yı verir. **J'**deki stereomerkezler, metatez reaksiyonu sırasında hiçbir inversiyona maruz kalmaz. Uygun stereokimyası ile beraber **K'**nin yapısını çiziniz. 4pt

Dinamik Organik Moleküller ve Onların Kiralitesi

BÖLÜM A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

BÖLÜM B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

TUR-1 C-9 C
Berkan TARAK

IChO
Problem 9
Cover sheet

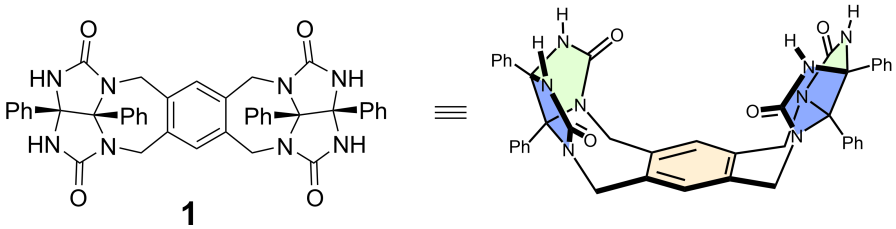
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Likes and Dislikes of Capsule

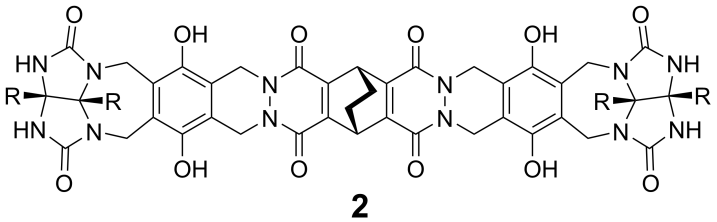
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

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

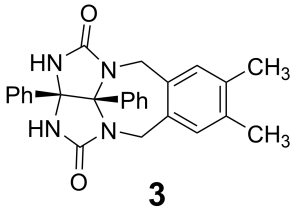
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

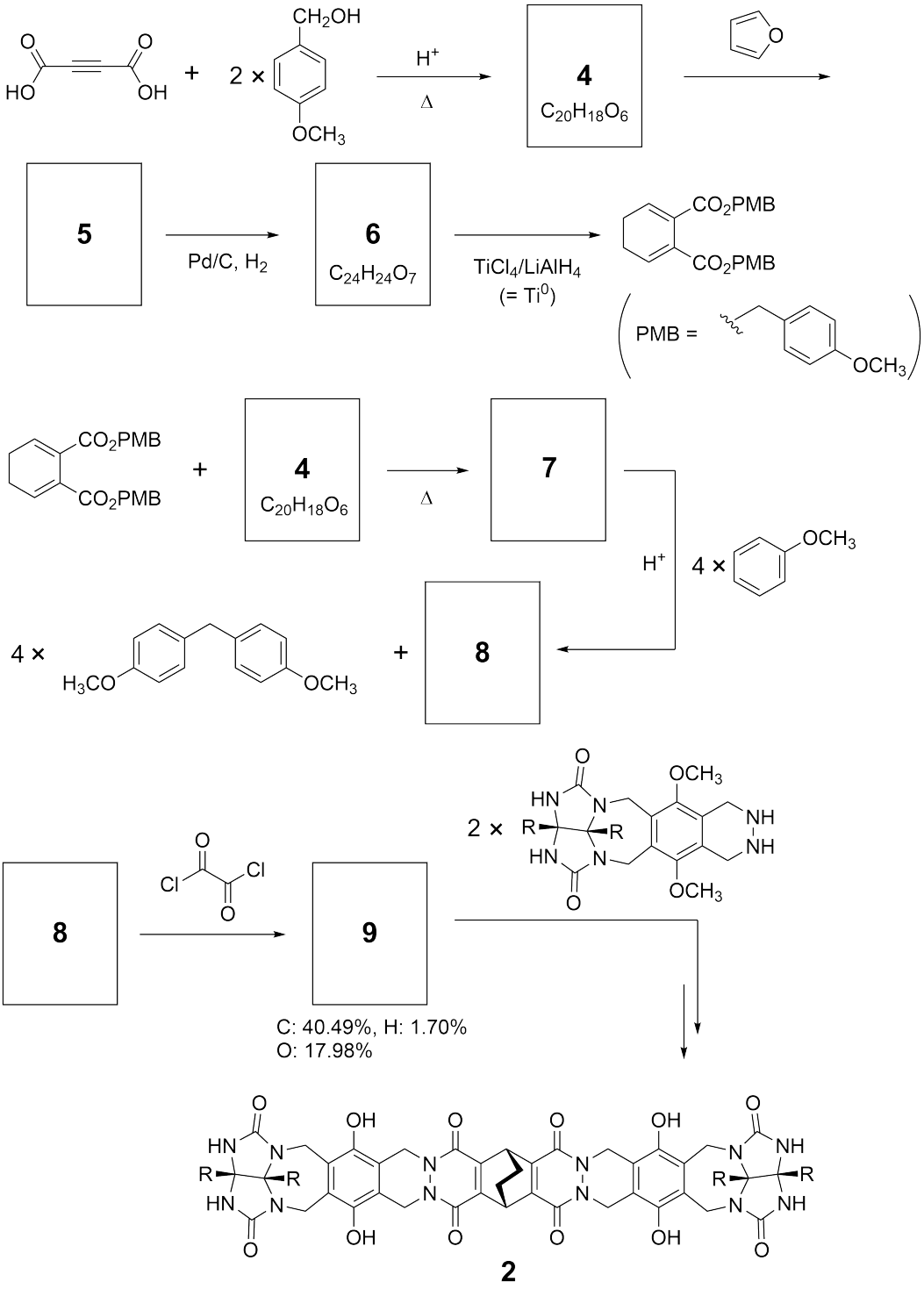


2



3

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



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

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

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

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

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

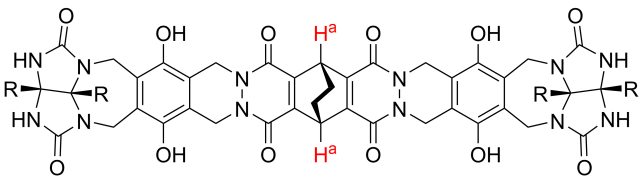
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

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

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

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



2

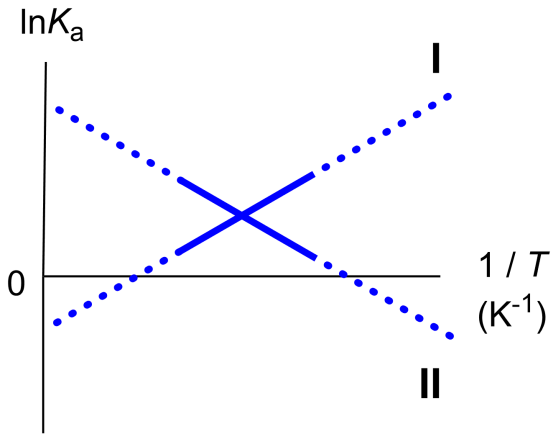
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

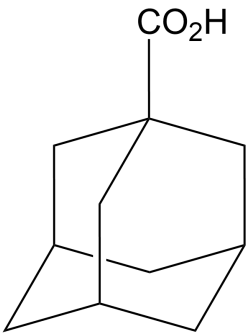
A.4 **<u>Determine</u>** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

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

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

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





AdA

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

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

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

Q9-1

TURKISH (Turkey)

Bir Kapsülün Sevdikleri ve Sevmedikleri

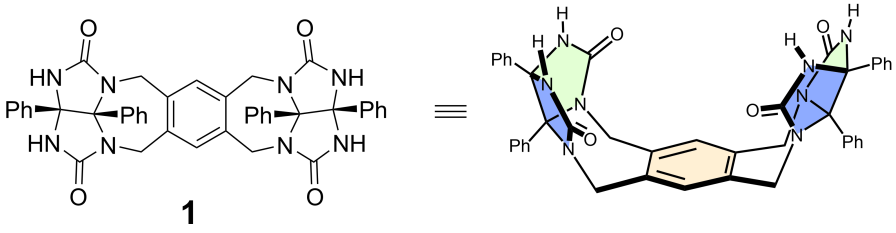
Toplam puanın % 10'u						
Problem	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Toplam**
Puan	13	2	2	3	3	**23**
Alınan Puan						

Uslu çocuklar bunu yapmaz, ama eğer bir tenis topunun dikişlerini açarsanız, onu U-şeklinde iki parçaya ayırabilirsiniz.

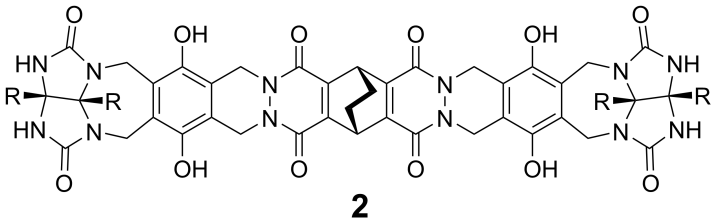
Bu fikirden yola çıkarak, farklı büyüklüklere sahip U-şeklindeki moleküller olan **1** ve **2** bileşikleri sentezlenmiştir. **3** bileşiği, **1** bileşiği ile karşılaştırma yapmak üzere hazırlanmıştır ve bu bileşiklerin kapsülleme (encapsulation) davranışı incelenmiştir.

Q9-2

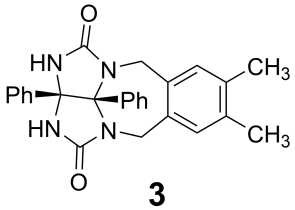
TURKISH (Turkey)



1

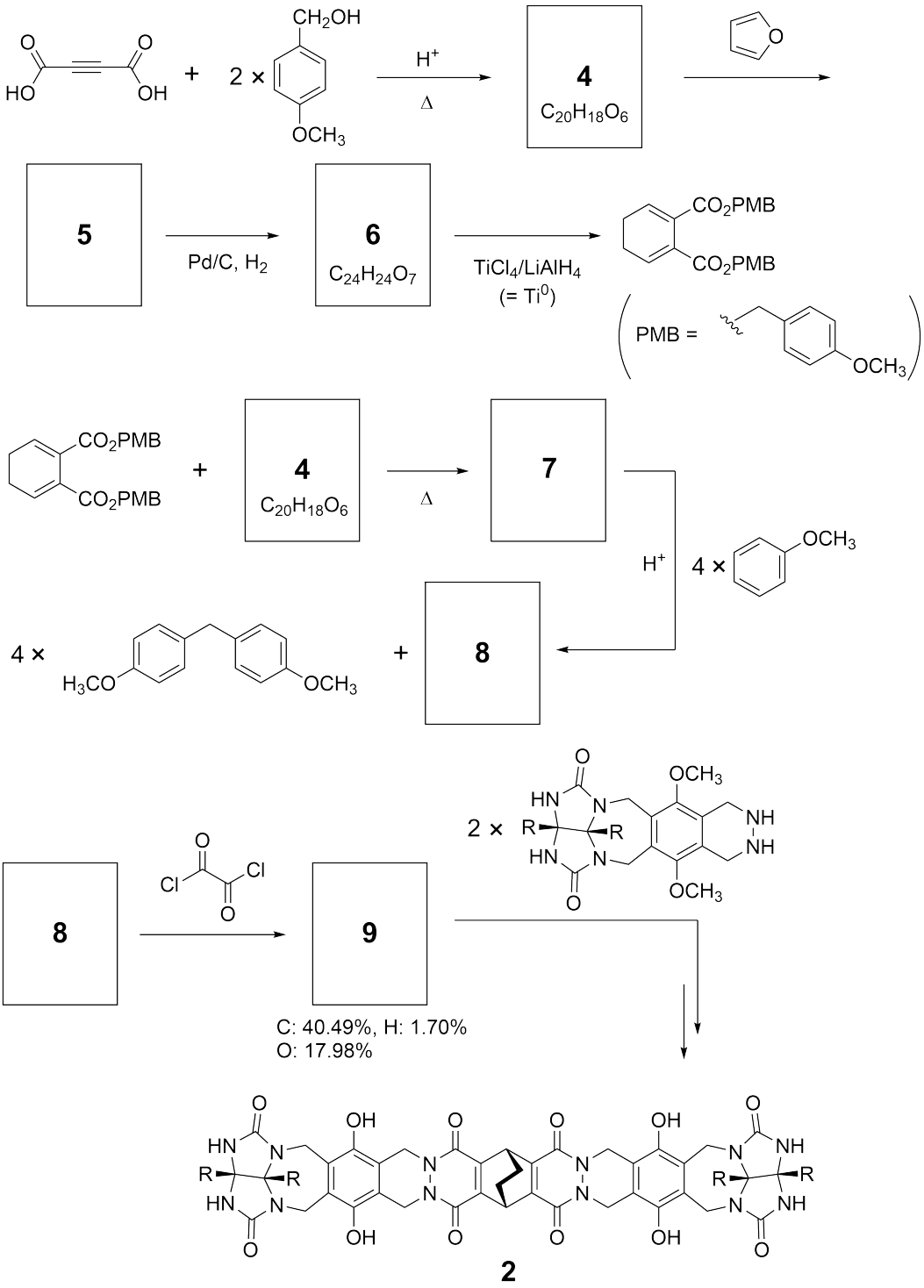


2



3

2 bileşiği için izlenen sentez yolu aşağıda gösterilmektedir. **9** bileşiğinin elementel bileşimi: kütlece C; %40.49, H; %1.70, ve O; %17.9.



2

A.1	**4**–**9** bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**; stereokimya göz ardı edilebilir. Yukarıdaki şemada gösterilen *p*-metoksibenzil grubunun yapısının tamamını çizmek yerine sübstitüent olarak ”PMB” kullanabilirsiniz.	13pt

Q9-4

TURKISH (Turkey)

1 bileşiğinin kütle spektrumunda, onun dimerine ($\mathbf{1}_2$) karşılık gelen iyon piki açıkça gözlenirken, **3**'ün spektrumunda $\mathbf{3}_2$ için bir iyon piki gözlenmemiştir. $\mathbf{1}_2$'nin çözeltisinin ^{1}H NMR spektrumunda **1**'den gelen bütün NH protonlarının kimyasal olarak denk olduğu ve bu protonların kimyasal kayma değerinin **3**'ün NH protonlarınınkinden ciddi biçimde farklı olduğu gözlenmiştir. Bu veriler, **1**'in NH grupları ile başka bir **1** molekülünün **X** atomları arasında, dimerik bir kapsül oluşturmak üzere, hidrojen bağlarının var olduğunu göstermektedir.

A.2	**1**'deki uygun bütün **X** atomunu/atomlarını **daire içine alınız.**	2pt

A.3	Dimerik kapsül ($\mathbf{1}_2$) içindeki hidrojen bağlarının sayısını **yazınız.**	2pt

1'in dimerik kapsülü ($\mathbf{1}_2$), içinde uygun küçük bir Z molekülü kapsüllenebilecek şekilde iç boşluğa sahiptir. Bu durum aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

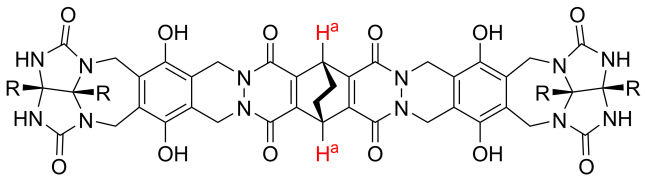
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Z'nin $\mathbf{1}_2$ içinde kapsüllenmesinin denge sabiti aşağıdaki şekilde verilmektedir:

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

Bir kapsülün içine bir molekülün kapsüllenmesi NMR spektroskopisi ile takip edilebilir. Örneğin, $\mathbf{1}_2$'nin C_6D_6 içindeki ^{1}H NMR spektrumları, CH_4 eklenmesinin öncesinde ve sonrasında farklı sinyaller vermektedir.

2 bileşiği de esnek olmayan ve daha büyük, dimerik bir kapsül ($\mathbf{2}_2$) oluşturmaktadır. $\mathbf{2}_2$'nin ^{1}H NMR spektrumu, diğer bütün koşullar sabit tutularak C_6D_6, C_6D_5F, ve bir C_6D_6/C_6D_5F solvent karışımı içinde alınmıştır. **2**'nin H^a protonunun yukarıdaki solventler içindeki kimyasal kayma değerleri aşağıda özetlenmiştir ve **2**'deki H^a'dan, aşağıda listelenen sinyaller dışında hiç bir sinyal gözlenmemiştir. Kapsülün iç bölgesinin her zaman mümkün olan en yüksek sayıda solvent molekülü ile dolu olduğunu ve her bir sinyalin tek bir tür dolu kapsüle karşılık geldiğini varsayınız.



2

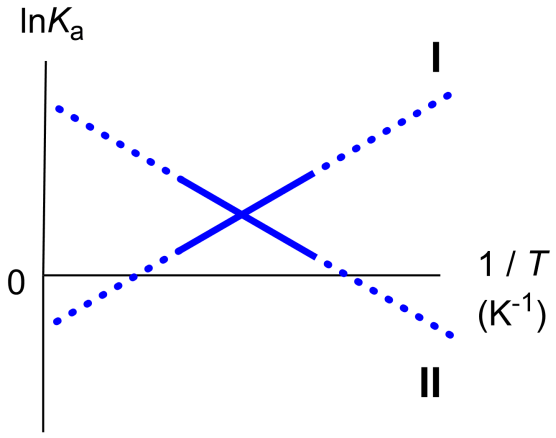
solvent	H^a'ya ait δ (ppm)
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

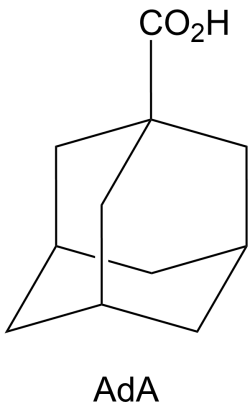
A.4 Her bir H^a sinyalini veren, $\mathbf{2}_2$'nin içinde kapsüllenmiş C_6D_6 veC_6D_5F moleküllerinin sayısını **belirleyiniz.** 3pt

C_6D_6 içindeki ^{1}H NMR ölçümleri göstermiştir ki $\mathbf{2}_2$ bir adet 1-adamantankarboksilik asit (AdA) molekülünü kapsülleyebilir ve aşağıda ifade edilen bağlanma sabitleri (K_a) değişik sıcaklıklarda belirlenmiştir. [solvent@$\mathbf{2}_2$], bir veya daha fazla solvent molekülü içeren bir türü ifade eder.

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

Benzer şekilde, (2) numaralı denklemde verildiği gibi CH_4 and $\mathbf{1}_2$'nin değişik sıcaklıklarda ve C_6D_6 içindeki K_a değerleri ^{1}H NMR ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu iki bağlanma sabitlerinin grafikleri (ln K_a vs 1/T olarak) aşağıda gösterilmektedir.





$\mathbf{1}_2$ içinde hiç bir C_6D_6 molekülü kapsüllenmiş halde bulunmamaktadır. **II** çizgisinde, entropi değişimi (ΔS) (1) ve entalpi değişimi (ΔH) (2) olup bu durum, **II** çizgisindeki kapsüllenme için itici gücün (3) olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, **I** çizgisi (4)'e, **II** çizgisi ise (5)'e karşılık gelmektedir.

A.5 (1)–(5) için olan doğru seçenekleri, aşağıdaki paragrafta A ve B arasından **seçiniz.** 3pt

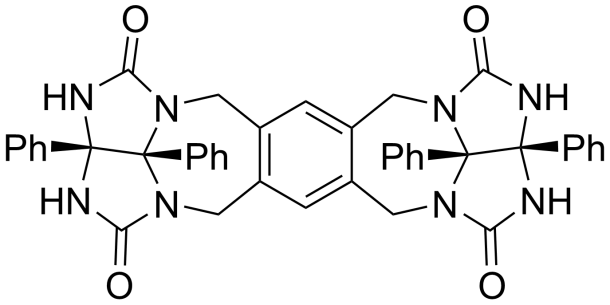
	A	B
(1)	pozitif	negatif
(2)	pozitif	negatif
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ ve CH_4	$\mathbf{2}_2$ ve AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ ve CH_4	$\mathbf{2}_2$ ve AdA

Bir Kapsülün Sevdikleri ve Sevmedikleri

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)

H^a'ya ait δ (ppm)	C_6D_6 'nın sayısı	C_6D_5F 'nin sayısı
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :