

UZB-4 C-0 C-1

UZB-4 C-0 C
Sobirjon Amanov

IChO
General instructions
Cover sheet

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



UZB-4 C-0 G-1

G0-1

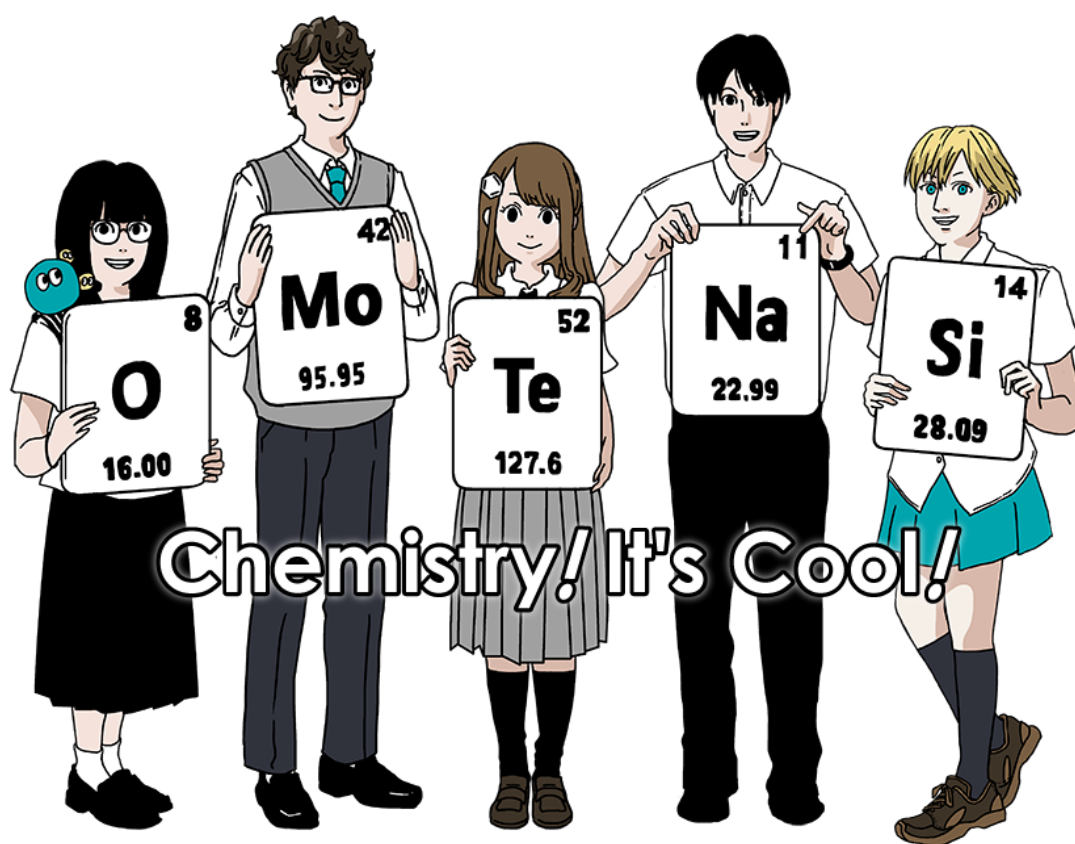
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





UZB-4 C-0 G-2

G0-2

English (Official)

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 | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| Planck constant | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Elementary charge | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Electron mass | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Electric constant (permittivity of vacuum) | $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ |
| Avogadro constant | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Boltzmann constant | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Faraday constant | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Gas constant | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Unified atomic mass unit | $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Standard pressure | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Atmospheric pressure | $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Zero degree Celsius | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$ |
| Ångstrom | $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Picometer | $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ |
| Electronvolt | $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Part-per-million | $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ |
| Part-per-billion | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Part-per-trillion | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| 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 | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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 | $S = k_B \ln W$, where W is the number of microstates. |
| The change of entropy ΔS | $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process. |
| Gibbs free energy G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential. |
| Reaction quotient Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, where $[A]$ is the concentration of A. |

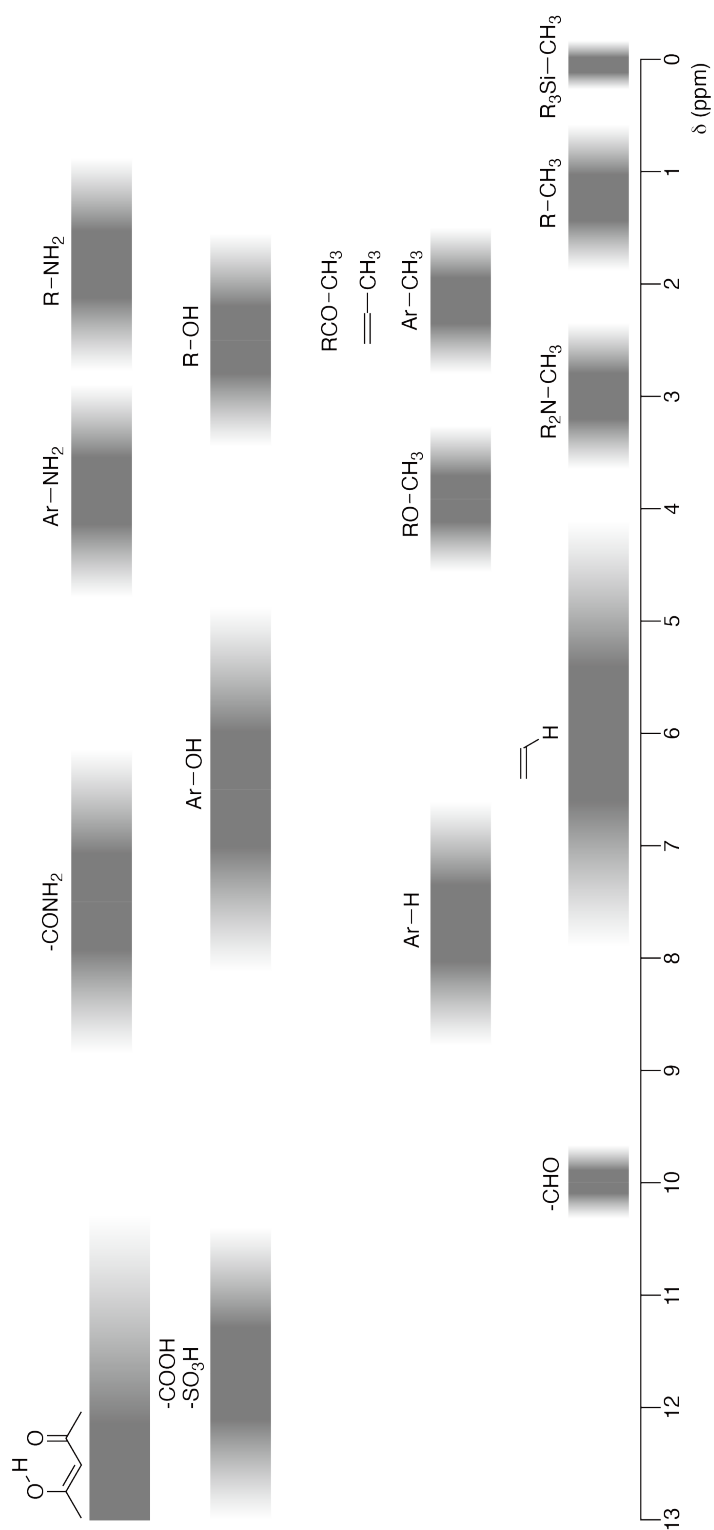
| | |
|---|--|
| Heat change Δq | $\Delta q = nc_m \Delta T$, where c_m is the temperature-independent molar heat capacity. |
| Nernst equation for re-dox reaction | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} 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 | $A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution. |
| Henderson-Hasselbalch equation | For an equilibrium $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, where equilibrium constant is K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| 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 $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Approximation equation that can be used to solve problems | When $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

Periodic Table

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 H Hydrogen 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.003 |
| 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | | | | | 9 F Fluorine 18.998 | 10 Ne Neon 20.180 |
| 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | | | | | | | | | | | | | | | 17 Cl Chlorine 35.452 | 18 Ar Argon 39.948 |
| 19 K Potassium 39.098 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.956 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.942 | 24 Cr Chromium 51.996 | 25 Mn Manganese 54.938 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.933 | 28 Ni Nickel 58.693 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.38 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.630 | 33 As Arsenic 74.922 | 34 Se Selenium 78.971 | 35 Br Bromine 79.904 | 36 Kr Krypton 83.798 |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.906 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.906 | 42 Mo Molybdenum 95.95 | 43 Tc Technetium [99] | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.868 | 48 Cd Cadmium 112.414 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.904 | 54 Xe Xenon 131.293 |
| 55 Cs Caesium 132.905 | 56 Ba Barium 137.327 | 57-71 La-Lu Lanthanoids | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] |
| 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 113 Nh Nihonium [278] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] |
| 57-71 La-Lu Lanthanoids | | 57 La Lanthanum 138.905 | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.908 | 60 Nd Neodymium 144.242 | 61 Pm Promethium [145] | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.925 | 66 Dy Dysprosium 162.500 | 67 Ho Holmium 164.930 | 68 Er Erbium 167.259 | 69 Tm Thulium 168.934 | 70 Yb Ytterbium 173.045 | 71 Lu Lutetium 174.967 | |
| 89-103 Ac-Lr Actinoids | | 89 Ac Actinium [227] | 90 Th Thorium 232.038 | 91 Pa Protactinium 231.036 | 92 U Uranium 238.029 | 93 Np Neptunium [237] | 94 Pu Plutonium [239] | 95 Am Americium [243] | 96 Cm Curium [247] | 97 Bk Berkelium [247] | 98 Cf Californium [252] | 99 Es Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] | |

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

¹H NMR Chemical Shifts



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



UZB-4 C-0 G-1

G0-1

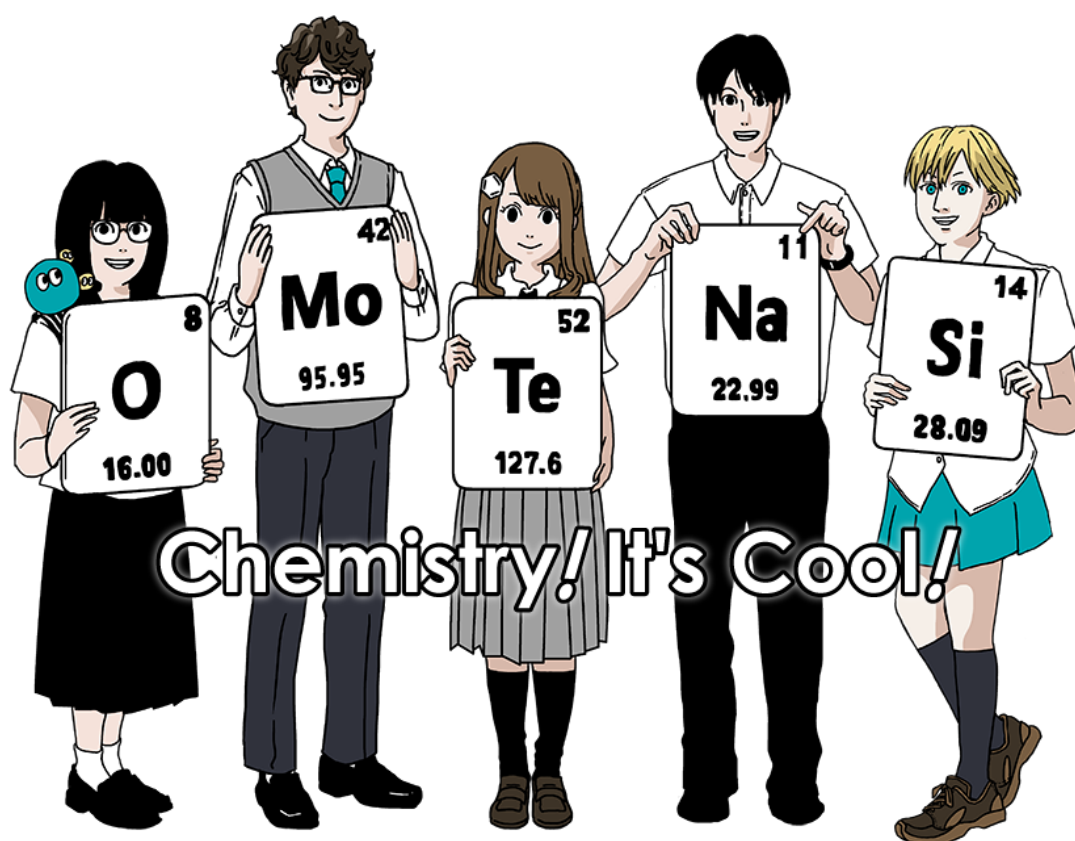
Russian (Uzbekistan)

Международная химическая олимпиада 2021 Япония

53 МХО 2021 Япония

25 июля – 2 августа 2021

<https://www.icho2021.org>





UZB-4 C-0 G-2

G0-2
Russian (Uzbekistan)

Общие указания

- Записывать ответы можно только ручкой.
- Можно использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Комплект состоит из **9 задач**.
- Решать задачи можно в любом порядке.
- Вам дается **5 часов** на решение всех задач.
- **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Все результаты должны быть записаны ручкой в соответствующих полях листов ответа. Для черновиков используйте обратную сторону листов с заданиями. Помните, что ответы, записанные за пределами отведенных для них мест, не будут оценены.
- Записывайте все вычисления. Полный балл за расчетные вопросы дается только, если правильный ответ подтвержден расчетами.
- Официальный наблюдатель предупредит Вас за **30 минут** до окончания тура.
- Когда прозвучит команда **СТОП**, Вы должны **прекратить** работу. Невыполнение этого требования приведет к дисквалификации.
- Если Вам что-то неясно в переводе, Вы можете попросить официальную английскую версию заданий.
- Нельзя покидать свое рабочее место без разрешения. Если Вам потребуется помощь (сломался калькулятор, нужно в туалет и т.п.), поднимите руку и подождите, пока к Вам не подойдет официальный наблюдатель.

УДАЧИ!

Задачи и баллы

| | Название | Общие баллы | Процент |
|---|---|--------------|------------|
| 1 | Водород на поверхности металла | 24 | 11 |
| 2 | Изотопы в природе | 35 | 11 |
| 3 | Закон Бугера-Ламберта-Бера? | 22 | 8 |
| 4 | Редокс-химия цинка | 32 | 11 |
| 5 | Загадочный кремний | 60 | 12 |
| 6 | Химия твердых соединений переходных металлов | 45 | 13 |
| 7 | Ароматичность небензоидного типа | 36 | 13 |
| 8 | Динамические органические молекулы и их хиральность | 26 | 11 |
| 9 | Что капсулы любят, а что нет | 23 | 10 |
| | | Всего | 100 |

Физические константы, единицы и уравнения

Константы и единицы

| | |
|---|--|
| Скорость света в вакууме | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| Постоянная Планка | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Элементарный заряд | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Масса электрона | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Диэлектрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума) | $\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ |
| Постоянная Авогадро | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Постоянная Больцмана | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Атомная единица массы | $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Стандартное давление | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Нормальное атмосферное давление | $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Ноль градусов Цельсия | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$ |
| Ангстрем | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Пикометр | $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ |
| Электронвольт | $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Миллионная доля | $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ |
| Миллиардная доля | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Триллионная доля | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| Число "пи" | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Основание натуральных логарифмов (число Эйлера) | $e = 2.718281828459045$ |

Уравнения

| | |
|------------------------------------|---|
| Уравнение идеального газа | $PV = nRT$, где P - давление, V объем, n - число молей, T абсолютная температура идеального газа. |
| Закон Кулона | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, где F сила электростатического взаимодействия, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is постоянная Кулона, q_1 и q_2 величины зарядов, и r расстояние между зарядами. |
| Первый закон термодинамики | $\Delta U = q + w$, где ΔU изменение внутренней энергии, q теплота, w - работа |
| Энтальпия H | $H = U + PV$ |
| Формула Больцмана для энтропии S | $S = k_B \ln W$, где W - число микросостояний. |
| Изменение энтропии ΔS | $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, где q_{rev} - теплота обратимого процесса |
| Энергия Гиббса G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, где K - константа равновесия, z число электронов, E° - стандартная ЭДС. |
| Реакционное отношение Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, где $[A]$ молярная концентрация A. |

| | |
|------------------------------------|---|
| Теплота Δq | $\Delta q = nc_m \Delta T$, где c_m молярная теплоемкость, не зависящая от температуры. |
| Уравнение Нернста для ОВР | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, где C_{ox} - концентрация окисленной формы, C_{red} концентрация восстановленной формы. |
| Уравнение Аррениуса | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, где k константа скорости, A предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации. |
| Уравнение БугераЛамберта-Бера | $A = \varepsilon lc$, где A - поглощение, ε молярный коэффициент поглощения, l длина оптического пути, c молярная концентрация вещества в растворе. |
| Уравнение Гендерсона-Хассельбальха | Для равновесия $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, с константой кислотности K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Энергия фотона | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, где ν частота, λ длина волны света. |
| Сумма геометрической прогрессии | При $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Приближенные формулы | При $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

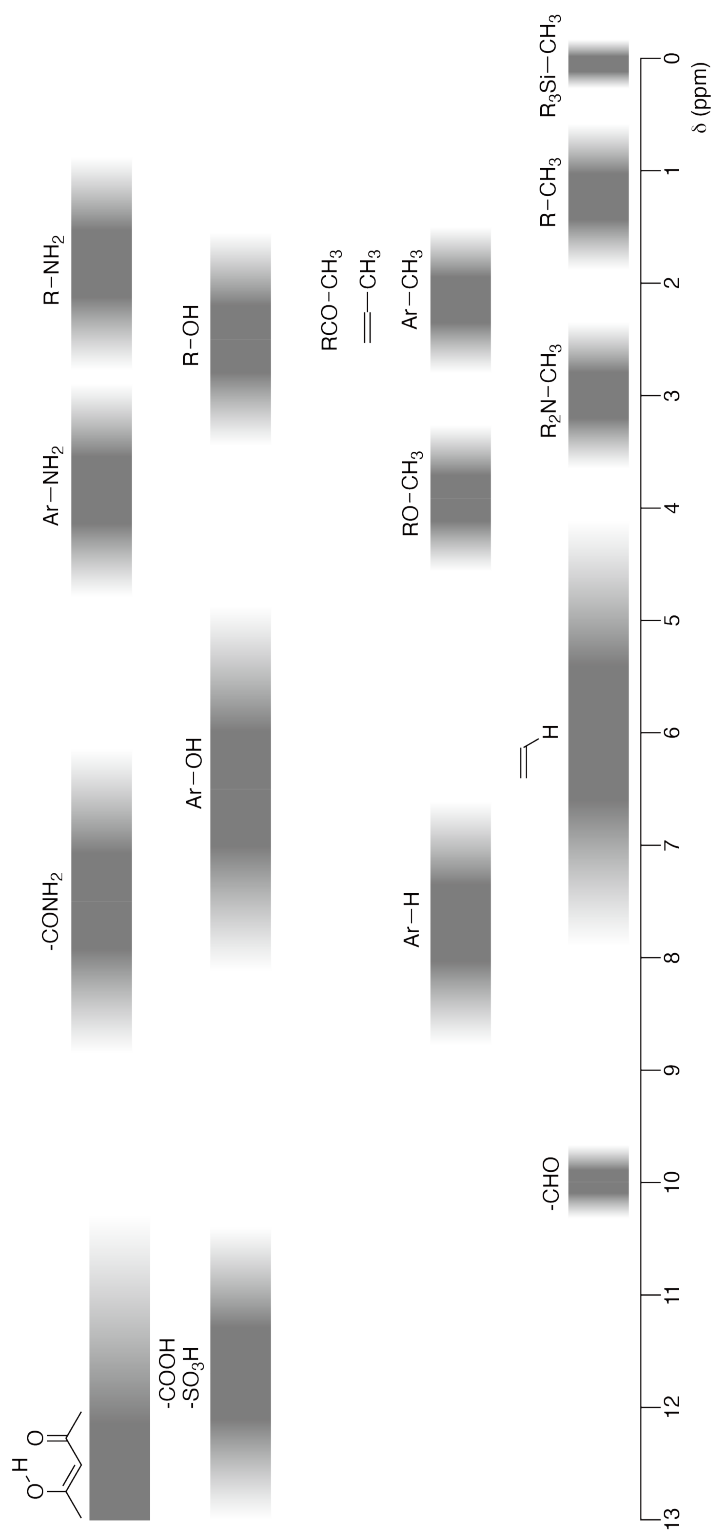
Периодическая система

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 H Hydrogen 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.003 | |
| 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | | | | | 9 F Fluorine 18.998 | 10 Ne Neon 20.180 | |
| 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | | | | | | | | | | | | | | | 17 Cl Chlorine 35.452 | 18 Ar Argon 39.948 | |
| 19 K Potassium 39.098 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.956 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.942 | 24 Cr Chromium 51.996 | 25 Mn Manganese 54.938 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.933 | 28 Ni Nickel 58.693 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.38 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.630 | 33 As Arsenic 74.922 | 34 Se Selenium 78.971 | 35 Br Bromine 79.904 | 36 Kr Krypton 83.798 | |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.906 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.906 | 42 Mo Molybdenum 95.95 | 43 Tc Technetium [99] | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.868 | 48 Cd Cadmium 112.414 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.904 | 54 Xe Xenon 131.293 | |
| 55 Cs Caesium 132.905 | 56 Ba Barium 137.327 | 57-71 La-Lu Lanthanoids | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] | |
| 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] | | |
| 57-71 La-Lu Lanthanoids | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.908 | 60 Nd Neodymium 144.242 | 61 Pm Promethium [145] | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.925 | 66 Dy Dysprosium 162.500 | 67 Ho Holmium 164.930 | 68 Er Erbium 167.259 | 69 Tm Thulium 168.934 | 70 Yb Ytterbium 173.045 | 71 Lu Lutetium 174.967 | | | | |
| 89-103 Ac-Lr Actinoids | 89 Ac Actinium [227] | 90 Th Thorium 232.038 | 91 Pa Protactinium 231.036 | 92 U Uranium 238.029 | 93 Np Neptunium [237] | 94 Pu Plutonium [239] | 95 Am Americium [243] | 96 Cm Curium [247] | 97 Bk Berkelium [247] | 98 Cf Californium [252] | 99 Es Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] | | | |

Key:

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

¹H ЯМР химсдвиги





UZB-4 C-0 G-8

G0-8
Russian (Uzbekistan)

$\Delta\delta$ при введении одной алкильной группы: прибл. +0.4 м.д

UZB-4 C-1 C-1

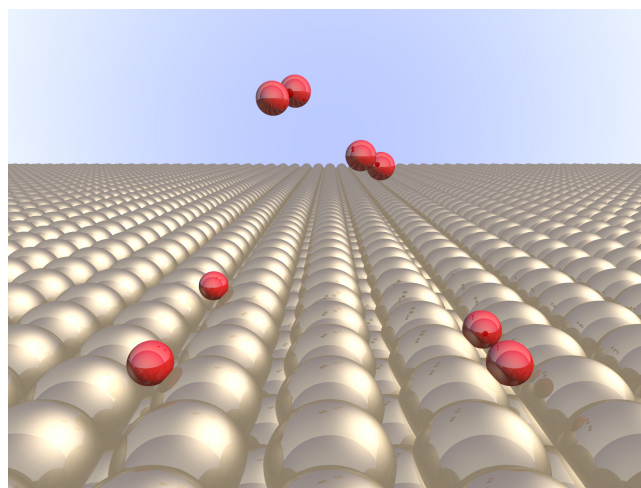
UZB-4 C-1 C
Sobirjon Amanov

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, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, 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.

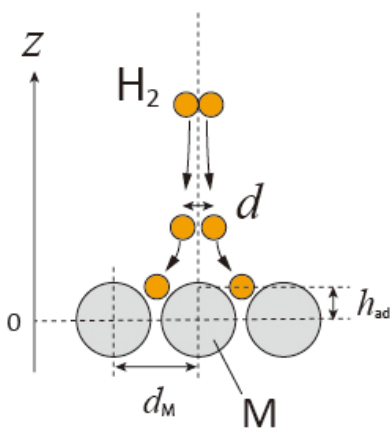


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

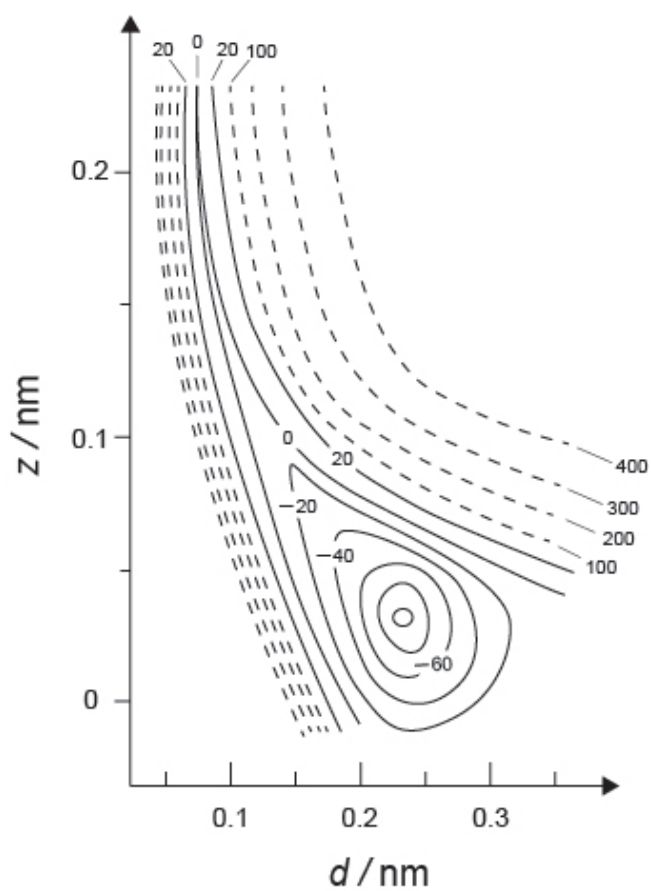


Fig.2

- 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
[$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
 - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

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.



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

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

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

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

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

B.1 r_3 can be expressed as:

5pt

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

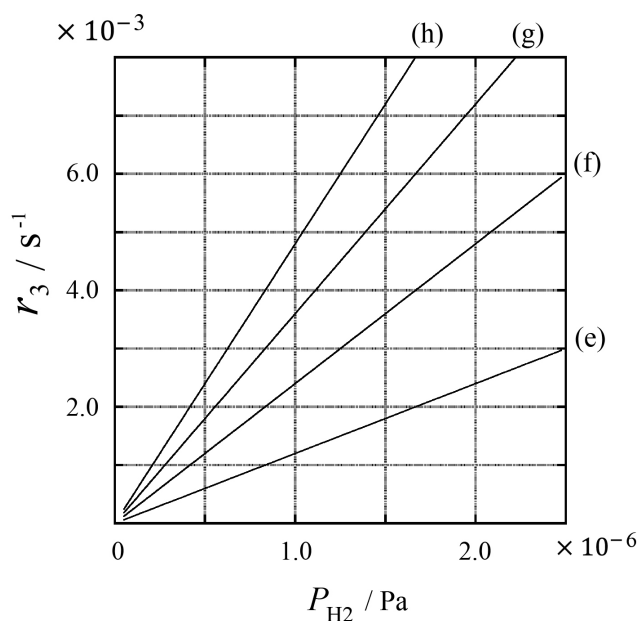
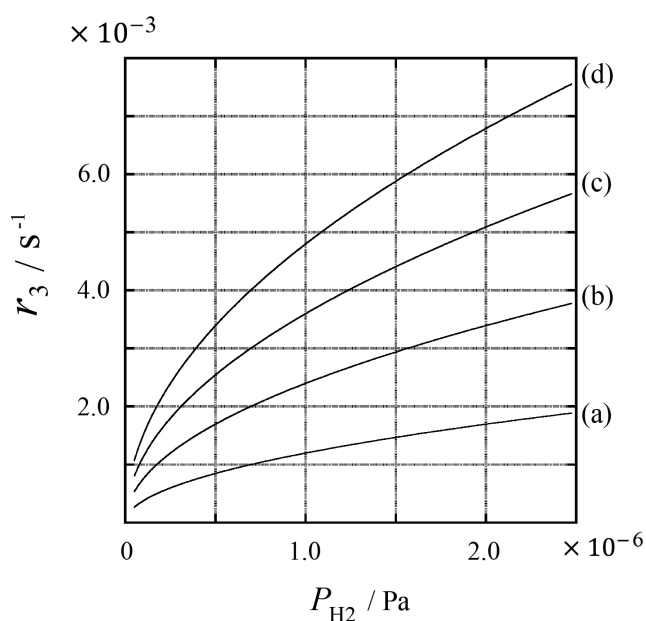
Express C using k_1 and k_2 .

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ was placed in a container ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) with H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. The surface temperature was kept at $T = 400 \text{ K}$. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. 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 [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

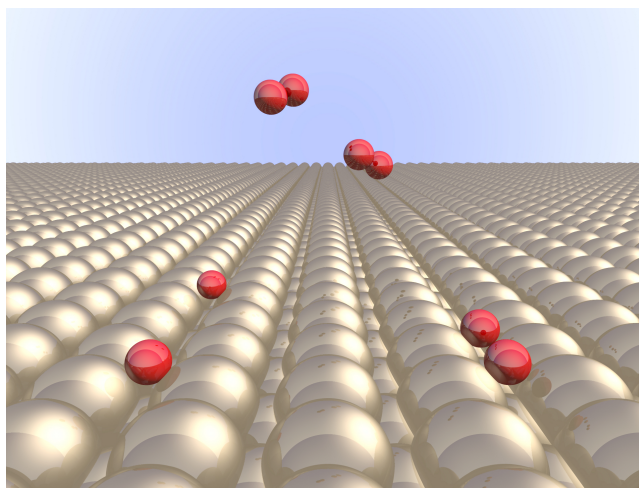
B.3 At $T = 400 \text{ K}$, C equals $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calculate the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

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



Водород на поверхности металла

| 11 баллов | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Оценка | | | | | | | |



Водород - один из потенциальных источников энергии в будущем. Мы рассмотрим процесс поглощения водорода металлом, что может быть использовано в технологиях хранения и транспортировки топлива.

Часть А

Водород поглощается объемом металла через поверхность металла. Рассмотрим процесс адсорбции водорода из газовой фазы на поверхность: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Молекулы водорода (H_2) диссоциируют на поверхности металла (М) и адсорбируются в виде атомов Н (Рис. 1). На рисунке потенциальная энергия H_2 зависит от двух переменных: расстояния между ядрами в молекуле, d , и расстояния от молекулы до поверхности, z . Считаем, что молекула ориентирована строго параллельно поверхности, а центр тяжести молекулы в процессе адсорбции всегда находится на вертикальной прямой (пунктир на Рис. 1). На Рис. 2 показаны линии уровня потенциальной энергии в этих координатах. Значения энергии между соседними сплошными линиями различаются на 20 kJ mol^{-1} , а между соседними пунктирными линиями - на 100 kJ mol^{-1} , разность значений между сплошной и ближайшей пунктирной линией равна 80 kJ mol^{-1} . Нулевая колебательная энергия здесь не учитывается.

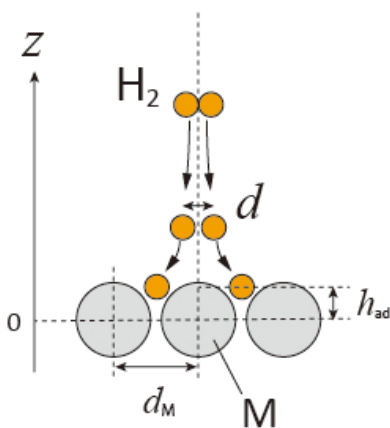


Рис.1. Определение координат (рисунок не в реальном масштабе)

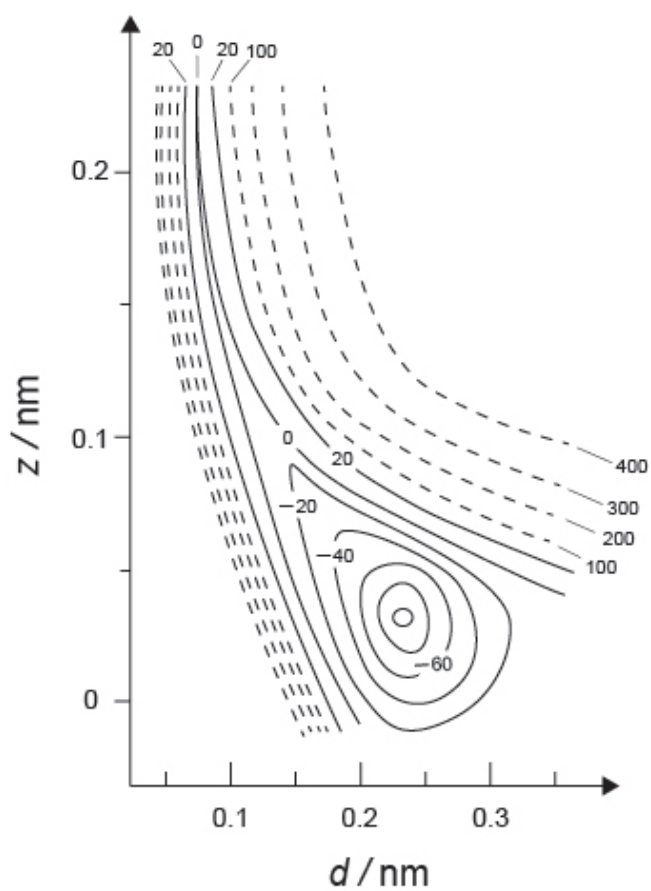


Рис. 2.

- A.1** Для каждой из приведенных ниже величин (i)–(iii) **выберите** самое близкое значение из A–G. 6pt
- (i) Равновесное межъядерное расстояние в молекуле H_2 в газовой фазе
(ii) Расстояние между центрами атомов металла (d_M на рис. 1)
(iii) Равновесное расстояние между атомами H на поверхности (h_{ad} на Рис.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** Для каждой из указанных ниже величин (i)–(ii) **выберите** самое близкое значение из A–H. 4pt
- (i) энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2 на атомы H в газовой фазе
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) энергия, выделяющаяся в результате адсорбции H_2 из газовой фазы
[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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}

Часть В

Адсорбированные на поверхности атомы или мигрируют в объем (абсорбируются), или рекомбинируют и десорбируются обратно в газовую фазу, согласно уравнениям (1a) и (1b). Н(ab) обозначает атом водорода в объеме металлической фазы (ab - от absorbed).



Обозначим скорости реакций в расчете на один активный центр поверхности для адсорбции, десорбции и миграции (абсорбции) $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ and $r_3[\text{s}^{-1}]$, соответственно. Они описываются кинетическими уравнениями:

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

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

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

где $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ and $k_3 [\text{s}^{-1}]$ константы скорости P_{H_2} давление H_2 , θ ($0 \leq \theta \leq 1$) доля центров на поверхности, занятых атомами Н. Примите, что адсорбция и десорбция - быстрые процессы по сравнению с миграцией в объем ($r_1, r_2 \gg r_3$) а θ практически не меняется в ходе процессов..

В.1 Для скорости r_3 получено эмпирическое выражение

5pt

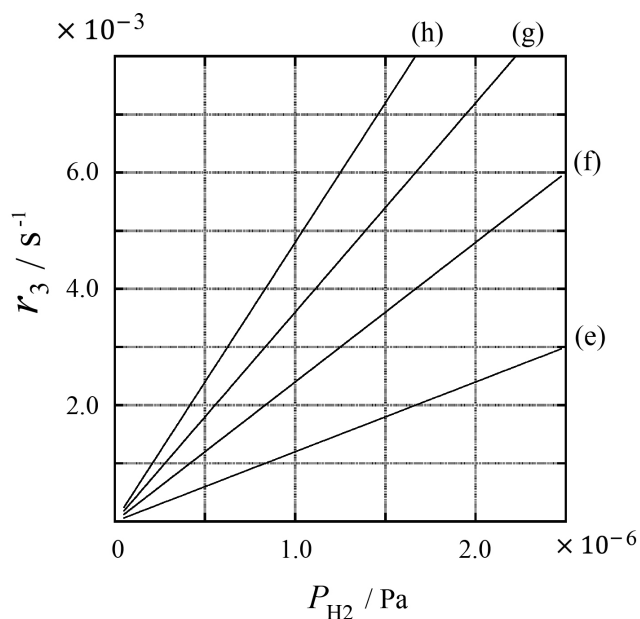
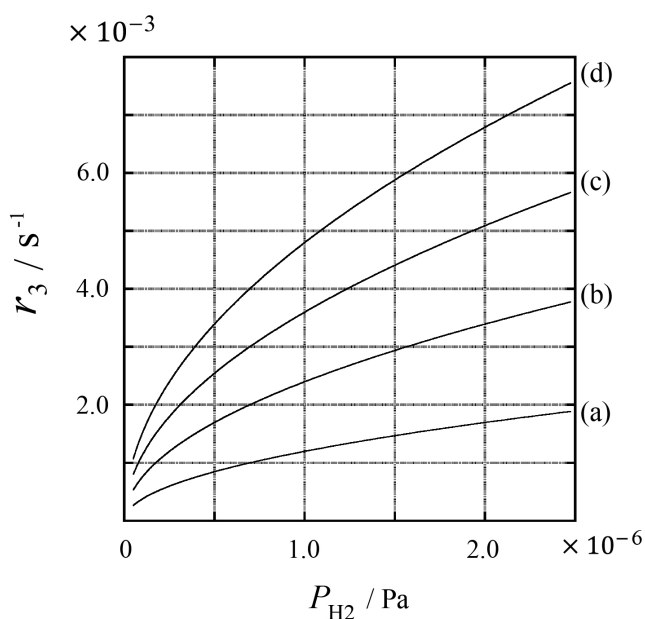
$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

Выразите C через k_1 и k_2 .

B.2 Рассчитайте количество атомов Н в молях, мигрирующих в объем металла в расчете на единицу поверхности за единицу времени, A [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]. 3pt

B.3 При $T = 400 \text{ K}$, константа C равна $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Рассчитайте значение k_3 при 400 K . Если Вы не умеете считать и не смогли получить ответ в пункте **B.2**, примите, $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$. 3pt

B.4 При некоторой другой температуре T , кинетические параметры равны $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Для зависимости скорости r_3 от давление P_{H_2} при этой температуре, выберите одну правильную кривую из (a)–(h). 3pt





UZB-4 C-1 A-1

A1-1
Russian (Uzbekistan)

Водород на поверхности металла

Часть А

A.1 (6 pt)

| (i) | (ii) | (iii) |
|-----|------|-------|
| | | |

A.2 (4 pt)

| (i) | (ii) |
|-----|------|
| | |



UZB-4 C-1 A-2

A1-2
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



UZB-4 C-1 A-3

A1-3
Russian (Uzbekistan)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} \text{ s}^{-1}$$

B.4 (3 pt)

UZB-4 C-2 C-1

UZB-4 C-2 C
Sobirjon Amanov

ICHO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

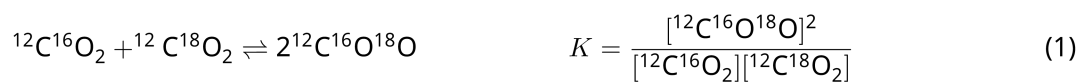
| 11 % of the total | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Total |
| Points | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Score | | | | | |



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:



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

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

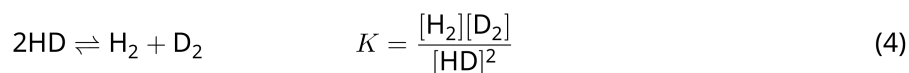
$W = 1$ for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

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



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

The ΔH of the following process can be explained by molecular vibrations.



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} .



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 .

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

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ in the sample and $R_{\text{D}_2}^*$ to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ at $T \rightarrow +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \rightarrow +\infty$.

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 CO₂ molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO₂[44] and CO₂[47] below. The quantity Δ_{47} is defined as:

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

R_{47} refers to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ at $T \rightarrow +\infty$. 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:

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

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5} . **9pt**
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 CO₂[47] for the calculation.

Изотопы в природе

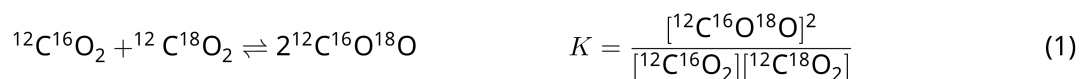
| 11 баллов | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Всего |
| Очки | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Оценка | | | | | |



Молекулы, отличающиеся только изотопным составом, например, CH_4 и CH_3D , называют изотопологами. Считается, что изотопологи имеют одинаковые химические свойства. На самом деле, есть небольшие различия.

Везде в этой задаче считайте, что все вещества находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:



Энтропия S , растет с увеличением числа возможных микросостояний системы, W :

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

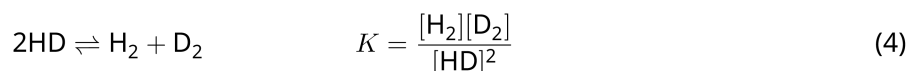
$W = 1$ для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Однако, $W = 2$ для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из-за эквивалентности позиций атомов кислорода. В правой части уравнения реакции (1) Две молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ поэтому для продукта реакции $W = 2^2 = 4$.

A.1 В реакции (3) изменение энтальпии, ΔH , положительное при любой температуре. 8pt



Рассчитайте предельные значения константы равновесия, K , для реакции (3) при очень низких $T \rightarrow 0$) и очень высоких $T \rightarrow +\infty$) температурах. Примите, что в этих условиях уравнение реакции не меняется, а значение ΔH при высоких температурах стремится к конечному пределу

Значение ΔH приведенной ниже реакции можно рассчитать, рассматривая молекулярные колебания.



При $T = 0$ К, колебательная энергия двухатомной молекулы с частотой колебаний ν [s^{-1}] имеет вид:

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

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

Где k силовая постоянная μ приведенная масса молекулы, которая выражается через массы атомов m_1 и m_2 , следующим образом:

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

A.2 Колебательная частота of H_2 равна 4161.0 cm^{-1} в единицах волновых чисел. **Рассчитайте** ΔH приведенной ниже реакции при $T = 0$ К в единицах of J mol^{-1} . 8pt



Считайте, что:

- Вклад в ΔH вносит только колебательная энергия.
- Значение k для молекул H_2 , HD , и D_2 одно и то же.
- Масса атома H равна 1 Da , а масса атома D равна 2 Da .

Мольное соотношение H_2 , HD, и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Обозначим через Δ_{D_2} величину, характеризующую отклонение содержания D_2 при данной температуре от предельного значения при очень высокой температуре..

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

Здесь, R_{D_2} обозначает $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ в системе при заданной температуре $R_{\text{D}_2}^*$ равна $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Отметим что при $T \rightarrow +\infty$ распределение изотопов между молекулами становится статистическим и определяется только их природным содержанием..

A.3 **Рассчитайте** Δ_{D_2} с природным содержанием D в равновесной смеси изото-пологов при температуре, при которой константа равновесия K реакции (4) равна 0.300. Природное мольное содержание изотопов D и H равна, со-ответственно, 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

В общем случае, мольная доля двукратно замещенных изотопологов, содержащих два тяжелых изотопа в молекуле, растет с понижением температуры. Рассмотрим мольное содержание молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 47, обозначим эти молекулы $\text{CO}_2[44]$ и $\text{CO}_2[47]$. Величина Δ_{47} определяется так:

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

Где R_{47} равна $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ в равновесной системе при заданной температуре, а R_{47}^* равна $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Природные мольные доли изотопов приведены ниже. Изотопы, отсутствующие в таблице, рассматривать не нужно.

| | ^{12}C | ^{13}C |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| природное мольное содержание | 0.988888 | 0.011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| природное мольное содержание | 0.997621 | 0.0003790 | 0.0020000 |

Зависимость величины Δ_{47} от абсолютной температуры T (в К) имеет вид:

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

- A.4** Значение R_{47} измеренное для ископаемого планктона, собранного с морского дна близ Антарктики, оказалось равно 4.50865×10^{-5} . **Рассчитайте** температуру, используя это значение R_{47} . Полученное значение характеризует температуру воздуха в эпоху жизни планктона. При расчете используйте только самый распространенный изотополог $\text{CO}_2[47]$ 9pt



UZB-4 C-2 A-1

A2-1
Russian (Uzbekistan)

Изотопы в природе

A.1 (8 pt)

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



UZB-4 C-2 A-2

A2-2
Russian (Uzbekistan)

A.2 (8 pt)

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



UZB-4 C-2 A-3

A2-3
Russian (Uzbekistan)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



UZB-4 C-2 A-4

A2-4
Russian (Uzbekistan)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

UZB-4 C-3 C-1

UZB-4 C-3 C
Sobirjon Amanov

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

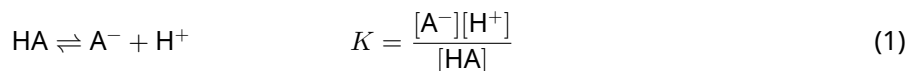
Lambert-Beer Law?

| 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 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



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.

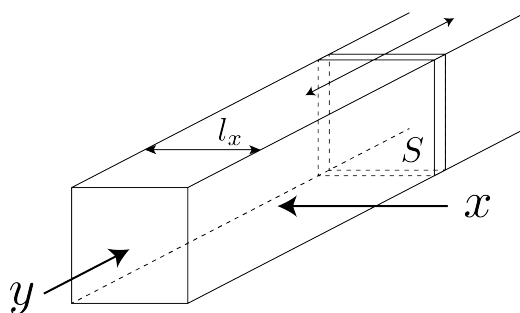
- | | | |
|------------|---|------|
| A.1 | The absorbance of X was A_1 at a wavelength of λ_1 . Then, solution X was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1 . Determine the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$,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



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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ 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 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B2} . 6pt

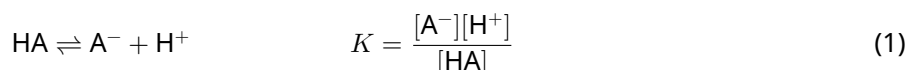
Закон Бугера-Ламберта-Бера?

| 8 баллов | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 10 | 6 | 6 | 22 |
| Оценка | | | | |

В данной задаче пренебрегайте поглощением ячейки и растворителя. Температура всех растворов и газов постоянна и равна 25 °С.

Часть А

Водный раствор **X** приготовили из **HA** и **NaA**. Концентрации $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ в растворе **X** равны $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, и $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, соответственно. В системе установилось кислотно-основное равновесие:



В Части А длина оптического пути равна l . Пренебрегайте изменением плотности при разбавлении. Считайте, что в системе не протекает никаких реакций, кроме реакции (1).

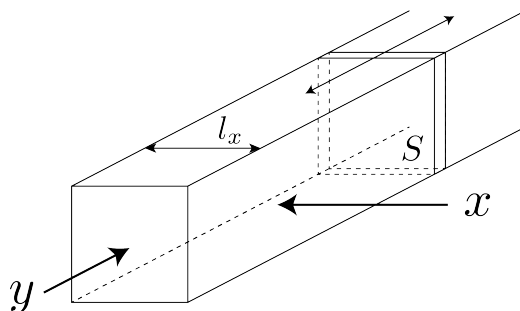
- A.1** Поглощение **X** оставило A_1 при длине волны λ_1 . После измерения раствор **X** разбавили в два раза добавлением соляной кислоты с $\text{pH} = 2.500$. После разбавления поглощение не изменилось и составило A_1 при λ_1 . **Определите** отношение $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, где ε_{HA} и ε_{A^-} молярные коэффициенты поглощения **HA** и A^- , соответственно, при λ_1 . 10pt

Часть В

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе



Прямоугольный резервуар с прозрачной подвижной стенкой площадью S заполнили чистым газом D (см. рисунок ниже) под давлением P . В системе установилось равновесие, при этом общее давление не изменилось и равно P . Поглощение газа равно $A = \varepsilon(n/V)l$, где ε , n , V , и l молярный коэффициент поглощения, количество газа в молях, объем газа и длина оптического пути, соответственно. Считайте, что все компоненты газовой смеси - идеальные газы.



Используйте следующие обозначения.

| | Исходное состояние | | После достижения равновесия | |
|----------------------|--------------------|---|-----------------------------|-------|
| | D | M | D | M |
| Парциальное давление | P | 0 | p_D | p_M |
| Количество в молях | n_0 | 0 | n_D | n_M |
| Объем | V_0 | | V | |

В.1 Поглощение газа при λ_{B1} измеренное вдоль направления x ($l = l_x$) составило A_{B1} как для исходного состояния, так и после достижения равновесия. **6пт**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B1} , где ε_D и ε_M обозначают молярные коэффициенты поглощения D и M, соответственно.

В.2 Поглощение газа при λ_{B2} измеренное вдоль направления y составило A_{B2} как для исходного состояния ($l = l_{y0}$) так и после достижения равновесия ($l = l_y$). **6пт**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B2} .



UZB-4 C-3 A-1

A3-1
Russian (Uzbekistan)

Закон Бугера-Ламберта-Бера?

Part A

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)



UZB-4 C-3 A-2

A3-2
Russian (Uzbekistan)

A.1 (cont.)

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



UZB-4 C-3 A-3

A3-3
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



UZB-4 C-3 A-4

A3-4
Russian (Uzbekistan)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

UZB-4 C-4 C-1

UZB-4 C-4 C
Sobirjon Amanov

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 $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1-4.



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

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

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

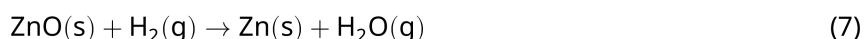
A.2 A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with $\text{pH} = 7.00$ was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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

Part B

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

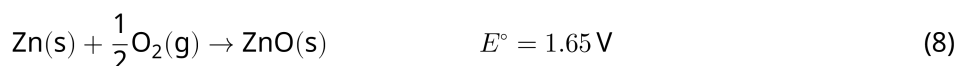


The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:



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



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



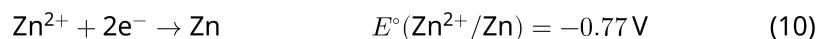
Mt. Fuji

- 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°C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

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

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

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at 25°C . Note that the standard reduction potentials, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ at 25°C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



Редокс-химия цинка

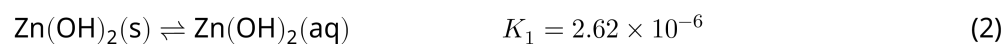
| 11 баллов | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Оценка | | | | | | | |



Цинк давно используют для изготовления латуни и покрытий для стали. Регенерация цинка из промышленных сточных вод производится путем его осаждения и последующего восстановления осадка до металла.

Часть А

Реакции, протекающие при растворении гидроксида цинка $Zn(OH)_2(s)$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и соответствующие константы равновесия приведены в уравнениях (1)–(4). (Здесь и далее обозначения: s - твердый, aq - водный раствор, l - жидкость).



Растворимость, S , цинка (общая молярная концентрация цинка в насыщенном водном растворе) дается уравнением (5).

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

A.1 Считая, что равновесия (1)–(4) установились, **рассчитайте** интервал pH, в котором концентрация $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ наибольшая среди концентраций всех частиц $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

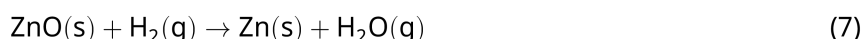
A.2 Приготовили насыщенный водный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ с pH = и от фильтровали. К фильтрату добавили NaOH pH to 12.00. **Рассчитайте** мольную долю (в %) цинка, который перейдет в осадок при повышении pH от 7.00 до 12.00. Изменением объема и температуры пренебрегите. 5pt

Часть B

Затем осажденный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка по уравнению:

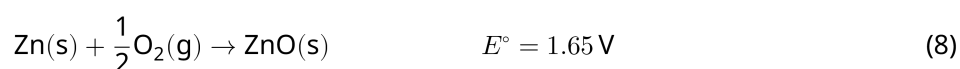


После этого оксид цинка восстанавливают до металла водородом:



B.1 Чтобы реакция (7) протекала при давлении водорода 1 бар, необходимо понижать парциальное давление образующегося водяного пара. **Рассчитайте**, при каком максимальном парциальном давлении водяного пара реакция (7) будет протекать при 300 °C. Стандартные энергии Гиббса образования оксида цинка и водяного пара при 300 °C равны $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, соответственно. 4pt

Металлический цинк используется в качестве материала отрицательного электрода (анода) в металло-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Уравнение реакции, на которой основано действие батареи, и ее стандартная эдс при 25 °C и давлении 1 бар, E° , приведены ниже:



B.2 Цинк-воздушную батарею разряжали при токе 20 мА в течение 24 часов. **Рассчитайте** изменение массы отрицательного электрода (анода) батареи. 3pt



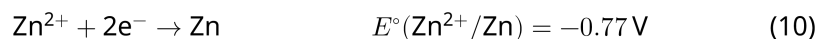
Гора Фудзи

- B.3** Значение эдс цинк-воздушной батареи зависит от условий. Рассчитайте эдс на вершине горы Фудзи, где температура и высота составляют -38°C (в феврале) и 3776 м, соответственно. Атмосферное давление может быть рассчитано по формуле: 5pt

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

где h [m] высота в м, T [$^\circ\text{C}$] - температура в $^\circ\text{C}$. Мольная доля кислорода в атмосфере равна 21%. Стандартная энергия Гиббса реакции (8) равна $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ at -38°C и 1 бар.

- B.4** **Рассчитайте** изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (6) при 25°C . Стандартные потенциалы $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при 25°C и 1 бар приведены в выражениях (10) и (11), соответственно. 9pt





UZB-4 C-4 A-1

A4-1
Russian (Uzbekistan)

Редокс-химия цинка

Part A

A.1 (6 pt)

< pH < _____



UZB-4 C-4 A-2

A4-2
Russian (Uzbekistan)

A.2 (5 pt)

_____ %



UZB-4 C-4 A-3

A4-3
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



UZB-4 C-4 A-4

A4-4
Russian (Uzbekistan)

B.3 (5 pt)

_____ v



UZB-4 C-4 A-5

A4-5
Russian (Uzbekistan)

B.4 (9 pt)

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

UZB-4 C-5 C-1

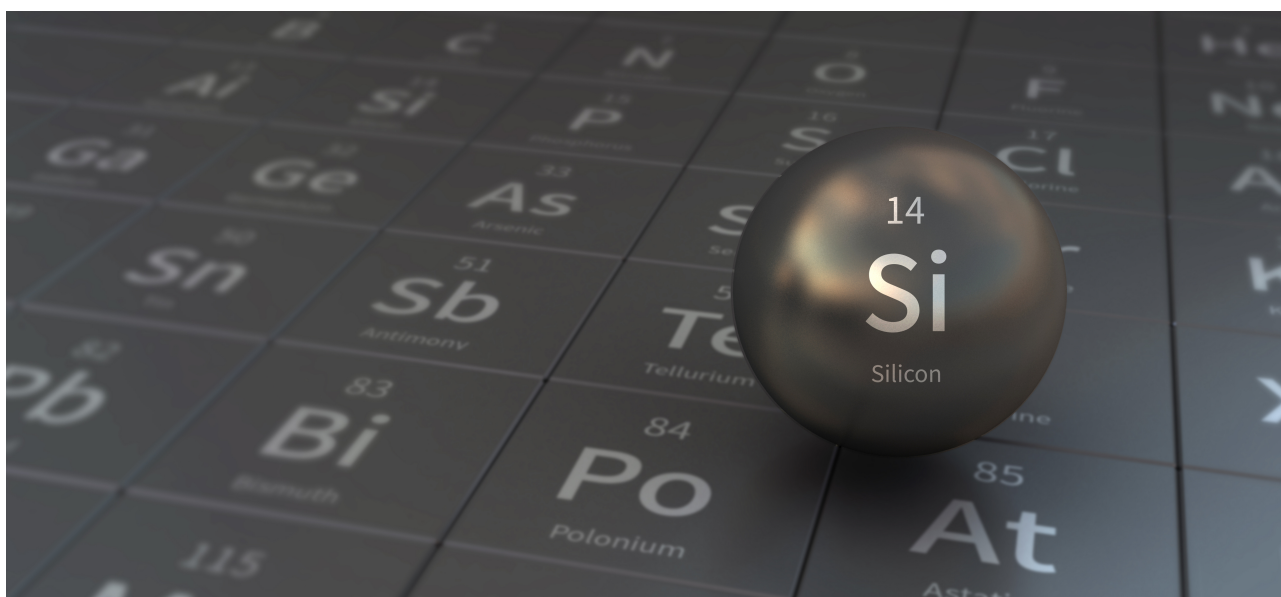
UZB-4 C-5 C
Sobirjon Amanov

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

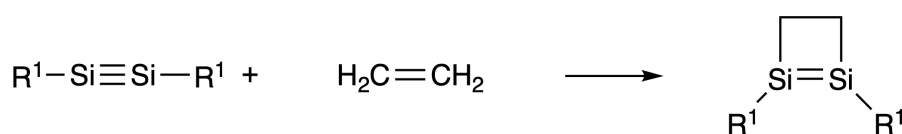
| 12 % of the total | | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Total |
| Points | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Score | | | | | | | | |



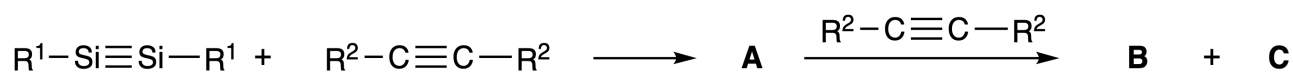
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

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



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



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

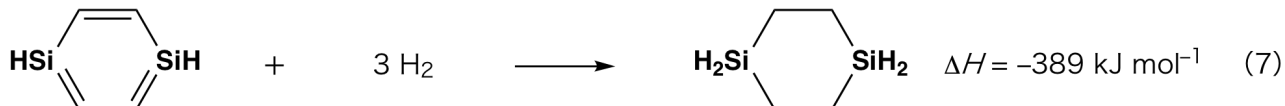
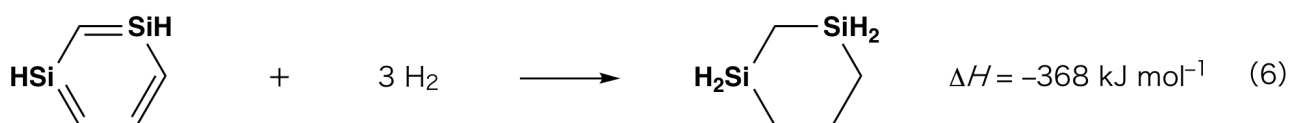
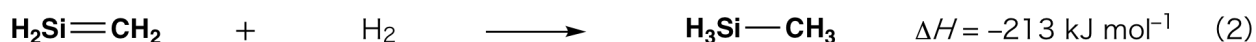


Fig. 1

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 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Write the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 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:



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.

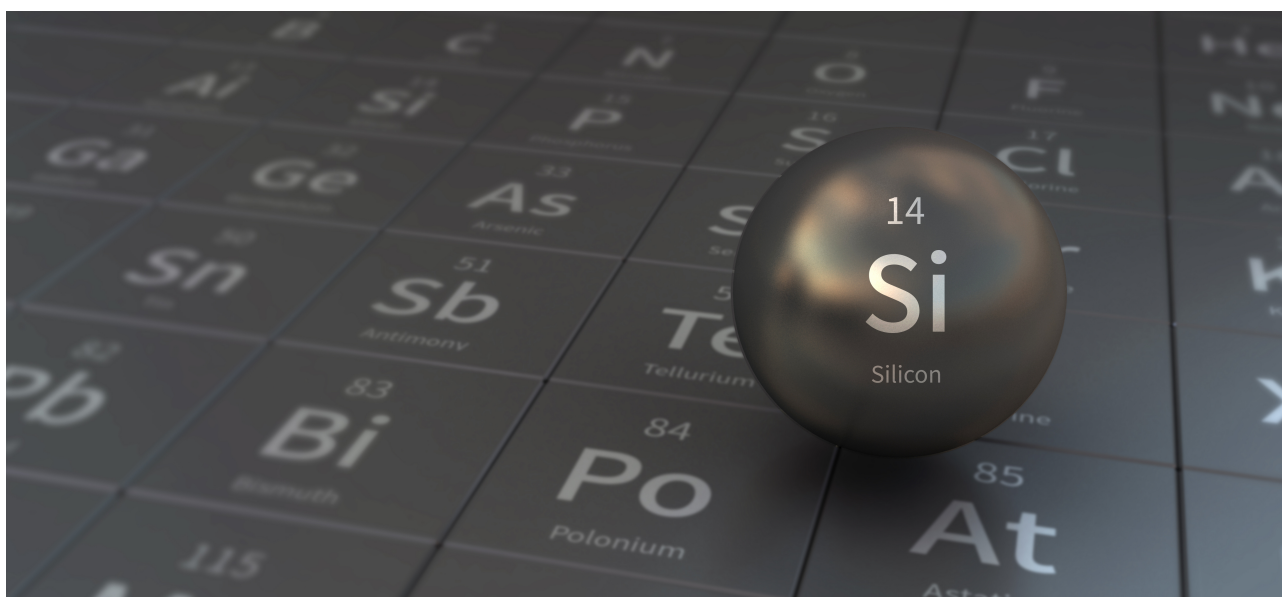
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

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

Загадочный кремний

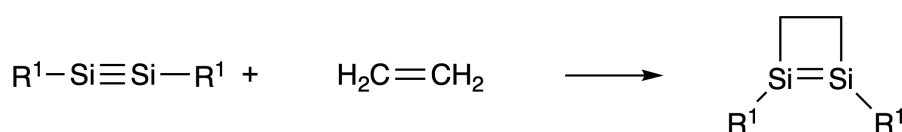
| 12 баллов | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Всего |
| Очки | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Оценка | | | | | | | | |



Хотя кремний и углерод находятся в одной и той же 14-ой группе, их свойства существенно различны.

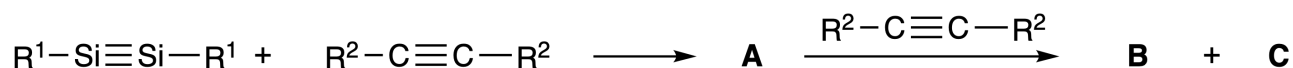
Часть А

В отличие от тройной связи углерод-углерод, тройная связь кремний-кремний в соединении $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : органический заместитель) проявляет исключительно высокую реакционную способность. Например, указанное выше соединение реагирует с этиленом с образованием циклического продукта, содержащего четырехчленный цикл.



При взаимодействии $R^1-Si \equiv Si-R^1$ с алкином ($R^2-C \equiv C-R^2$), образуется **А**содержащее четырехчленный цикл. Дальнейшая реакция еще одной молекулы $R^2-C \equiv C-R^2$ с **А** приводит к образованию изомеров **В** и **С**, обладающих бензоло-подобной циклической системой сопряженных связей.

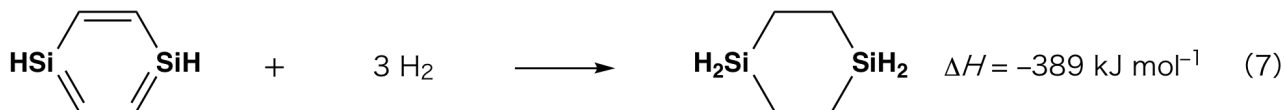
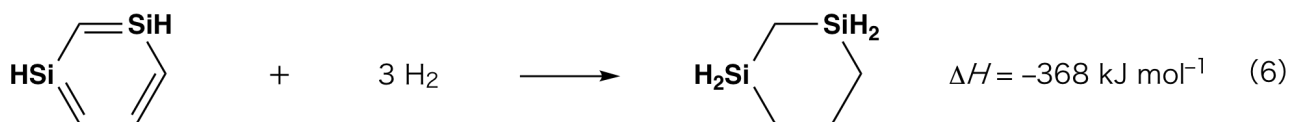
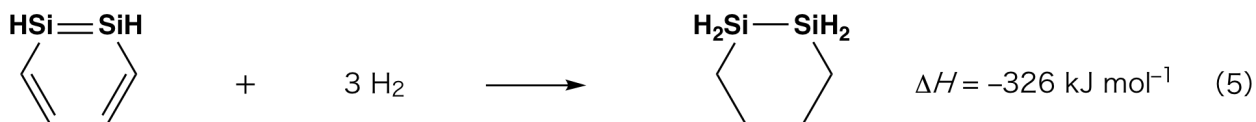
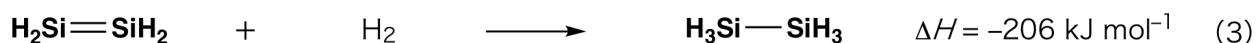
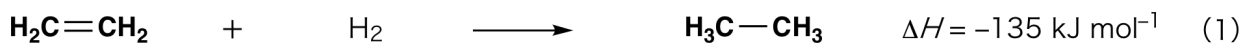
Эти так называемые 'дисилабензолы' содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



По данным ^{13}C NMR Эти так называемые 'дисилабензолы' содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как Si_2C_4 дает два сигнала в случае **B** и сигнал в случае **C**.

A.1 Изобразите по одной резонансной структуре **A**, **B** и **C**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si, и C. 9pt

A.2 Рассчитайте энергию ароматической резонансной стабилизации (ASE) для бензола и соединения **C** для случая $R^1 = R^2 = H$ в виде положительных значений, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведенных ниже (рис. 1). 7pt



(рис. 1).

При нагревании ксилольного раствора соединения **Соно** претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Установлены следующие молярные соотношения: **D** : **E** = 1 : 40.0 при 50.0 °C и **D** : **E** = 1 : 20.0 при 120.0 °C.

A.3 Рассчитайте ΔH превращения **D** в **E**. Считайте, что ΔH не зависит от температуры. 6pt

Изомеризация **C** в **D** и **E** протекает через преобразование π -связей в σ -связи без разрыва каких-либо σ -связей. По данным ^{13}C NMR в спектре **D** присутствует один сигнал циклического скелета Si_2C_4 а в спектре **E** два сигнала циклического скелета. В скелете **D** отсутствуют трехчленные циклы, а в скелете **E** присутствуют два трехчленных цикла с общим ребром.

A.4 Изобразите структуры **D** и **E**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si, и C. 10pt

Часть B

Кремний также способен образовывать высококоординированные соединения (больше четырех заместителей) с электроотрицательными элементами, такими как фтор. Наряду с фторидами металлов, фториды высококоординированного кремния используются как фторирующие реагенты.

Реакцию фторирования CCl_4 с использованием Na_2SiF_6 осуществили следующим образом

• **Стандартизация раствора Na_2SiF_6 :**

• Приготовление

Водный раствор **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) растворили в воде (общий объем: 200 mL).

Водный раствор **G**: 6.86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) растворили в воде (общий объем: 200 mL).

• Методика

Проводили осадительное титрование раствора **F** (50.0 мл), добавляя по каплям раствор **G**, используя в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый, который координируется с Ce^{3+} . После добавления 18.8 мл раствора **G** цвет титруемого раствора изменился с желтого на пурпурно-красный. Образовавшийся осадок представляет собой бинарное соединение, содержащее Ce^{3+} , а единственным образующимся соединением кремния является $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Запишите уравнение реакции Na_2SiF_6 with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

• **Реакция CCl_4 с Na_2SiF_6 :**

(Пренебрегите потерями вещества, например, в результате испарения, на нижеследующих стадиях).

Na_2SiF_6 (x [g]) was added to CCl_4 (500.0 g) и нагрели до 300 °C в запаянном реакционном сосуде, выдерживающим повышенное давление. Непрореагировавший Na_2SiF_6 и образовавшийся NaCl удалили фильтрованием. Фильтрат разбавили CCl_4 до общего объема 1.00 л (раствор **H**). Спектры ^{29}Si и ^{19}F NMR Раствора **H** показали что SiF_4 присутствует в качестве единственного кремнийсодержащего соединения. В спектре ^{19}F NMR помимо SiF_4 , были обнаружены сигналы, соответствующие CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4 (см. Таблицу 1) Интегральные интенсивности в спектрах ^{19}F NMR пропорциональны количеству ядер фтора.

Таблица 1

| Данные 19F ЯМР | CFCl ₃ | CF ₂ Cl ₂ | CF ₃ Cl | CF ₄ |
|----------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| Интегральная интенсивность | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

SiF₄ гидролизуется с образованием H₂SiF₆ согласно уравнению (8):



Раствор **H** (10 мл) добавили к избытку воды, что привело к полному гидролизу SiF₄. После разделения H₂SiF₆ полученный в результате гидролиза в водном растворе, был нейтрализован и полностью переведен в Na₂SiF₆ (водный раствор **J**).

Осадок, содержащий непрореагировавший Na₂SiF₆ и NaCl, который был получен фильтрованием ранее (см. выше подчеркнутый текст), полностью растворили в воде (раствор **K**; 10.0 L).

Далее провели новое осадительное титрование, используя раствор **G**. Конечные точки титрования раствором **G** приведены ниже:

Для всего количества раствора **J**: 61.6 мл.

Для 100 мл раствора **K**: 44.4 мл.

Учтите, что присутствие NaCl или SiO₂ не сказывается на результатах осадительного титрования.

V.2 Рассчитайте массу NaCl, полученного в реакционном сосуде (подчеркнутый текст выше), и рассчитайте массу (x [g]) of the Na₂SiF₆ использованного в качестве исходного вещества. 15pt

V.3 77.8% CCl₄ использованного в качестве исходного вещества, осталось непрореагировавшим. Рассчитайте массу образовавшегося CF₃Cl. 8pt



UZB-4 C-5 A-1

A5-1
Russian (Uzbekistan)

Загадочный кремний

Часть А

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

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



UZB-4 C-5 A-2

A5-2
Russian (Uzbekistan)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



UZB-4 C-5 A-3

A5-3
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continued on the next page)



UZB-4 C-5 A-4

A5-4
Russian (Uzbekistan)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



UZB-4 C-5 A-5

A5-5
Russian (Uzbekistan)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

UZB-4 C-6 C-1

UZB-4 C-6 C
Sobirjon Amanov

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:

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

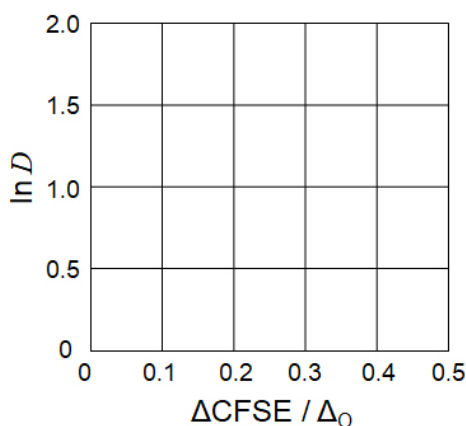
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

| | 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 $[\text{CuO}_6]$ octahedron, the Cu–O length along the z-axis (l_z) is longer than that of the x-axis (l_x), and $[\text{CuO}_6]$ 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}).

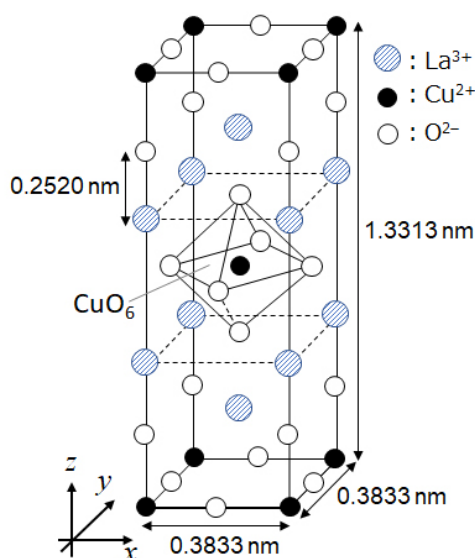


Fig. 1

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 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, 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 $[\text{CuO}_6]$ 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

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ is composed of four CH_3CO_2^- coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 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 $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ 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.

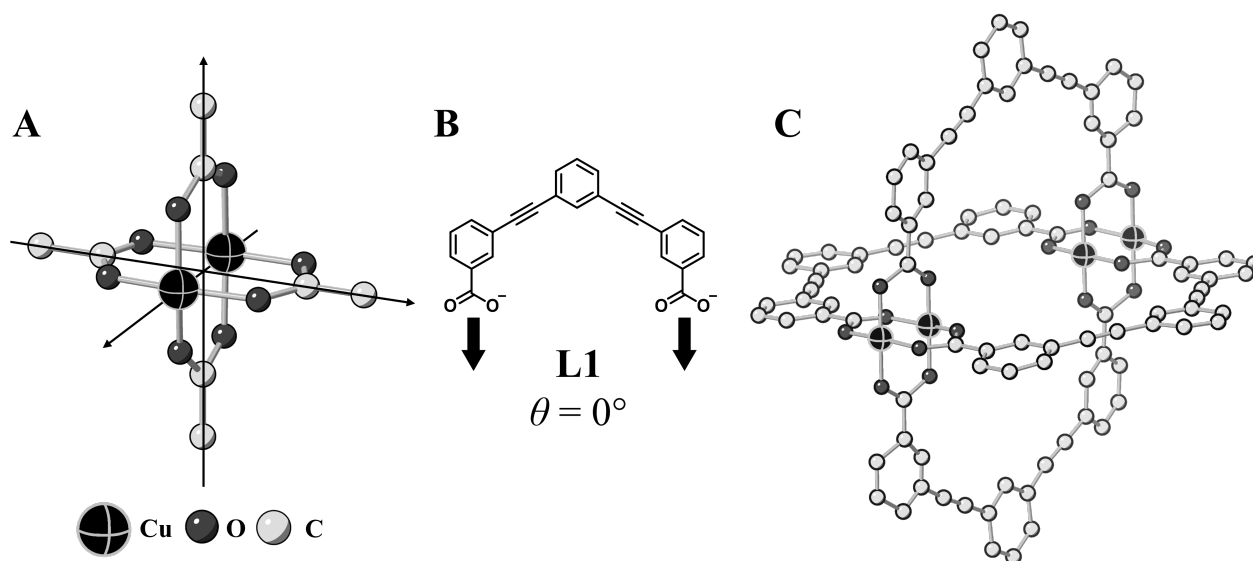
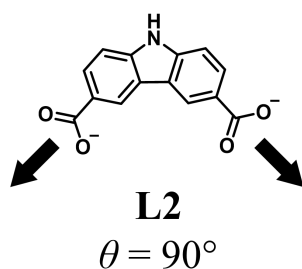


Fig. 2

- 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 $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **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



A zinc complex, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+} , six CH_3CO_2^- , and one O^{2-} (Fig. 3A). In $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, 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**, $\theta = 180^\circ$) 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 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, 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.

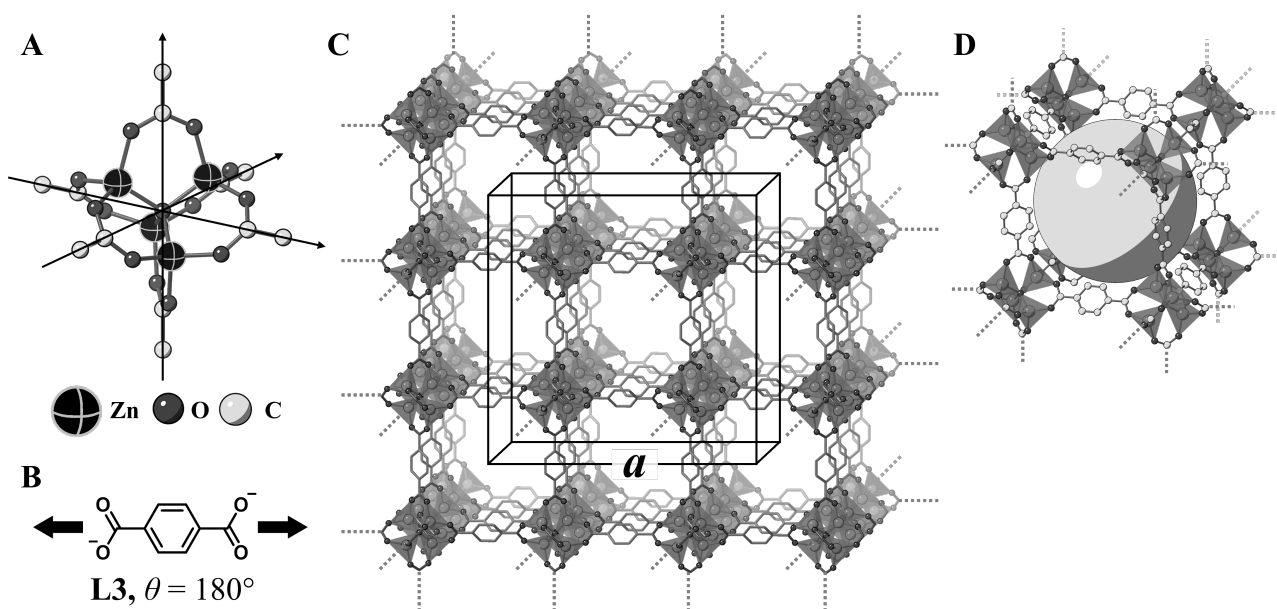


Fig. 3

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 $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25°C . **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore. 5pt

Химия твердых соединений переходных металлов

| 13 баллов | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | Всего |
| Очки | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 45 |
| Оценка | | | | | | | | | | | |



Вулкан на острове Сакурадзима

Часть А

Япония - страна с наибольшим количеством вулканов. Когда силикатные минералы кристаллизуются из магмы, часть ионов переходных металлов (M^{n+}) переходит из магмы в силикатные минералы. Ионы M^{n+} о которых идет речь в данной задаче, координированы оксид-ионами (O^{2-}) и находятся в четырехкоординированном тетраэдрическом окружении (T_d) в магме и шестикоординированном октаэдрическом (O_h) в силикатных минералах, в обоих случаях - в высокоспиновой электронной конфигурации. Коэффициент распределения M^{n+} между силикатным минералом и магмой, D , определяется выражением:

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

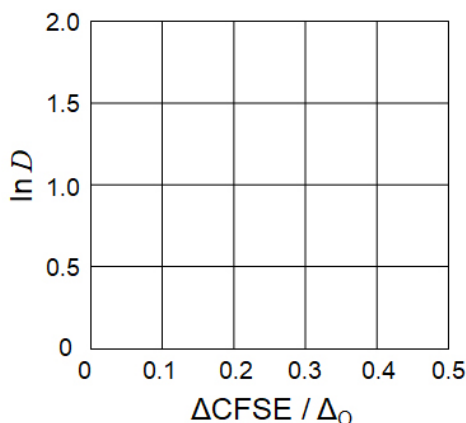
Где $[M]_s$ и $[M]_l$ концентрации M^{n+} в силикатном минерале и магме, соответственно. В таблице ниже приведены значения D для Cr^{2+} и Mn^{2+} в качестве примера.

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

Введем обозначения Δ_O и $CFSE^O$ для энергии расщепления d-орбиталей M^{n+} и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в поле O_h соответственно. Аналогичные величины в поле T_d обозначим как Δ_T и $CFSE^T$.

A.1 **Рассчитайте** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ в единицах Δ_O для Cr^{2+} , Mn^{2+} , и Co^{2+} ; 6pt
 примите, что $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

A.2 Построение зависимости $\ln D$ от $\Delta CFSE / \Delta_O$ на нижеприведенном графике 3pt
 дает прямую линию.
Оцените D для Co^{2+} .



Оксиды металлов MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) имеют структуру каменной соли, в которой ионы M^{n+} имеют O_h окружение и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энергия кристаллической решетки этих оксидов в основном определяется кулоновским взаимодействием ионов, зависящим от радиусов и зарядов ионов, с небольшим вкладом $CFSE$ иона M^{n+} в поле O_h .

A.3 **Выберите** подходящую строку энергий кристаллических решеток 3pt
 $[kJ mol^{-1}]$ из вариантов (a)-(f).

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

Часть В

Смешанный оксид **A**, содержащий ионы La^{3+} and Cu^{2+} , имеет тетрагональную ячейку, показанную на рис. 1. В октаэдре $[\text{CuO}_6]$ расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси z -axis (l_z) больше, чем вдоль оси x -axis (l_x), и геометрия фрагмента $[\text{CuO}_6]$ отклоняется от идеальной O_h . Это искажение приводит к снятию вырождения орбиталей e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

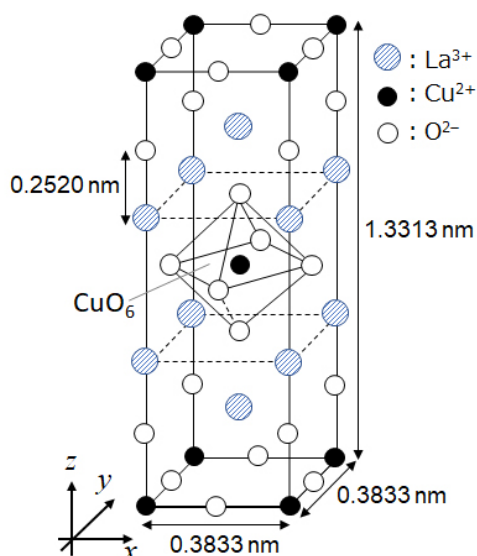


Рис. 1

A может быть синтезировано путем термического разложения (пиролиза) комплексного соединения **B**, образующегося при растворении смеси хлоридов металлов в разбавленном растворе аммиака, содержащем квадратную кислоту $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, являющуюся двухосновной. При нагревании **B** в сухом воздухе до $200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит уменьшение массы на 29.1% из-за потери кристаллизационной воды, а при дальнейшем нагревании до $700\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дополнительная потеря массы из-за выделения CO_2 . Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. В ходе пиролиза выделяются только вода и CO_2 .

| | | |
|------------|--|-----|
| V.1 | Напишите формулы веществ A и B . | 6pt |
| V.2 | Рассчитайте $\square\square$ и $\square\square$ по рис. 1. | 4pt |
| V.3 | Для Cu^{2+} в искаженном октаэдре $[\text{CuO}_6]$ в веществе A на рис. 1 запишите обозначения $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} расщепленных e_g орбиталей в (i) и (ii) и изобразите распределение электронов по этим орбиталям в пунктирной рамочке в листе ответов. | 4pt |

А является изолятором. Если ион La^{3+} заменить ионом Sr^{2+} , в кристаллической решетке образуется дырка, благодаря чему кристалл становится проводником. Поэтому допированное ионами Sr^{2+} вещество **A** переходит в сверхпроводящее состояние ниже 38 К. В одном из случаев допирования **A** образовались дырки в концентрации **A**, $2.05 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$

В.4 **Рассчитайте** долю (в %) ионов La^{3+} замещенных ионами Sr^{2+} основываясь на стехиометрии реакции замещения. Учтите, что координационные числа ионов и структура кристалла не меняются в ходе реакции замещения. 4pt

Часть С

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ состоит из четырех ионов CH_3CO_2^- координированных двумя ионами Cu^{2+} (рис. 2А). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ высокосимметричен: в нем есть две оси симметрии, проходящие через атомы углерода ионов четырех CH_3CO_2^- и ось симметрии, проходящая через два иона Cu^{2+} , причем все эти три оси перпендикулярны друг другу. Если вместо CH_3CO_2^- , использовать дикарбоксилатный лиганд, образуется "каркасный комплекс". Каркасный комплекс $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ состоит из плоского дикарбоксилата **L1** (рис. 2В) и Cu^{2+} (рис. 2С). Угол θ между направлениями координации двух карбоксилатов, показанными стрелками на рис. 2В, определяет структуру каркасного комплекса. θ равен 0° для **L1**. Учтите, что атомы водорода на рис. 2 не показаны.

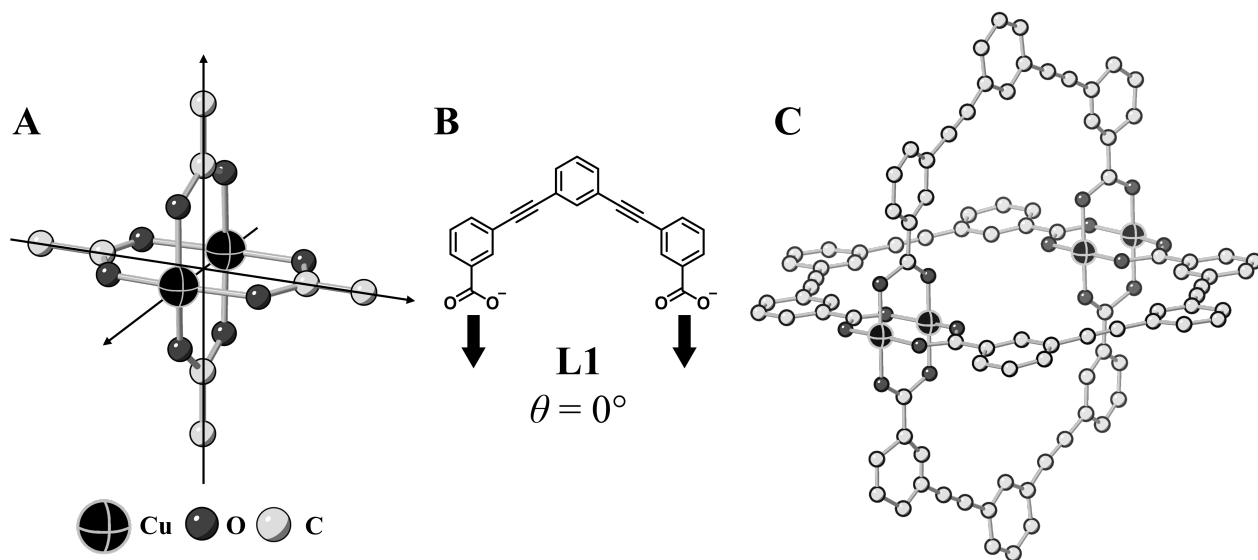
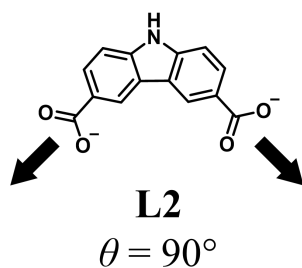


Рис. 2

- C.1** Угол θ нижеприведенного плоского дикарбоксилата **L2** равен 90° . Обозначив состав образующегося из **L2** и Cu^{2+} is $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **определите** наименьшие возможные целые значения n и m . Примите, что только группы CO_2^- лиганда **L2** образуют координационные связи с ионами Cu^{2+} . 5pt



Цинковый комплекс $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, содержит четыре тетраэдрически координированных иона Zn^{2+} , шесть $CH_3CO_2^-$, и одна O^{2-} (Рис. 3А). В $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, ион O^{2-} находится в центре, а три оси, проходящие через атомы углерода ионов $CH_3CO_2^-$ перпендикулярны друг другу. Если использовать *p*-бензолдикарбоксилат (рис. 3В, **L3**, $\theta = 180^\circ$) вместо $CH_3CO_2^-$, кластеры Zn^{2+} оказываются связанными друг с другом, и образуется твердое соединение (**X**), называемое "пористым координационным полимером" (рис. 3С). Вещество **X** имеет состав $[Zn_4O(L3)_3]_n$, и кубическую кристаллическую решетку с порами нанометрового размера. Каждая пора изображена сферой на рис. 3D, а каждый тетраэдрический кластер Zn^{2+} - темно-серым многогранником на рис. 3С и 3D. Учтите, что атомы водорода на рис. 3 не показаны.

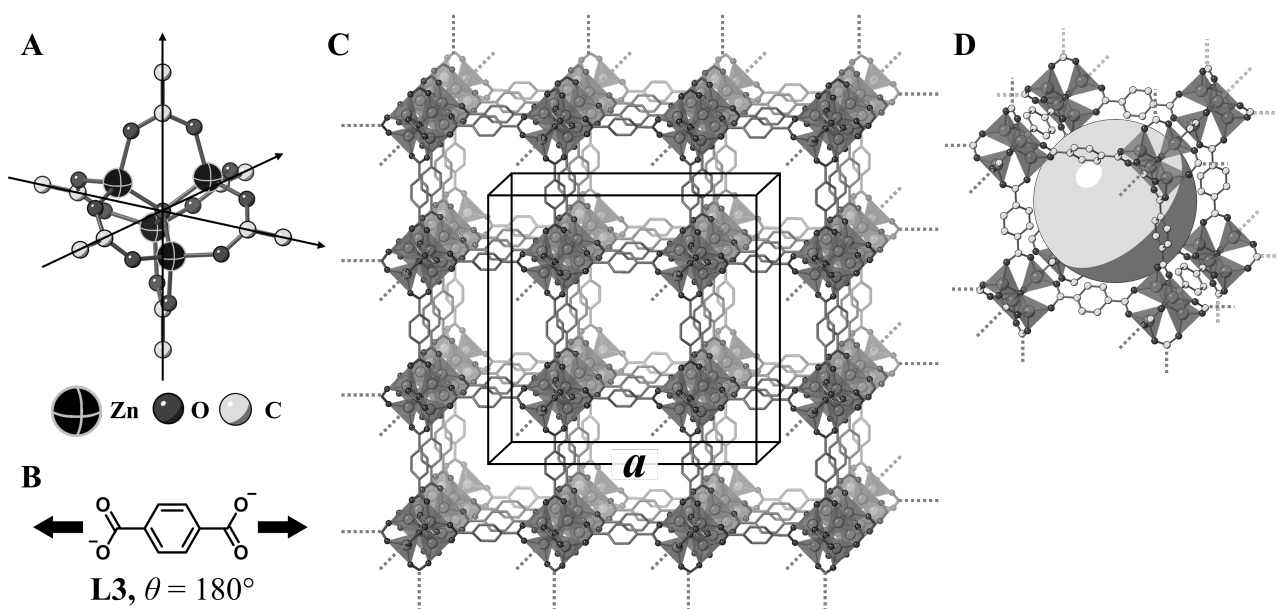


Рис. 3

C.2 **X** имеет кубическую элементарную ячейку с длиной ребра a (рис. 3С) и плотностью 0.592 g cm^{-3} . **Рассчитайте** a в [см]. 5pt

C.3 **X** содержит значительное количество пор; 1 г **X** может поглотить до 3.0×10^2 mL CO_2 при 1 bar и $25^\circ C$. **Рассчитайте** среднее число молекул CO_2 находящихся на одну пору. 5pt



UZB-4 C-6 A-1

A6-1
Russian (Uzbekistan)

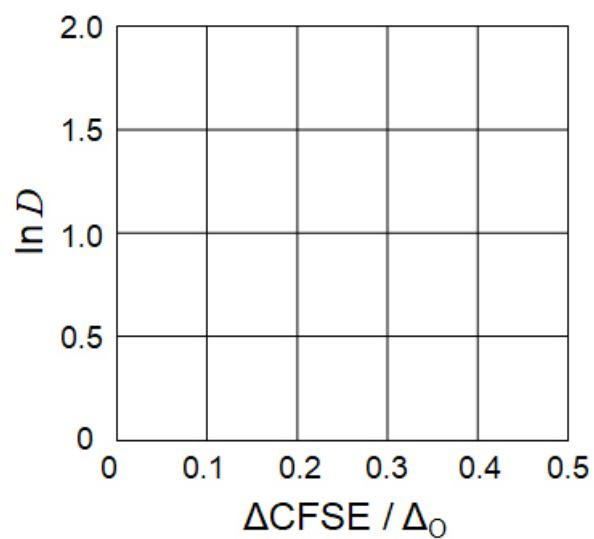
Химия твердых соединений переходных металлов

Часть А

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



UZB-4 C-6 A-3

A6-3
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (6 pt)

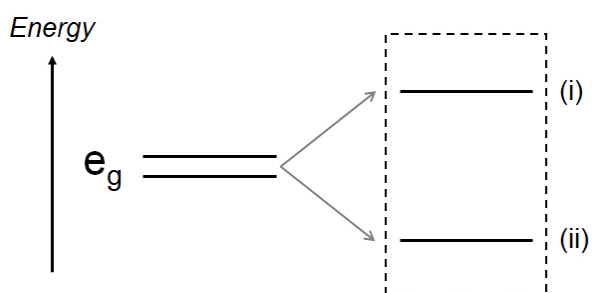
A: _____, B: _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



UZB-4 C-6 A-5

A6-5
Russian (Uzbekistan)

Часть С

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



UZB-4 C-6 A-6

A6-6
Russian (Uzbekistan)

C.3 (5 pt)

UZB-4 C-7 C-1

UZB-4 C-7 C
Sobirjon Amanov

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.



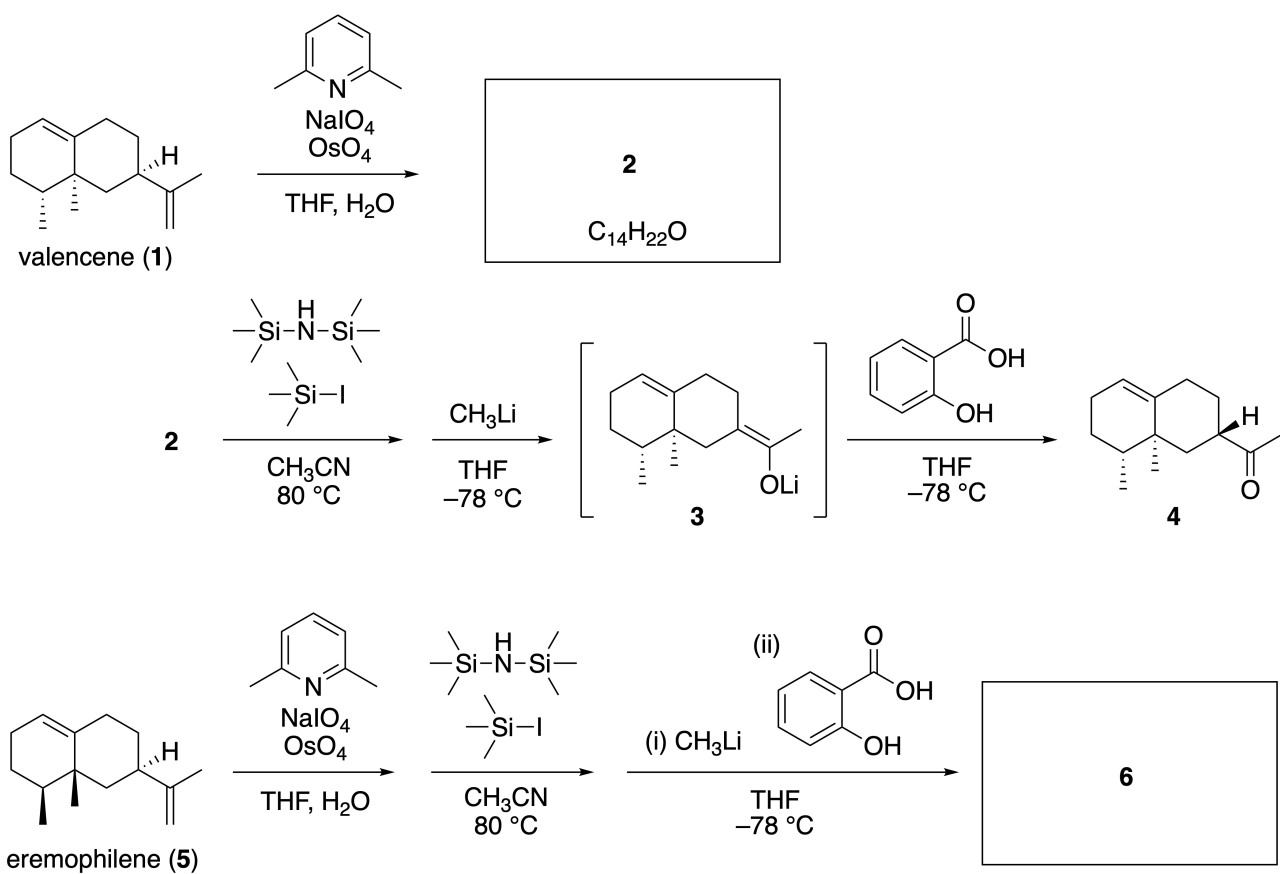
Photo courtesy: Tohoku Univ.

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.



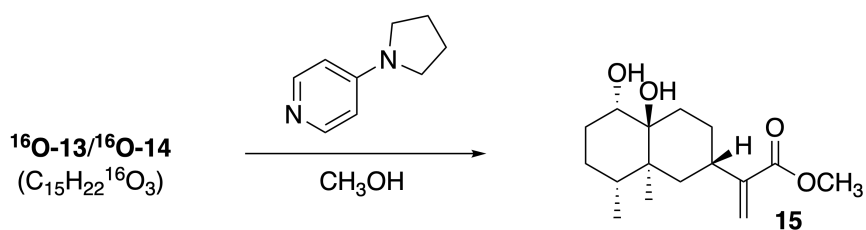
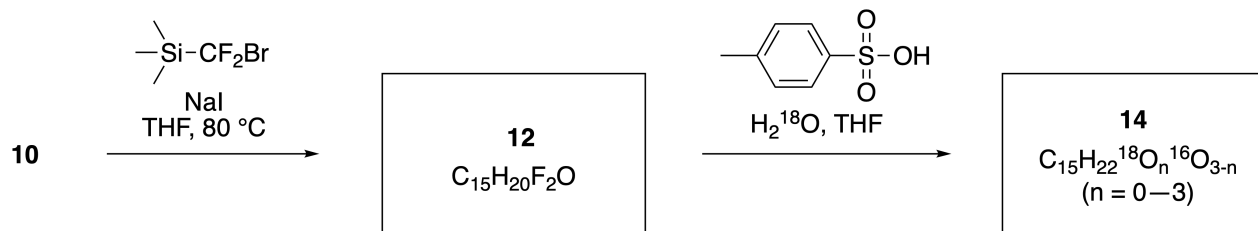
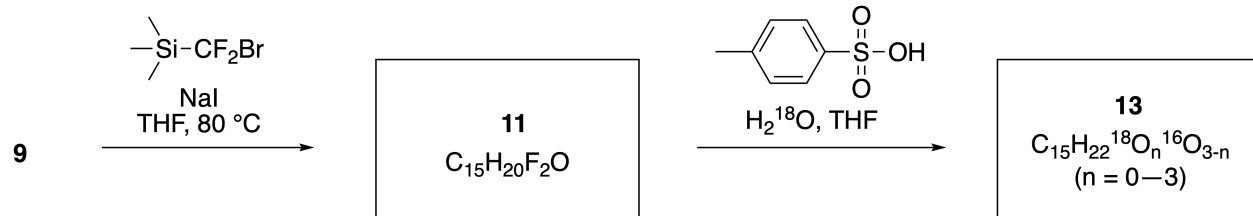
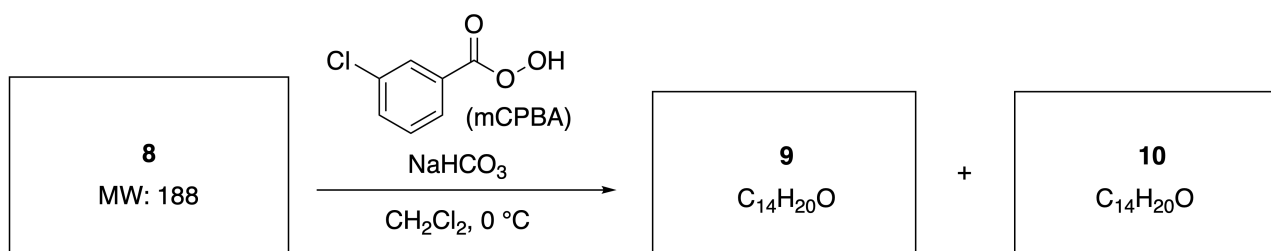
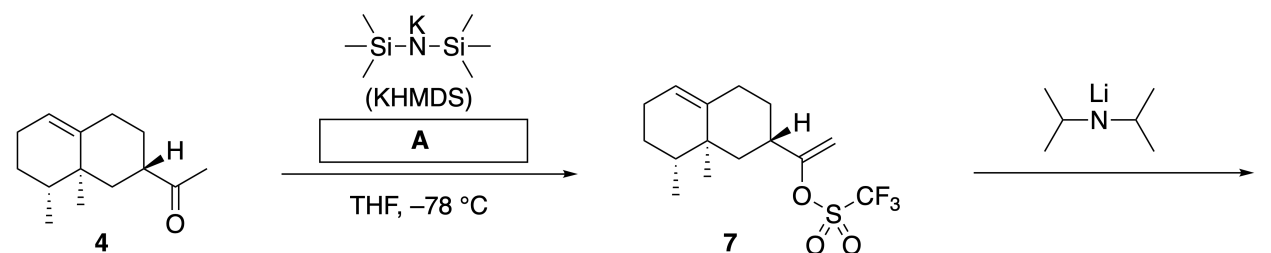
Inula linariifolia



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

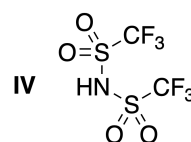
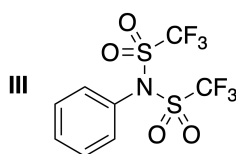
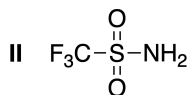
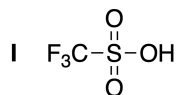
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

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.



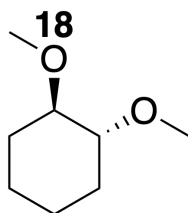
A.2 Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



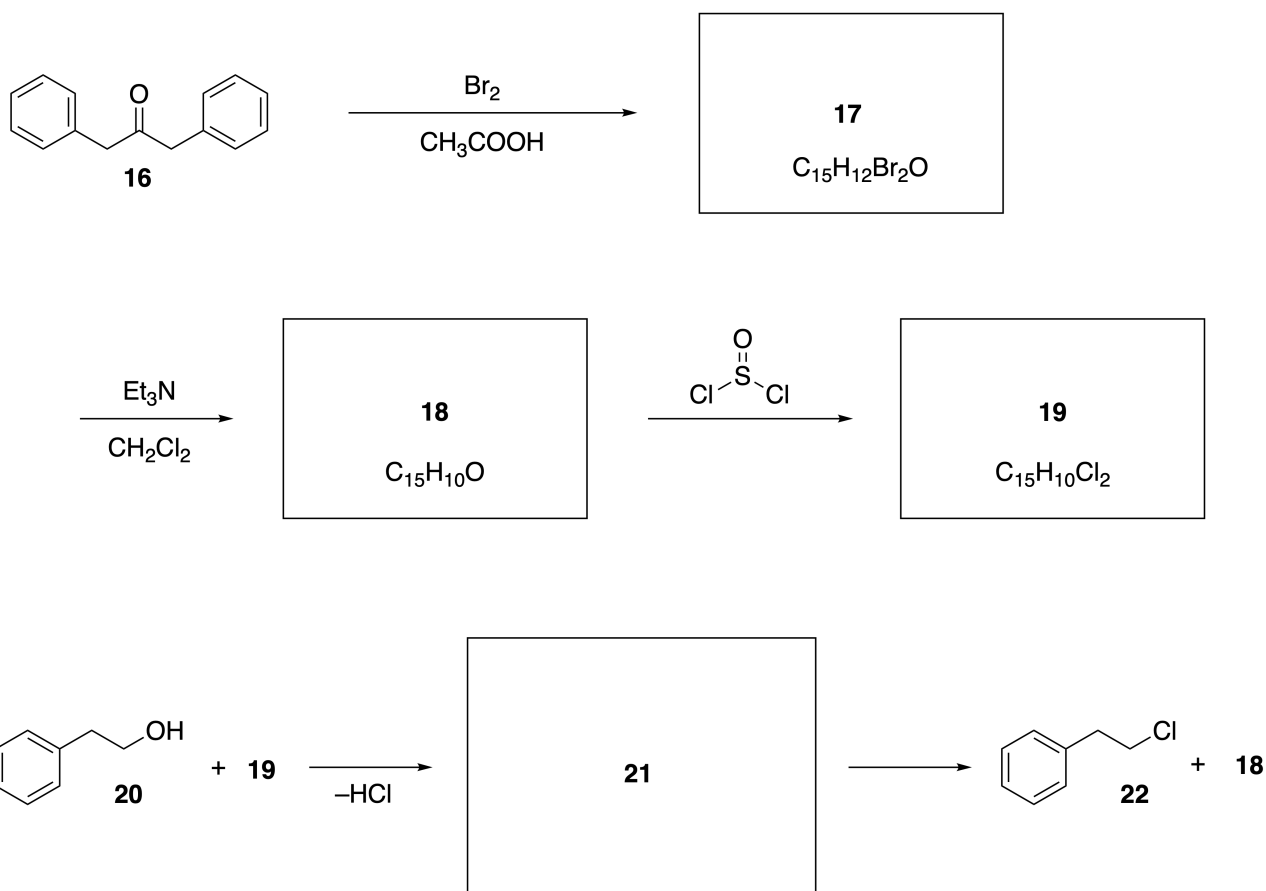
A.3 Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

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**.



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

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

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

Ароматичность небензоидного типа

| 13 баллов | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | Всего |
| Очки | 5 | 2 | 19 | 10 | 36 |
| Оценка | | | | | |

Профессор Нозое (1902–1996) открыл направление исследований ароматических соединений небензоидного типа, которые сейчас широко представлены в органической химии.



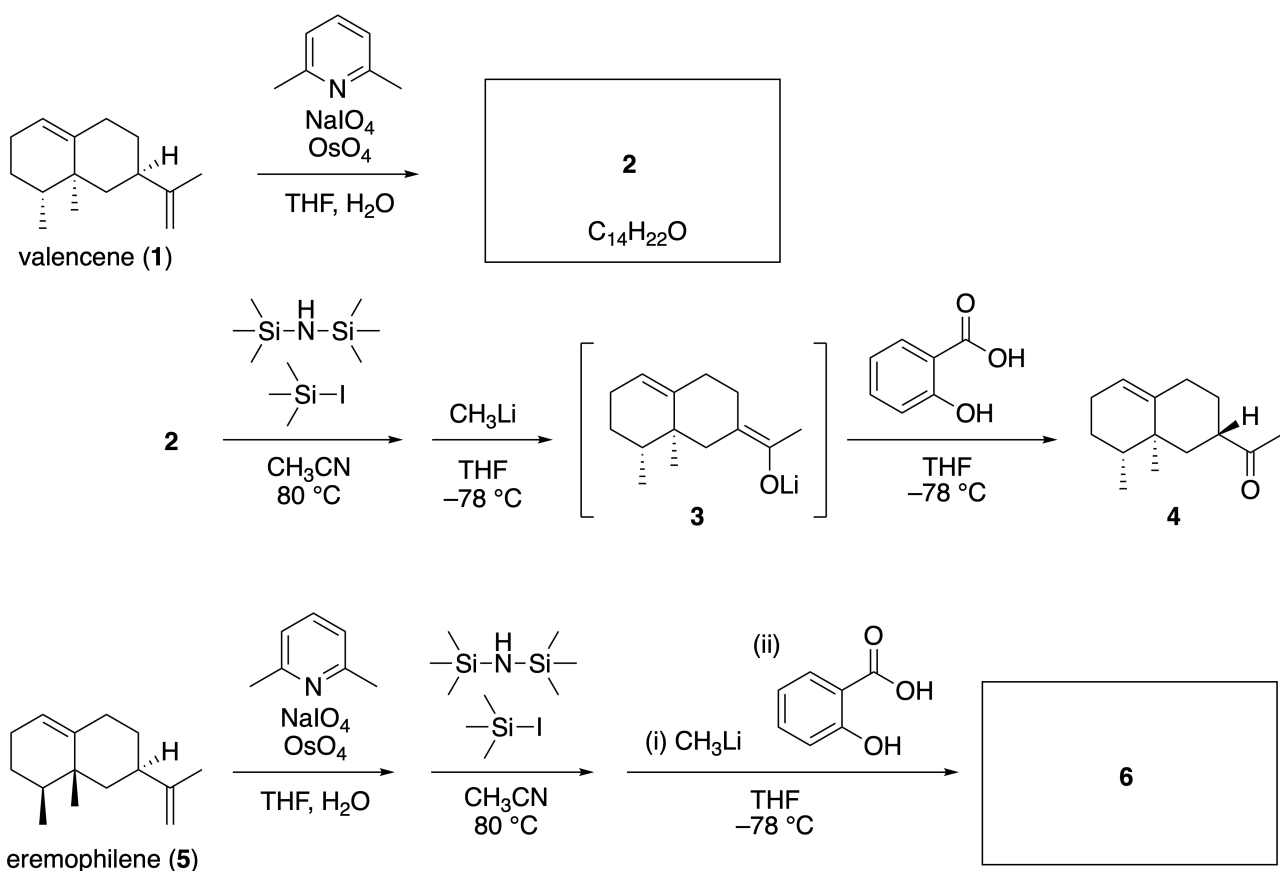
Фотография из архива университета Тохоку.

Часть А

Линеариифолианон, природное соединение с уникальной структурой, был выделен из *Inula linariifolia*. Одностадийное превращение валенсена (1) дает 2, а трехстадийное превращение через интермедиат 3 приводит к кетону 4. Эремофилен (5) превращается в 6 по тому же четырехстадийному пути.



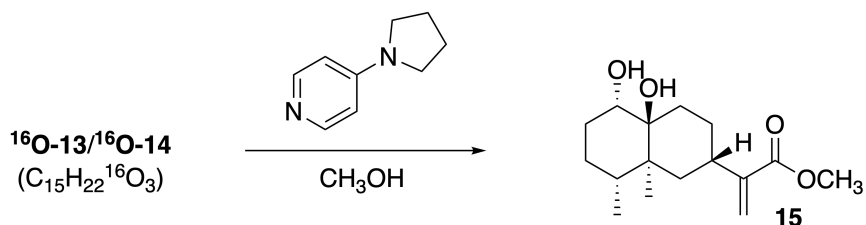
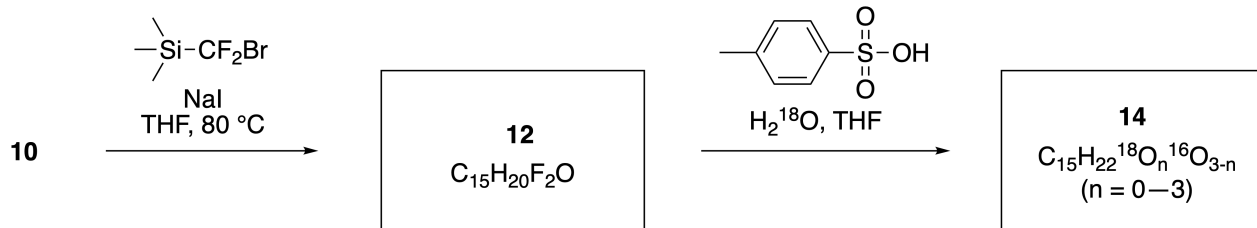
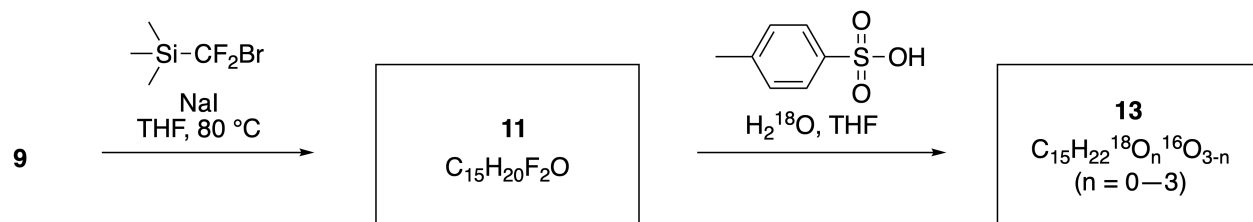
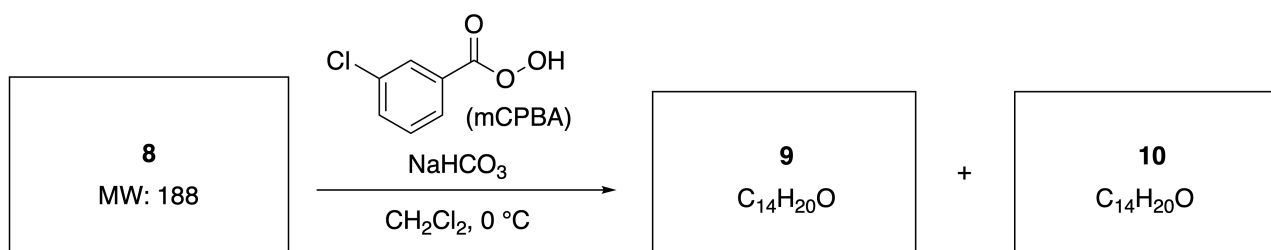
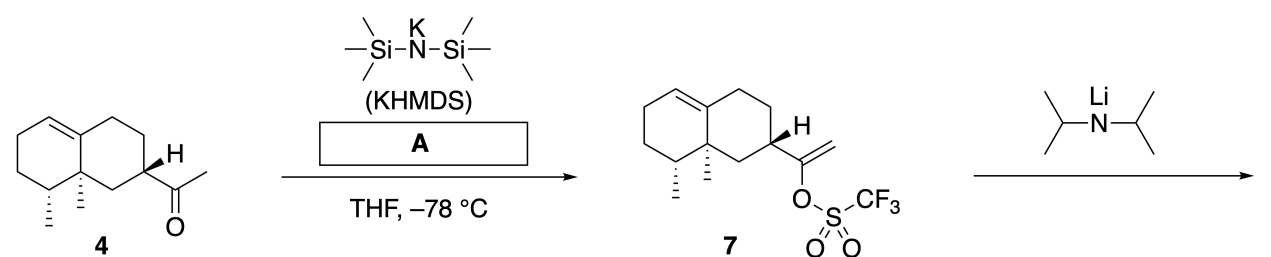
Inula linariifolia



A.1 Изобразите структуры **2** и **6**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 5pt

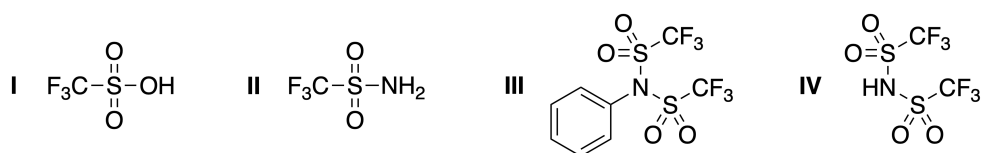
Далее кетон **4** превращается в сложный эфир **15**. В соединении **8** (молекулярная масса: 188) сохраняются все стереоцентры, присутствующие в **7**. Соединения **9** и **10** содержат по 5 стереоцентров и

не содержат двойных связей углерод-углерод. Допустим, что H_2^{18}O используют вместо H_2^{16}O для синтеза ^{18}O -меченых инеариолианонов 13 и 14 из 11 и 12, соответственно. Соединения 13 и 14 являются ^{18}O -мечеными изотопомерами. Если не учитывать изотопный состав, 13 и 14 дают один и тот продукт 15 с идентичной стереохимией.

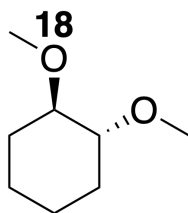


A.2 Выберите структуру **A**.

2pt

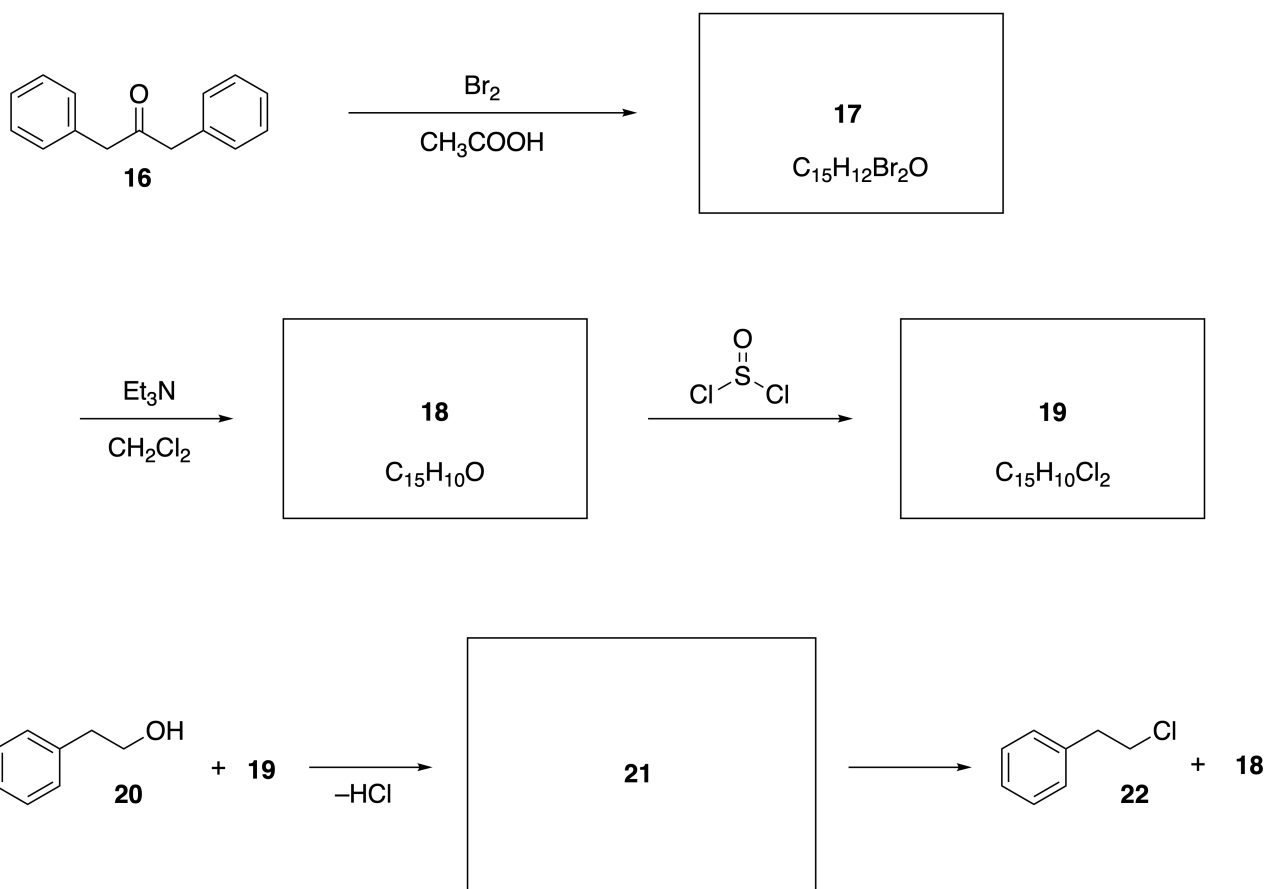


A.3 Изобразите структуры **8-14**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. Также отметьте атомы ^{18}O введенные в **13** и **14**, как показано на примере ниже. 19pt



Часть В

Соединение **19** синтезируют, как показано ниже. В продолжение обсуждения ароматичности небензоидного типа, **19** может быть использован как активатор спиртов, а **20** был превращен в **22** с образованием интермедиата **21**, представляющего из себя ионную пару. Хотя образование **21** было подтверждено ЯМР спектроскопией, **21** постепенно разлагается, давая **18** и **22**.



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

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

V.1 **Изобразите** структуры 17–19 и 21, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 10pt



UZB-4 C-7 A-1

A7-1
Russian (Uzbekistan)

Ароматичность небензоидного типа

Часть А

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



UZH-4 C-7 A-2

A7-2

Russian (Uzbekistan)

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)



UZB-4 C-7 A-3

A7-3
Russian (Uzbekistan)

Part B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

UZB-4 C-8 C-1

UZB-4 C-8 C
Sobirjon Amanov

ICHO
Problem 8
Cover sheet

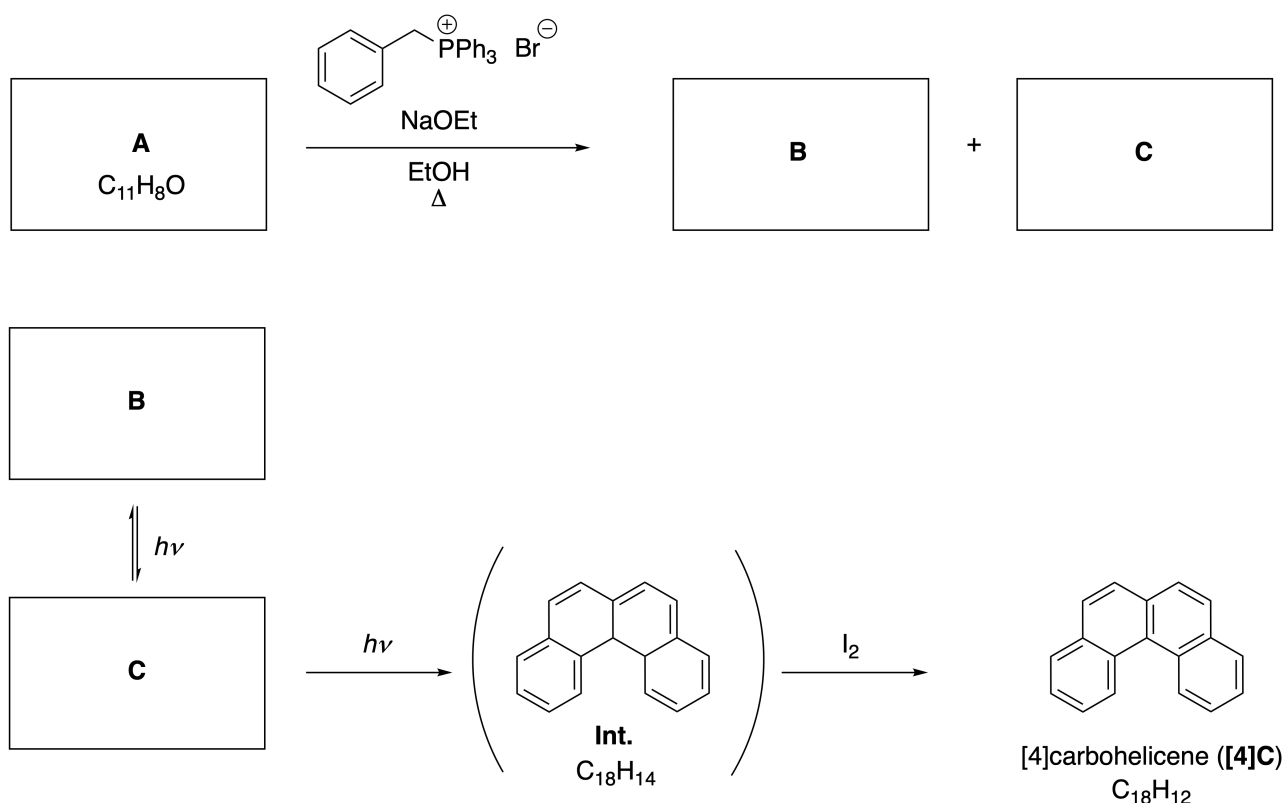
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

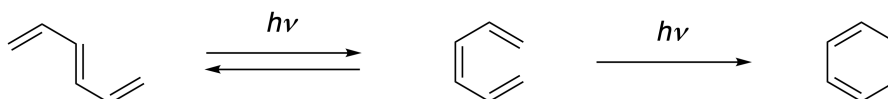
| 11 % of the total | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Total |
| Points | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Score | | | | | | |

Part A

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



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

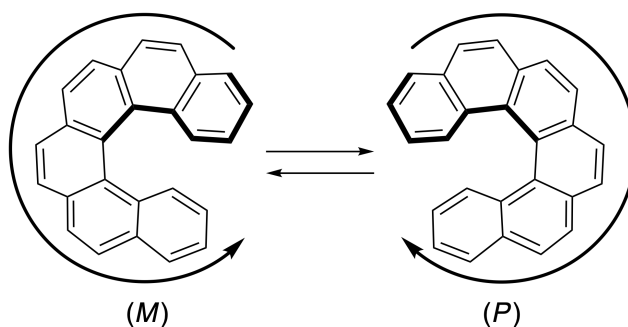


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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

A.2 Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^1H 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)]

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



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

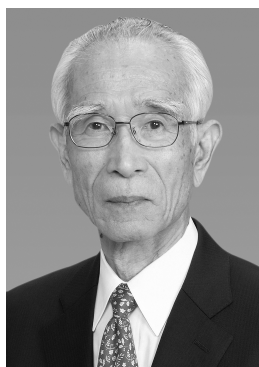
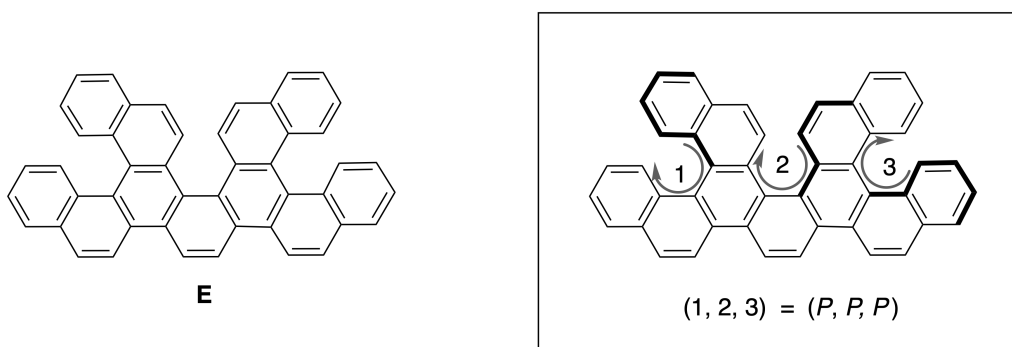
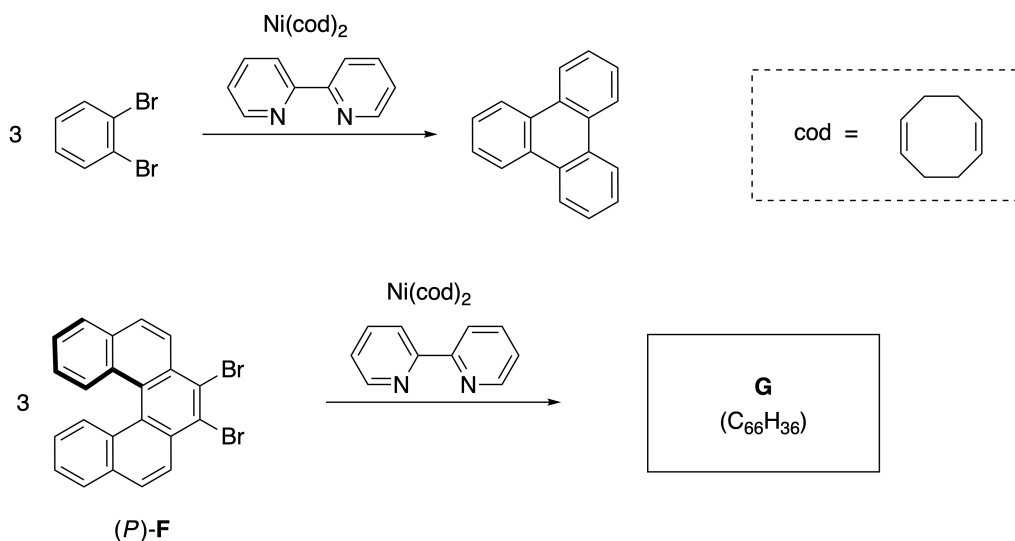


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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

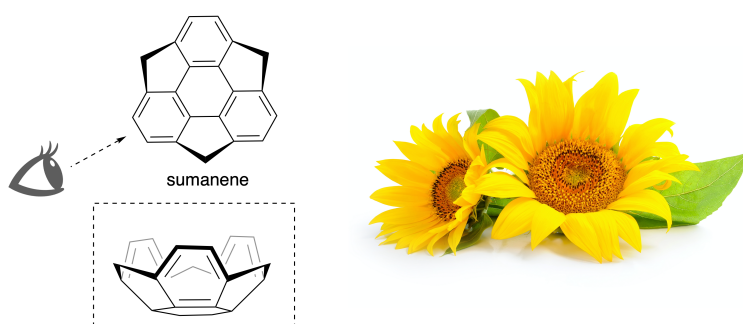


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify 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

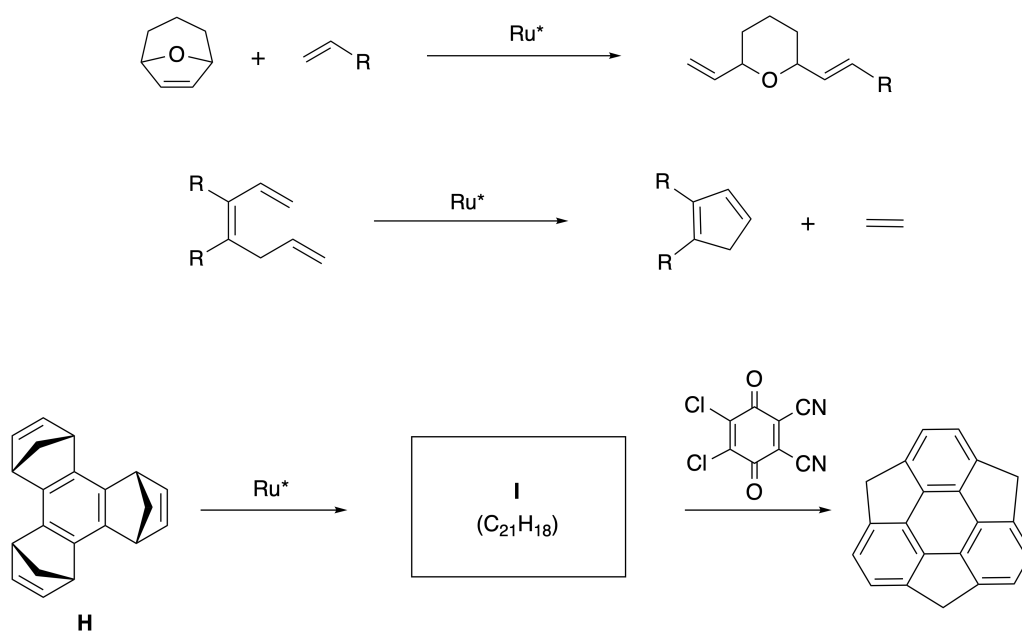


Part B

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.

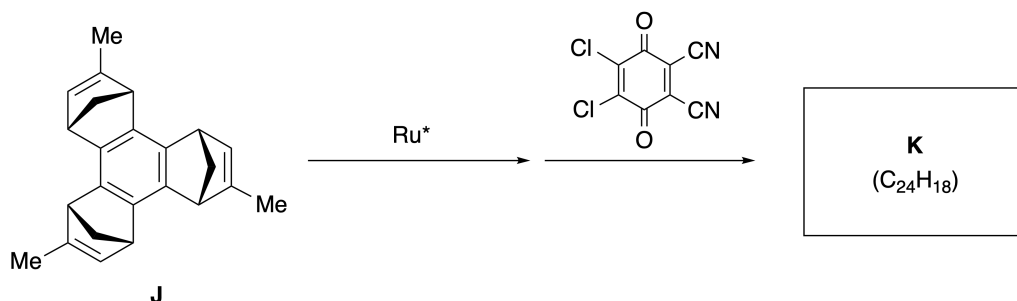


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru^*) are shown below.



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

3pt



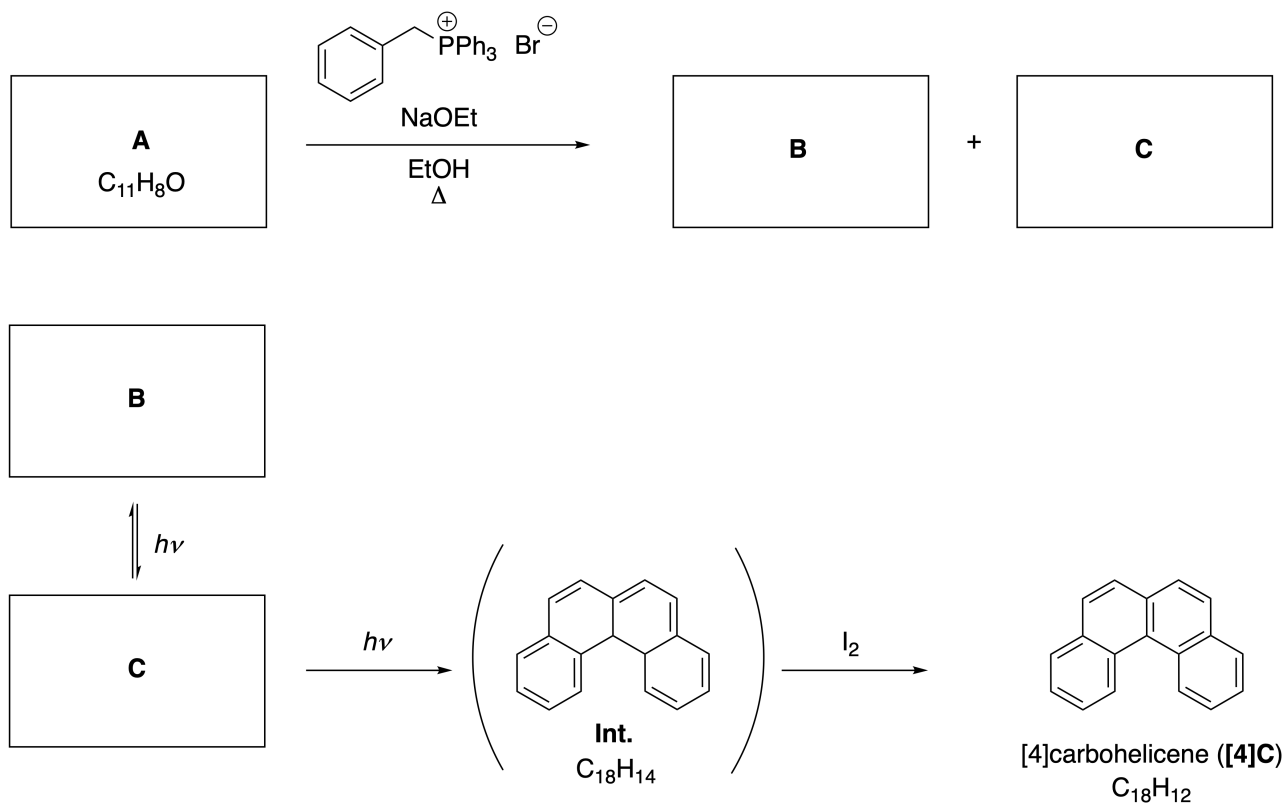
- B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

Динамические органические молекулы и их хиральность

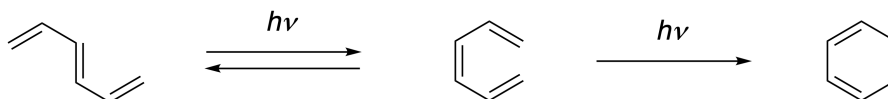
| 11 баллов | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Оценка | | | | | | |

Часть А

Полициклические ароматические углеводороды с последовательным орто-сочленением колец называют [n]карбогелиценами (где n обозначает количество шестичленных колец) (смотри ниже). [4]Карбогелицен (**[4]C**) был успешно получен по показанной ниже фотохимической реакции, протекающей через интермедиат (**Int.**), который легко окисляется иодом.



Фотохимическая реакция протекает аналогично следующему примеру:

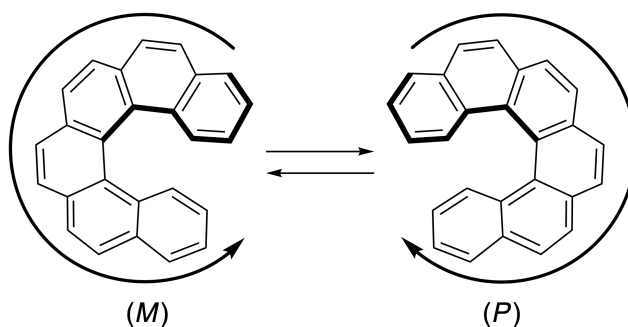


Внимание: при ответе на все вопросы Задачи 8 используйте чередующиеся одинарные и двойные связи, как показано в примерах с карбогелиценами. Не используйте кружки для обозначения сопряженных π -систем.

A.1 Изобразите структурные формулы соединений **A-C**. Стереизомеры должны быть различимы. 9pt

A.2 Попытки синтезировать [5]карбогелицен из той же самой фосфониевой соли и подходящего исходного вещества привели к образованию лишь следовых количеств [5]карбогелицена. Вместо него получался продукт **D** молекулярная масса которого была на 2 Да меньше, чем у [5]карбогелицена. Ниже приведены химические сдвиги в ^1H NMR спектре вещества **D**. Изобразите структурную формулу вещества **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]- и более крупные [n]карбогелицены обладают спиральной хиральностью, а взаимное превращение энантиомеров этих гелиценов протекает достаточно медленно при комнатной температуре. Конфигурацию хиральных [n]карбогелиценов обозначают буквам (M) и (P), как показано ниже.



[n]Карбогелицены с n больше 4 могут быть разделены на энантиомеры с помощью хиральной колоночной хроматографии, разработанной профессором Йошио Окамото.



UZB-4 C-8 Q-3

Q8-3
Russian (Uzbekistan)

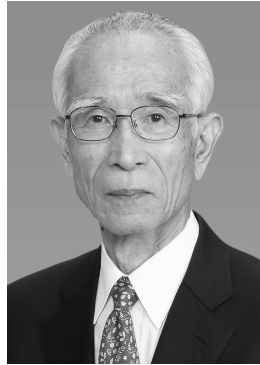
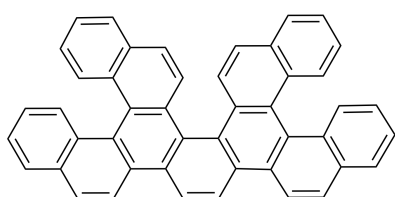
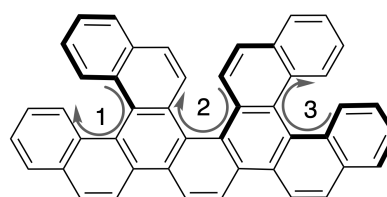


Фото любезно предоставлено The Japan Prize Foundation

Множественными гелиценами называют молекулы, которые содержат два или более гелиценоподобных фрагмента. Наличие спиральной хиральности приводит к тому, что у множественных гелиценов существует несколько стереоизомеров. Например, соединение **E** содержит три [5]карбогелиценовых фрагмента в одной молекуле. Один из стереоизомеров с конфигурацией (P, P, P) показан ниже.

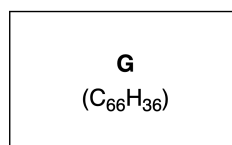
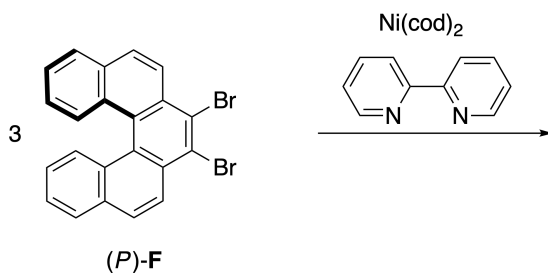
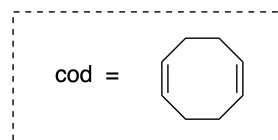
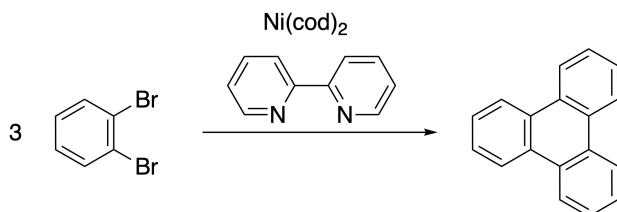


E



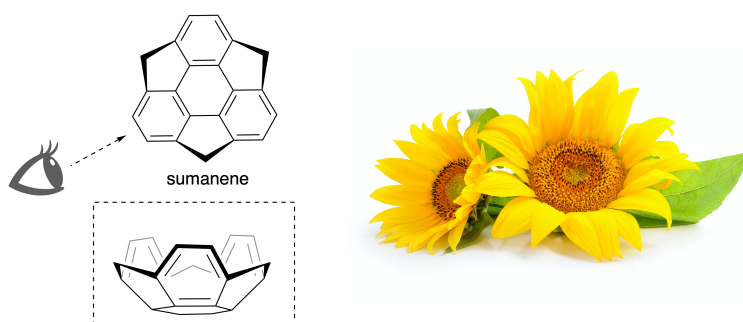
(1, 2, 3) = (P, P, P)

- A.3** Никель-катализируемая тримеризация 1,2-дибромбензола приводит к образованию трифенилена. Если ту же реакцию использовать для одного из энантиомеров **F**, (*P*)-**F**, образуется множественный гелицен **G** (C₆₆H₃₆). Принимая, что стереоизомеры не могут взаимопревращаться в ходе реакции, **установите все** стереоизомеры **G** образование которых возможно в данном процессе. Не допускайте повторов. Для справки: один из изомеров должен быть нарисован полностью со стереохимией, обозначенной как в приведенном выше примере, а также числовыми метками; другие стереоизомеры должны быть перечислены с номерами позиций и обозначениями M и P в соответствии с той же нумерацией. Например, другие стереоизомеры соединения **E** должны быть перечислены как (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

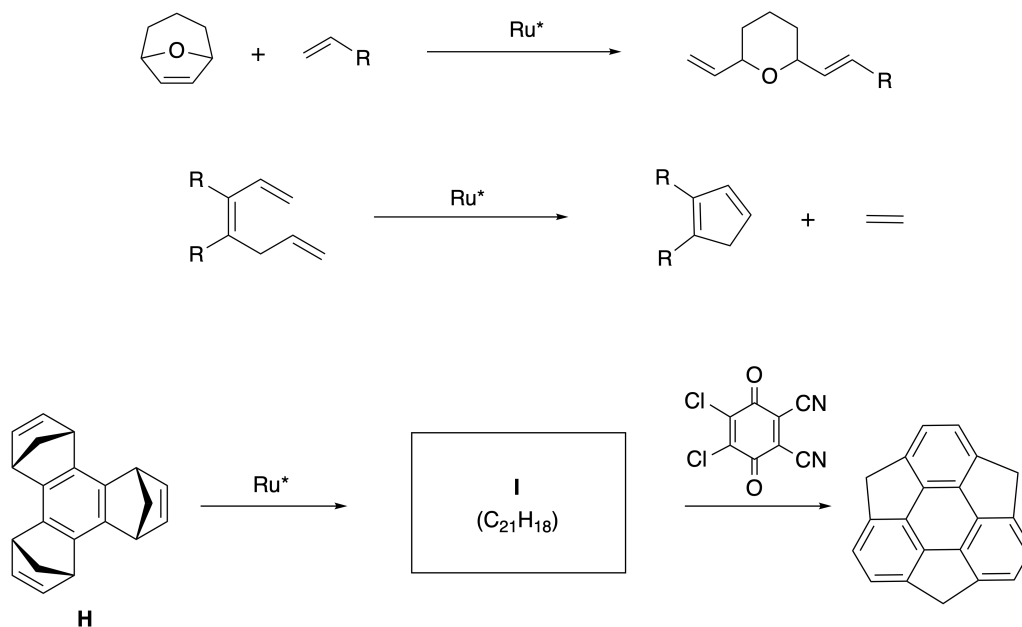


Часть В

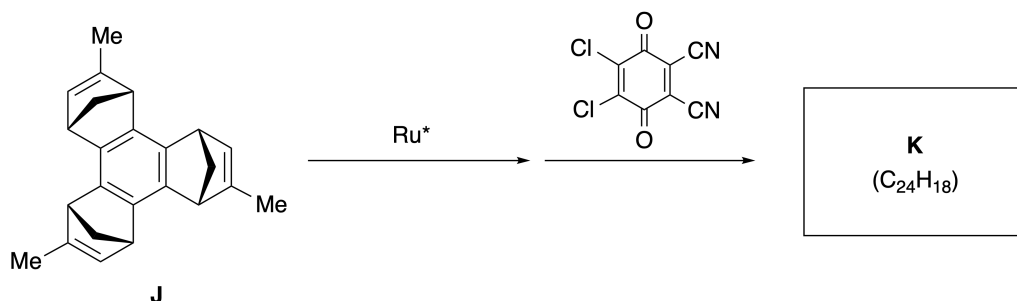
Суманен - это углеводород в форме чаши, о котором впервые сообщили в Японии в 2003 году. Название "суманен" происходит от санскритского "суман" - подсолнух. Синтез суманена был осуществлен посредством последовательности реакций, включающей метатезис с раскрытием кольца и метатезис с замыканием кольца.



Типичные примеры реакций метатезиса, катализируемых рутениевыми катализаторами (Ru^*), представлены ниже.



В.1 Изобразите структурную формулу интермедиата I (без стереохимии). 3pt



- B.2** Если использовать в качестве исходного вещества оптически активное соединение **J**, то аналогичная последовательность реакций приведет к образованию оптически активного производного суманена **K**. Стереосен­тры в соединении **J** не претерпевают обращения в ходе реакции метатезиса. **Изобразите** структурную формулу соединения **K** с указанием стереохимии. 4pt



UZB-4 C-8 A-1

A8-1
Russian (Uzbekistan)

Динамические органические молекулы и их хиральность

Часть А

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



UZB-4 C-8 A-2

A8-2
Russian (Uzbekistan)

A.3 (7 pt)



UZB-4 C-8 A-3

A8-3
Russian (Uzbekistan)

Часть В

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

UZB-4 C-9 C-1

UZB-4 C-9 C
Sobirjon Amanov

ICHO
Problem 9
Cover sheet

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

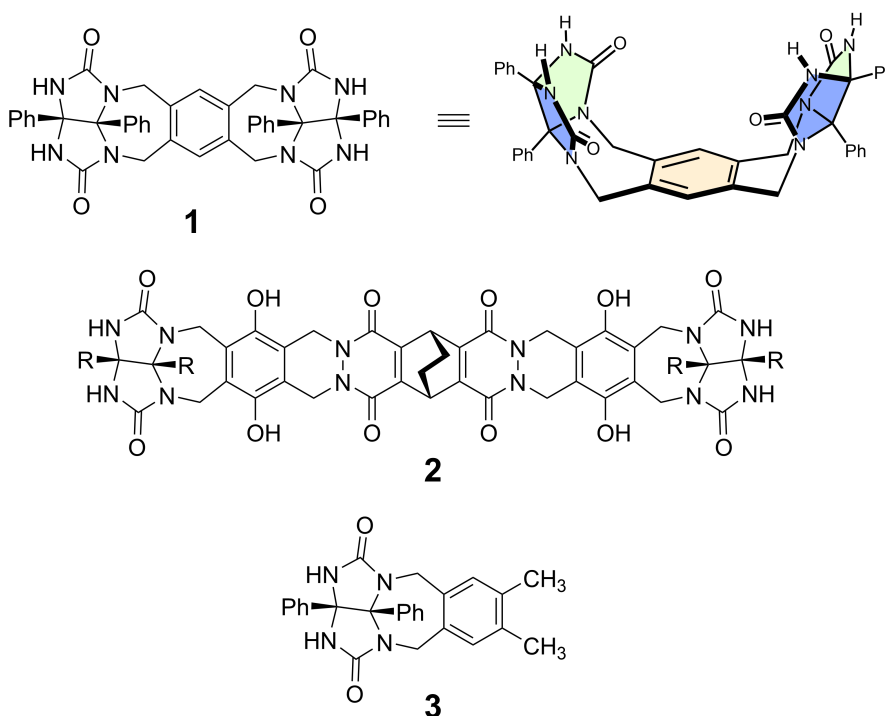
Likes and Dislikes of Capsule

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

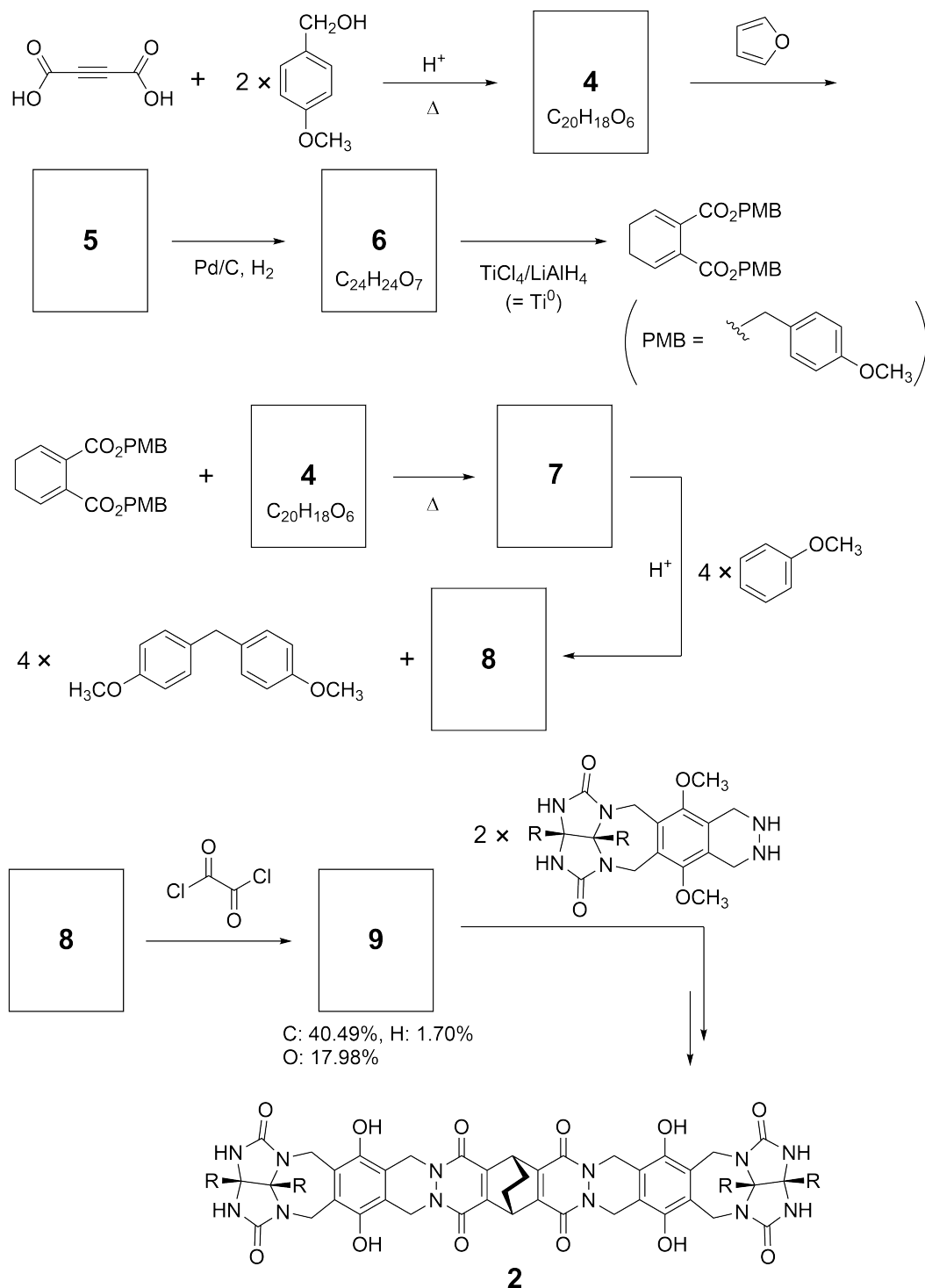
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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.



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.





UZB-4 C-9 Q-3

Q9-3

English (Official)

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 (**1₂**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3₂** was not observed in the spectrum of **3**. In the ¹H NMR spectra of a solution of **1₂**, 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 (**1₂**). 2pt

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

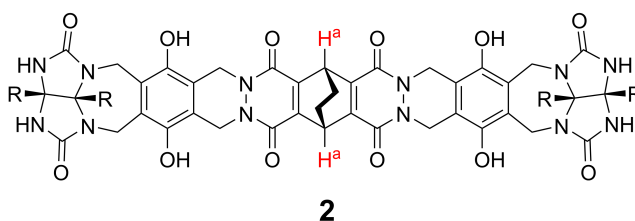


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into 1_2 is given as below:

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

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

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule (2_2). The 1H NMR spectrum of 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.



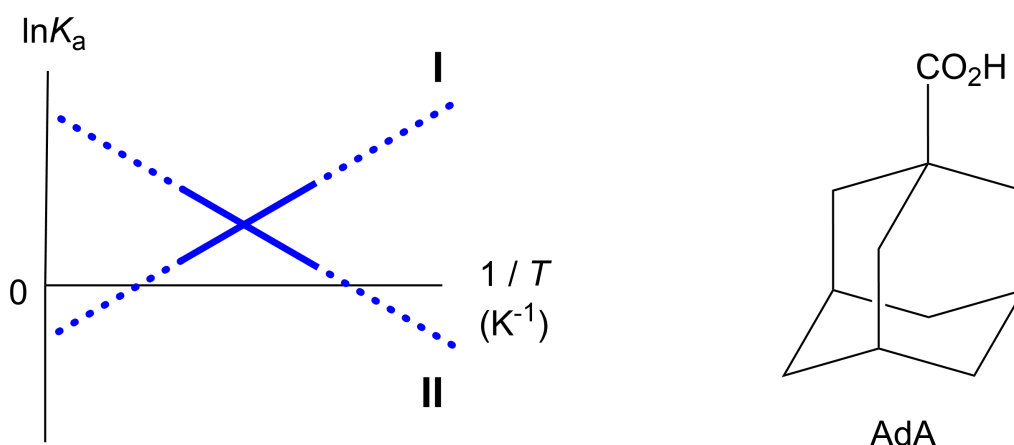
| solvent | δ (ppm) of H^a |
|--------------------|-------------------------|
| C_6D_6 | 4.60 |
| C_6D_5F | 4.71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4.60, 4.71, 4.82 |

A.4 Determine the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in 2_2 giving 3pt each H^a signal.

^1H 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. $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ denotes a species containing one or more solvent molecules.

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

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 ^1H NMR measurements. The plots of the two association constants (as $\ln K_a$ vs $1/T$) are shown below.



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 3pt and B.

| | 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 |

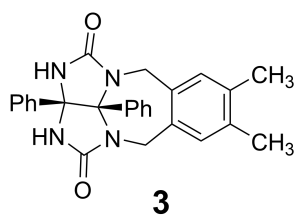
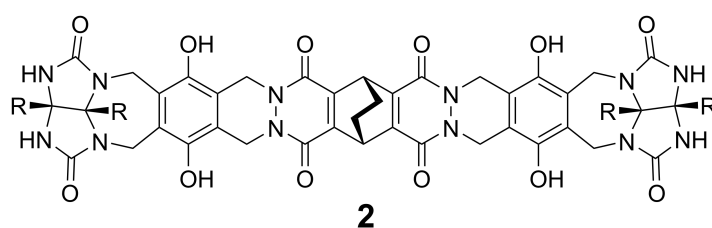
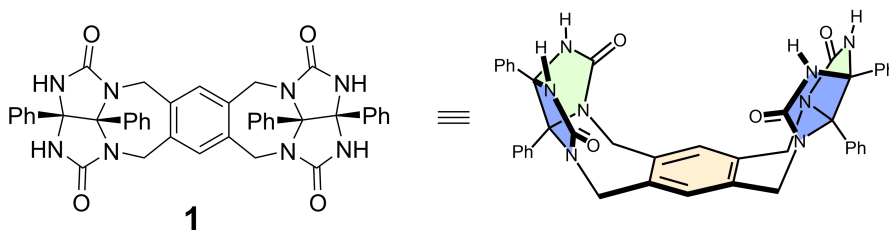
Что капсулы любят, а что нет

| 10 баллов | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Всего |
| Очки | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Оценка | | | | | | |

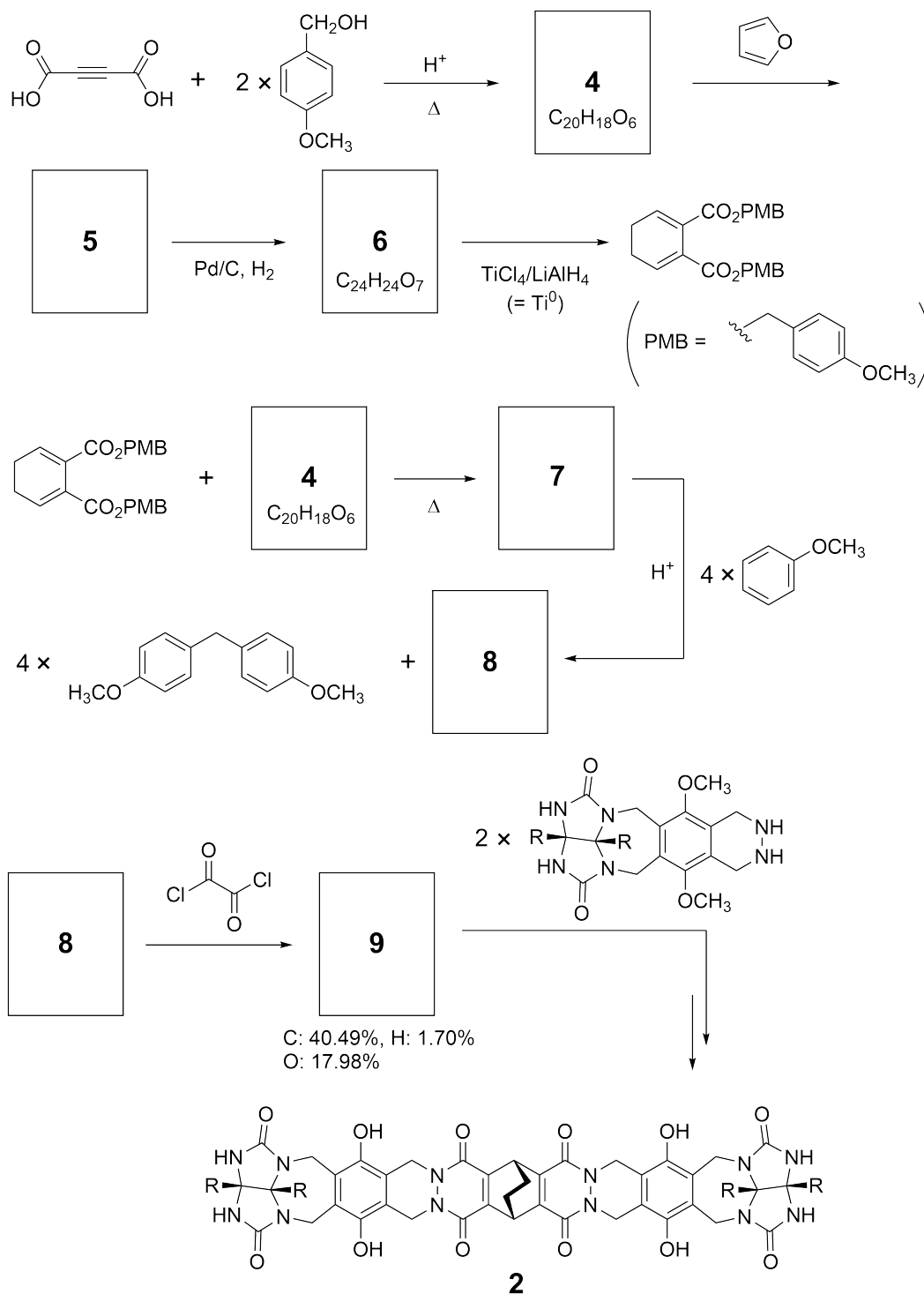
Если вы разрежете теннисный мячик, то сможете разобрать его на две U-образные части (хорошие дети так не делают).



Руководствуясь этой идеей, синтезировали соединения 1 и 2, являющиеся U-образными молекулами различного размера. Соединение 3 было получено для сравнения с соединением 1. Было исследовано поведение этих соединений в процессах инкапсулирования.



Путь синтеза соединения **2** приведен ниже. Элементный состав соединения **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% по массе.



A.1 Изобразите структурные формулы соединений **4-9**; стереохимию можно не указывать. Используйте обозначение "PMB" вместо полной структуры пара-метоксибензильной группы, как показано в примере выше. 13pt



UZB-4 C-9 Q-4

Q9-4
Russian (Uzbekistan)

В масс-спектре соединения **1** пик, соответствующий его димеру (1_2) четко виден, в то время как в масс-спектре **3** пик димера 3_2 отсутствует. В ^1H NMR спектре раствора 1_2 , все NH протоны из **1** являются химически эквивалентными, а их химический сдвиг существенно отличается от химического сдвига NH протонов соединения **3**. Эти данные указывают на наличие водородных связей между группами NH одной молекулы **1** и атомами **X** другой молекулы **1**, образующих вместе димерную капсулу.

| | | |
|------------|--|-----|
| A.2 | Обведите кружком все подходящие атомы(атом) X в 1 . | 2pt |
|------------|--|-----|

| | | |
|------------|--|-----|
| A.3 | Приведите число водородных связей в димерной капсуле (1_2). | 2pt |
|------------|--|-----|

Димерная капсула **1** (1_2) имеет внутреннее пространство, в которое может быть инкапсулирована малая молекула Z. Это явление можно описать следующим уравнением:

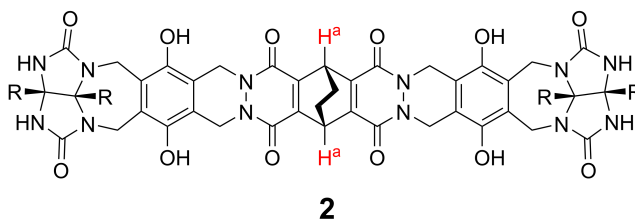


Выражение для константы равновесия процесса инкапсулирования Z в 1_2 приведено ниже:

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

Инкапсулирование можно изучать с помощью NMR спектроскопии. Например, 1_2 в C_6D_6 дает различные сигналы в 1H NMR спектре до и после добавления CH_4 .

Соединение **2** также образует жесткую димерную капсулу большего размера (2_2). 1H NMR спектр 2_2 был зарегистрирован в C_6D_6 , C_6D_5F , и в смеси растворителей C_6D_6/C_6D_5F причем все остальные условия были одинаковы. Химические сдвиги H^a протонов соединения **2** в указанных растворителях приведены ниже. Никаких других сигналов протонов H^a в **2**, кроме перечисленных, не наблюдалось. Считайте, что внутреннее пространство капсулы всегда заполнено максимальным возможным числом молекул растворителя, а каждый сигнал соответствует одному из способов заполнения капсулы.



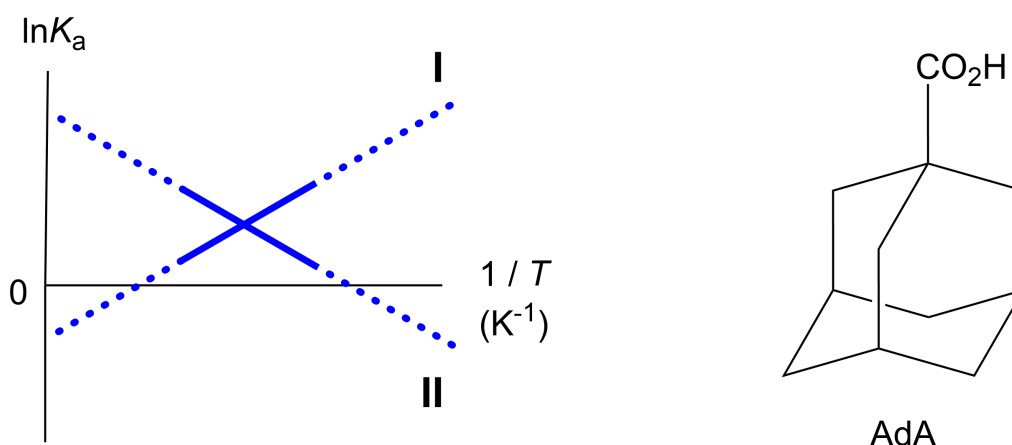
| растворитель | δ (ppm) of H^a |
|--------------------|-------------------------|
| C_6D_6 | 4.60 |
| C_6D_5F | 4.71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4.60, 4.71, 4.82 |

A.4 Определите число молекул C_6D_6 и C_6D_5F инкапсулированных в 2_2 ветствующее каждому сигналу H^a . 3pt

^1H NMR измерения в C_6D_6 показали, что $\mathbf{2}_2$ может инкапсулировать одну молекулу 1-адамантанкарбоновой кислоты (AdA), Константа ассоциации (K_a) выражение для которой представлено ниже, была измерена при разных температурах. Обозначение $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ соответствует концентрации частиц, содержащих одну или несколько молекул растворителя.

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

Аналогично, значения K_a для CH_4 и $\mathbf{1}_2$ из выражения (2) были измерены при разных температурах C_6D_6 помощью ^1H NMR спектроскопии. Графики температурной зависимости для двух констант ассоциации (в координатах $\ln K_a$ vs $1/T$) показаны ниже.



$\mathbf{1}_2$ не инкапсулирует молекул C_6D_6 . Для линии II изменение энтропии ΔS (1), изменение энтальпии ΔH (2), поэтому движущей силой инкапсулирования для линии II является (3). Следовательно, линия I соответствует (4), а линия II соответствует (5).

A.5 Выберите правильные варианты (A или B) из нижеследующей таблицы 3рт для пропусков, обозначенных выше цифрами (1)–(5).

| | A | B |
|-----|--------------------------------|----------------------|
| (1) | положительно | отрицательно |
| (2) | положительно | отрицательно |
| (3) | ΔS | ΔH |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |



UZB-4 C-9 A-1

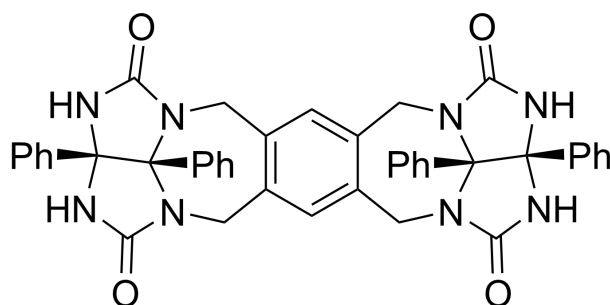
A9-1
Russian (Uzbekistan)

Что капсулы любят, а что нет

A.1 (13 pt)

| | |
|-----------------|-----------------|
| 4 (2 pt) | 5 (3 pt) |
| 6 (2 pt) | 7 (2 pt) |
| 8 (2 pt) | 9 (2 pt) |

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

| δ (ppm) H ^a | число молекул C ₆ D ₆ | число молекул C ₆ D ₅ F |
|-------------------------------|---|---|
| 4.60 ppm | | |
| 4.71 ppm | | |
| 4.82 ppm | | |

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____