

VEN-2 C-0 C-1

**VEN-2 C-0 C**  
Alberto Alava Cedeño

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

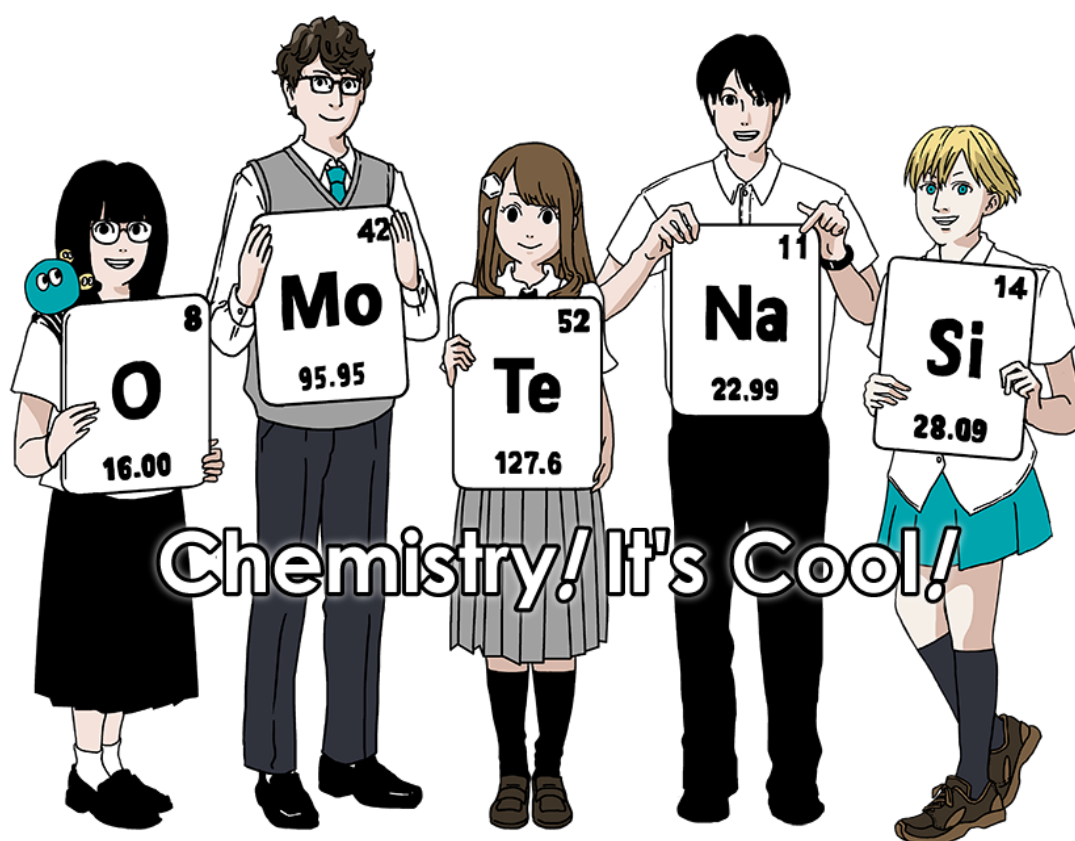
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





VEN-2 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
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

## 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

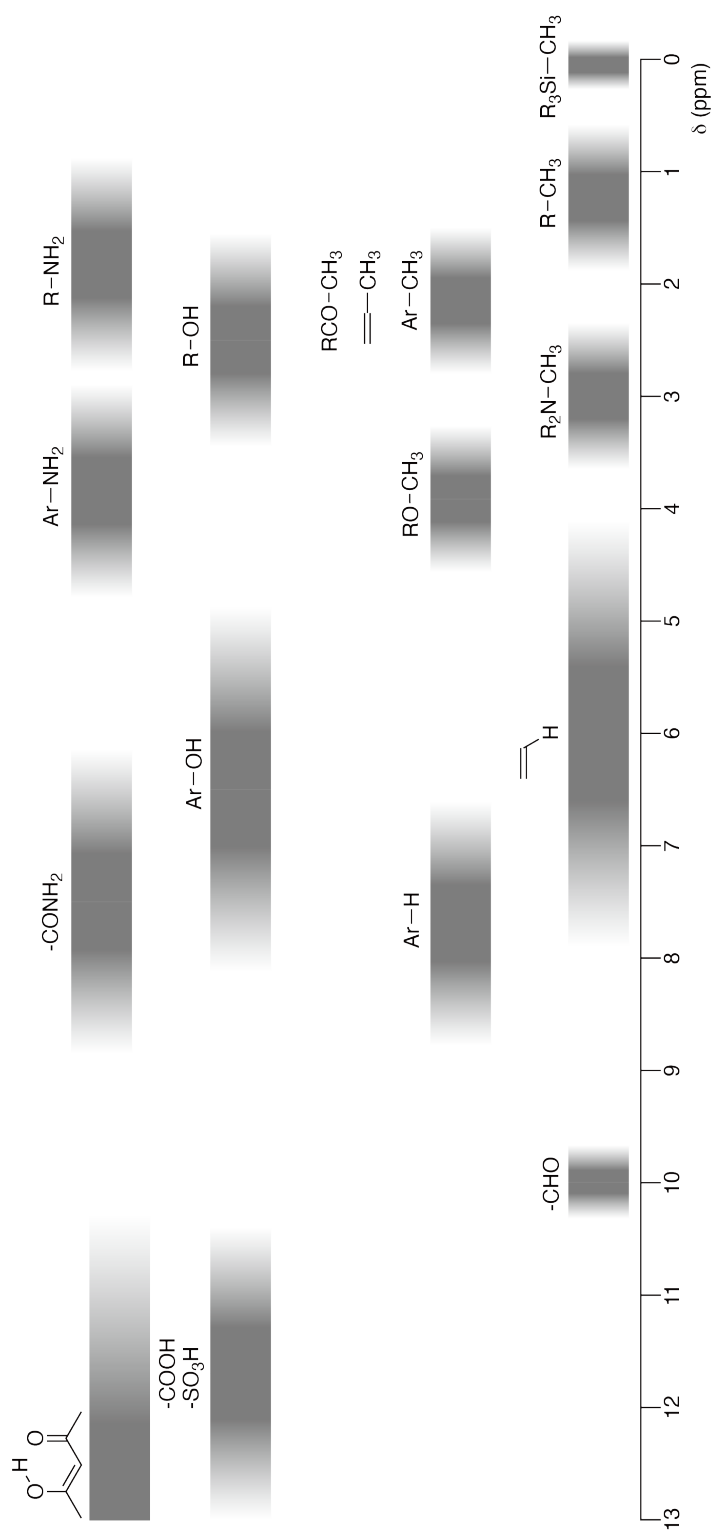
The ideal gas law	$PV = nRT$ , where $P$ is the pressure, $V$ is the volume, $n$ is the amount of substance, $T$ is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , where $F$ is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is 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 $\Delta U$ 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 $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , where $q_{\text{rev}}$ 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, $E^\circ$ 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 $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ 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, $\varepsilon$ 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 $\nu$ is the frequency, $\lambda$ 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	Key: 113 Nh Nihonium [278] atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]															
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306																
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	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]	

**<sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts**



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

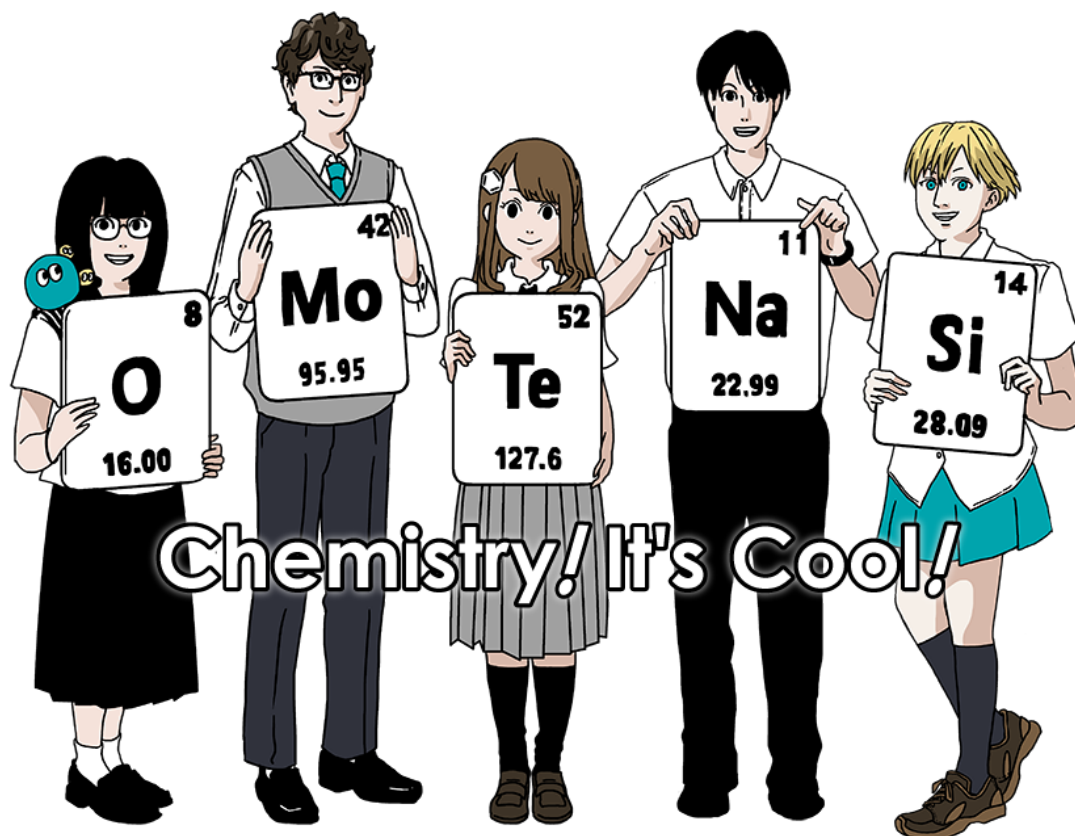


VEN-2 C-0 G-1

# G0-1

Español Venezuela (Venezuela)

Olimpiada Internacional de Química Japón 2021





## Instrucciones Generales

- Sólo se te permite usar **bolígrafo** para escribir las respuestas.
- Tu calculadora no debe ser programable.
- Este examen tiene **9 problemas**.
- Puedes resolver los problemas en cualquier orden.
- Tienes **5 horas** para resolver todos los problemas.
- Puedes **iniciar** el trabajo solo después de que se te dé la instrucción de **COMENZAR**.
- Todos los resultados deben escribirse, con bolígrafo, en las **Hojas de Respuestas** en las casillas correspondientes. Utiliza el reverso de las hojas de preguntas si necesita papel borrador. Recuerde que las respuestas escritas fuera de las casillas de respuesta no se calificarán.
- Escribe los cálculos requeridos en los cuadros apropiados, cuando sea necesario. Se otorgarán calificaciones completas, para las respuestas correctas, solo cuando deje constancia de su trabajo.
- El supervisor te notificará **30 minutos** antes de darte la instrucción final de **DETERNERTE**.
- Debes **parar el trabajo** cuando se dé la instrucción de **DETERNERTE**. Si no dejas de escribir hará que te anulen el examen.
- La versión oficial en inglés de este examen está disponible si la solicitas, y sirve sólo para aclarar dudas.
- No se te permite abandonar tu lugar de trabajo sin permiso. Si necesita ayuda (calculadora que no funcione, necesitas ir al baño, etc.), levanta la mano y espera hasta que llegue un supervisor.

¡Éxito confía en tí!

## Problemas y puntajes

	Título	Puntaje Total	Porcentaje
1	Hidrógeno en la superficie de un metal	24	11
2	Cápsula del tiempo isotópica	35	11
3	¿Ley de Lambert-Beer?	22	8
4	La Química Redox del Cinc	32	11
5	El Silicio Misterioso	60	12
6	Química del Estado Sólido de los Metales de Transición	45	13
7	Jugando con Aromáticos No bencenoides	36	13
8	Moléculas Orgánicas dinámicas y su quiralidad	26	11
9	Los "me gusta" y los "no me gusta" de las cápsulas	23	10
		<b>Total</b>	<b>100</b>



## Constantes Físicas y Ecuaciones

### Constantes

Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga elemental	$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa del electrón	$m_e = 9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante eléctrica	$\epsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante Boltzmann	$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9,64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de los gases	$R = N_A \times k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidad de masa atómica unificada	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Presión estándar	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Cero grados Celsius	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picómetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electrónvoltio	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parte-por-millón	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parte-por-billón	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parte-por-trillón	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
Base del logaritmo natural (Número de Euler)	$e = 2,718281828459045$

## Ecuaciones

Ley de los Gases ideales	$PV = nRT$ , donde $P$ es la presión, $V$ es el volumen, $n$ cantidad de sustancia, $T$ temperatura absoluta del gas.
Ley de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , donde $F$ es la fuerza electrostática, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ es la constante de Coulomb, $q_1$ y $q_2$ son las magnitudes de las cargas, y $r$ es la distancia entre las dos cargas.
La primera ley de la termodinámica	$\Delta U = q + w$ , $\Delta U$ es el cambio de energía interna, $q$ es el calor suministrado, $w$ es el trabajo realizado.
Enthalpia $H$	$H = U + PV$
Entropía basada en el principio de Boltzmann, $S$	$S = k_B \ln W$ , donde $W$ es el número de microestados.
Cambio de entropía $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , donde $q_{\text{rev}}$ es el calor de un proceso reversible.
Energía libre de Gibbs $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , donde $K$ es la constante de equilibrio, $z$ es el número de electrones, $E^\circ$ es el potencial estándar de los electrones.
Cociente de la reacción $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para una reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , donde $[A]$ es la concentración de A.



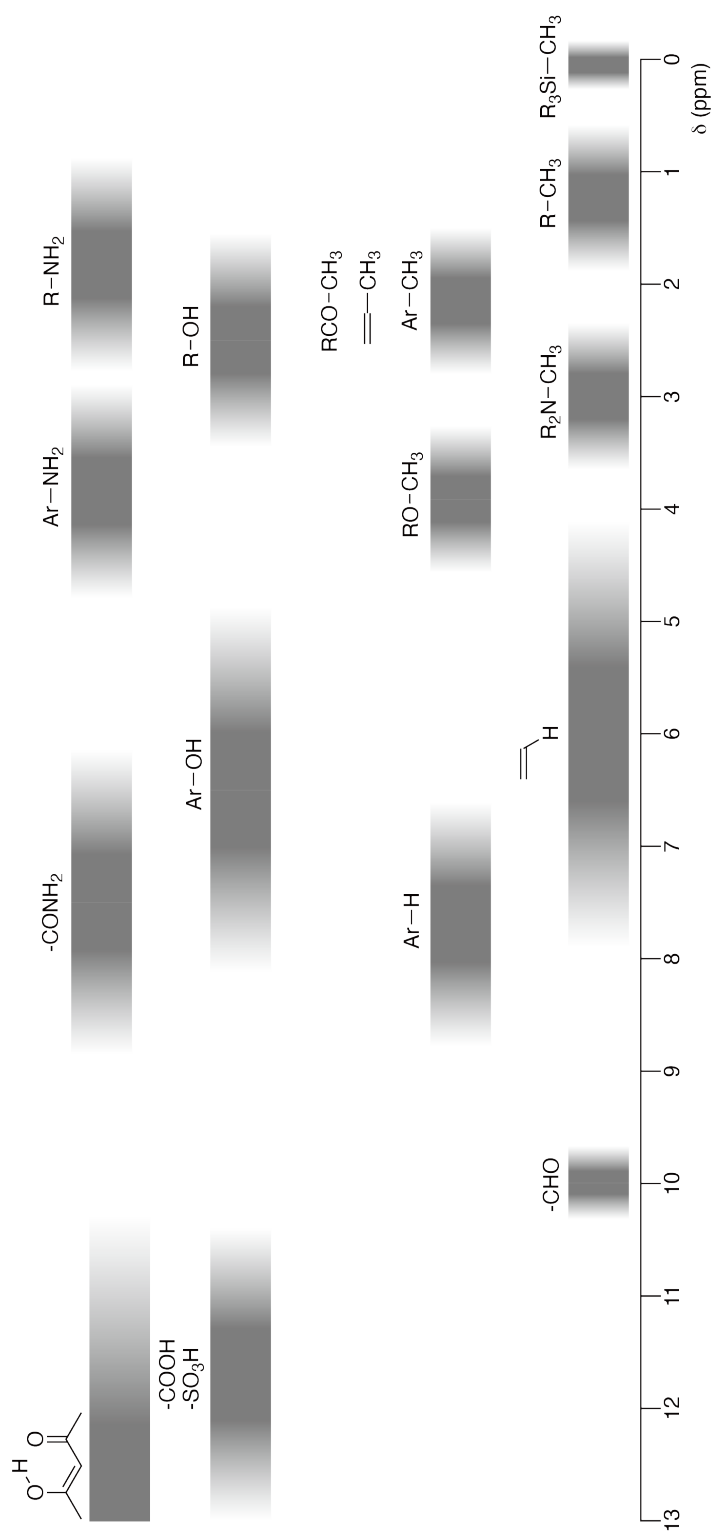
Intercambio de calor $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , donde $c_m$ es la capacidad molar independiente de la temperatura.
Ecuación de Nernst	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , donde $C_{\text{ox}}$ es la concentración de la sustancia oxidada, $C_{\text{red}}$ es la concentración de la sustancia reducida.
Ecuación de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , donde $k$ es la constante de reacción, $A$ es el factor pre-exponencial de colisiones, $E_a$ es la energía de activación. $\exp(x) = e^x$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$ , donde $A$ es la absorbancia, $\varepsilon$ es el coeficiente de absorptividad molar, $l$ longitud de recorrido óptico, $c$ es la concentración de la solución.
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	Para un equilibrio $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , donde la constante es $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energía de un fotón	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , donde $\nu$ es la frecuencia, $\lambda$ es la longitud de onda.
La suma de series geométricas	When $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Aproximación de una ecuación que se puede usar para resolver los problemas	When $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Tabla Periódica

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	89-103 Ac-Lr Actinoids	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 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]

Desplazamiento Químico RMNH <sup>1</sup>





VEN-2 C-0 G-8

**G0-8**  
Español Venezuela (Venezuela)

---

$\Delta\delta$  para un grupo alquilíco sustituido: *ca.* +0,4 ppm

VEN-2 C-1 C-1

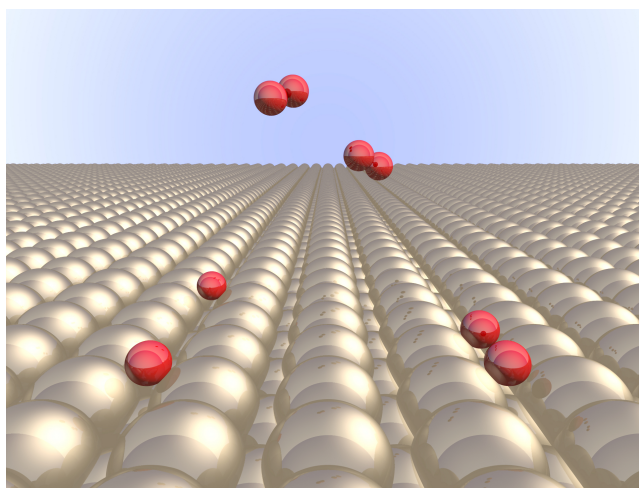
**VEN-2 C-1 C**  
Alberto Alava Cedeño

**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	<b>24</b>
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 ( $\text{H}_2$ ) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ . The solid line spacing is  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

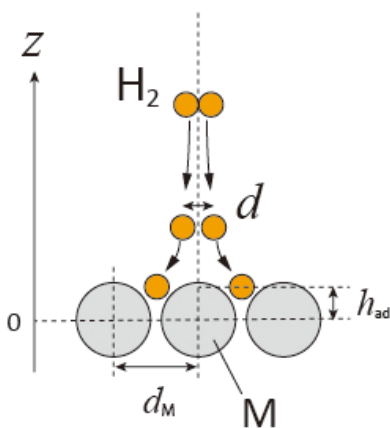


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

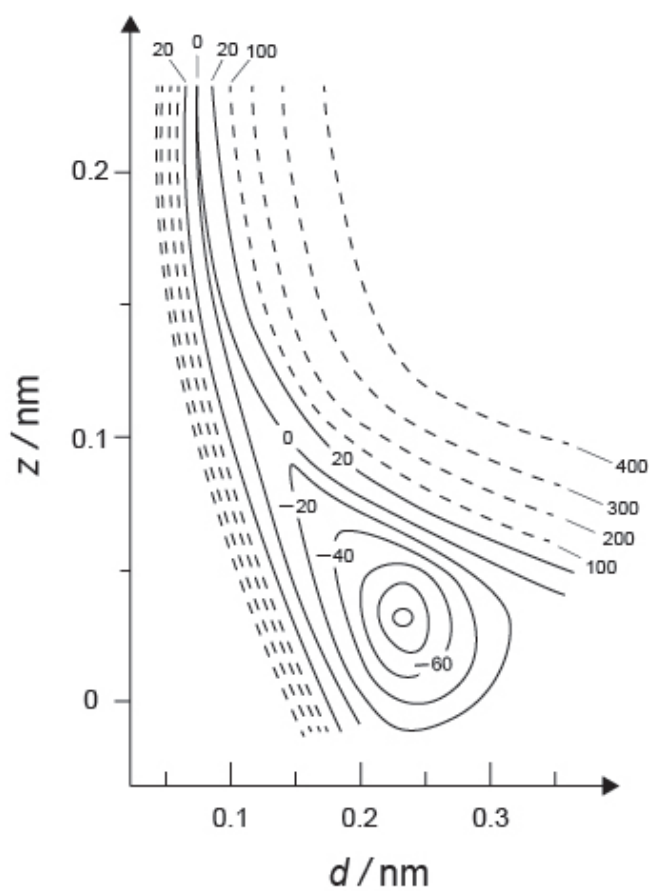


Fig.2

- 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  $\text{H}_2$  molecule
  - (ii) The interatomic distance between metal atoms ( $d_M$  in Fig. 1)
  - (iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface ( $h_{\text{ad}}$  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  $\text{H}_2$  to gaseous H  
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]
  - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous  $\text{H}_2$  [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

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



## 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  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) 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  $\theta$  remains constant.

**B.1**  $r_3$  can be expressed as:

5pt

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

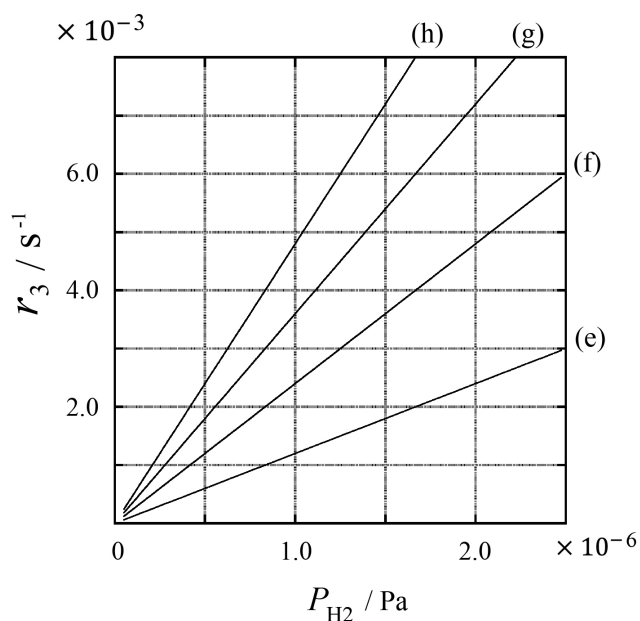
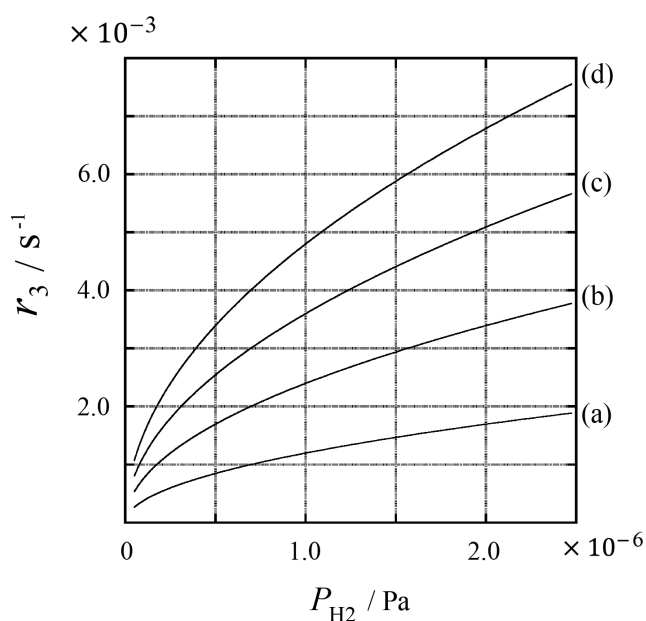
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

A metal sample with a surface area of  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  was placed in a container ( $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) with  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). 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,  $P_{\text{H}_2}$  decreased at a constant rate of  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Assume that  $\text{H}_2$  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

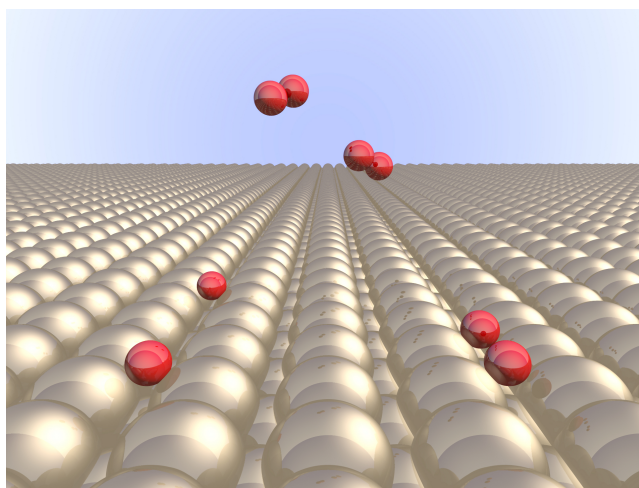
**B.3** At  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equals  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculate the value of  $k_3$  at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**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  $P_{\text{H}_2}$  at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt



## Hidrógeno en la superficie de un metal

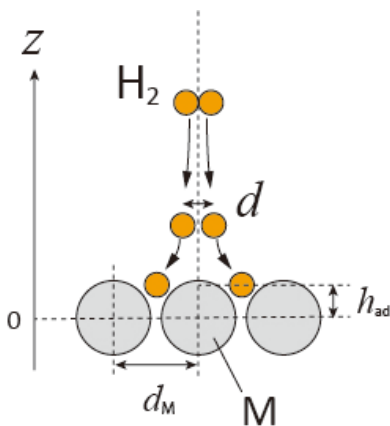
11% del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntos	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Puntaje							



Se espera que el hidrógeno en el futuro sea una fuente de energía que no dependa de combustibles fósiles. En este problema, consideraremos el proceso de almacenar hidrógeno en la superficie de un metal, lo que está relacionado directamente con tecnologías de transporte y almacenamiento de hidrógeno.

### Parte A

El hidrógeno se absorbe en el seno del metal a través de su superficie. Para ello, primero ocurre el proceso de adsorción del hidrógeno en la superficie del metal según la siguiente reacción  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , en la que se muestran los estados gaseoso (g) y adsorbido (ad) del hidrógeno. En este proceso, las moléculas de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que alcanzan la superficie del metal (M) se disocian en su superficie y se adsorben como átomos de H (Fig. 1). La energía potencial del  $\text{H}_2$  depende de dos variables: la distancia interatómica,  $d$ , y la distancia (altura relativa) a la superficie del metal,  $z$ . En este problema vamos a suponer que el eje que une a los dos átomos de H es paralelo a la superficie del metal, y que su centro de gravedad estará siempre sobre la línea vertical discontinua, tal como se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 2 se muestra el gráfico de contorno de la energía potencial para la disociación del hidrógeno. Los valores numéricos mostrados representan la energía potencial en unidades de  $\text{kJ mol}^{-1}$ . El espaciado entre líneas sólidas representa una variación de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , el espaciado entre líneas discontinuas es de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y el espaciado entre las líneas sólidas y las líneas discontinuas es de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En los ejes del gráfico, los puntos son equivalentes a las comas decimales.



Definición de las variables. La figura no está hecha a escala

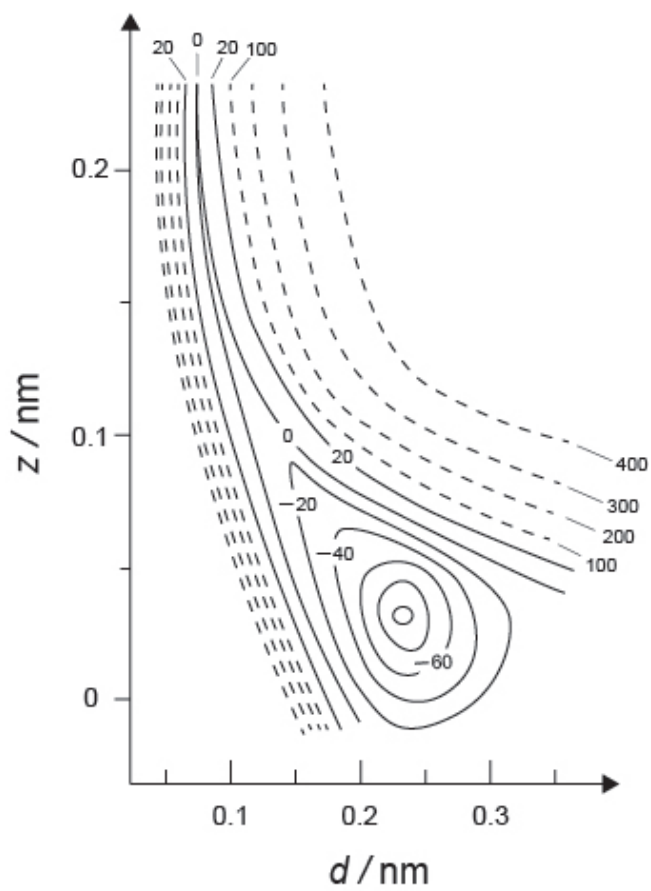


Fig.2

- A.1** Para cada uno de los siguientes valores que se te pide en la lista (del (i) al (iii)), **selecciona**, en la hoja de respuestas, el valor más cercano de los que se muestran en los numerales A-G. 6pt
- (i) ¿Cuánto vale la distancia entre los átomos de la molécula gaseosa de  $H_2$ ?
- (ii) ¿Cuánto vale la distancia entre los átomos del metal? ( $d_M$  en la Fig. 1)
- (iii) ¿Cuánto vale la distancia entre los átomos de H adsorbidos y la superficie del metal? ( $h_{ad}$  en la 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** Para cada uno de los siguientes valores que se te pide en la lista (del (i) al (ii)), **selecciona**, en la hoja de respuestas, el valor más cercano de los que se muestran en los numerales A-H. 4pt
- (i) ¿Cuánta energía se requiere para disociar el  $H_2$  gaseoso en H gaseoso?  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]
- (ii) ¿Cuánta energía se libera durante la adsorción de  $H_2$  gaseoso? [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

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

## Parte B

Los átomos de hidrógeno adsorbido, pueden adsorberse en el seno del metal o pueden recombinarse y desorberse de nuevo hacia la fase gaseosa, tal como se muestra en las reacciones (1a) y (1b). En ellas, H(ad) representa el átomo de hidrógeno absorbido en el seno del metal.



Las velocidades de reacción en cada sitio activo de la superficie para la adsorción, desorción y absorción, se denominan  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  and  $r_3[\text{s}^{-1}]$ , respectivamente, y sus ecuaciones se muestran a continuación:

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

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

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

donde  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  y  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  son las constantes de cada reacción y  $P_{\text{H}_2}$  es la presión de  $\text{H}_2$ . Para los sitios activos del catalizador,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) representa la fracción ocupada por átomos de H. Se supondrá que la adsorción y la desorción son rápidas en comparación con la absorción (es decir,  $r_1, r_2 \gg r_3$ ) y que  $\theta$  se mantiene constante.

**B.1**  $r_3$  se puede escribir como:

5pt

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

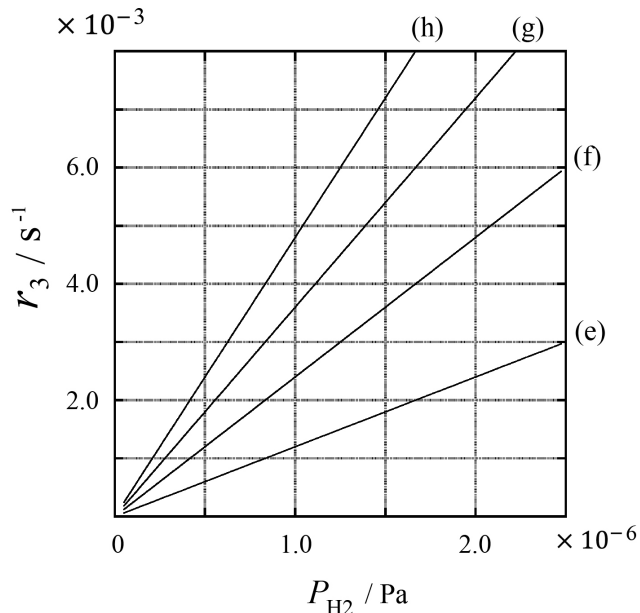
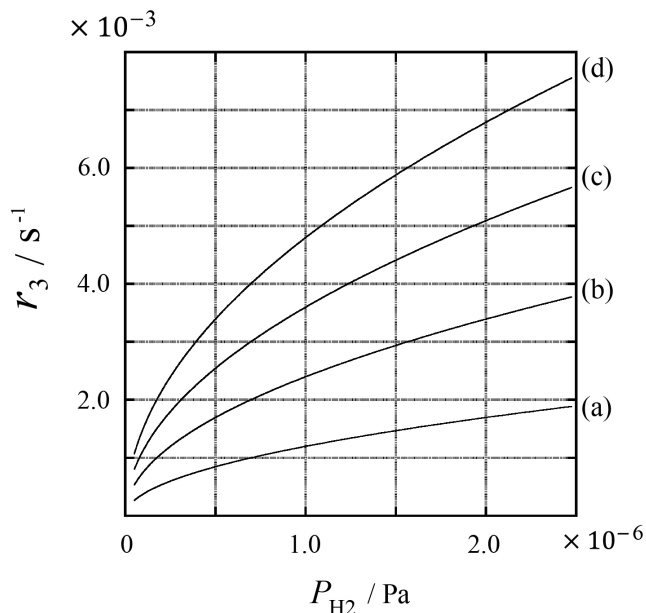
**Calcula**  $C$  en función de  $k_1$  y  $k_2$ .

Una muestra de metal con área superficial de  $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  se colocó en un contenedor de 1L ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) junto con  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). La densidad de átomos de hidrógenos adsorbidos en la superficie del metal es de  $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . La temperatura de la superficie se mantuvo constante a  $T = 400 \text{ K}$ . A medida que la reacción (1) ocurría,  $P_{\text{H}_2}$  disminuyó a una velocidad constante de  $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Supón que el  $\text{H}_2$  es un gas ideal y que el volumen ocupado por el metal es despreciable.

**B.2** Calcula la cantidad de átomos de H en moles absorbidos por unida de área de superficie por unidad de tiempo  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

**B.3** A  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  vale  $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calcula el valor de  $k_3$  a 400 K. Si no obtuviste alguna respuesta en la parte **B.2**, usa  $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** A otro valor de  $T$ , se sabe que  $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  y  $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Para  $r_3$  en función de  $P_{\text{H}_2}$  a esta temperatura, selecciona, en la Hoja de respuestas, la curva correcta de las presentadas en (a)-(h). 3pt





VEN-2 C-1 A-1

**A1-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## Hidrógeno en la superficie de un metal

### Parte A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





VEN-2 C-1 A-2

**A1-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

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



VEN-2 C-1 A-3

**A1-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.3** (3 pt)

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

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

VEN-2 C-2 C-1

**VEN-2 C-2 C**  
Alberto Alava Cedeño

**ICHO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Isotope Time Capsule

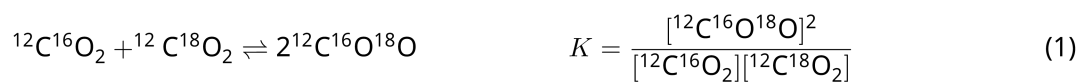
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , 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,  $W$ :

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

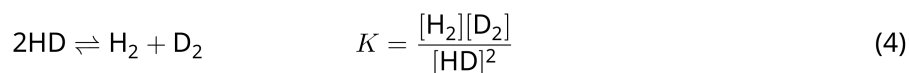
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

**A.1** The enthalpy change,  $\Delta H$ , 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  $\Delta H$  converges to a constant value for high temperatures.

The  $\Delta H$  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  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] 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  $\mu$  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  $\text{H}_2$  is at  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  when reported as a wavenumber. 8pt  
**Calculate** the  $\Delta H$  of the following equation at  $T = 0$  K in units of  $\text{J mol}^{-1}$ .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the  $\Delta H$ .
- the  $k$  values for  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of  $\text{H}_2$ , HD, and  $\text{D}_2$  depends on the temperature in a system in equilibrium. Here,  $\Delta_{\text{D}_2}$  is defined as the change of the molar ratio of  $\text{D}_2$ .

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

Here,  $R_{\text{D}_2}$  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**  $\Delta_{\text{D}_2}$  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  $1.5576 \times 10^{-4}$  and  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO<sub>2</sub> molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO<sub>2</sub>[44] and CO<sub>2</sub>[47] below. The quantity  $\Delta_{47}$  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.

	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C
natural abundance	0.988888	0.011112

	<sup>16</sup> O	<sup>17</sup> O	<sup>18</sup> O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of  $\Delta_{47}$  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  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **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 CO<sub>2</sub>[47] for the calculation.

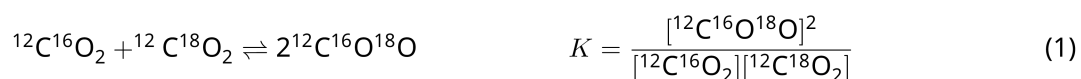
## Cápsula del tiempo isotópica

11 % del total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Puntos	8	8	10	9	<b>35</b>
Puntaje					



Las moléculas que poseen diferentes isótopos, tal como el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CH}_3\text{D}$ , se llaman isotopólogos. En general, las moléculas que son isotopólogas tienen las mismas características, sin embargo, poseen ligeras diferencias.

En esta pregunta, puedes suponer que las sustancias que se muestran se encuentran en fase gaseosa. Considera el siguiente equilibrio:



La entropía,  $S$ , aumenta al aumentar el número de estados microscópicos posibles en el sistema,  $W$ :

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

$W = 1$  para  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  y  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Por otro lado,  $W = 2$  para la molécula de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  debido a que los átomos de oxígeno son distinguibles en ella. Como la parte derecha del equilibrio mostrado en la ecuación 1 tiene dos moléculas de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , entonces  $W = 2^2 = 4$ .

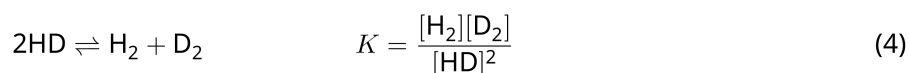


- A.1** El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , del equilibrio mostrado en la ecuación 3 es positivo para cualquier valor de temperatura. 8pt



**Calcula** la constante de equilibrio,  $K$ , para la ecuación 3 a bajas temperaturas ( $T \rightarrow 0$ ) y para altas temperaturas ( $T \rightarrow +\infty$ ). Supón que la reacción ocurre tal cual se muestra para cualquier valor de temperatura y que  $\Delta H$  tiene un valor constante a altas temperaturas.

El  $\Delta H$  de los siguientes procesos puede ser explicado a través de las vibraciones moleculares.



A  $T = 0$  K, la energía vibracional de una molécula diatómica cuya frecuencia de vibración es  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ], viene dada por:

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

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

donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\mu$  es la masa reducida, expresada en términos de la masa de los dos átomos de la molécula diatómica  $m_1$  y  $m_2$ , tal como se muestra a continuación:

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

- A.2** La frecuencia de vibración del  $\text{H}_2$ , reportada como número de onda, es  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Calcula** el  $\Delta H$  de la siguiente reacción a  $T = 0$  K en unidades de  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



Supón que:

- solo la energía vibracional contribuye al  $\Delta H$ .
- los valores de  $k$  para  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , y  $\text{D}_2$  son los mismos.
- La masa de H es 1 Da y la masa de D es 2 Da.



La relación molar de  $\text{H}_2$ , HD, and  $\text{D}_2$  depende de la temperatura para un sistema en equilibrio. En este caso,  $\Delta_{\text{D}_2}$  se define como el cambio en la relación molar de  $\text{D}_2$ .

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

$R_{\text{D}_2}$  se define como  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  en la muestra y  $R_{\text{D}_2}^*$  se refiere a  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  a  $T \rightarrow +\infty$ . Vale destacar que la distribución de isótopos se vuelve aleatoria cuando  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Calcula**  $\Delta_{\text{D}_2}$  usando la abundancia natural de D cuando el intercambio isotópico se encuentra en equilibrio a una temperatura tal que  $K$  en la ecuación 4 es 0,300. Supón que las relaciones de abundancia natural de D y H son  $1,5576 \times 10^{-4}$  y  $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$ , respectivamente. 10pt

En general, la relación molar de los isotopólogos doblemente sustituidos, es decir, que contienen dos átomos que son isótopos pesados en una molécula, aumenta al disminuir la temperatura. Veamos a continuación la relación molar del  $\text{CO}_2$  con masas molares de 44 y 47, a los que llamaremos  $\text{CO}_2[44]$  y  $\text{CO}_2[47]$ . La cantidad  $\Delta_{47}$  se define como:

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

$R_{47}$  se refiere a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  en la muestra y  $R_{47}^*$  a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  para  $T \rightarrow +\infty$ . Las abundancias naturales de los átomos de carbono y oxígeno se muestran a continuación; puedes ignorar otros isótopos que no se muestran acá.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
abundancia natural	0,988888	0,011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
abundancia natural	0,997621	0,0003790	0,0020000

La dependencia de  $\Delta_{47}$  con la temperatura se determina como sigue, donde  $T$  es la temperatura absoluta en K:

(los puntos en esta ecuación son comas decimales)

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

- A.4** El valor para el  $R_{47}$  del plancton fosilizado obtenido del suelo marino del océano Antártico es  $4,50865 \times 10^{-5}$ . **Estima** la temperatura usando este valor de  $R_{47}$ . Esta temperatura se interpreta como la temperatura del aire durante la era en la que el plancton estaba vivo. Considera solamente el isotopólogo más común de  $\text{CO}_2[47]$  para el cálculo. 9pt



VEN-2 C-2 A-1

**A2-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## Cápsula del tiempo isotópica

**A.1** (8 pt)

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



VEN-2 C-2 A-2

**A2-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.2** (8 pt)

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



VEN-2 C-2 A-3

**A2-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



VEN-2 C-2 A-4

**A2-4**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_  $K$

VEN-2 C-3 C-1

**VEN-2 C-3 C**  
Alberto Alava Cedeño

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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



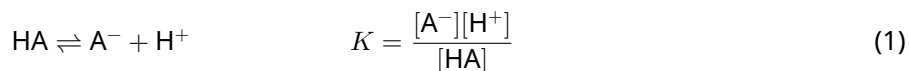
## Lambert-Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Points	10	6	6	<b>22</b>
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.

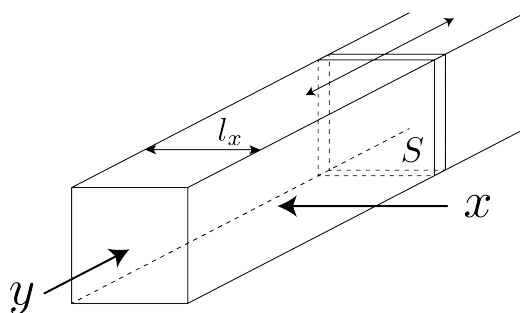
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$ . <b>Determine</b> the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , where $\varepsilon_{HA}$ and $\varepsilon_{A^-}$ represent the absorption coefficients of HA and of $A^-$ , respectively, at $\lambda_1$ . | 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  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , 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  $\lambda_{B1}$  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  $\lambda_{B1}$ , where  $\varepsilon_D$  and  $\varepsilon_M$  represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

**B.2** The absorbance of the gas at  $\lambda_{B2}$  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  $\lambda_{B2}$ . 6pt

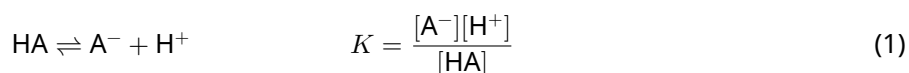
## ¿Ley de Lambert-Beer?

8 % del total				
Preguntas	A.1	B.1	B.2	Total
Puntos	10	6	6	<b>22</b>
Puntuación				

En este problema, ignora la absorción de la celda y del solvente. Las temperaturas de todas las soluciones y gases se mantienen constantes a 25 ° C.

### Parte A

Una solución acuosa **X** se preparó usando HA y NaA. Las concentraciones de  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , y  $[H^+]$  en la solución **X** son  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , and  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, las cuales se correlacionan de acuerdo al siguiente equilibrio



La longitud del camino óptico, es  $l$ , en la Parte A. Ignora el cambio de densidad de la solución. Supón que no ocurre otra reacción química que la de la ec. 1

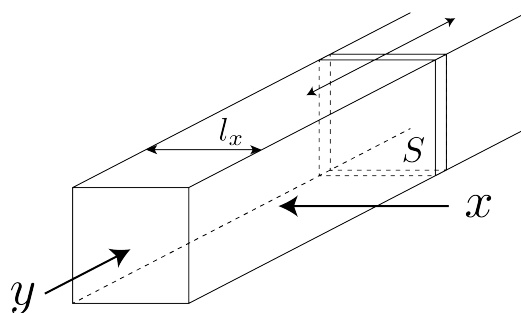
- A.1** La absorbancia de **X** fue  $A_1$  a una longitud de onda,  $\lambda_1$ . Luego, la solución **X** fue diluida a dos veces su volumen inicial usando ácido clorhídrico con pH=2,500. Luego de la dilución, la absorbancia siguió siendo  $A_1$  a  $\lambda_1$ . **Determina** la relación  $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , donde  $\varepsilon_{HA}$  y  $\varepsilon_{A^-}$  son los coeficientes de adsortividad HA y  $A^-$ , respectivamente, a  $\lambda_1$ . 10pt

## Parte B

Se considera el siguiente equilibrio en fase gaseosa



Con un gas puro D se llena un recipiente cuboide que tiene una pared móvil transparente con una sección transversal  $S$  (ver la siguiente figura) a una presión  $P$ , y se establece el equilibrio mientras se mantiene la presión total. La absorbancia del gas es,  $A = \varepsilon(n/V)l$ , donde  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , y  $l$  son el coeficiente de absorbtividad, la cantidad de gas en moles, el volumen del gas y la longitud de del recorrido óptico, respectivamente. Supón que todos los componentes de la mezcla de gases se comportan como gases ideales.



Usa las siguientes definiciones si es necesario.

	Estado inicial		Luego del equilibrio	
	D	M	D	M
Presión parcial	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Cantidad en moles	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volume	$V_0$		$V$	

**B.1** La absorbancia del gas a  $\lambda_{B1}$  medida en la dirección  $x$  ( $l = l_x$ ) fue  $A_{B1}$  tanto para el estado inicial como para después del equilibrio. **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B1}$ , donde  $\varepsilon_D$  y  $\varepsilon_M$  representan los coeficientes de absorbtividad de D y de M, respectivamente. 6pt

**B.2** La absorbancia del gas a  $\lambda_{B2}$ , medida en la dirección  $y$  fue  $A_{B2}$ , tanto para el estado inicial ( $l = l_{y0}$ ) como para el estado de equilibrio ( $l = l_y$ ). **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B2}$ . 6pt



VEN-2 C-3 A-1

**A3-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## ¿Ley de Lambert-Beer?

### Parte A

**A.1** (10 pt)

(Continúa en la siguiente página)



VEN-2 C-3 A-2

**A3-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

A.1 (cont.)

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



VEN-2 C-3 A-3

**A3-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



VEN-2 C-3 A-4

**A3-4**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_



VEN-2 C-4 C-1

**VEN-2 C-4 C**  
Alberto Alava Cedeño

**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	<b>32</b>
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.

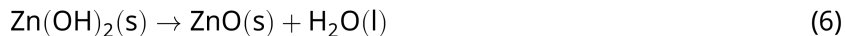
$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

**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

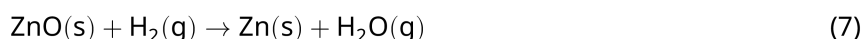
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume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



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



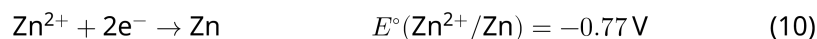
Mt. Fuji

- B.3** Consider the change of e.m.f. of a zinc-air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are  $-38^\circ\text{C}$  (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  $-38^\circ\text{C}$  and 1 bar.

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



## La Química Redox del Cinc

11 % del total							
Preguntas	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntos	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Puntuación							



El cinc ha sido utilizado durante mucho tiempo en aleaciones para fabricar materiales de latón y acero. El cinc presente en las aguas residuales industriales se separa por precipitación para descontaminar el agua, y el precipitado obtenido se reduce a cinc metálico para recuperarlo y reutilizarlo .

### Parte A

El equilibrio de la solución del hidróxido de cinc  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y las constantes de equilibrio de interés se dan en las ecuaciones 1-4. (Atención, los puntos que aparecen en las constantes de equilibrio son separadores decimales)



La solubilidad,  $S$ , del cinc (concentración de cinc en una solución acuosa saturada) se indica en la ec. 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** Cuando se alcanzan los equilibrios de las ecuaciones 1-4, **calcula** el rango de pH para el que  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  es mayor que  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$  y  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$  6pt

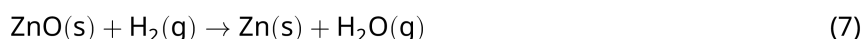
**A.2** Una solución acuosa saturada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  cuyo pH = 7,00 se preparó y se filtró. Al filtrado se le añadió NaOH, para aumentar su pH a 12,00. **Calcula** el porcentaje molar de cinc que precipita al aumentar el pH de 7,00 a 12,00. Ignora los cambios de volumen y temperatura. 5pt

## Parte B

A continuación, el hidróxido de cinc recuperado se calienta para obtener óxido de cinc de acuerdo a la siguiente reacción:

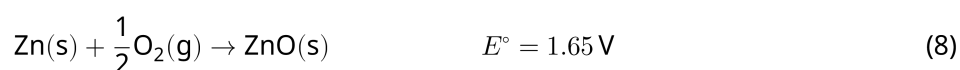


Luego, el óxido de cinc se reduce a cinc metálico al reaccionar con hidrógeno:



**B.1** Para que la reacción (7) proceda a una presión de hidrógeno de 1 bar, se debe reducir la presión parcial del vapor de agua generado. **Calcula** el límite superior de la presión parcial de vapor de agua para permitir que la reacción (7) ocurra a 300°C. Aquí, las energías de formación de Gibbs de óxido de cinc y de vapor de agua a 300 y 1 bar para todas las especies gaseosas son  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. 4pt

El cinc metálico se usa como el electrodo negativo (ánodo) para baterías de cinc-aire. El electrodo está compuesto de Zn y ZnO. Para generar electricidad, se usa la siguiente reacción de óxido-reducción con una fuerza electromotriz (f.m.e.) a 25 °C y a una presión de 1 bar,  $E^\circ$ .



**B.2** Una batería de cinc-aire se descargó a 20 mA durante 24 horas. **Calcula** el cambio de masa del electrodo negativo (ánodo) de la batería. 3pt



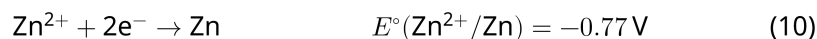
Monte Fuji

- B.3** Considera el cambio de f.e.m. de una batería de cinc-aire en función del entorno. **Calcula** la f.e.m. en la cima del monte Fuji, donde la temperatura y la altitud son, respectivamente,  $-38^\circ\text{C}$  (en febrero) y 3776 m. La presión atmosférica está representada por (el punto de la ecuación es un separador decimal): 5pt

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

a una altitud  $h$  [m] y a una temperatura  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. La proporción molar de oxígeno en la atmósfera es del 21%. El cambio de energía de Gibbs de la reacción (8) es  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-38^\circ\text{C}$  y 1 bar.

- B.4** **Calcula** el cambio de energía de Gibbs para la reacción (6) a  $25^\circ\text{C}$ . Ten en cuenta que los potenciales de reducción estándar,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  y  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar se dan en (10) y (11), respectivamente. 9pt





VEN-2 C-4 A-1

**A4-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## La Química Redox del Cinc

### Parte A

**A.1** (6 pt)

\_\_\_\_\_ < pH < \_\_\_\_\_





VEN-2 C-4 A-2

**A4-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



VEN-2 C-4 A-3

**A4-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



VEN-2 C-4 A-4

**A4-4**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



VEN-2 C-4 A-5

**A4-5**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.4** (9 pt)

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

VEN-2 C-5 C-1

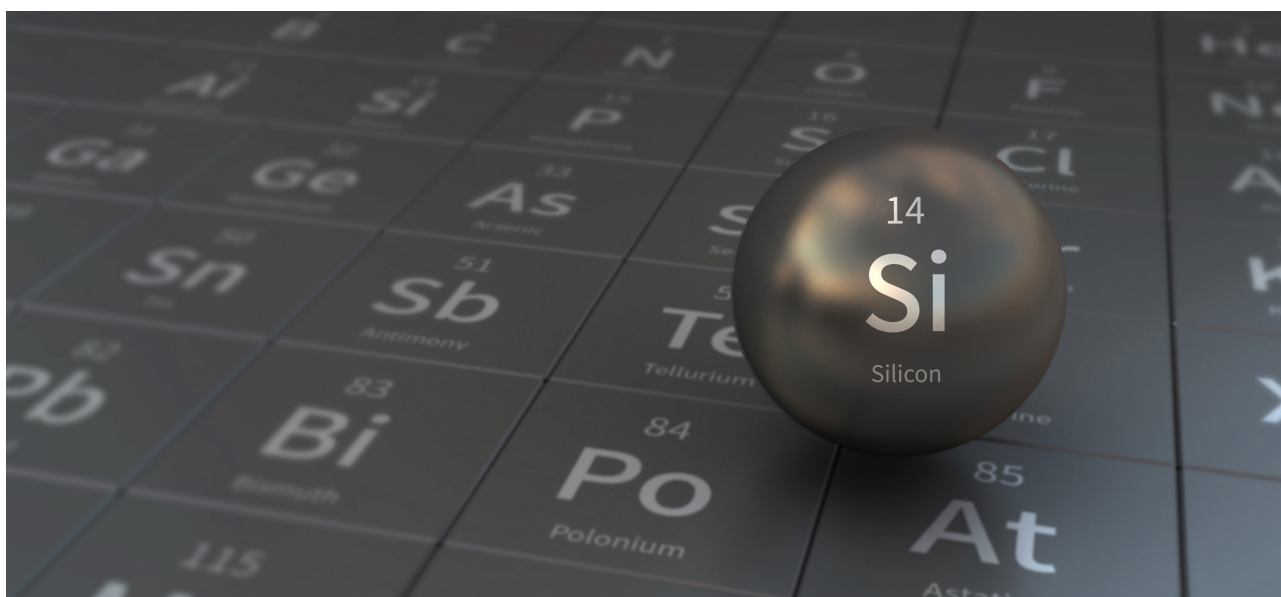
**VEN-2 C-5 C**  
Alberto Alava Cedeño

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Mysterious Silicon

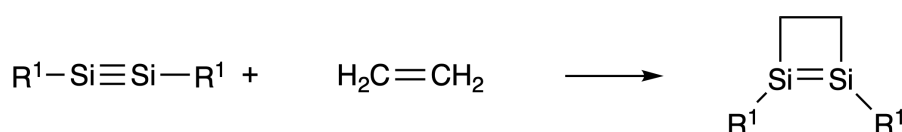
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



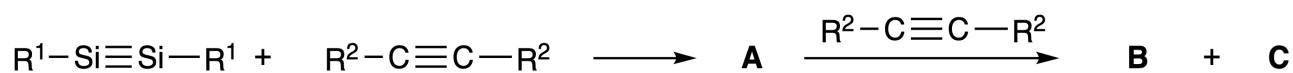
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### 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

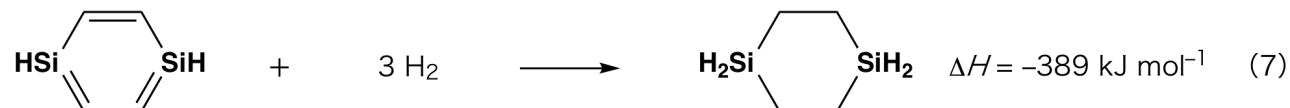
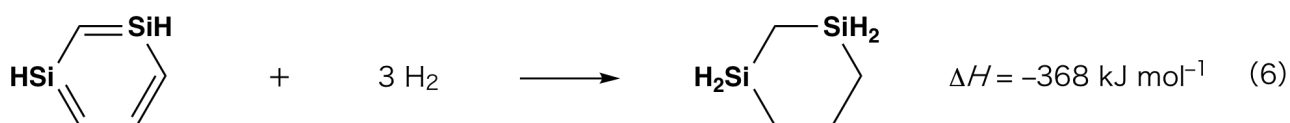
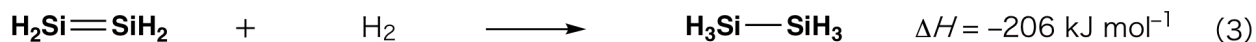


Fig. 1

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**  $\Delta H$  for the transformation of **D** to **E**. Assume that  $\Delta H$  does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 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  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

- **Standardization of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solution :**

- Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Ce}^{3+}$ , and the only resulting silicon compound is  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1 Write** the balanced equation for the reaction of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  with  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reaction of  $\text{CCl}_4$  with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). The  $^{29}\text{Si}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of solution **H** showed  $\text{SiF}_4$  as the only silicon compound. In the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum, in addition to  $\text{SiF}_4$ , signals corresponding to  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_4$  were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

$^{19}\text{F}$ NMR data	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0



$\text{SiF}_4$  is hydrolyzed to form  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  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  $\text{SiF}_4$ . After separation, the  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , 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.

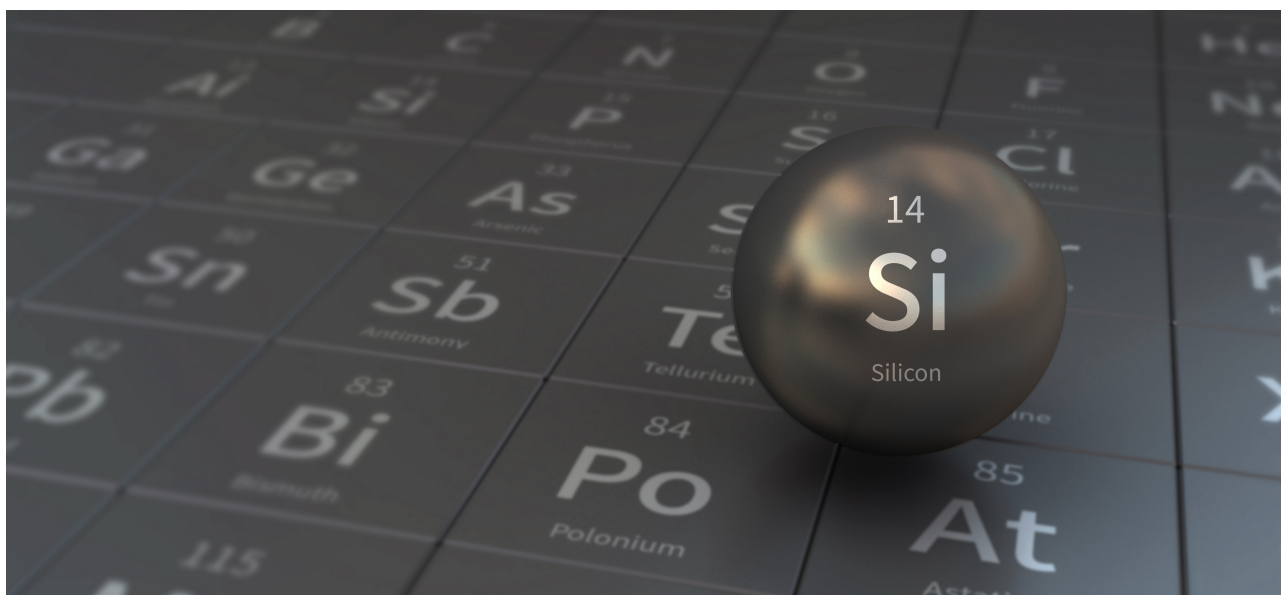
It should be noted here that the coexistence of  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

<p><b>B.2</b>    <b>Calculate</b> the mass of the <math>\text{NaCl}</math> produced in the reaction vessel (information <u>underlined</u>), and <b>calculate</b> the mass (<math>x</math> [g]) of the <math>\text{Na}_2\text{SiF}_6</math> used as a starting material.    15pt</p>
---

<p><b>B.3</b>    77.8% of the <math>\text{CCl}_4</math> used as a starting material was unreacted. <b>Calculate</b> the mass of <math>\text{CF}_3\text{Cl}</math> generated.    8pt</p>
---

## El Silicio Misterioso

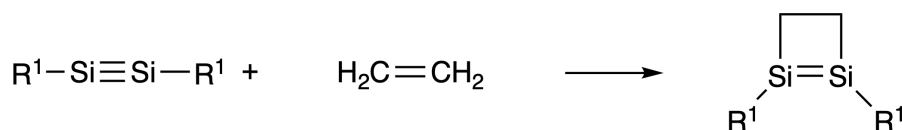
12 % del total								
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Puntos	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Puntaje								



Aunque el silicio es también un elemento del grupo 14 como el carbono, sus propiedades difieren significativamente.

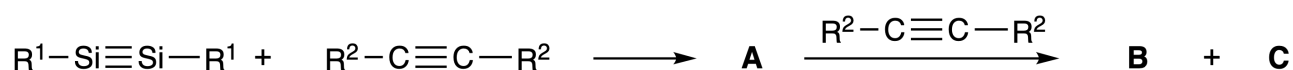
### Parte A

A diferencia del triple enlace carbono-carbono, el triple enlace silicio-silicio en un compuesto cuya fórmula es  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, éste reacciona con etileno para formar un producto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  reacciona con un alquino ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), se forma el compuesto **A**, un anillo de cuatro miembros, como un intermediario inicial. La reacción adicional de otra molécula de  $R^2-C \equiv C-R^2$  con **A** produce los isómeros **B** y **C**, los cuales tienen estructuras conjugadas cíclicas similares al benceno,

los llamados “disilabencenos”, que contienen un anillo de seis miembros y se pueden formular como  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



El análisis de RMN  $^{13}C$  de los correspondientes esqueletos de anillo de seis miembros  $Si_2C_4$  muestra dos señales para **B** y una señal para **C**.

**A.1** **Dibuja** las fórmulas estructurales de **A**, **B** y **C** usando  $R^1$ ,  $R^2$ , Si y C, usando alguna de las posibles estructuras de resonancia. 9pt

**A.2** **Calcula** la energía de estabilización aromática (ASE) para el benceno y **C** (en el caso de  $R^1 = R^2 = H$ ) como valores positivos, considerando el cambio de entalpía en algunas reacciones de hidrogenación de sistemas insaturados que se muestran a continuación (Fig. 1). 7pt

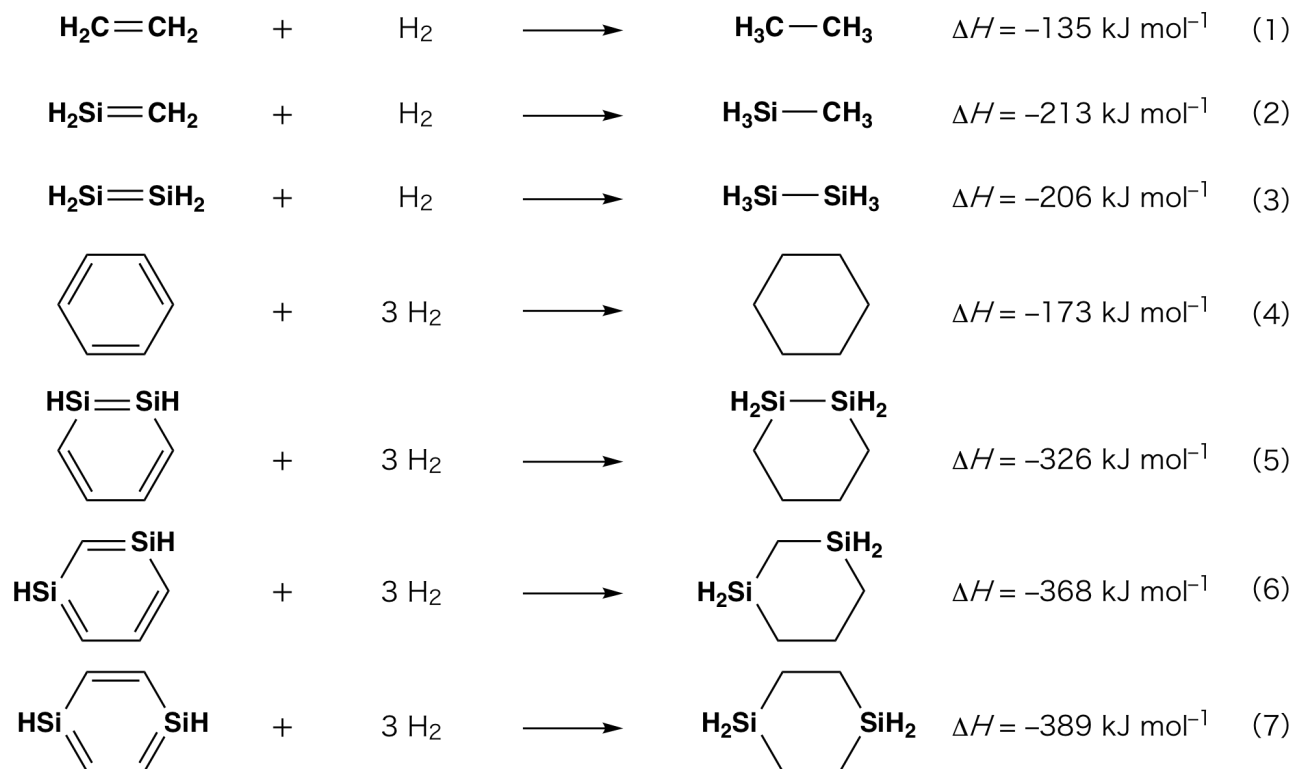


Fig. 1

Cuando se calienta una solución de xileno y **C**, se produce una isomerización para dar una mezcla de equilibrio de los compuestos **D** y **E**. La relación molar a 50,0 °C es **D** : **E** = 1:40,0 y la relación molar a 120,0 °C es **D** : **E** = 1:20,0.

**A.3** Calcula  $\Delta H$  para la transformación de **D** en **E**. Supón que  $\Delta H$  no depende de la temperatura. 6pt

La isomerización de **C** a **D** y **E** procede a través de transformaciones de enlaces  $\pi$  a enlaces  $\sigma$  sin romper ningún enlace  $\sigma$ . Un análisis de RMN  $^{13}\text{C}$  reveló una señal para el esqueleto de  $\text{Si}_2\text{C}_4$  de **D** y dos señales para el de **E**. El esqueleto de **D** no contiene ningún anillo de tres miembros, mientras que **E** tiene dos anillos de tres miembros que comparten un lado.

**A.4** Dibuja las fórmulas estructurales de **D** y **E** usando  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, and C. 10pt

## Parte B

El silicio puede formar compuestos altamente coordinados (> cuatro sustituyentes) con elementos electronegativos como el flúor. Como los fluoruros metálicos se utilizan a menudo como reactivos de fluoración, los fluoruros de silicio altamente coordinados también actúan como reactivos de fluoración.

La reacción de fluoración de  $\text{CCl}_4$  usando  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se llevó a cabo como sigue.

- **Estandarización de la solución de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

- Preparación

Solución acuosa **F**: 0,855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188,053 \text{ g mol}^{-1}$ ) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

Solución acuosa **G**: 6,86 g de  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568,424 \text{ g mol}^{-1}$ ) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

- Procedimiento

Se titula por precipitación de la solución **F** (50,0 mL) mediante la adición gota a gota de la solución **G** en presencia de naranja de xileno, que se coordina a  $\text{Ce}^{3+}$ , como indicador. Después de agregar 18,8 mL de solución **G**, el color de la solución cambia de amarillo a magenta. El precipitado generado es un compuesto binario que contiene  $\text{Ce}^{3+}$ , y el único compuesto de silicio resultante es  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** Escribe la ecuación balanceada para la reacción de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  con  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reacción de  $\text{CCl}_4$  con  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Las pérdidas de sustancia, por ejemplo, por evaporación, son insignificantes durante los siguientes procedimientos).

Se añadió  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $x$  [g]) a  $\text{CCl}_4$  (500,0 g) y se calentó a 300°C en un recipiente de reacción sellado resistente a la presión. El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  sin reaccionar y el  $\text{NaCl}$  generado se eliminaron por filtración. El filtrado se diluyó hasta un volumen total de 1,00 L con  $\text{CCl}_4$  (solución **H**). Los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$  de la solución **H** mostraron  $\text{SiF}_4$  como el único compuesto de silicio. En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , además de  $\text{SiF}_4$ , se observaron señales correspondientes a  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , y  $\text{CF}_4$  (ver Tabla 1). Las relaciones de integración en el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  son proporcionales al número de núcleos de flúor.

Tabla 1

Datos de RMN $^{19}\text{F}$	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Relaciones de integración	45,0	65,0	18,0	2,0

El  $\text{SiF}_4$  se hidroliza para formar  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  de acuerdo con la siguiente ecuación 8:



Se añadió la solución **H** (10 mL) a un exceso de agua, lo que dio como resultado la hidrólisis completa del  $\text{SiF}_4$ . Después de la separación, el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generado a partir de la hidrólisis en la solución acuosa se neutralizó y se convirtió completamente en  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (solución acuosa **J**).

El precipitado de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y  $\text{NaCl}$  sin reaccionar, que se eliminó por filtración en la etapa anterior (subrayado en un párrafo anterior), se disolvió completamente en agua para dar una solución acuosa (solución **K**; 10,0 L).

Luego, se llevaron a cabo titulaciones de precipitación adicionales usando la solución **G**, y los puntos finales de las valoraciones con **G** fueron los siguientes:

• Para la solución **J** (cantidad total): 61,6 mL.

• Para 100 mL de solución **K**: 44,4 mL.

Cabe señalar aquí que la coexistencia de  $\text{NaCl}$  ó  $\text{SiO}_2$  no tiene ningún efecto sobre la titulación de precipitación.

**B.2** **Calcula** la masa del  $\text{NaCl}$  producido en el recipiente de reacción (ver información subrayada) y **calcula** la masa ( $x$  [g]) del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  utilizado como material de partida. 15pt

**B.3** El 77,8% del  $\text{CCl}_4$  utilizado como material de partida no reaccionó. **Calcula** la masa de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  generada. 8pt



VEN-2 C-5 A-1

**A5-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## El Silicio Misterioso

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 ptos.)

**B** (3 ptos.)

**C** (3 ptos.)

**A.2** (7 pt)

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



VEN-2 C-5 A-2

**A5-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 ptos.)

**E** (5 ptos.)



VEN-2 C-5 A-3

**A5-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Continúa en la siguiente página)





VEN-2 C-5 A-4

**A5-4**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



VEN-2 C-5 A-5

**A5-5**  
Español Venezuela (Venezuela)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

VEN-2 C-6 C-1

**VEN-2 C-6 C**  
Alberto Alava Cedeño

**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	<b>45</b>
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:

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

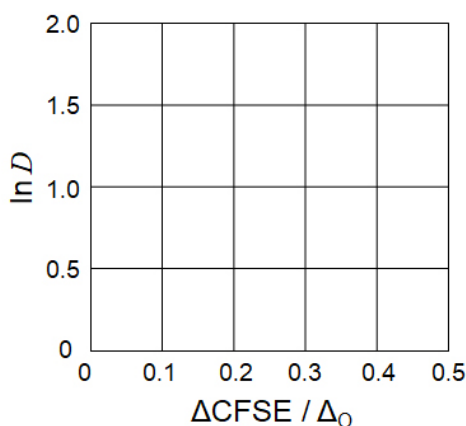
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

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

Let  $\Delta_o$  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  $\Delta_T$  and  $CFSE^T$  be those in a  $T_d$  field.

**A.1 Calculate**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  in terms of  $\Delta_o$  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  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $d_{z^2}$ ).

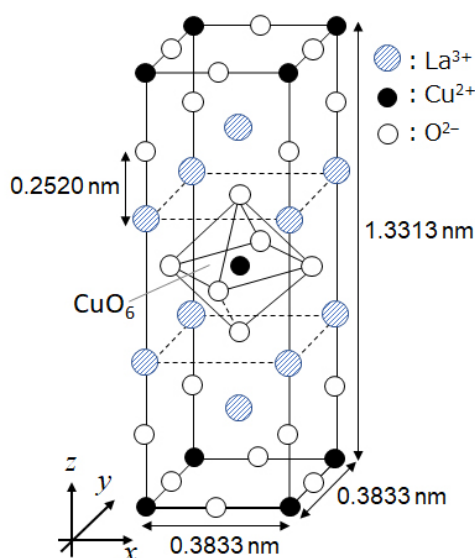


Fig. 1

**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  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  are released in the pyrolysis reaction.

<b>B.1</b>	<b>Write</b> the chemical formulae for <b>A</b> and <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calculate</b> $l_x$ and $l_z$ using Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	For $\text{Cu}^{2+}$ in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in <b>A</b> of Fig. 1, <b>write</b> the names of the split $e_g$ orbitals ( $d_{x^2-y^2}$ and $d_{z^2}$ ) in (i) and (ii), and <b>draw</b> the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

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

**B.4** **Calculate** the percentage of  $\text{Sr}^{2+}$  substituted for  $\text{La}^{3+}$  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  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinated to two  $\text{Cu}^{2+}$  (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  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and an axis passing through the two  $\text{Cu}^{2+}$ , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a "cage complex" is formed. The cage complex  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). The angle  $\theta$  between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The  $\theta$  is  $0^\circ$  for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

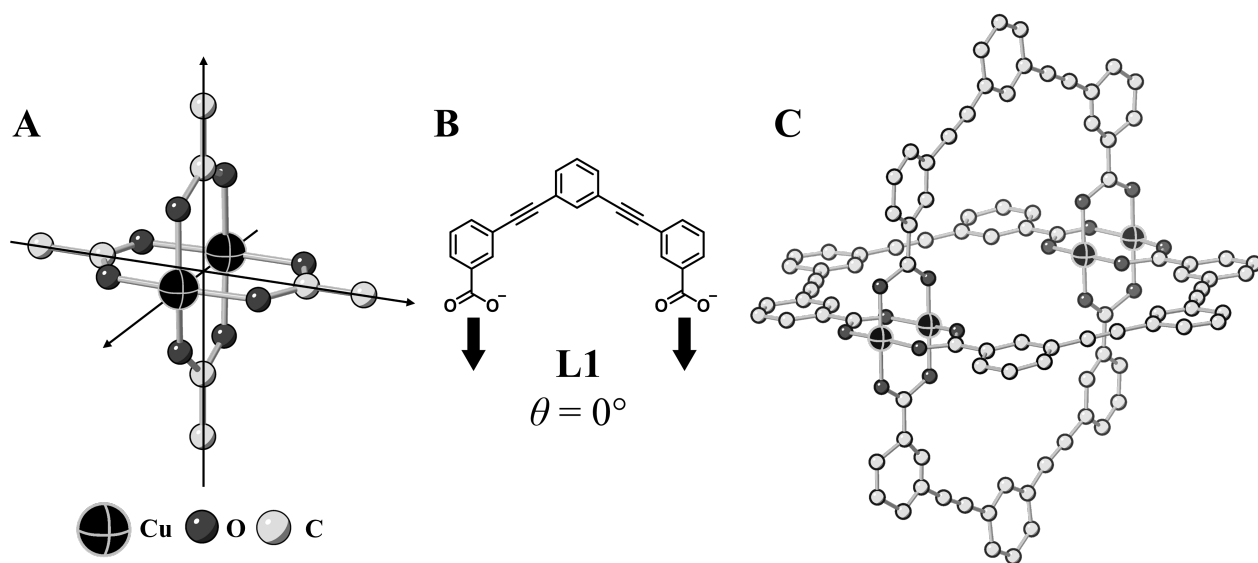
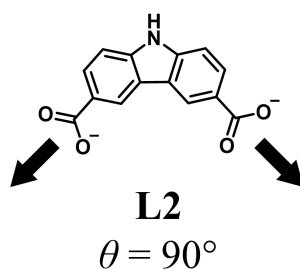


Fig. 2

- C.1** The  $\theta$  of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to  $90^\circ$ . If the composition of the cage complex formed from **L2** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **give** the smallest integer combination of  $n$  and  $m$ . Assume that only the  $\text{CO}_2^-$  groups of **L2** form a coordination bond to  $\text{Cu}^{2+}$  ions. 5pt





A zinc complex,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contains four tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$ , six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , and one  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). In  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , the  $\text{O}^{2-}$  is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

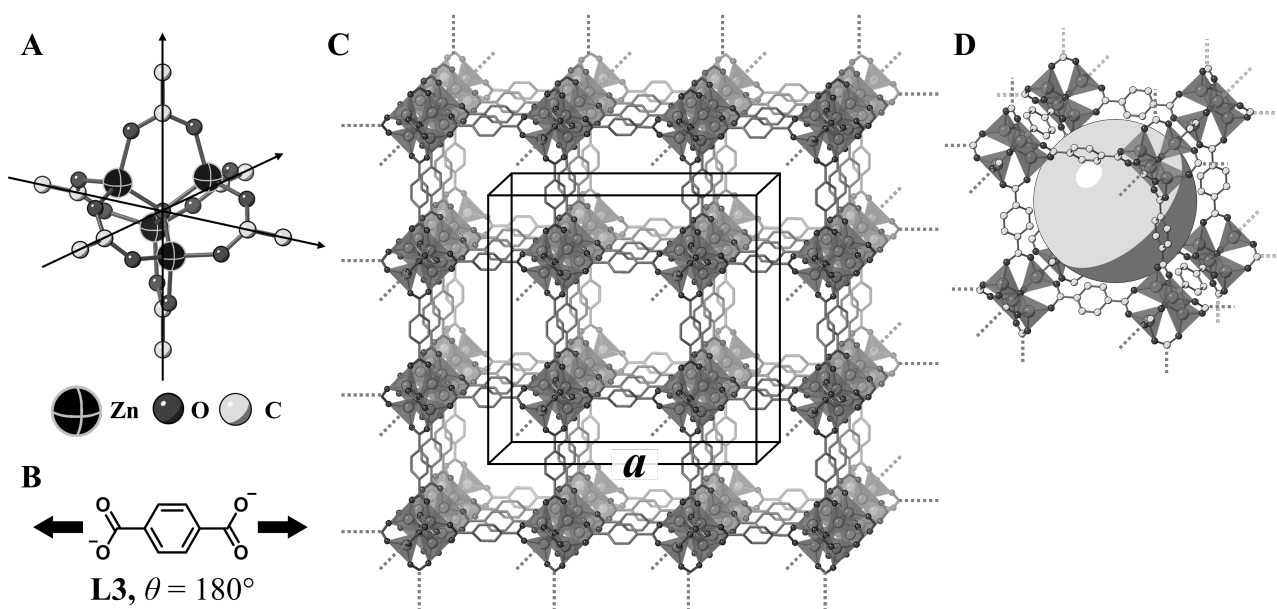


Fig. 3

**C.2** **X** has a cubic unit cell with a side length of  $a$  (Fig. 3C) and a density of  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **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  $\text{CO}_2$  gas in the pores at 1 bar and  $25^\circ\text{C}$ . **Calculate** the average number of  $\text{CO}_2$  molecules per pore. 5pt

## La Química de Estado Sólido de los Metales de Transición

13 % del total											
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Puntos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Puntaje											



Volcán de la Isla Sakurajima

### Parte A

Japón es uno de los países con la mayor cantidad de volcanes en todo el mundo. Cuando los minerales de silicato cristalizan del magma, una parte de los iones de metales de transición ( $M^{n+}$ ) en el magma es incorporada en los minerales de silicato. Los  $M^{n+}$  estudiados en el problema están coordinados por iones óxido ( $O^{2-}$ ) y adoptan una geometría tetraédrica ( $T_d$ ) tetra-coordinada en el magma y una geometría octaédrica ( $O_h$ ) hexa-coordinada en los minerales de silicato, ambos de los cuales exhiben una configuración electrónica de alto espín. El coeficiente de distribución de  $M^{n+}$  entre los minerales de silicato y el magma,  $D$ , se puede expresar de la siguiente manera:

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

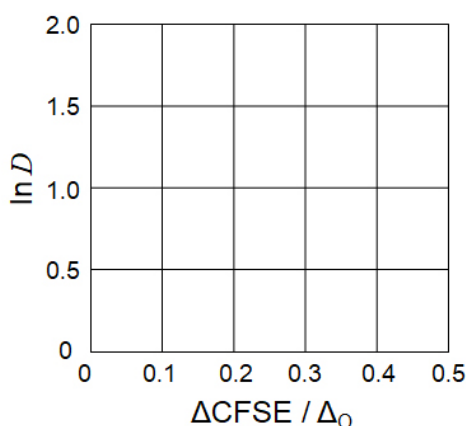
donde  $[M]_s$  y  $[M]_l$  son las concentraciones de  $M^{n+}$  en los minerales de silicato y en el magma, respectivamente. La tabla que se muestra a continuación muestra los valores de  $D$  de  $Cr^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  como ejemplos.

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

Sean  $\Delta_o$  y  $CFSE^O$  la energía de separación de los orbitales-d de  $M^{n+}$  y la energía de estabilización de campo cristalino en un campo  $O_h$ , respectivamente. Sean  $\Delta_T$  y  $CFSE^T$  los valores correspondientes en un campo  $T_d$ .

**A.1** **Calcula** |  $CFSE^O - CFSE^T$  | =  $\Delta CFSE$  en términos de  $\Delta_o$  para  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , y  $Co^{2+}$ ; 6pt  
 suponga que  $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ .

**A.2** Se puede observar una relación lineal al graficar  $\ln D$  vs  $\Delta CFSE / \Delta_o$  en el sistema de coordenadas cartesiano mostrado a continuación. **Estima**  $D$  para  $Co^{2+}$  3pt



Óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn ó Co) cristalizan en una estructura sal de roca (tipo NaCl) en la cual los  $M^{n+}$  adoptan una geometría  $O_h$  con una configuración electrónica de alto espín. La entalpía reticular de estos óxidos está dirigida, principalmente, por las interacciones de Coulomb basadas en el radio y carga de los iones y algunas contribuciones de la CFSE de  $M^{n+}$  en el campo  $O_h$ .

**A.3** **Selecciona** el conjunto apropiado de entalpías reticulares [ $kJ mol^{-1}$ ] de una de las opciones desde (a) hasta (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

Parte B

Un óxido mixto **A**, que contiene  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , cristaliza en una celda unitaria tetragonal mostrada en la Fig. 1. En el octaedro  $[\text{CuO}_6]$ , la distancia Cu-O a lo largo del eje-z ( $l_z$ ) es más larga que en el eje-x ( $l_x$ ), y el  $[\text{CuO}_6]$  está distorsionado con respecto a la geometría  $O_h$  regular. Esta distorsión elimina la degeneración de los orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ).

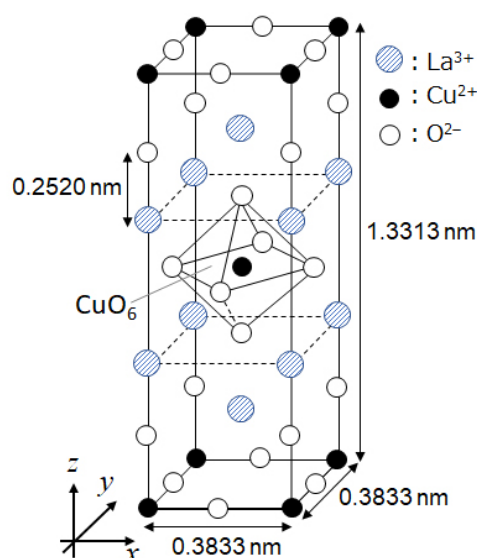


Fig. 1

**A** puede ser sintetizado mediante la descomposición térmica (pirólisis) del complejo **B**, que es formado al mezclar cloruros metálicos en una solución acuosa diluida de amoníaco que contiene ácido cuadrático  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , ej., un diácido. El comportamiento de pirólisis de **B** en aire seco muestra una pérdida de masa de 29,1% a 200 °C debido a la pérdida de aguas de cristalización, seguida por otra pérdida de masa a 700 °C debido a la liberación de  $\text{CO}_2$ . La pérdida de masa total durante la formación de **A** a partir de **B** es del 63,6%. Es importante destacar que solo agua y  $\text{CO}_2$  son liberados en la reacción de pirólisis.

**B.1** Escribe la fórmula química de **A** y **B**.

6pt

**B.2** Calcula  $l_x$  y  $l_z$  usando la Fig. 1.

4pt

**B.3** Para el  $\text{Cu}^{2+}$  en el octaedro distorsionado de  $[\text{CuO}_6]$  en **A** de la Fig. 1, escribe los nombres de los orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) desdoblados en (i) e (ii), y dibuja la configuración electrónica en la caja punteada en la hoja de respuestas.

**A** es un aislante. Cuando un  $\text{La}^{3+}$  es sustituido con un  $\text{Sr}^{2+}$ , un hueco es generado en el retículo del cristal que puede conducir electricidad. Como resultado, el **A** dopado con  $\text{Sr}^{2+}$  muestra superconductividad por debajo de 38 K. Cuando una reacción de sustitución ocurre para **A**,  $2,05 \times 10^{27}$  huecos  $\text{m}^{-3}$  se generaron.

**B.4** **Calcula** el porcentaje de  $\text{Sr}^{2+}$  sustituido por  $\text{La}^{3+}$ , basado en la proporción molar en la reacción de sustitución. Nótese que las valencias de los iones constituyentes y la estructura cristalina no son alterados durante la reacción de sustitución. 4pt

### Parte C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  está compuesto por cuatro  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinados a dos  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  exhibe altos niveles de simetría estructural, con dos ejes pasando a través de los átomos de carbono de los cuatro  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  y un eje pasando a través de los dos  $\text{Cu}^{2+}$ , todos los cuales están orientados ortogonales entre sí. Cuando un ligando dicarboxilato se usa en lugar de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , un "complejo jaula" se forma. El complejo jaula  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  está compuesto del dicarboxilato plano **L1** (Fig. 2B) y de  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). El ángulo  $\theta$  entre las direcciones de coordinación de ambos carboxilatos, indicadas con las flechas en la Fig. 2B, determina la estructura del complejo jaula. El  $\theta$  es  $0^\circ$  para **L1**. Nótese que los átomos de hidrógenos no se muestran en la Fig. 2.

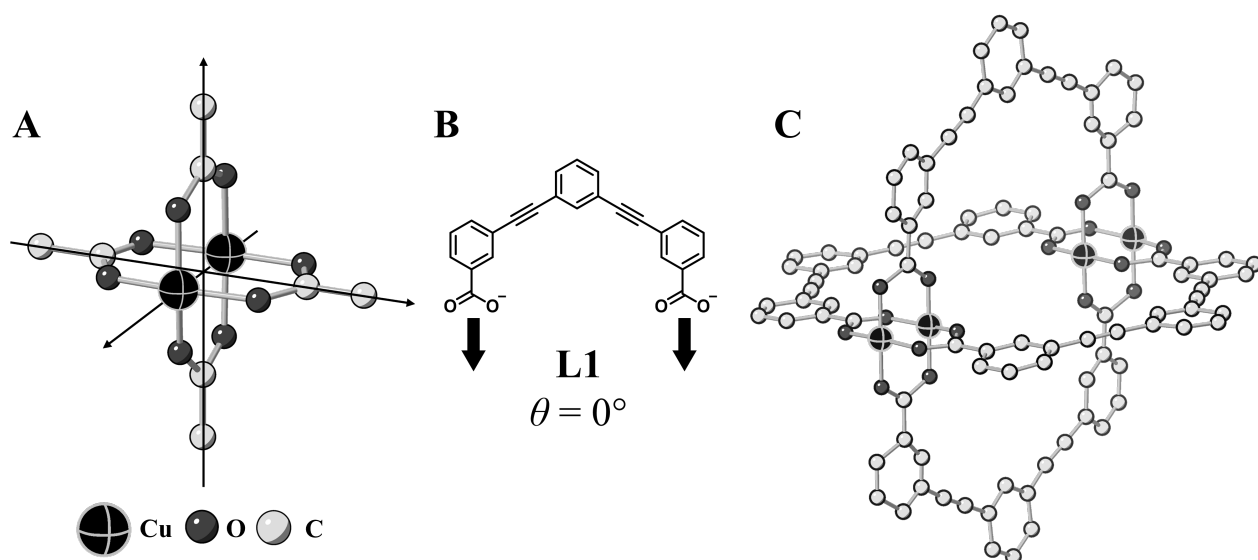
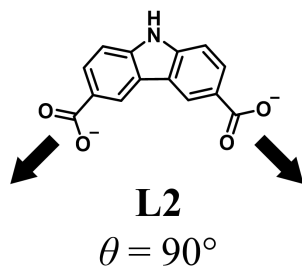


Fig. 2

**C.1** El  $\theta$  del dicarboxilato plano **L2** está fijo en  $90^\circ$ . Si la composición del complejo jaula formado por **L2** y  $\text{Cu}^{2+}$  es  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **dé** la combinación más pequeña de enteros de  $n$  y  $m$ . 5pt

**Supón** que sólo los grupos  $\text{CO}_2^-$  de **L2** forman un enlace de coordinación con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .



Un complejo de cinc,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , contiene cuatro  $Zn^{2+}$ , tetraédricos, seis  $CH_3CO_2^-$ , y un  $O^{2-}$  (Fig. 3A). En  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , el  $O^{2-}$  se encuentra ubicado en el origen, y los tres ejes pasando a través de los átomos de carbono de  $CH_3CO_2^-$  están orientados ortogonales entre sí. Cuando *p*-bencenodicarboxilato (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) es usado en lugar de  $CH_3CO_2^-$ , los *clusters* de  $Zn^{2+}$  se conectan unos con otros para formar un sólido cristalino (**X**) que se denomina un "polímero poroso de coordinación" (Fig. 3C). La composición de **X** es  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , y tiene una  $[Zn_4O(L3)_3]_n$  y una estructura cristalina cúbica con poros (huecos) de tamaño nano. Un poro (hueco) es representado como una esfera en la Fig. 3D, y cada  $Zn^{2+}$  tetraédrico es representado como un *cluster* gris oscuro en las Fig. 3C y 3D. Nótese que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 3.

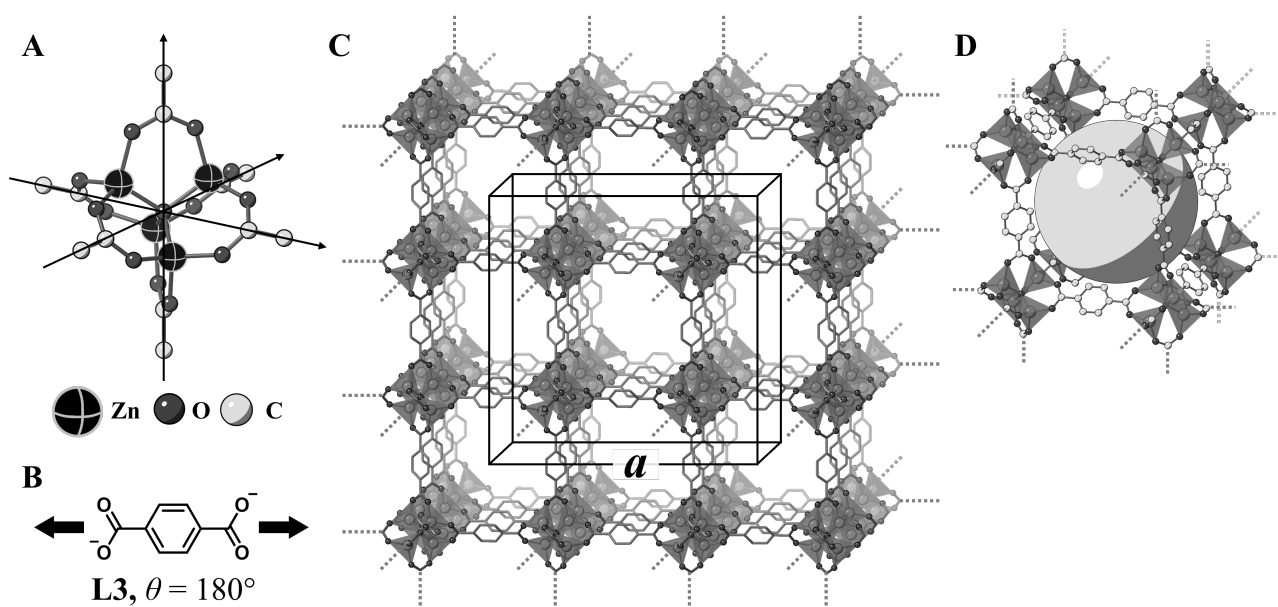


Fig. 3

**C.2** **X** tiene una celda unitaria cúbica con parámetro de celda  $a$  (Fig. 3C) y densidad de  $0,592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Calcule**  $a$  en [cm]. 5pt

**C.3** **X** contiene una cantidad considerable de poros, y 1 g de **X** puede acomodar  $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$  de gas  $CO_2$  en los poros a 1 bar y  $25^\circ\text{C}$ . **Calcula** el número promedio de moléculas de  $CO_2$  por poro. 5pt



VEN-2 C-6 A-1

**A6-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## La Química de Estado Sólido de los Metales de Transición

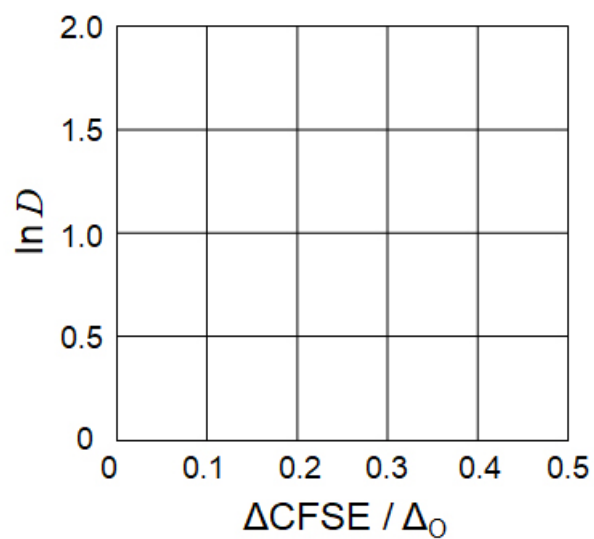
### Parte A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$



**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



VEN-2 C-6 A-3

**A6-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

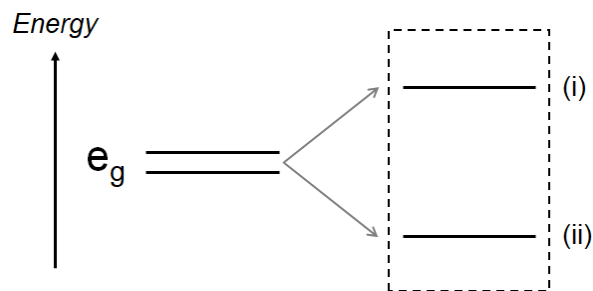
A: \_\_\_\_\_, B: \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



VEN-2 C-6 A-5

**A6-5**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



VEN-2 C-6 A-6

**A6-6**  
Español Venezuela (Venezuela)

**C.3** (5 pt)

---

VEN-2 C-7 C-1

**VEN-2 C-7 C**  
Alberto Alava Cedeño

**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	<b>36</b>
Score					

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



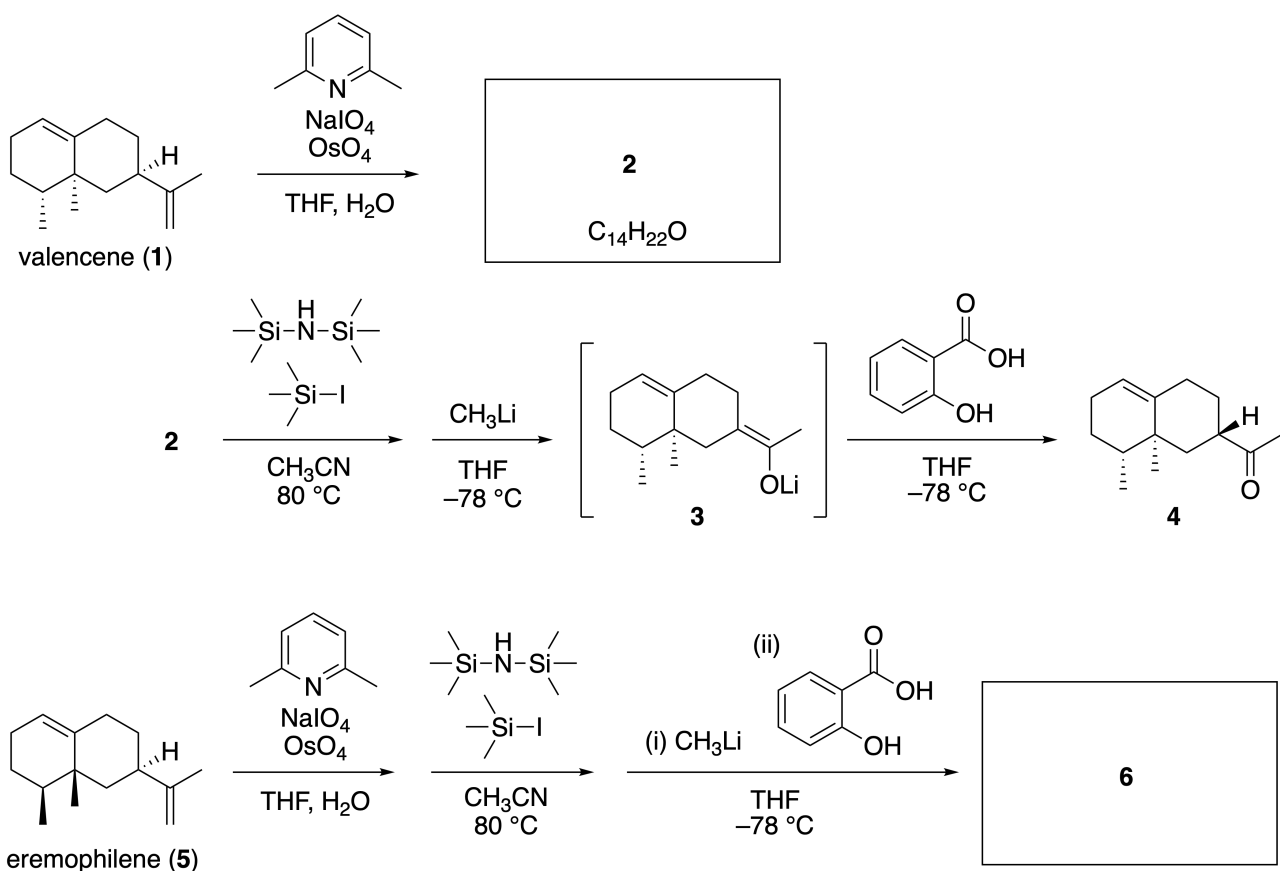
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### 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*

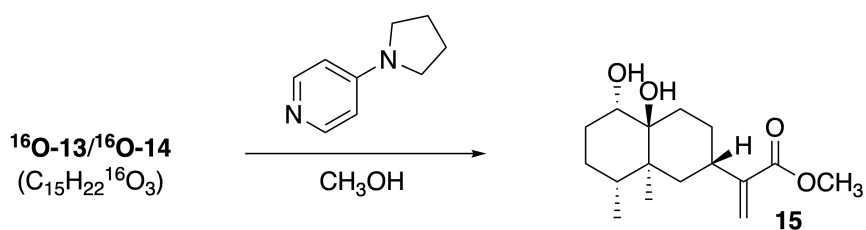
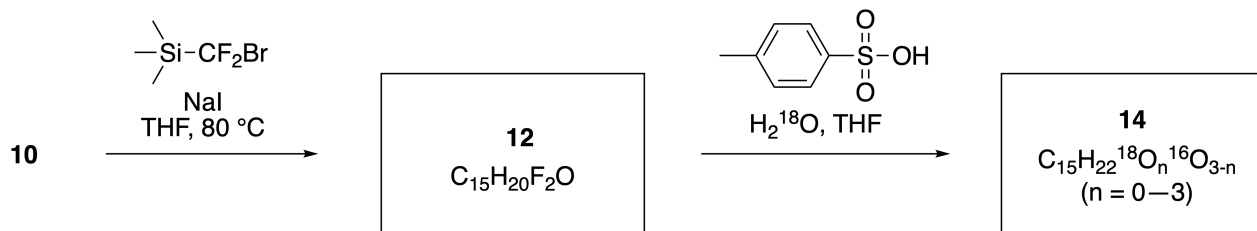
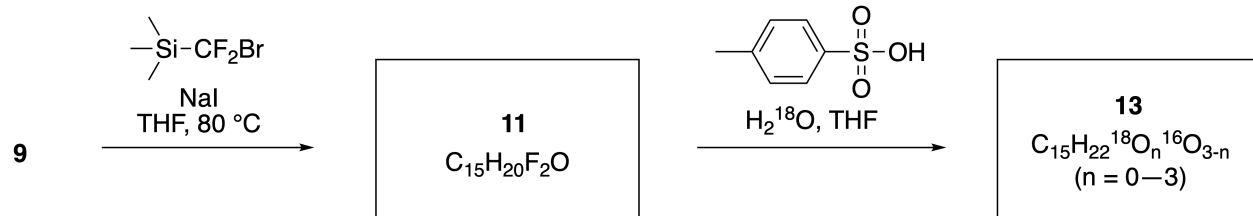
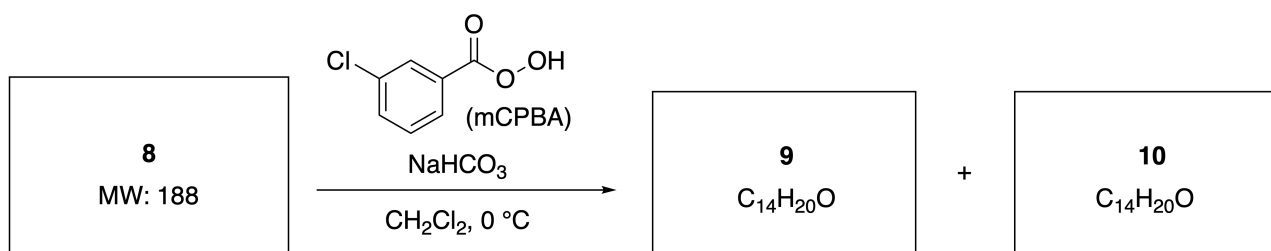
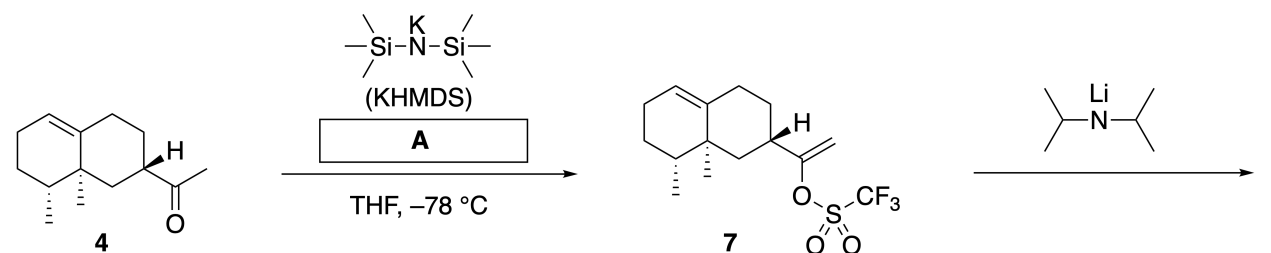


**A.1** Draw the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

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

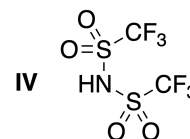
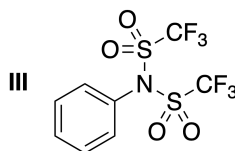
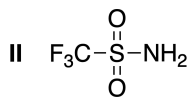
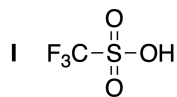


that  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  is used instead of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  for the synthesis of  $^{18}\text{O}$ -labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are  $^{18}\text{O}$ -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.



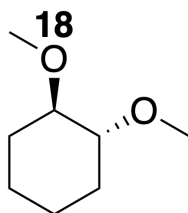
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



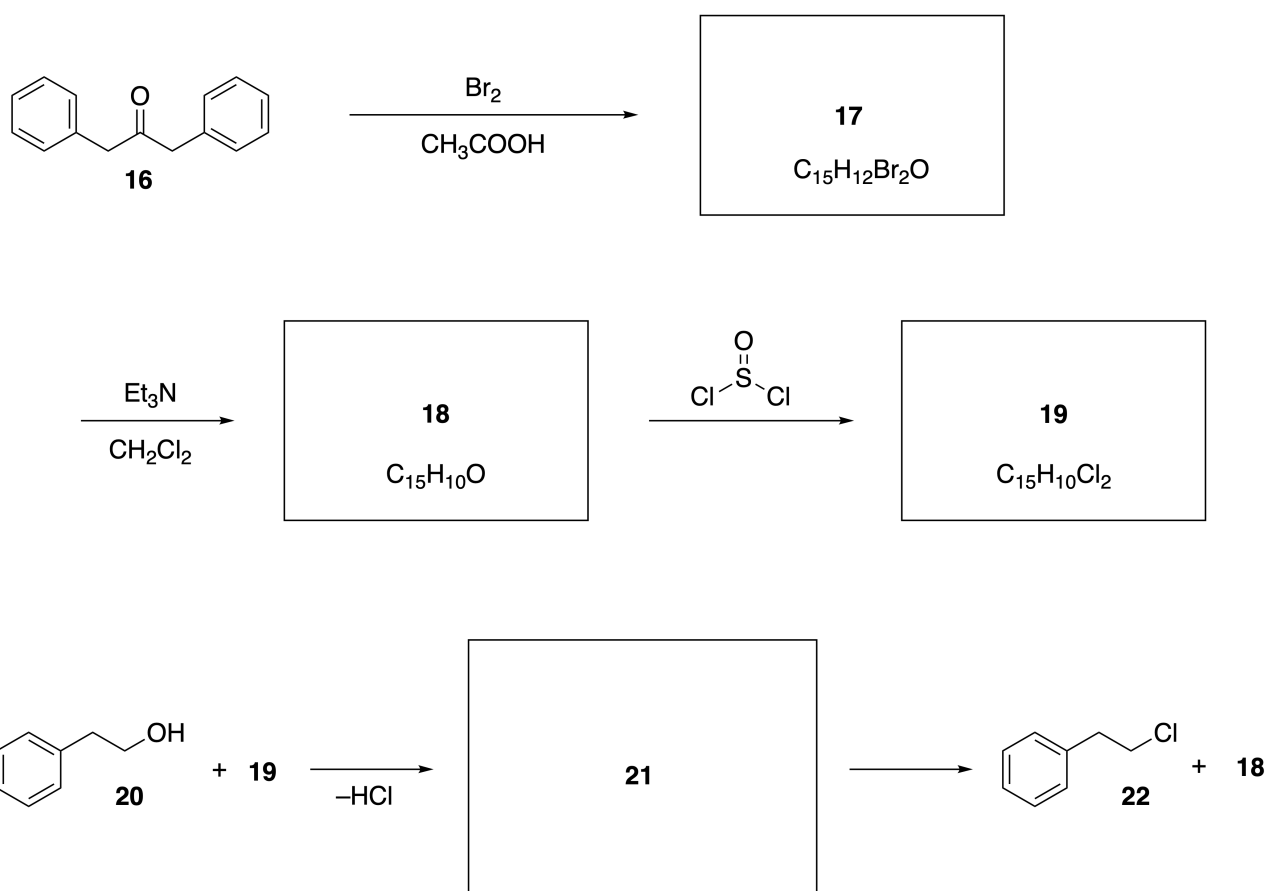
**A.3** Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced  $^{18}\text{O}$  atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



**Part B**

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



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  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

## Jugando con aromáticos no bencenoides

13 % del total					
Preguntas	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Puntos	5	2	19	10	<b>36</b>
Puntaje					

El profesor Nozoe (1902-1996) abrió el campo de investigación de los compuestos aromáticos no bencenoides, los cuales, ahora, son omnipresentes en química orgánica.



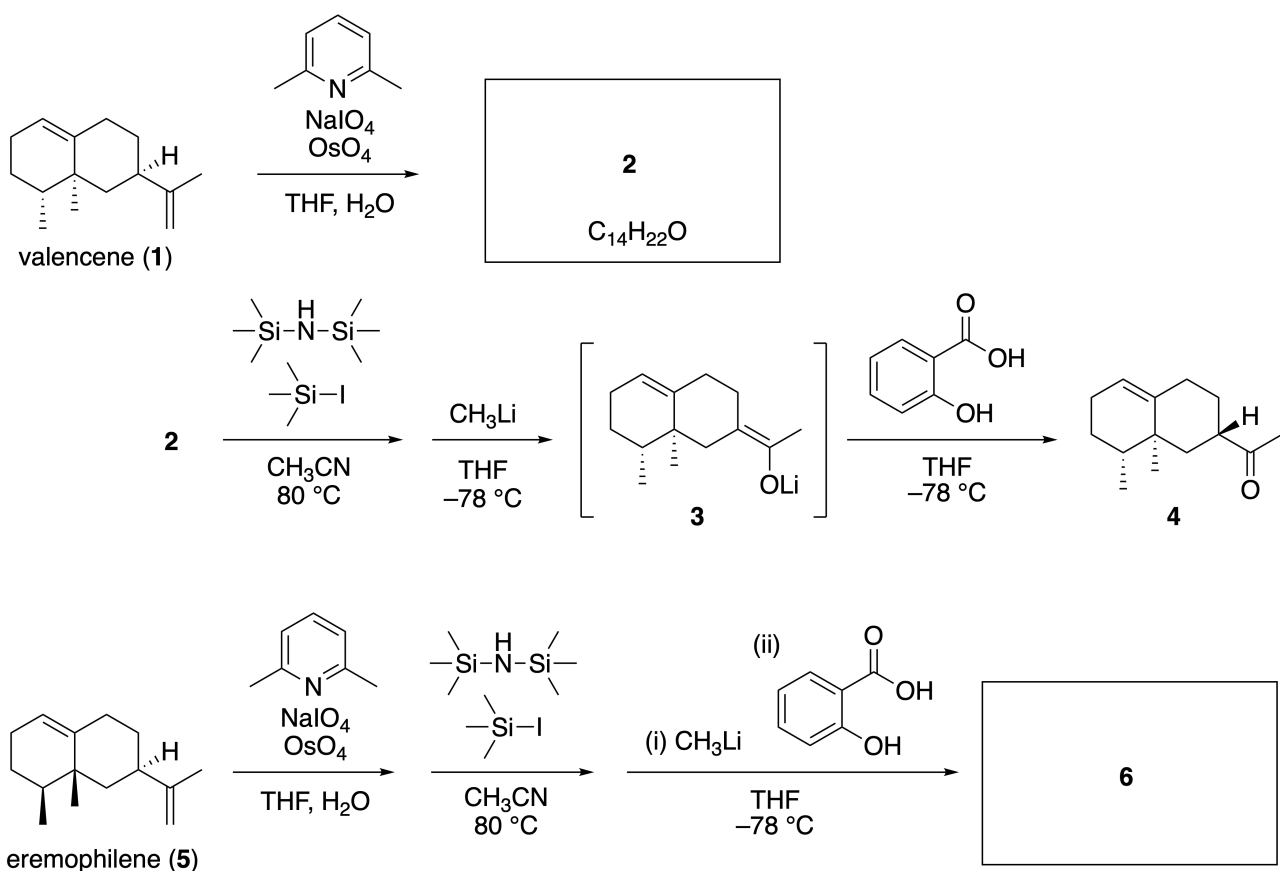
Foto cortesía: Universidad de Tohoku .

### Parte A

La Lineariifolianona es un producto natural con una estructura única que fue aislado de la *Inula linariifolia*. A partir de valenceno (**1**), que luego de una conversión de un paso, produce **2**, y después de una conversión de tres pasos, vía **3**, se produce la cetona **4**. El Eremofileno (**5**) se convierte en **6** realizando la misma conversión de cuatro pasos.



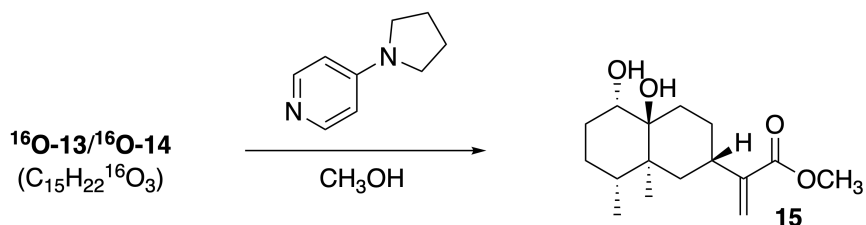
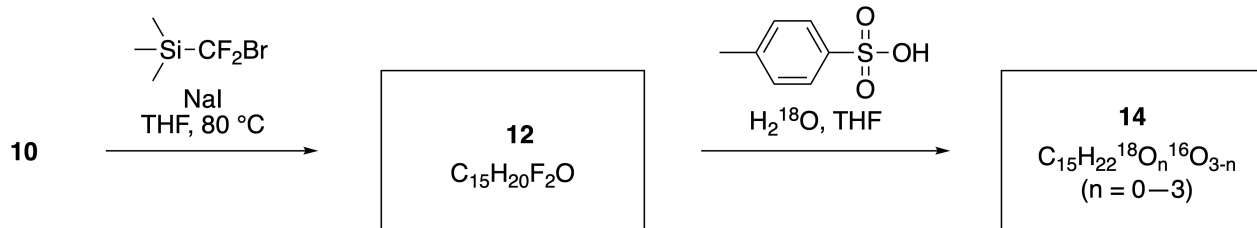
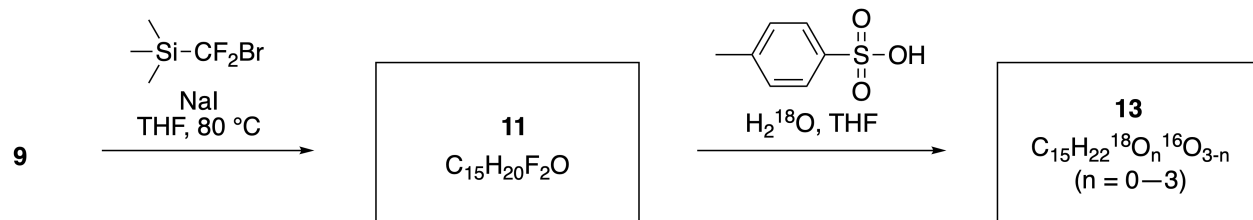
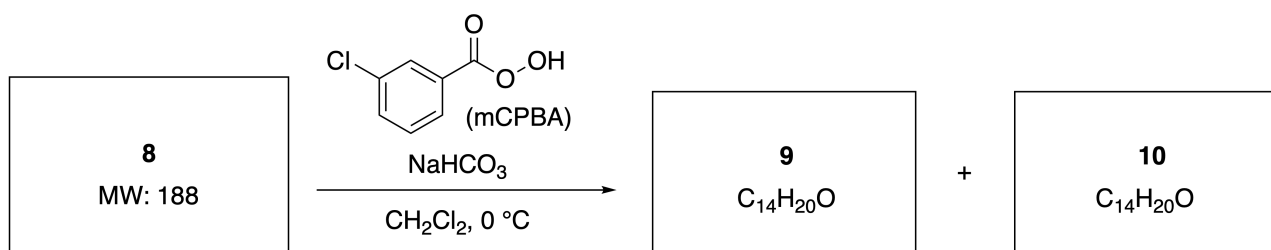
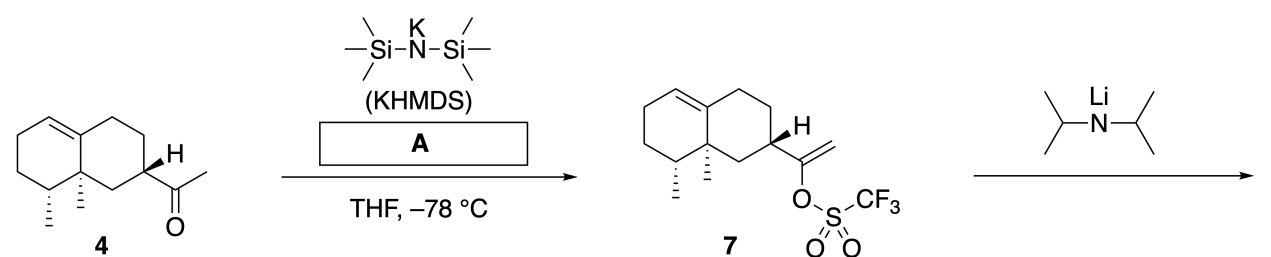
*Inula linariifolia*



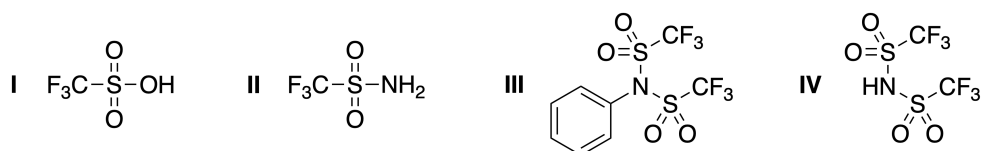
**A.1** **Dibuja** las estructuras de **2** y **6** e identifique claramente la estereoquímica en **5**pt donde sea necesario.

Luego, la cetona **4** se convierte en el éster **15**. El compuesto **8** (masa molar: 188) conserva todos los estereocentros de **7**. Los compuestos **9** y **10** tienen cinco estereocentros y no tienen dobles enlaces

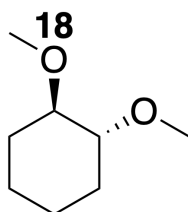
carbono-carbono. Supón que se utiliza  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en lugar de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  para la síntesis de lineariifolianonas  $^{18}\text{O}$ -marcadas como **13** y **14** a partir de **11** y **12**, respectivamente. Los compuestos **13** y **14** son isotópómeros  $^{18}\text{O}$ -marcados. Si se ignora el marcado isotópico, tanto de **13** como **14**, se producen el mismo producto **15** con una estereoquímica idéntica



**A.2** Selecciona, en las hojas de respuestas, una estructura apropiada para **A**. 2pt

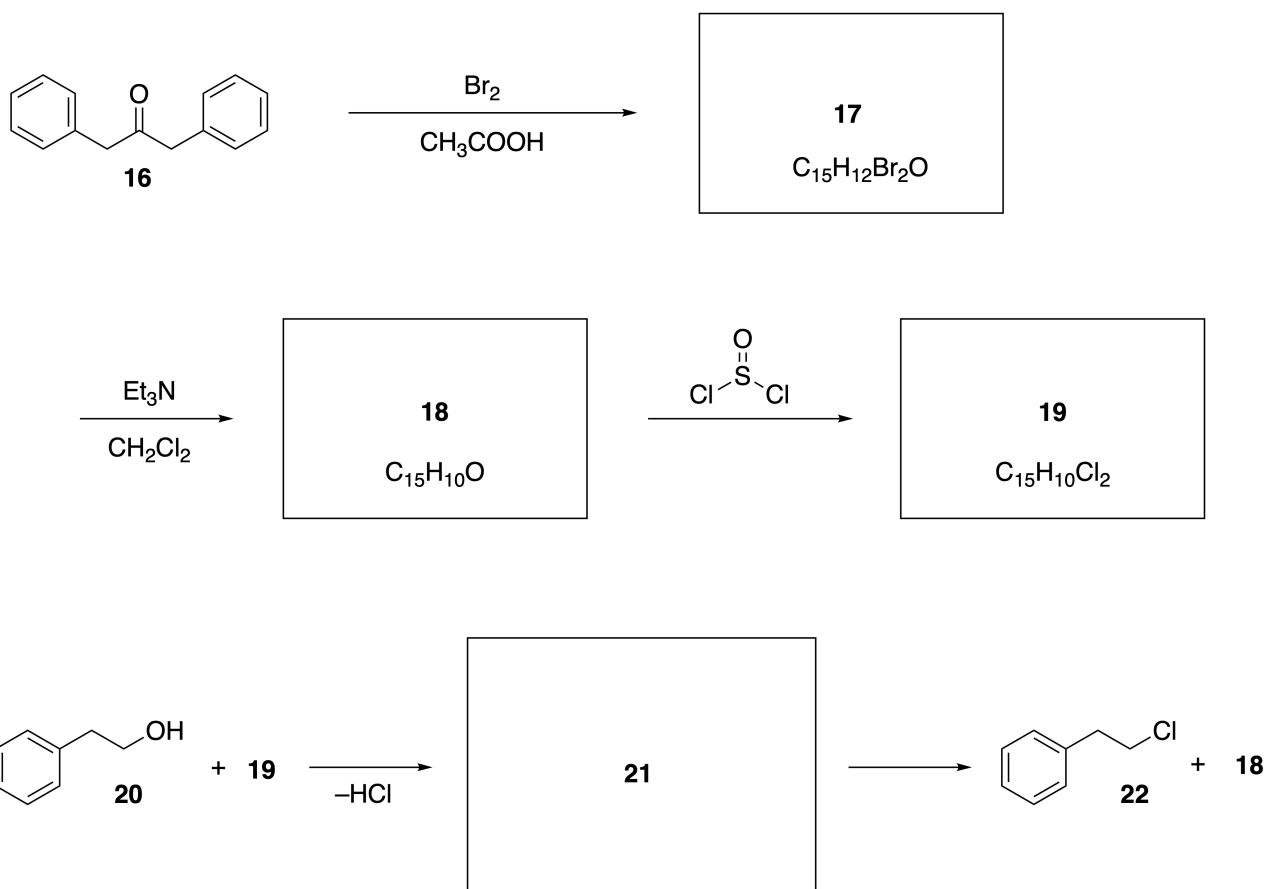


**A.3** Dibuja las estructuras de **8-14** e identifica claramente la estereoquímica donde sea necesario. Además, indica los átomos de  $^{18}\text{O}$  introducidos para **13** y **14** como se muestra en el siguiente ejemplo:



Parte B

El compuesto **19** se sintetiza como se muestra a continuación. En relación con la aromaticidad no-bencenoide, **19** se pueden utilizar como activador para alcoholes, y **20** se convirtió en **22** a través del intermediario de par iónico **21**. Aunque la formación de **21** fue observada por RMN, **21** se descompone gradualmente para dar **18** y **22**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** Dibuja las estructuras **17–19** y **21**. No es necesario identificar la estereoquímica 10pt





VEN-2 C-7 A-1

**A7-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## Jugando con aromáticos no bencenoides

### Parte A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 ptos.)

**6** (3 ptos.)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)



VEN-2 C-7 A-3

**A7-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 ptos.)

**18** (2 ptos.)

**19** (3 ptos.)

**21** (3 ptos.)

VEN-2 C-8 C-1

**VEN-2 C-8 C**  
Alberto Alava Cedeño

**IChO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

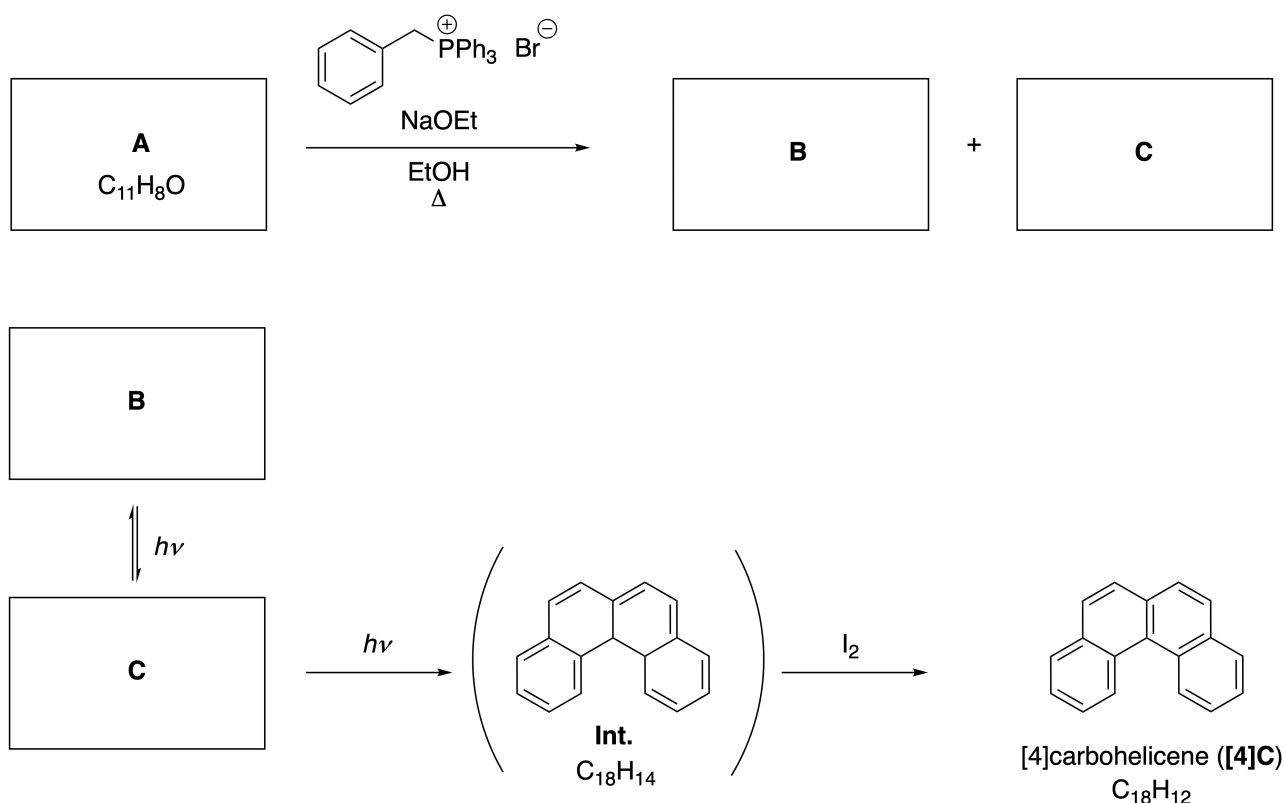
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

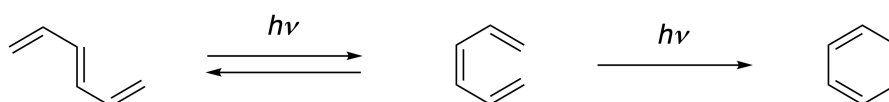
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### 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.

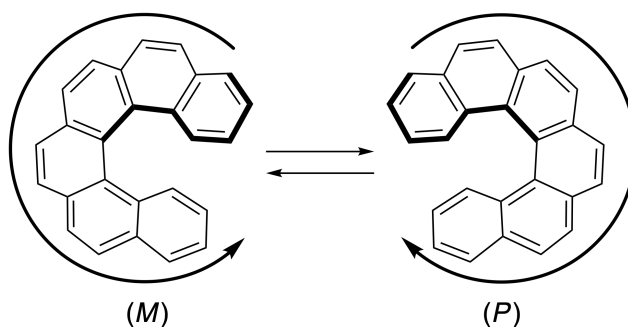


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

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

**A.2** Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , 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.

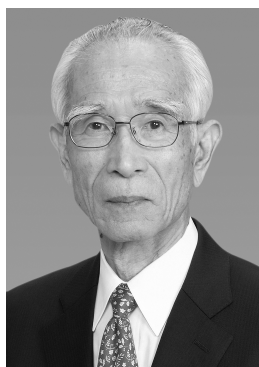
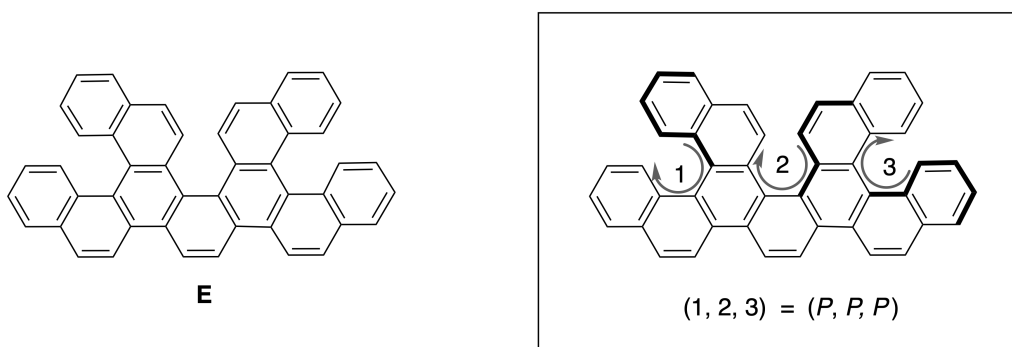
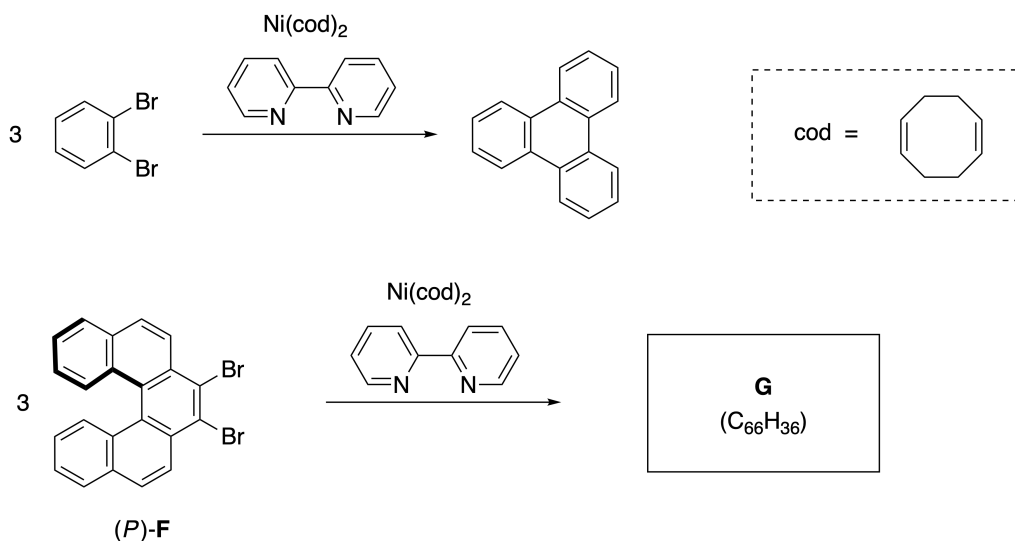


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

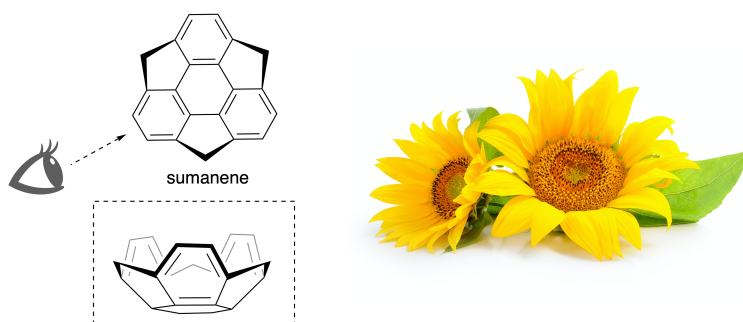


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction,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

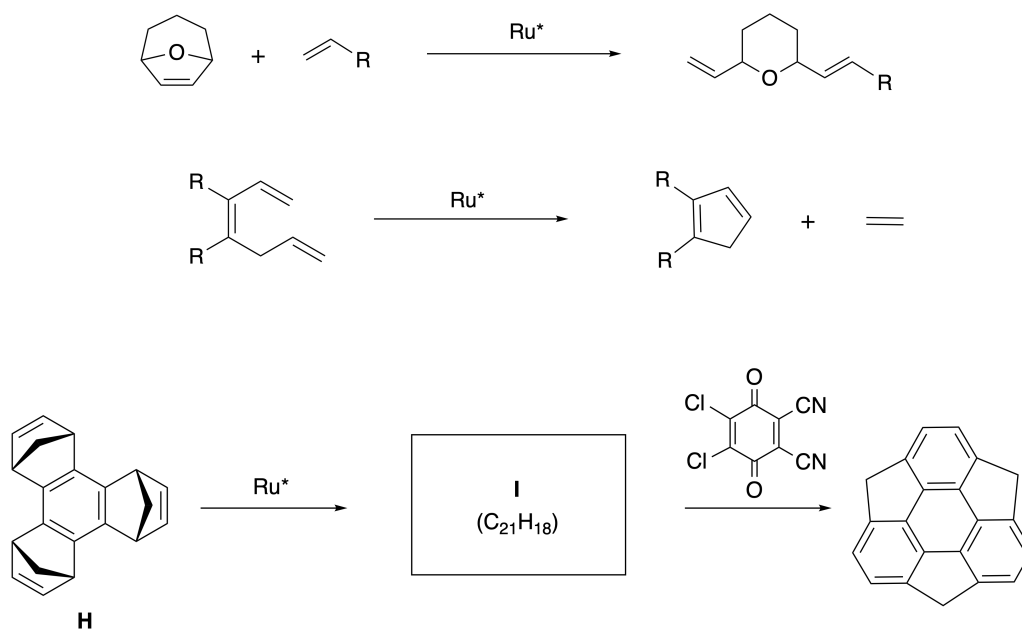


Part B

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.



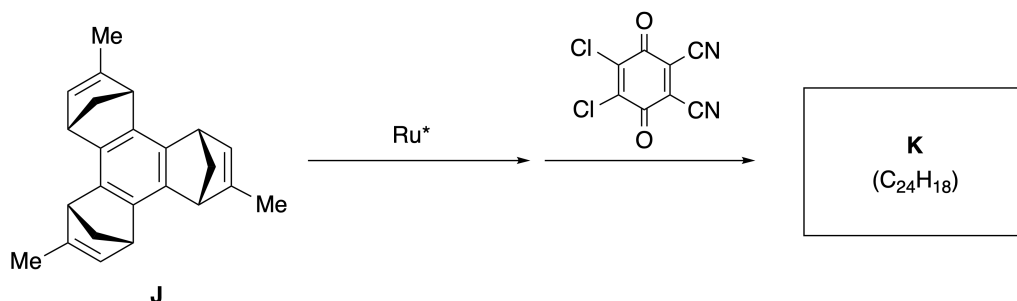
Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt





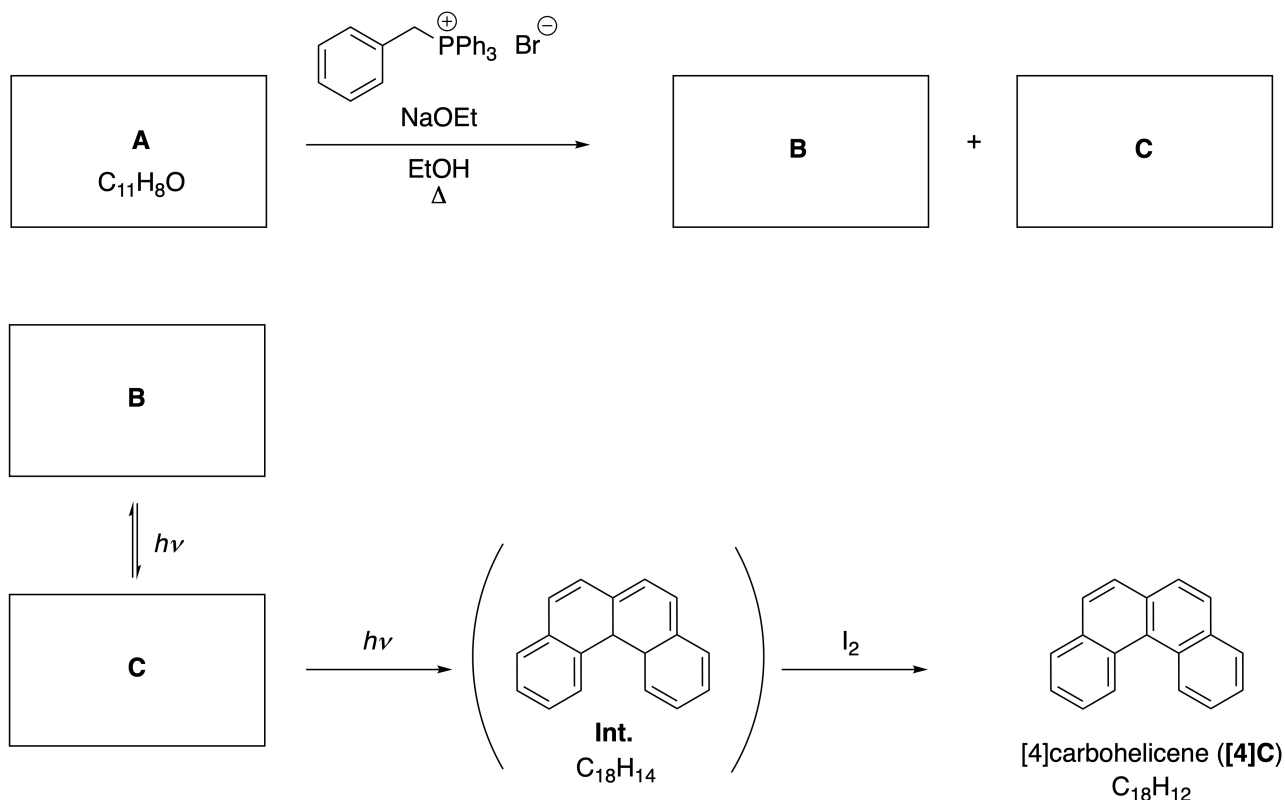
- B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

## Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

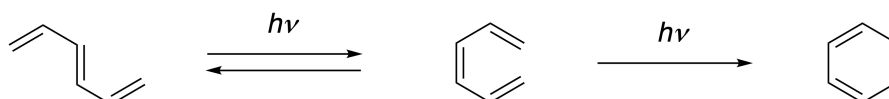
11 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Puntos	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Puntaje						

### Parte A

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos con orto-conexiones sucesivas, se denominan [n]carbohelicenos (aquí, **n** representa el número de anillos de seis miembros) (ver más adelante). [4]Carboheliceno (**[4]C**) es preparado eficientemente, mediante una ruta que usa una fotorreacción como se muestra abajo, a través de un intermedio (**Int.**) que se oxida, rápidamente, con yodo.

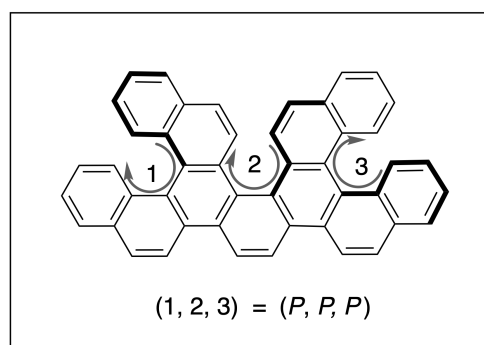
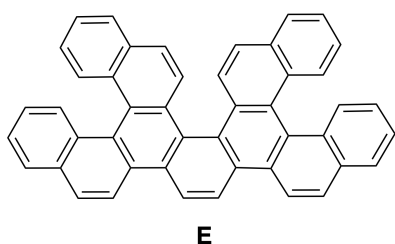


La fotorreacción se realiza de forma similar al siguiente ejemplo.

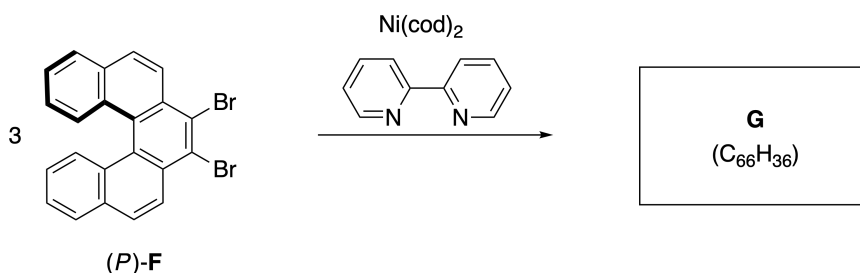
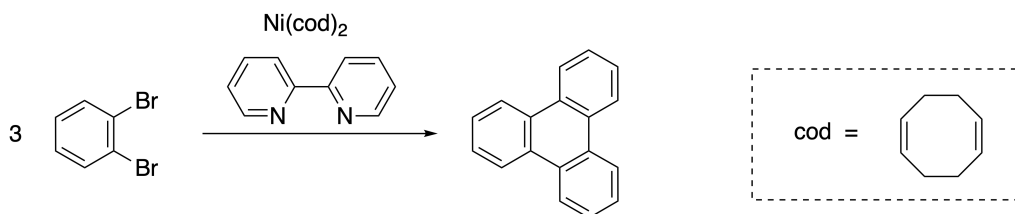




Los helicenos múltiples son moléculas que contienen dos o más estructuras similares a los helicenos. Si se considera su quiralidad helicoidal, existen varios estereoisómeros en un heliceno múltiple. Por ejemplo, el compuesto **E** contiene tres mitades similares [5]carbohelicentes en una molécula. Uno de los estereoisómeros se describe como (P, P, P) como se muestra a continuación.

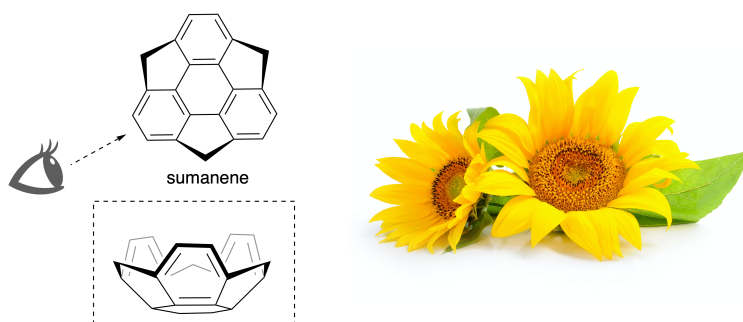


- A.3** La trimerización mediada por níquel de 1,2-dibromobenceno genera trifenileno. Cuando se aplica la misma reacción a un enantiómero de **F**, (*P*)-**F**, se obtiene el heliceno múltiple **G** (C<sub>66</sub>H<sub>36</sub>). Dado que la interconversión entre estereoisómeros no se produce durante la reacción, **identificar todos** los posibles estereoisómeros posibles de **G** formados en este proceso, sin repetir. Como referencia, un isómero debe dibujarse completamente con la quiralidad definida como en el ejemplo anterior, con etiquetas numéricas; los otros estereoisómeros deben enumerarse con números de ubicación y etiquetas *M* y *P* de acuerdo con la misma numeración. Por ejemplo, los otros estereoisómeros de **E** deben ser listados como (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), y (*M*, *P*, *M*). 7pt

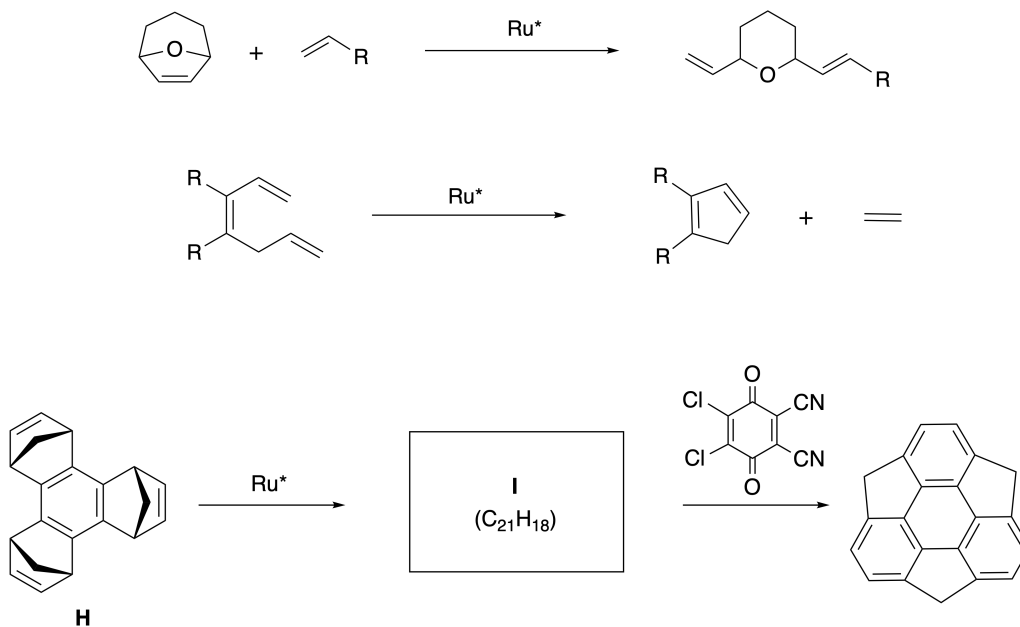


Parte B

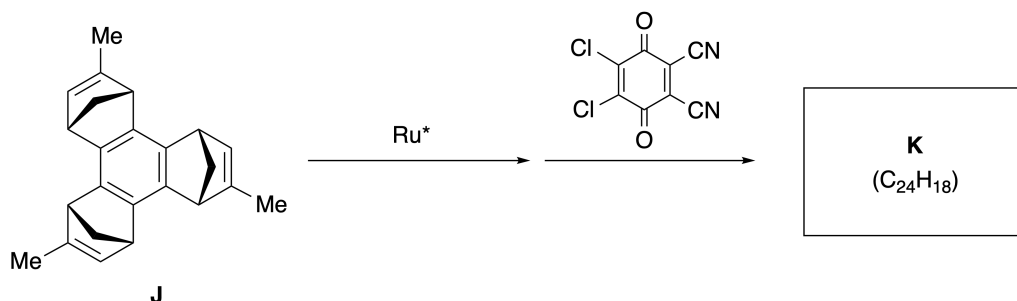
El sumaneno es un hidrocarburo en forma de cuenco que se reportó por primera vez en Japón en 2003. El nombre "sumaneno" deriva de una palabra sánscrito-hindi "suman" que significa girasol. La síntesis del sumaneno se logra mediante una secuencia de reacciones que comprende una apertura de anillo y una metátesis con cierre de anillo.



Las reacciones representativas de la metátesis catalizada por un catalizador de rutenio ( $Ru^*$ ) se muestran a continuación



B.1 Dibuja la estructura del intermediario **I** (no se requiere su estereoquímica). 3pt



- B.2** Partiendo del precursor ópticamente activo **J**, la misma secuencia de reacción, da el derivado **K** de sumaneno, ópticamente activo. Los estereocentros en **J** no sufren inversión durante la reacción de metátesis. Dibuja la estructura de **K** con la estereoquímica adecuada. 4pt



VEN-2 C-8 A-1

**A8-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 ptos.)

**B** (3ptos.)

**C** (3 ptos.)

**A.2** (3 pt)



VEN-2 C-8 A-2

**A8-2**  
Español Venezuela (Venezuela)

**A.3** (7 pt)





VEN-2 C-8 A-3

**A8-3**  
Español Venezuela (Venezuela)

**Parte B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

VEN-2 C-9 C-1

**VEN-2 C-9 C**  
Alberto Alava Cedeño

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

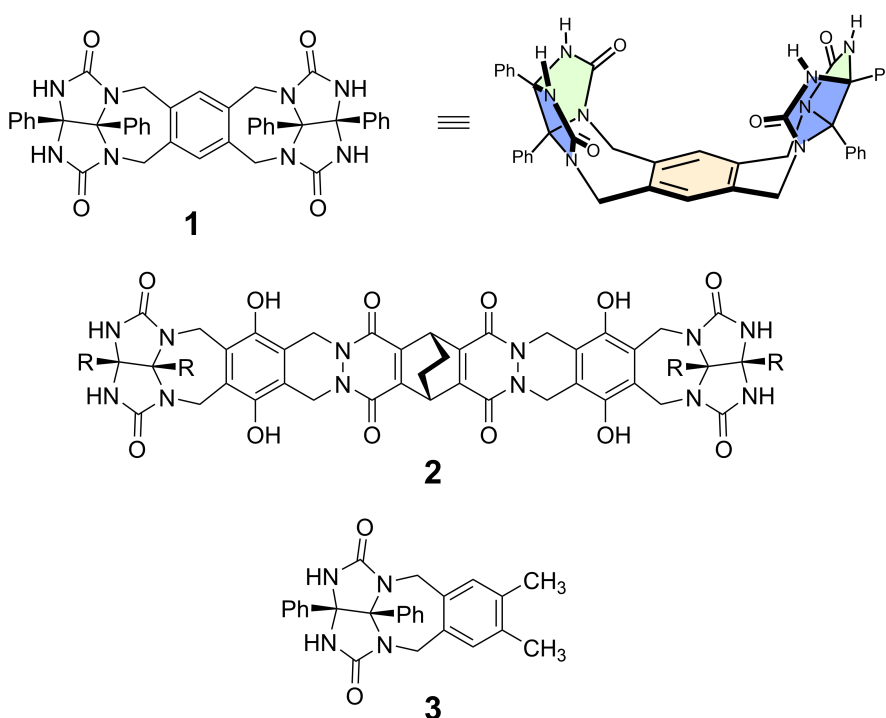
## Likes and Dislikes of Capsule

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

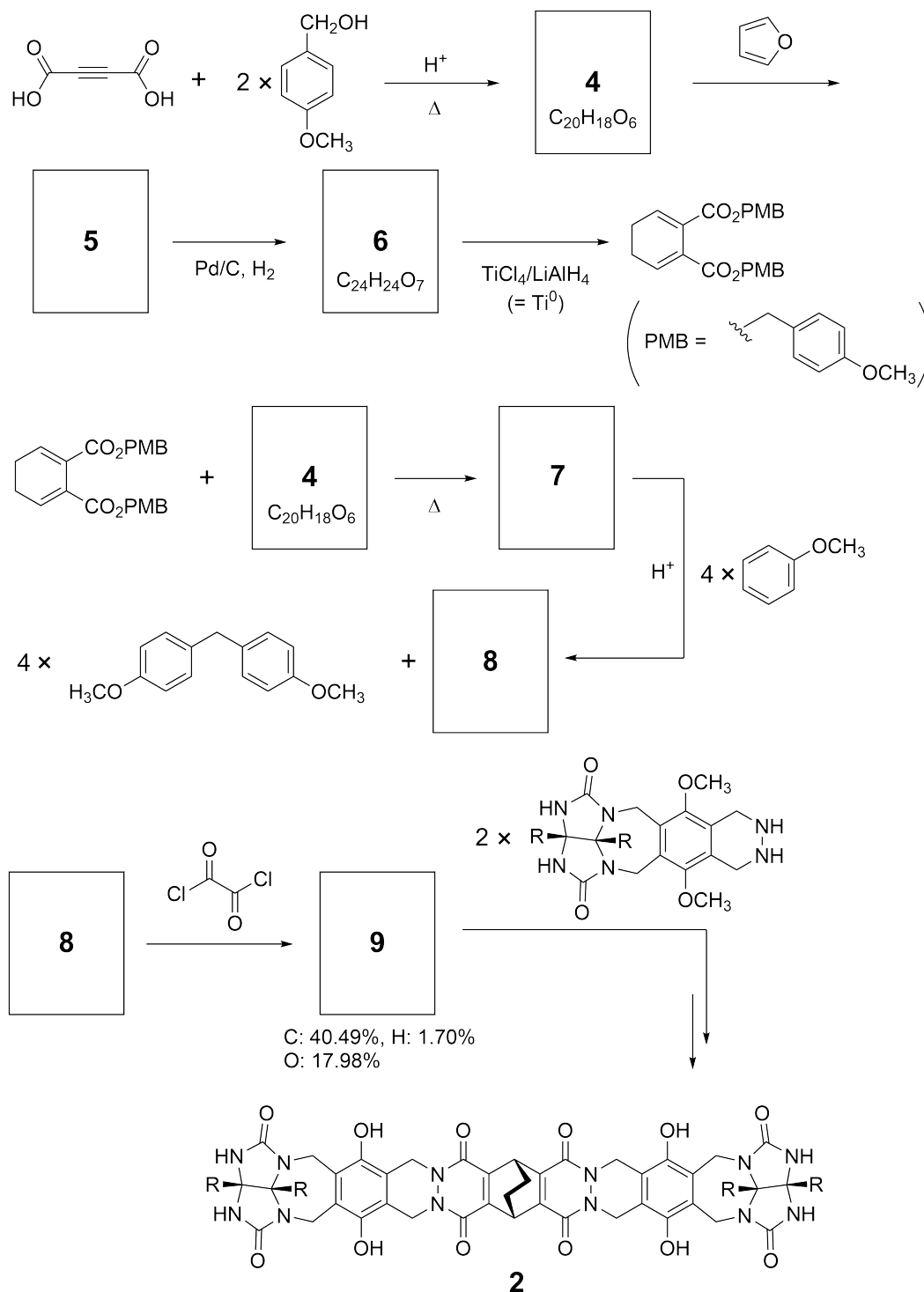
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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.



**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 (**1<sub>2</sub>**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3<sub>2</sub>** was not observed in the spectrum of **3**. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of a solution of **1<sub>2</sub>**, 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 (**1<sub>2</sub>**). 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:

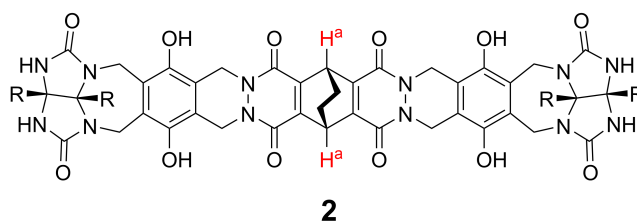


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

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.



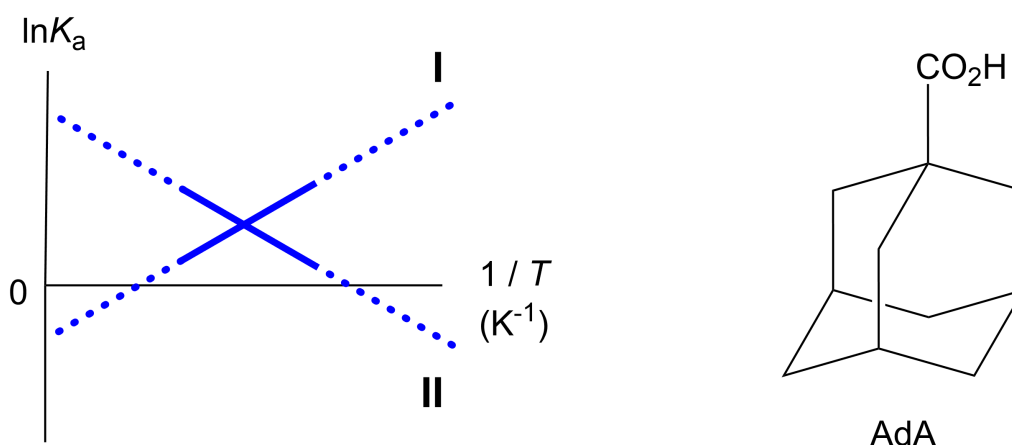
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

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

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  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  $\text{CH}_4$  and  $\mathbf{1}_2$  given as eq (2) at various temperatures in  $\text{C}_6\text{D}_6$  were also determined by  $^1\text{H}$  NMR measurements. The plots of the two association constants (as  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) are shown below.



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is ( 1 ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) 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)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA

**Los**

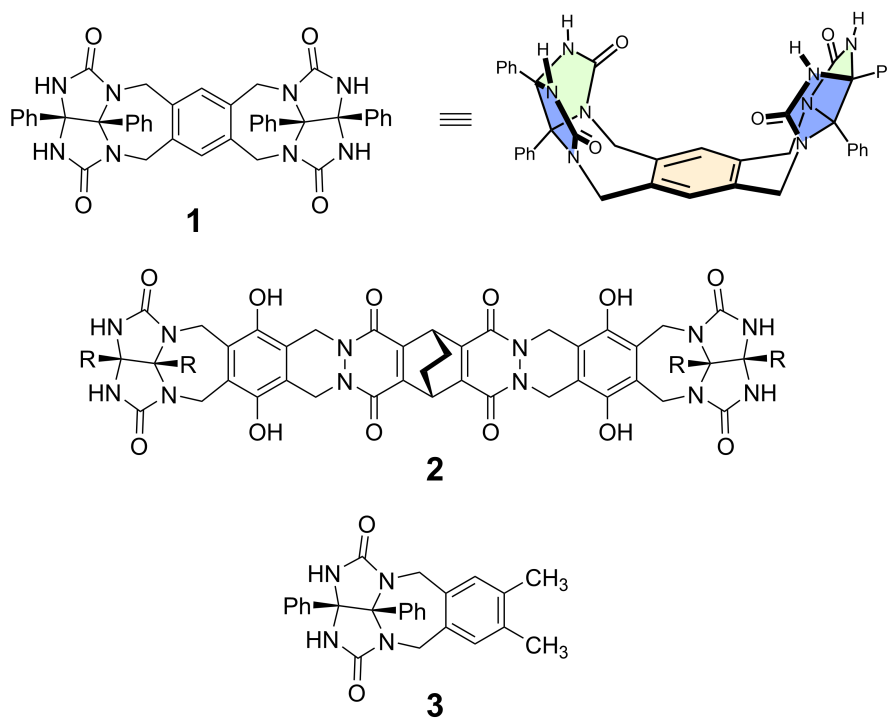
10 % del total						
Preguntas	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Puntos	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Puntaje						

Los buenos niños no hacen esto, pero si descocemos una pelota de tenis, puedes separarla en dos piezas en forma de U.

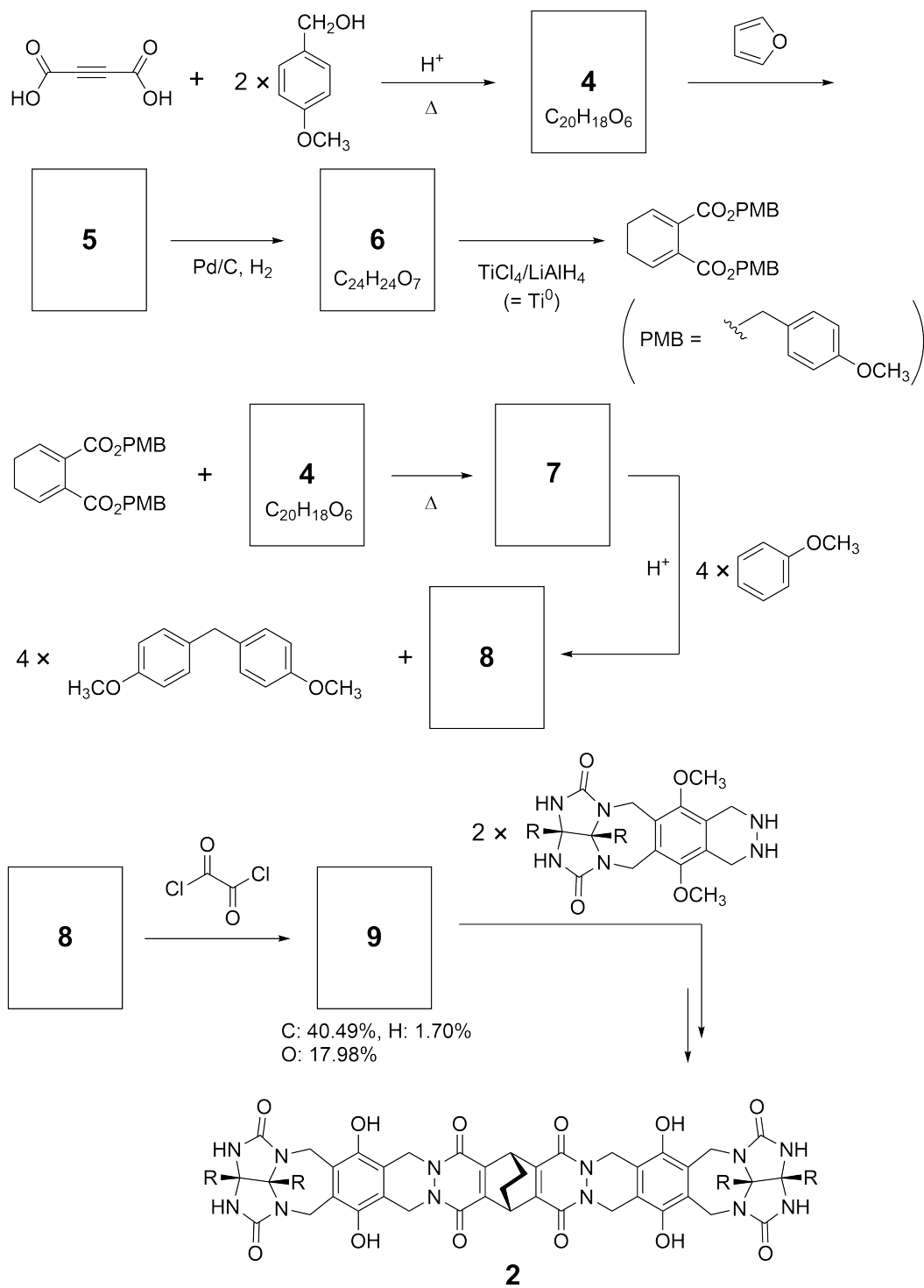


Basándose en esta idea, los compuestos **1** y **2** se sintetizaron como moléculas de diferentes tamaños en forma de U. El compuesto **3** se preparó mediante una comparación de **1** y se investigó el comportamiento de encapsulación de estos compuestos





La ruta sintética para producir **2** se muestra a continuación. La composición elemental en masa del compuesto **9** es: C: 40,49%; H: 1,70% y O: 17,98%.



**A.1** Dibuja las estructuras de **4-9**; puedes ignorar la estereoquímica. Utiliza "PMB" 13pt como sustituyente en lugar de dibujar la estructura completa del grupo *p*-metoxibencilo que se muestra en el esquema anterior.



VEN-2 C-9 Q-4

# Q9-4

Español Venezuela (Venezuela)

En el espectro de masas de **1**, se observó claramente el pico del ion correspondiente a su dímero ( $1_2$ ), mientras que no se observó un pico para el ion  $3_2$  en el espectro de **3**. En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de una solución de  $1_2$ , se observó que todos los protones NH derivados de **1** eran químicamente equivalentes, y su desplazamiento químico era significativamente diferente al de los protones NH de **3**. Estos datos indican que se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de **1** y los átomos **X** de otra molécula de **1** para formar la cápsula dimérica.

**A.2** Encierra con un círculo, en la Hoja de Respuestas, todos los átomos **X** correspondientes en **1** 2pt

**A.3** Indica el número de enlaces de hidrógeno en la cápsula dimérica ( $1_2$ ). 2pt

La cápsula dimérica de **1** (**1<sub>2</sub>**) tiene un espacio interno en el que se puede encapsular una molécula apropiada, pequeña Z . Este fenómeno se expresa mediante la siguiente ecuación:

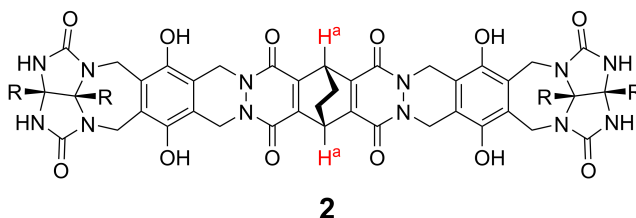


La constante de equilibrio de la encapsulación de Z en **1<sub>2</sub>** se muestra a continuación:

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

La encapsulación de una molécula en una cápsula podría monitorearse mediante espectroscopía de RMN. Por ejemplo, **1<sub>2</sub>** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> da diferentes señales en los espectros de RMN <sup>1</sup>H antes y después de la adición de CH<sub>4</sub>.

El compuesto **2** también forma una cápsula dimérica rígida y más grande (**2<sub>2</sub>**). El espectro de RMN <sup>1</sup>H de **2<sub>2</sub>** se midió en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F y una mezcla de disolventes C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F, manteniéndose constantes todas las demás condiciones. Los desplazamientos químicos para el protón H<sup>a</sup> de **2** en los disolventes anteriores se resumen a continuación, y no se observaron otras señales de H<sup>a</sup> en **2**, excepto las enumeradas. Supón que en el interior de la cápsula siempre está lleno con el mayor número posible de moléculas de disolvente y que cada señal corresponde a una especie de cápsula llena.



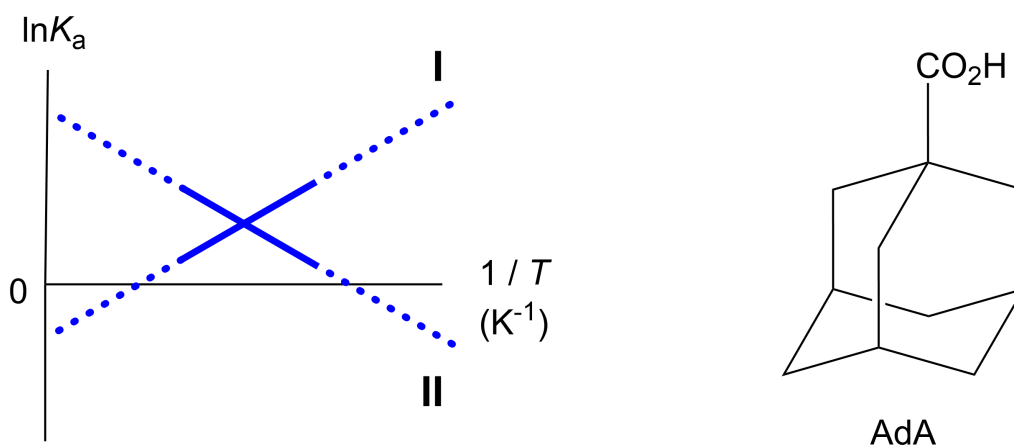
solvente	$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4,60
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4,71
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F	4,60; 4,71; 4,82

**A.4** **Determina** el número de moléculas de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>F encapsuladas en **2<sub>2</sub>** que dan cada señal de H<sup>a</sup>. 3pt

Las mediciones de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  revelaron que  $\mathbf{2}_2$  puede incorporar una molécula de ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA), y las constantes de asociación ( $K_a$ ), determinadas para varias temperaturas, se indican a continuación.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  indica una especie que contiene uno o más moléculas de solvente.

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

De manera similar, los valores de  $K_a$  de  $\text{CH}_4$  y  $\mathbf{1}_2$  dadas en ecuación (2) a diversas temperaturas en  $\text{C}_6\text{D}_6$  también se determinaron mediante mediciones de RMN  $^1\text{H}$ . Las gráficas de las dos constantes de asociación (como  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) se muestran a continuación.



No hay ninguna molécula de  $\text{C}_6\text{D}_6$  encapsulada en  $\mathbf{1}_2$ . En la línea **II**, el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) es ( 1 ) y el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es ( 2 ), lo que indica que la fuerza impulsora para la encapsulación en la línea **II** es ( 3 ). Por lo tanto, la línea **I** corresponde a ( 4 ) y la línea **II** corresponde a ( 5 ).

**A.5** **Selecciona** las opciones correctas en los espacios (1) - (5) en el siguiente párrafo 3pt para A y B

	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA



VEN-2 C-9 A-1

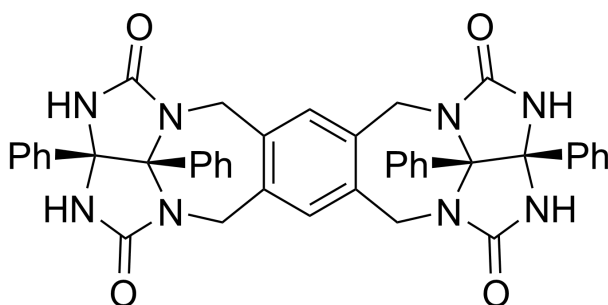
**A9-1**  
Español Venezuela (Venezuela)

## Los "me gusta" y los "no me gusta" de las cápsulas

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 ptos.)	<b>5</b> (3 ptos.)
<b>6</b> (2 ptos.)	<b>7</b> (2 ptos.)
<b>8</b> (2 ptos.)	<b>9</b> (2 ptos.)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>	números de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	números of C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_