DNK-3 C-0 C
Michael Estes

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

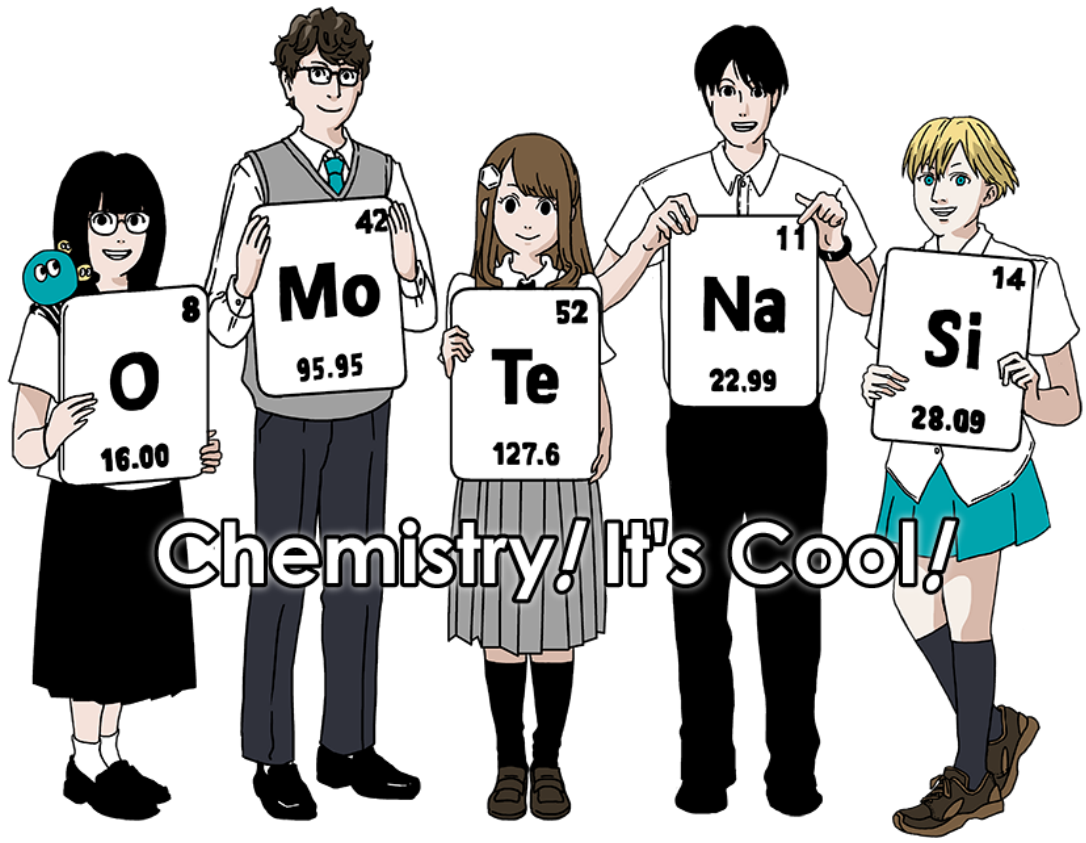
Danmark (Denmark)

Den internationale kemiolympiade (IChO), 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. juli – 2. august, 2021

https://www.icho2021.org



Generelle instruktioner

- Svarene må kun skrives med kuglepen - ikke blyant.
- Din lommeregner må ikke kunne programmeres.
- Prøven indeholder **9 opgaver**.
- Du kan løse opgaverne i den rækkefølge du har lyst til.
- DU har i alt **5 timer** til at løse alle opgaverne.
- Du må først begynde efter **START**-kommandoen har lydt.
- Alle resultater skal skrives i de angivne svarbokse med kuglepen på **svararkene**. Brug bagsiden af spørgsmålsarkene, hvis du har behov for kladdepapair. Husk, at svar skrevet udenfor svarboksene ikke vil blive bedømt.
- Skriv, når det er nødvendigt, de relevante beregninger i svarboksene. Der gives kun fuldt point for et korrekt svar, når det tydeligt fremgår, hvordan svaret er fremkommet.
- De tilsynsførende vil sige til, når der er **30 minutter** tilbage af prøven.
- Du **skal stoppe øjeblikkeligt** med at arbejde, når **STOP**-kommandoen gives. Gør du ikke det vil det medføre en diskvalifikation.
- Den officielle engelske udgave af prøveteksten kan ses ved forespørgsel, hvis der er brug for det.
- Du må ikke forlade din plads uden tilladelse. Hvis du har behov for hjælp (ødelagt lommeregner, har behov for at gå på potten m.m.), så markér og vent indtil en tilsynsførende dukker op.

KNÆK OG BRÆK!

Opgaver og information vedrørende pointgivning

	Titel	Total pointsum	Procentvis andel
1	Hydrogen på en metaloverflade	**24**	**11**
2	Isotop-tidskapsler	**35**	**11**
3	Lambert-Beers lov?	**22**	**8**
4	Zinks redoxkemi	**32**	**11**
5	Mystifystisk silicium	**60**	**12**
6	Faststofkemi af overgangsmetaller	**45**	**13**
7	Leg med ikke-benzen-aromater	**36**	**13**
8	Dynamiske organiske molekyler og deres chiralitet	**26**	**11**
9	Ting kapsler elsker og hader	**23**	**10**
		Total	**100**

Fysiske konstanter og formler

Konstanter

Lysets hastighed i vakuum	$c = 2{,}99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Plancks konstant	$h = 6{,}62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementarladningen	$e = 1{,}602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Elektronens masse	$m_\mathrm{e} = 9{,}10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektrisk konstant (vakuumpermittiviteten)	$\varepsilon_0 = 8{,}85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadros tal	$N_\mathrm{A} = 6{,}02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmanns konstant	$k_\mathrm{B} = 1{,}380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faradays konstant	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9{,}64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gaskonstanten	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8{,}31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8{,}2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Atommasseenhed	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1{,}66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standardtryk	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosfærisk tryk	$p_\mathrm{atm} = 1{,}01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Nulpunkt for Celsius-skalaen	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273{,}15\ \mathrm{K}$
Ångstrøm	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picometer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1{,}602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Dele per million (parts per million)	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Dele per milliard (parts per billion)	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Dele per billion (parts per trillion)	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3{,}141592653589793$
Grundtallet for den naturlige logaritme (Eulers tal)	$e = 2{,}718281828459045$

Formler

Idealgasloven	$PV = nRT$ hvor P er tryk, V er volumen, n er stofmængden og T er den absolutte temperatur af idealgassen.
Coulombs lov	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ hvor F er den elektrostatiske kraft, $k_\mathrm{e} (\simeq 9{,}0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ er Coulombs konstant, q_1 og q_2 er størrelsen af ladningerne og r er afstanden imellem ladningerne.
Termodynamikkens 1. lov	$\Delta U = q + w$ hvor ΔU er ændringen i indre energi, q er den tilførte varme og w er det udførte arbejde.
Entalpi H	$H = U + PV$
Entropi baseret på Boltzmanns princip S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$ hvor W er antallet af mikrotilstande.
Ændringen i entropi ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$ hvor q_rev er varmen af den reversible proces.
Gibbs fri energi G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ hvor K er ligevægtskonstanten, z er antallet af elektroner og E° er standardelektrodepotentialet.
Reaktionsbrøk Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ For en reaktion $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$ hvor $[\mathrm{A}]$ er koncentrationen af A.

Varmeændring Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ hvor c_{m} er den temperaturuafhængige molære varmekapacitet.
Nernsts ligning for redoxreaktioner	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ hvor C_{ox} er koncentrationen af den oxiderede form og C_{red} er koncentrationen af den reducerede form.
Arrhenius' ligning	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ hvor k er hastighedskonstanten, A er den præ-eksponentelle faktor og E_a er aktiveringsenergien. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beers lov	$A = \varepsilon l c$ hvor A er absorbansen, ε er den molære absorptionskoefficient (ekstinktionskoefficient), l er bredden af kuvetten og c er opløsningens koncentration.
Pufferligningen	For en ligevægt $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ hvor ligevægtskonstanten er K_{s}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{s}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energien af en foton	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ hvor ν er frekvensen og λ er bølgelængden af lyset.
Summen af en geometrisk serie	Når $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approksimation, der kan bruges i forbindelse med løsning af opgaver	Når $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Det periodiske system

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											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	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]

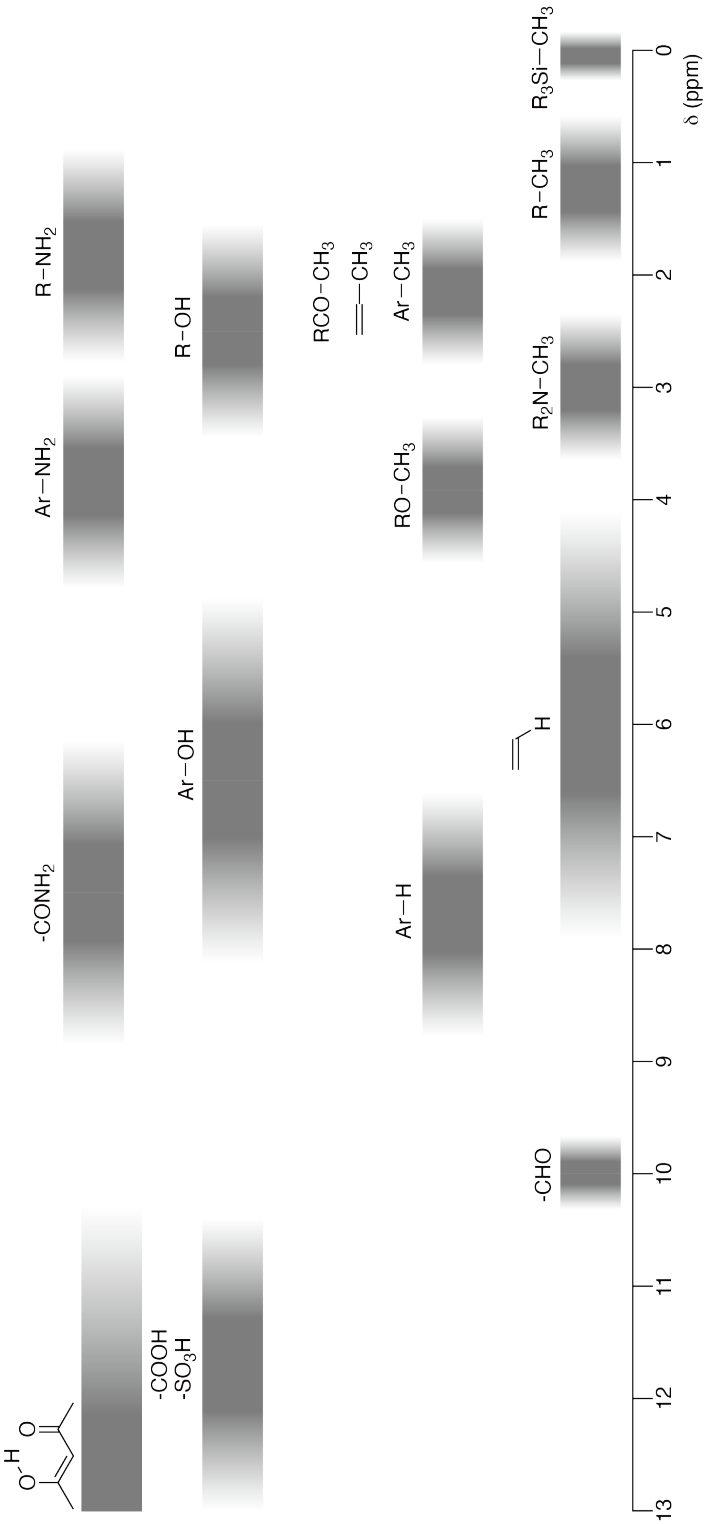
Key: 113 Nh Nihonium [278] — atomic number / Symbol / name / atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

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]

G0-7

Danmark (Denmark)

^{1}H-NMR kemiske skift



$\Delta\delta$ for en alkylgruppe-substitution: *ca.* +0,4 ppm

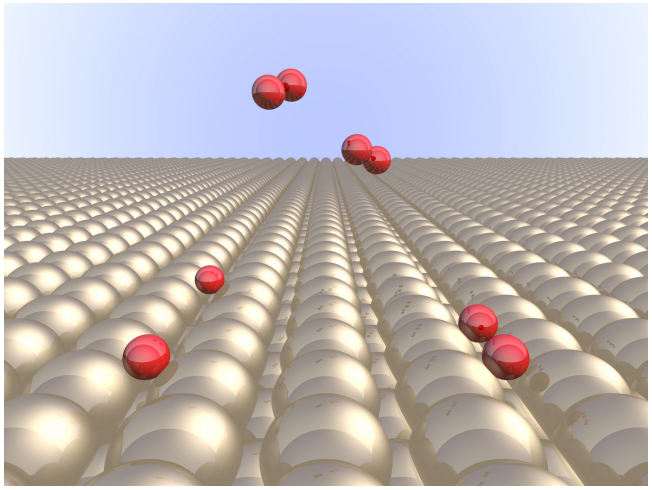
DNK-3 C-1 C
Michael Estes

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogen på en metaloverflade

11 % af den totale pointsum							
Spørgsmål	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Point	6	4	5	3	3	3	**24**
Sum							



Hydrogen forventes at være en fremtidig energikilde,der ikke afhænger af fossile brændsler. Her vil vi se på processen hvorved hydrogen bindes i et metal. Dette er relevant for teknologi til transport og lagring af hydrogen.

Del A

Eftersom hydrogen adsorberes i det indre af et metalmateriale via metaloverfladen, er det nødvendigt først at se på adsorptionsprocessen på metaloverfladen. Reaktionen er $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, hvor (g) og (ad) står for henholdsvis gasfase og adsorberet hydrogen. Hydrogenmolekyler (H_2), der når metaloverfladen (M) dissocierer på overfladen, hvorefter de adsorberes som H-atomer (Fig. 1). Den potentielle energi af H_2 afhænger af to variable: den interatomare afstand, d, mellem hydrogenatomer og afstanden relativt til overflademetalatomerne, z. Det antages at H-H aksen er parallel med overfladen og at tyngdepunktet altid er på den lodrette stiplede linje i Fig. 1. Fig. 2 viser energiprofilen for den potentielle energi af dissociationen på overfladen. De numeriske værdier svarer til den potentielle energi målt i kJ per mol H_2. Afstanden mellem ubrudte linjer er 20 kJ mol^{-1}, afstanden mellem stiplede linjer er 100 kJ mol^{-1}, og afstanden mellem ubrudte og stiplede linjer er 80 kJ mol^{-1}. Der ses bort fra nulpunktsvibrationsenergien.

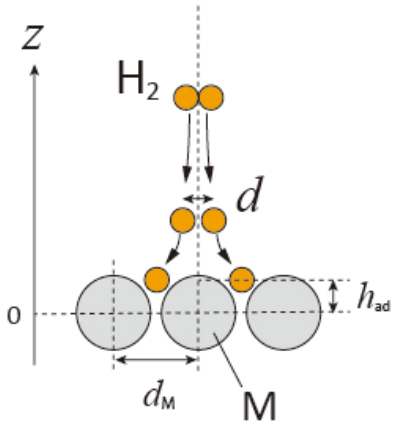


Fig.1 Definition af variable. Afstande angivet i tegningen er ikke nødvendigvis skaleret korrekt i forhold til hinanden.

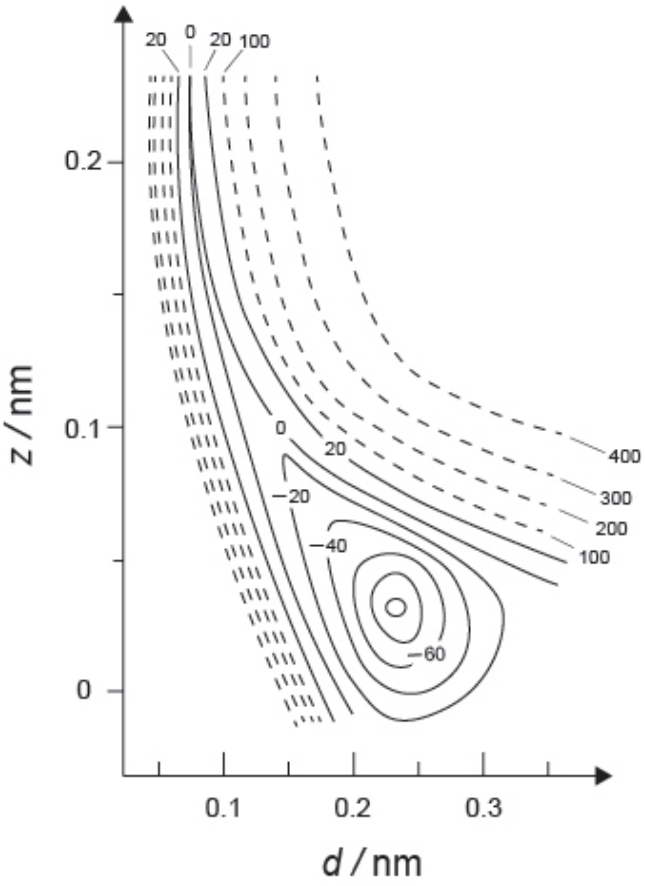


Fig.2

Q1-3

Danmark (Denmark)

A.1 For hver af de følgende situationer (i)–(iii), **vælg** blandt mulighederne A-G den værdi, der er tættest på den sande værdi. 6pt

(i) Den interatomare afstand for et H_2-molekyle på gasform
(ii) Den interatomare afstand mellem metalatomer (d_M i Fig. 1)
(iii) Afstanden mellem adsorberede H-atomer og overfladen (angivet som h_{ad} i 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 hver af de følgende situationer (i)–(iii), **vælg** blandt mulighederne A-H den værdi, der er tættest på den sande værdi. 4pt

(i) den energi der skal til for at dissociere H_2 (gas) til H (også gas)
($H_2(g) \rightarrow 2H(g)$)
(ii) den energi, der frigives under adsorptionen af H_2 (gas) til H (adsorberet)
($H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$)

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

Del B

De adsorberede hydrogenatomer bliver enten absorberet ind i metallets indre eller går atter sammen til H_2 og returnerer til gasfasen (desorberer), som vist i reaktion (1a) og (1b). H(ab) repræsenterer et hydrogenatom, der er adsorberet ind i metallets indre.

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

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

Reaktionshastighederne for henholdsvis adsorption, desorption og absorption betegnes $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ og $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. De kan opskrives således:

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

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

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

hvor $k_1\ [\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}], k_2\ [\mathrm{s}^{-1}]$ og $k_3\ [\mathrm{s}^{-1}]$ er hastighedskonstanterne og $P_{\mathrm{H_2}}$ er trykket af H_2. Ud af de mulige steder på overfladen, hvor der kan ske adsorption, betegner θ ($0 \leq \theta \leq 1$) den andel, der er besat af H-atomer. Det antages at adsorption og desorption er hurtige sammenlignet med absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) og at θ er en konstant.

B.1 r_3 kan opskrives: 5pt

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

Opskriv C udtrykt ved k_1 og k_2.

Q1-5

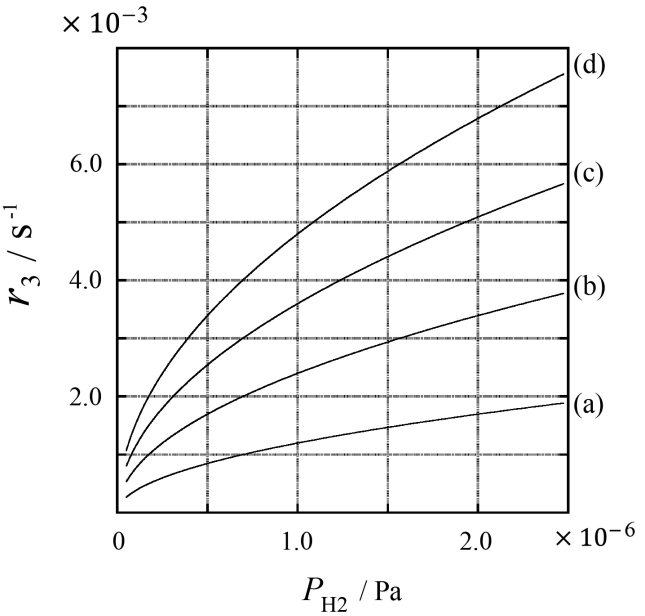
Danmark (Denmark)

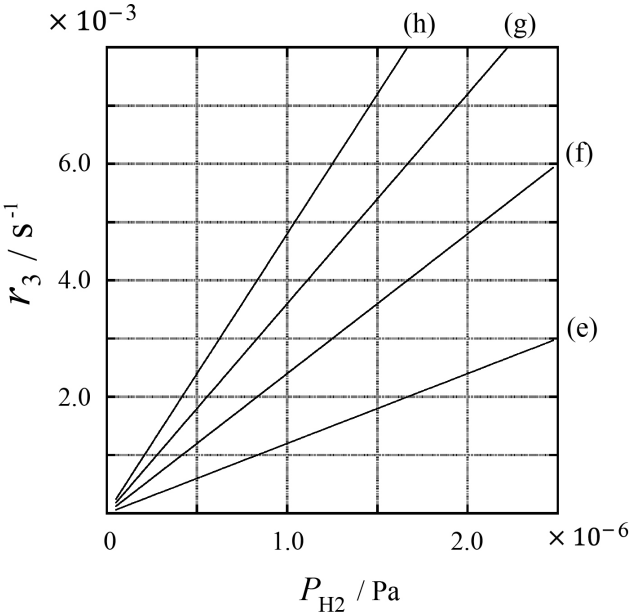
En metaloverflade med et overfladeareal på $S = 1{,}0 \times 10^{-3}$ m^2 blev placeret i en beholder (1L = $1{,}0 \times 10^{-3}$ m^3) med H_2 ($P_{H_2} = 1{,}0 \times 10^2$ Pa). Densiteten af hydrogenatom-adsorptionssteder på overfladen var $N = 1{,}3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Overfladetemperaturen blev holdt konstant på $T = 400$ K. Under reaktion (1)'s forløb faldt P_{H_2} med en konstant hastighed på $v = 4{,}0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Antag at H_2 er en idealgas og at der kan ses bort fra volumen af metallet i beholderen.

B.2 **Beregn** mængden af H-atomer (A) målt i mol adsorberet pr. overfladeareal pr. tidsenhed [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 Ved $T = 400$ K, er C lig med $1{,}0 \times 10^2$ Pa^{-1}. **Beregn** værdien af k_3 ved 400 K. Hvis du ikke har svaret på **B.2**, kan du bruge værdien $A = 3{,}6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 Ved en anden temperatur T er $C = 2{,}5 \times 10^3$ Pa^{-1} og $k_3 = 4{,}8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Når r_3 er en funktion af P_{H_2} ved denne temperatur, **vælg** da det korrekte plot blandt mulighederne (a)–(h). 3pt





Hydrogen på en metaloverflade

Del A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Del B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

DNK-3 C-2 C
Michael Estes

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotop-tidskapsler

11 % af den totale pointsum					
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Point	8	8	10	9	**35**
Sum					



Molekyler, der kun er forskellige med hensyn til atomernes isotoper, såsom CH_4 og CH_3D, kaldes isotopologer. Isotopologer antages normalt at have de samme kemiske egenskaber. I naturen er der dog en lille forskel.

Antag, at alle forbindelserne vist i dette spørgsmål er i gasfase.

Lad os se på følgende ligevægt:

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

Entropien, S, vokser med voksende antal mulige mikrotilstande i systemet, W:

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

$W = 1$ for $^{12}C^{16}O_2$ og $^{12}C^{18}O_2$. I modsætning hertil er $W = 2$ for et $^{12}C^{16}O^{18}O$-molekyle fordi oxygenatomerne er forskellige i dette molekyle. Som ligning 1 viser, så er der på højre side af ligevægten to $^{12}C^{16}O^{18}O$-molekyler, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Ændringen i entalpi, ΔH, i ligning 3 er positiv uanset hvad temperaturen er. 8pt

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

Beregn ligevægtskonstanten, K, for ligning 3 ved meget lave temperaturer (tænk på det som $T \rightarrow 0$) og meget høje temperaturer (tænk på det som at $T \rightarrow +\infty$). Antag, at reaktionsligningen er den samme ved disse temperaturer og at ΔH går imod en konstant værdi ved høje temperaturer.

Ændringen Δ*H* af nedenstående reaktion kan forklares ved hjælp af molekylære vibrationer.

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

Ved T = 0 K, kan den vibrationelle energi af et diatomigt molekyle (med en vibrationsfrekvens på ν [s^{-1}]) udtrykkes som:

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

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

Hvor k er fjederkonstanten (kraftkonstanten) og μ er den reducerede masse, der kan beregnes ved hjælp af masserne af de to atomer (m_1 og m_2) i det diatomige molekyle:

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

A.2 Vibration af H_2 ligger ved 4161,0 cm^{-1} når den angives som et bølgetal. **Beregn** ændringen, ΔH, for følgende ligning ved T = 0 K (målt i J mol^{-1}). 8pt

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

Antag at :

- det udelukkende er den vibrationelle energi, der bidrager til ΔH.
- Værdierne af k for henholdsvis H_2, HD, og D_2 er identiske.
- massen af H sættes til at være 1 Da og massen af D sættes til at være 2 Da.

Det molare forhold mellem H_2, HD, og D_2 i systemet ved ligevægt afhænger af temperaturen. Her er Δ_{D_2} defineret som ændringen i det molare forhold for D_2.

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

Her svarer R_{D_2} til $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ i blandingen og $R^*_{D_2}$ svarer til $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ for $T \to +\infty$. Det skal her bemærkes, at fordelingen af isotoperne bliver tilfældig ved $T \to +\infty$.

A.3 **Beregn** Δ_{D_2} når isotopudvekslingen er i ligevægt ved den temperatur hvor K i ligning 4 er 0,300. Antag her naturlig forekomst af D og at fordelingerne for den naturlige forekomst af D og H er henholdsvis $1{,}5576 \times 10^{-4}$ og $1 - 1{,}5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Der gælder generelt, at det molare forhold af dobbeltsubstituerede isotopologer, der indeholder to tunge isotopatomer i ét molekyle, vil vokse med faldende temperatur. Lad os se på det molare forhold af CO_2-molekyler med en molekylær vægt på henholdsvis 44 og 47. Disse betegnes herunder som $CO_2[44]$ og $CO_2[47]$. Størrelsen Δ_{47} er defineret som:

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

R_{47} svarer til $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ i blandingen og R^*_{47} svarer til $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ for $T \to +\infty$. Den naturlige forekomst af carbon- og oxygenatomer er givet herunder. Ignorer isotoper, der ikke er nævnt herunder.

	^{12}C	^{13}C
naturlig forekomst	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
naturlig forekomst	0,997621	0,0003790	0,0020000

Temperaturafhængigheden af Δ_{47} kan bestemmes som angivet herunder, når T er givet som den absolutte temperatur (målt i K):

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

A.4 Værdien af R_{47} af fossilt plankton fra havbunden ved Antarktis er $4{,}50865 \times 10^{-5}$. **Estimer** temperaturen ved hjælp af denne R_{47}. Denne temperatur kan fortolkes som luftens temperatur i den tidsperiode, hvor det pågældende plankton levede. Betragt kun den mest almindelige isotopolog af $CO_2[47]$ i beregningen. 9pt

Isotop-tidskapsler

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

DNK-3 C-3 C
Michael Estes

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beers lov?

8 % af den totale pointsum				
Spørgsmål	A.1	B.1	B.2	**Total**
Point	10	6	6	**22**
Sum				

I denne opgave ses der bort fra absorptionen af cellen og af solventet. Temperaturen af alle opløsninger og gasser er hele tiden 25 °C.

Del A

En vandig opløsning af **X** blev fremstillet ud fra HA og NaA. Koncentrationerne af $[A^-]$, [HA], og $[H^+]$ i opløsning **X** er henholdsvis $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, og $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Sammenhængen imellem komponenterne er givet via nedenstående syre/base-ligevægt:

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

Længden af lysvejen er l i Del A. Ignorer ændringen i densitet i forbindelse med fortynding. Antag, at der ikke sker andre kemiske reaktioner end den, der er vist i ligning 1.

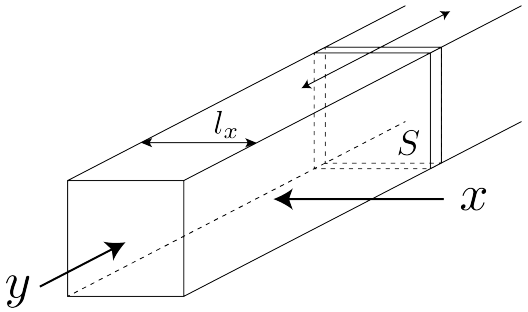
A.1 Absorbansen af **X** var A_1 ved bølgelængde λ_1. Derefter blev opløsning **X** fortyndet til to gange opløsningens oprindelige volumen ved hjælp af saltsyre med pH = 2,500. Efter fortynding var absorbansen stadig A_1 ved λ_1. **Bestem** forholdet $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, hvor ε_{HA} og ε_{A^-} er henholdsvis den molare absorptionskoefficient (ekstinktionskoefficient) af HA og af A^- ved λ_1. 10pt

Del B

Lad os se på følgende ligevægt i gasfase.

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

Ren gasformig D fyldes i en kasseformet beholder, der har en transparent bevægelig væg med et tværsnit S (se figuren herunder). Dette sker ved trykket P og ligevægten får lov til at indstille sig samtidig med at trykket holdes konstant. Absorbansen af gassen er $A = \varepsilon(n/V)l$, hvor ε, n, V og l er henholdsvis den molare absorptionskoefficient (ekstinktionskoefficient), stofmængden af gas (målt i mol), volumen af gassen og længden af lysvejen. Antag at alle komponenter i gasblandingen opfører sig som idealgasser.



Brug om nødvendigt følgende definitioner.

	Starttilstand		Efter ligevægt	
	D	M	D	M
Partialtryk	P	0	p_D	p_M
Mængde angivet i mol	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

B.1 Absorbansen af gassen ved λ_{B1} målt i retningen x ($l = l_x$) var A_{B1} både ved starttilstanden og efter indstilling af ligevægten. **Bestem** forholdet $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ ved λ_{B1} hvor ε_D og ε_M er henholdsvis absorptionskoefficienten for D og M. 6pt

B.2 Absorbansen af gassen ved λ_{B2} målt i retningen y var A_{B2} både ved starttilstanden ($l = l_{y0}$) og efter indstilling af ligevægten ($l = l_y$). **Bestem** forholdet $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ ved λ_{B2}. 6pt

Lambert–Beers lov?

Del A

A.1 (10 pt)

(Fortsætter på næste side)

A.1 (cont.)

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

Del B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

DNK-3 C-4 C
Michael Estes

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Q4-1

Danmark (Denmark)

Zinks redoxkemi

11 % af den totale pointsum							
Spørgsmål	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Point	6	5	4	3	5	9	**32**
Sum							



Zink har længe været brugt til legeringer såsom messing og stål. Zinkioner i industrielt spildevand separeres fra ved udfældning for at afgifte vandet. Metallisk zink kan så udvindes fra bundfaldet ved reduktion.

Del A

Opløselighedsligevægten af zinkhydroxid, $Zn(OH)_2(s)$ ved 25 °C og den tilhørende ligevægtskonstant er givet i ligning 1–4.

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

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

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

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

Opløseligheden, S, af zink (koncentration af zinkioner i en mættet vandig opløsning) er givet i ligning 5.

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

A.1	Når ligevægtene i ligning 1–4 er indstillet, **beregn** da det pH-interval, hvor $[Zn(OH)_2(aq)]$ er den største af følgende tre ioner: $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ og $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$.	6pt

A.2	En mættet vandig opløsning af $Zn(OH)_2(s)$ med pH = 7,00 blev fremstillet og filtreret. NaOH blev tilsat til filtratet for at øge dets pH-værdi til 12,00. **Beregn** den molare procentvise andel af zink, der udfælder når pH øges fra 7,00 til 12,00. Se bort fra volumen- og temperaturændringer.	5pt

Del B

Næste trin i processen er. at varme det udvundne zinkhydroxid,hvorved der dannes zinkoxid som vist i reaktionen herunder:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

Det dannede zinkoxid reduceres til metallisk zink ved reaktion med hydrogen:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1	For at reaktion (7) kan forløbe når trykket af hydrogen på 1 bar, er det nødvendigt, at reducere partialtrykket af den dannede vanddamp. **Beregn** den øvre grænse for partialtrykket af vanddamp, hvorved reaktion (7) kan forløbe ved 300 °C. Her er givet Gibbs fri energierne for dannelsen af zinkoxid (på gasform) og vanddamp ved 300 °C og 1 bar; $\Delta G_{ZnO}(300°C) = -2{,}90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} og $\Delta G_{H_2O}(300°C) = -2{,}20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}	4pt

Metallisk zink anvendes som negativ (anode) elektrodemateriale i zink-luft-batterier. Elektroden består af Zn og ZnO. Den anvender følgende redoxreaktion med den elektromotoriske kraft $E°$(hvilespænding) ved 25 °C og trykket1 bar:

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) \qquad E° = 1.65\,V \quad (8)$$

B.2	Et zink-luft-batteri blev afladet med 20 mA i 24 timer. **Beregn** ændringen i masse af den negative elektrode (anoden) i batteriet.	3pt



Fujibjerget (Mt. Fuji)

B.3 Betragt ændringen af den elektromotoriske kraft (hvilespændingen) af et zink-luft-batteri, der afhænger af omgivelserne. **Beregn** den elektromotoriske kraft (hvilespændingen) på toppen af Fujibjerget, hvor temperaturen er $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ i en højde af 3776 m. Det atmosfæriske tryk kan beregnes som: 5pt

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

ved højde $h\,[\mathrm{m}]$ og temperatur $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$. Det molare indhold af oxygen i atmosfæren er 21%. Ændringen i Gibbs fri energi for reaktion (8) er $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3{,}26 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ved $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ og 1 bar.

B.4 **Beregn** ændringen i Gibbs fri energi for reaktion (6) ved $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Bemærk, at standardreduktionspotetialerne, $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ og $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ ved $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ og 1 bar er givet ved henholdsvis ligning (10) og (11). 9pt

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

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

Zinks redoxkemi

Del A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$ _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Del B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

DNK-3 C-5 C
Michael Estes

IChO
Problem 5
Cover sheet

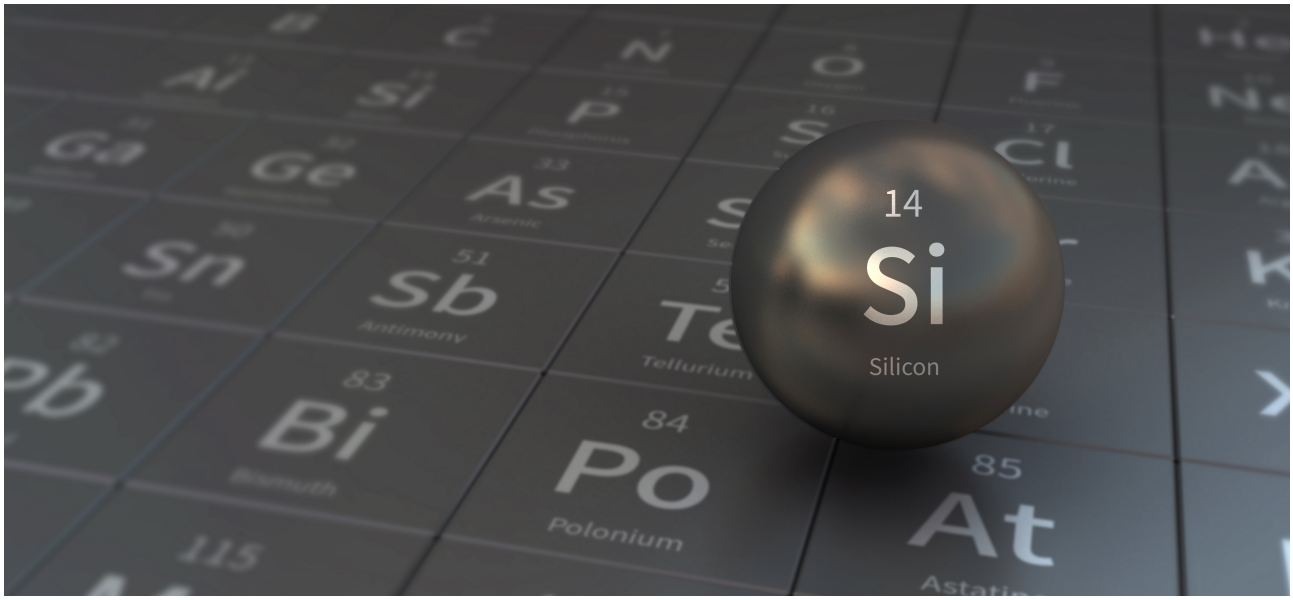
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Danmark (Denmark)

Mystifystisk silicium

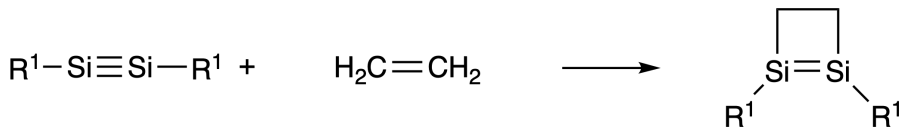
12 % af den totale pointsum								
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Point	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Sum								



Skønt silicium også er et gruppe 14 grundstof, ligesom carbon, har de meget forskellige egenskaber

Del A

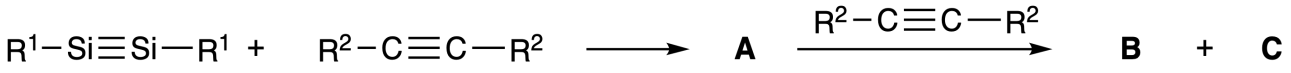
I modsætning til carbon-carbon trippelbindingen er silicium-silicium trippelbindingen i forbindelser som $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: organisk substituent) ekstremt reaktive. For eksempel reagerer den med ethen og danner et cyklisk produkt, som indeholder en fireleddet ring.



Når $R^1–Si \equiv Si–R^1$ reagerer med en alkyn ($R^2–C \equiv C–R^2$), dannes der en forbindelse **A**, der indeholder en fireleddet ring som et intermediat. Reaktion med yderligere et molekyle $R^2–C \equiv C–R^2$ og **A** danner isomererne **B** og **C**, begge har en benzen-lignende cyklisk konjugeret struktur. Såkaldte "disilabenzenes" som indeholder en seks-leddet ring og som kan beskrives som $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

Danmark (Denmark)



^{13}C NMR analyse af skelettet af de seks-leddet ringe Si_2C_4 viser to signaler for **B** og et signal for **C**.

A.1 **Tegn** strukturformlerne for **A**, **B** og **C.** Anvend R^1, R^2, Si og C. Tegn kun en af de mulige resonansstrukturer. 9pt

A.2 **Beregn** den numeriske værdi af den aromatiske stabiliseringsenergi (ASE) for benzen og for **C** (i tilfældet hvor $R^1 = R^2 = H$), ved hjælp af entalpiændringerne for de viste hydrogenerings-reaktioner af umættede forbindelser. Se (Fig. 1). 7pt

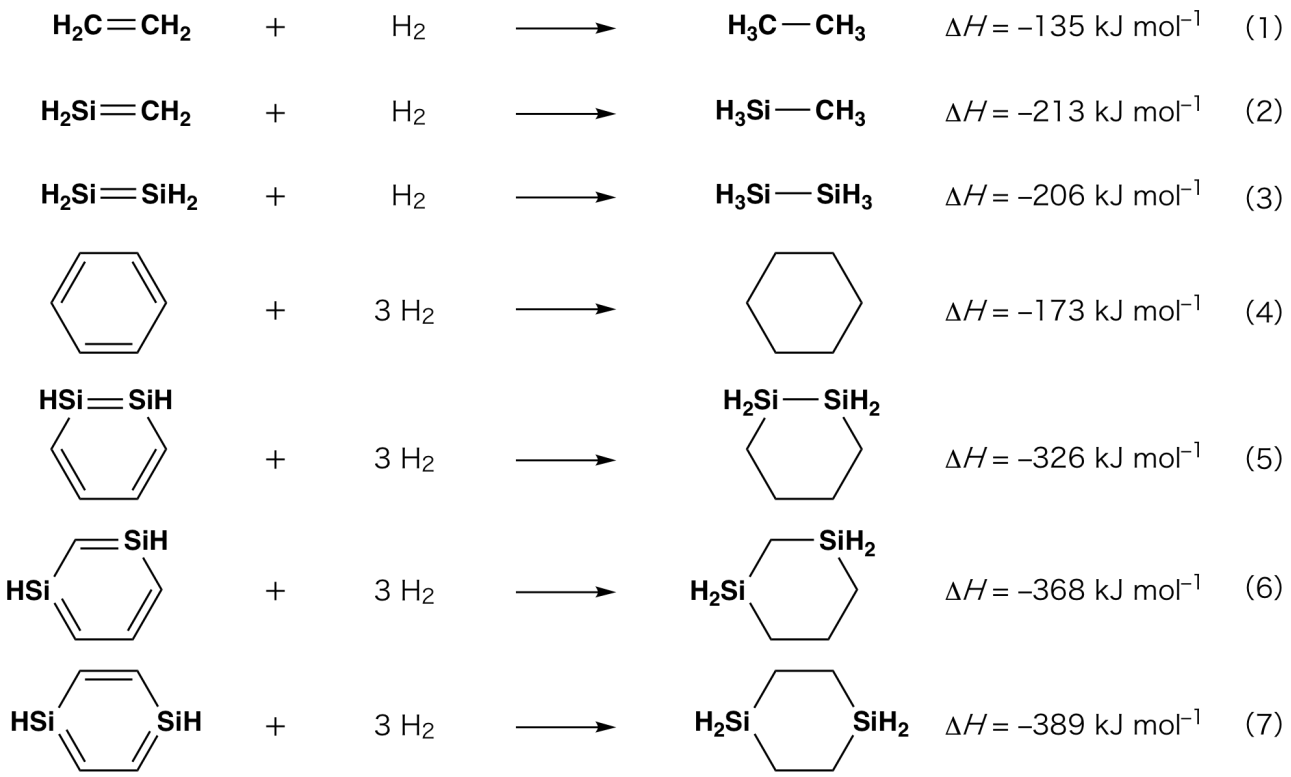


Fig. 1

Når en opløsning af **C** i xylen opvarmes, sker der en isomerisation, der giver en ligevægtsblanding af forbindelserne **D** og **E**. Stofmængdeforholdet er **D** : **E** = 1 : 40,0 ved 50,0 ˚C og **D** : **E** = 1 : 20,0 ved 120,0 ˚C.

A.3	**Beregn** ΔH for omdannelsen af **D** til **E**. Antag at ΔH ikke afhænger af temperaturen.	6pt

Isomerisationen fra **C** til **D** og til **E** sker via en omdannelse af π-bindinger til σ-bindinger uden at der brydes nogle af de andre σ-bindinger. En ^{13}C NMR analyse viser et signal for Si_2C_4 skelettet af **D** og to signaler for skelettet af **E**. Skelettet af **D** indeholder ingen tre-leddede ringe, mens **E** har to tre-leddede ringe, der deler en side.

A.4	**Tegn** strukturformlerne for **D** og **E,** anvend R^1, R^2, Si og C.	10pt

Del B

Silicium kan danne forbindelser med høje koordinationstal (> fire substituenter) med elektronegative grundstoffer som fluor. Da metalfluorider ofte anvendes som fluorinerings-reagenser, kan højkoordinerede siliciumfluorider også bruges som fluorinerings-reagenser.

Fluorineringsreaktionen af CCl_4 med Na_2SiF_6 blev udført som vist nedenfor:

- **Indstilling af Na_2SiF_6 opløsningen** :

· Fremstilling

Vandig opløsning af **F**: 0,855 g af Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) opløses i vand (total rumfang: 200 mL).

Vandig opløsning af **G**: 6,86 g af $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) opløses i vand (total rumfang: 200 mL).

· Procedure

Fældningstitrering af opløsning **F** (50,0 mL) ved dråbevis tilsætning af opløsning **G** med xylenolorange, som koordinerer til Ce^{3+}, som indikator. Efter tilsætning af 18,8 mL af opløsning **G**, skiftede farven af opløsningen fra gul til magenta. Det dannede bundfald er en binær forbindelse som indeholder Ce^{3+}, og den eneste siliciumforbindelse der dannes er $Si(OH)_4$.

B.1	**Opskriv** et afstemt reaktionsskema for reaktionen mellem Na_2SiF_6 og $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reaktion mellem CCl_4og Na_2SiF_6:**

(Antag for de følgende reaktioner, at der kan ses bort fra stoftab fx. ved fordampning.)

Na_2SiF_6(x [g]) blev tilsat til CCl_4 (500,0 g) og opvarmet til 300 ˚C i en lukket trykbestandig reaktionsbeholder. Overskuddet af Na_2SiF_6 og det dannede NaCl blev fjernet ved filtrering. Filtratet blev fortyndet til et total rumfang på 1,00 L med CCl_4 (opløsning **H**). ^{29}Si og ^{19}F NMR spektra af opløsning **H** viste SiF_4 som den eneste siliciumforbindelse. I ^{19}F NMR spektret, var der udover signalet fra SiF_4, signaler fra $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl og CF_4 (jævnfør Tabel 1). Forhold mellem integraler i ^{19}F NMR spektret er proportionale med antallet af fluorkerner.

Table 1

^{19}F NMR data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integral	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 hydrolyseres og danner H_2SiF_6 jævnfør reaktionsskema 8:

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

Opløsning **H** (10 mL) blev tilsat et overskud af vand for at sikre fuldstændig hydrolyse af SiF_4. Efter separation blev H_2SiF_6, dannet ved hydrolysen, neutraliseret og fuldstændig omdannet til Na_2SiF_6 (vandig opløsning **J**).

Bundfaldet med ureageret Na_2SiF_6 og NaCl, som blev fjernet ved filtrering- se ovenfor (understreget), blev opløst i vand og gav en vandig opløsning (opløsning **K**; 10,0 L).

Herefter blev der udført endnu en fældningstitrering med brug af opløsning **G**. Ved ækvivalenspunkterne var der anvendt følgende rumfang af **G** :

·Til opløsning **J** (hele portionen): 61,6 mL.

·Til 100 mL af opløsning **K**: 44,4 mL.

Bemærk at hverken NaCl eller SiO_2har nogen indflydelse på fældningsreaktionen.

B.2	**Beregn** massen af NaCl dannet i reaktionsbeholderen, se ovenfor (understreget) og **beregn** massen (x [g]) af Na_2SiF_6 der blev brugt som udgangsstof.	15pt

B.3	77,8 % af CCl_4 var i overskud (ureageret). **Beregn** massen af CF_3Cl der blev dannet.	8pt

Mystifystisk silicium

Del A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

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

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	

Del B

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(forsættes på næste side)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

DNK-3 C-6 C
Michael Estes

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Danmark (Denmark)

Faststofkemi med overgangsmetaller

13 % af den totale pointsum											
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Point	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Sum											



Vulkan på øen Sakurajima

Del A

Japan er et af de lande i verden med flest vulkaner. Når silikatmineraler udkrystalliserer fra magma, bliver en række overgangsmetalioner (M^{n+}), der oprindeligt var i magnaen inkorporeret i silikatmineralerne. De M^{n+} der kigges på i denne opgave er koordineret med oxidioner (O^{2-}) og antager en fire-koordineret tetraedrisk (T_d) geometri i magmaen og en seks-koordineret oktaedrisk (O_h) geometri i silikatmineralerne. Antag højspin elektronkonfigurationer for metalionerne i begge geometrier. Fordelingskoefficienten af M^{n+} mellem silikatmineralerne og magma, D, kan beregnes således:

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

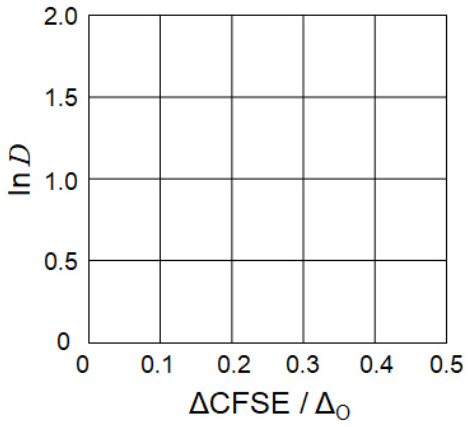
hvor $[M]_s$ og $[M]_l$ er koncentrationerne af M^{n+} i henholdsvis silikatmineralerne og i magma. Tabellen herunder viser, som eksempel, værdierne af D for Cr^{2+}og Mn^{2+}.

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

Lad Δ_O og $CFSE^O$ være henholdsvis forskellen i energi for d-orbitalerne i M^{n+} og krystalfelts-stabiliseringsenergien i et O_h-felt. Lad Δ_T og $CFSE^T$ være de tilsvarende størrelser i et T_d-felt.

A.1 **Beregn** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE udtrykt ved Δ_O for Cr^{2+}, Mn^{2+} og Co^{2+}. Antag at $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 En lineær sammenhæng ses når $\ln D$ afbildes som funktion af ΔCFSE / Δ_O i et almindeligt koordinatsystem som vist herunder. **Estimer** D for Co^{2+}. 3pt



Metaloxider MO (M: Ca, Ti, V, Mn eller Co) krystalliserer i en NaCl-struktur hvor M^{n+} antager en O_h-geometri med en høj spin elektronkonfiguration. Gitterentalpierne af disse oxider bestemmes primært af Coulomb-interaktioner, der afhænger af radius og ladning af de involverede ioner samt et bidrag fra CFSE af M^{n+} i O_h-felt.

A.3 **Vælg** det passende sæt gitterentalpier [kJ mol^{-1}] ud fra en af mulighederne (a) til (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

Del B

Et blandet oxid, **A**, der indeholder La^{3+} og Cu^{2+}, krystalliserer i tetragonal enhedscelle som vist i Fig.1. I $[CuO_6]$-oktaederet er Cu–O-længden langs med *z*-aksen (l_z) længere end længden langs *x*-aksen (l_x) og $[CuO_6]$ er distorteret fra regulær O_h-geometri. Distortionen fjerner degenereringen (udartningen) af e_g-orbitalerne ($d_{x^2-y^2}$ og d_{z^2}).

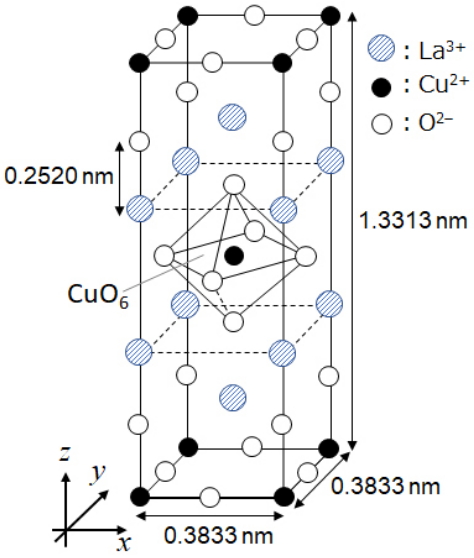


Fig. 1

A kan syntetiseres ved termisk dekomponering (pyrolyse) af kompleks **B**. **B** dannes ved at blande metalchlorider i fortyndet vandig opløsning af ammoniak indeholdende kvadratsyre $C_4H_2O_4$ (der er en disyre). Pyrolysen af **B** i tør luft giver et vægttab på 29,1 % indtil 200 °C hvilket skyldes tab af krystalvand efterfulgt af et yderligere vægttab indtil 700 °C på grund af frigivelse af CO_2. Det totale vægttab under dannelsen af **A** ud fra **B** er 63,6 %. Det skal bemærkes, at det udelukkende er vand og CO_2 der frigives under pyrolysen.

B.1	**Opskriv** den kemiske formel for **A** og **B**.	6pt
B.2	**Beregn** l_x og l_z ved hjælp af Fig. 1.	4pt
B.3	For Cu^{2+} i det distorterede $[CuO_6]$-oktaeder i **A** i Fig. 1, **opskriv** navnene for de opsplittede e_g-orbitaler ($d_{x^2-y^2}$ og d_{z^2}) i (i) og (ii),og **tegn** elektronkonfigurationen i den stiplede boks på svararket.	4pt

A er en isolator. Når et La^{3+} substitueres med et Sr^{2+}genereres der et hul i krystalstrukturen, der kan lede elektricitet. Som en konsekvens heraf udviser Sr^{2+}-dopet **A** superkonduktivitet ved temperaturer under 38 K. Når **A** undergår en substitutionsreaktion dannes der $2{,}05 \times 10^{27}$ huller per m^3.

B.4	**Beregn** den procentvise andel af Sr^{2+}, der er substitueret ind i stedet for La^{3+} baseret på stofmængdeforholdet i substitutionsreaktionen. Bemærk, at valensen af de pågældende ioner og krystalstrukturen ikke ændres ved substitutionsreaktionen.	4pt

Del C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ består af fire $CH_3CO_2^-$ koordineret til to Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ udviser høj grad af strukturel symmetri, med to akser igennem carbonatomerne i de fire $CH_3CO_2^-$ og en akse igennem de to Cu^{2+}. Alle disse akser står vinkelret på hinanden. Når dicarboxylat anvendes som ligand i stedet for $CH_3CO_2^-$ dannes der et burkompleks ("cage complex"). Burkomplekset $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ består af plant dicarboxylat **L1** (Fig. 2B) og Cu^{2+} (Fig. 2C). Vinklen, θ, mellem koordinationsretningen for de to carboxylater, der er vist med pile i Fig. 2B, bestemmer strukturen af burkomplekset. Vinklen θ er 0° for **L1**. Bemærk, at hydrogenatomer ikke er vist i Fig. 2.

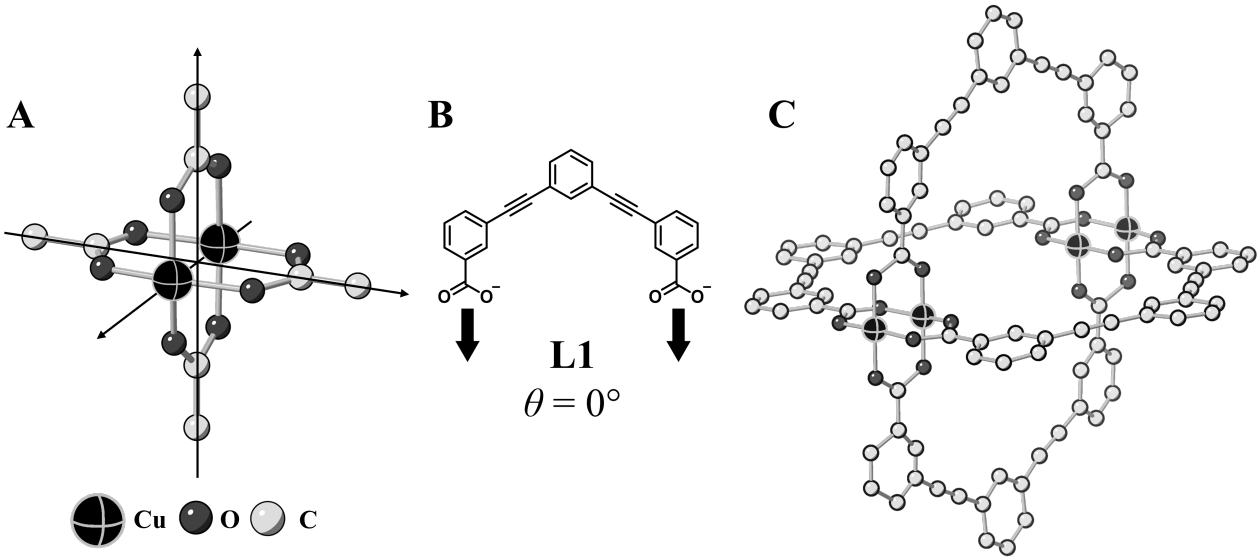
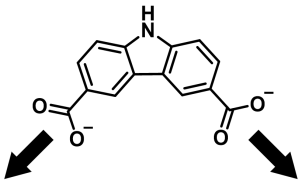


Fig. 2

Q6-5

Danmark (Denmark)

C.1 Vinklen θ af det plane dicaboxylat **L2** herunder er fastlåst til at være 90˚. Hvis sammensætningen af det burkompleks, der dannes ud fra **L2** og Cu^{2+} er $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **angiv** da det mindste hele tal, som *n* og *m* kan antage. Antag, at det kun er CO_2^--grupperne i **L2**, der koordinerer til Cu^{2+}-ioner. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Danmark (Denmark)

Et zinkkompleks, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, indeholder fire tetraedriske Zn^{2+}, seks $CH_3CO_2^-$ og et O^{2-} (Fig. 3A). I $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, er O^{2-} placeret i origo og de tre akser, der går igennem carbonatomerne i $CH_3CO_2^-$ står vinkelret på hinanden. Når *p*-benzendicarboxylat (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) bruges i stedet for $CH_3CO_2^-$, bindes Zn^{2+}-klyngerne til hinanden, hvorved der dannes en krytsallinsk fast forbindelse (**X**), der kaldes for en "porøs koordinations-polymer" ("porous coordination polymer") (Fig. 3C). Sammensætningen af **X** er $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ og forbindelsen har en kubisk krystalstruktur med porer i nano-størrelse. En pore er vist som en sfære i Fig. 3D og hvert tetraedrisk Zn^{2+} klynge (cluster) er vist som en mørk grå polyeder i Fig. 3C and 3D. Bemærk, at hydrogenatomerne ikke er vist i Fig. 3.

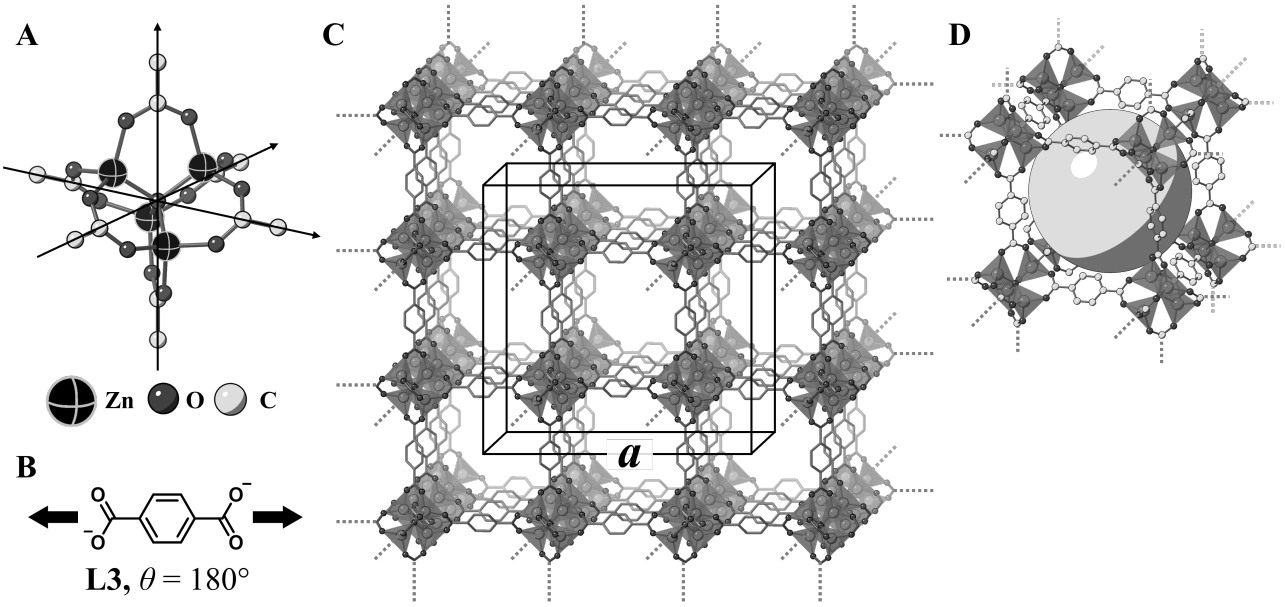


Fig. 3

C.2	**X** har en kubisk enhedscelle med en sidelængde på a (Fig. 3C) og en densitet på 0,592 g cm^{-3}. **Beregn** a i [cm].	5pt

C.3	**X** indeholder et betragteligt antal porer og 1 g af **X** kan rumme $3{,}0 \times 10^2$ mL af CO_2-gas i porerne ved 1 bar og 25 °C. **Beregn** det gennemsnitlige antal CO_2-molekyler per pore.	5pt

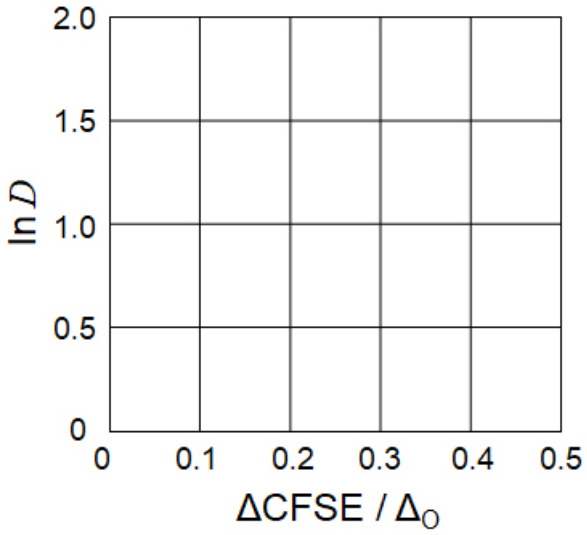
Faststofkemi med overgangsmetaller

Del A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Del B

B.1 (6 pt)

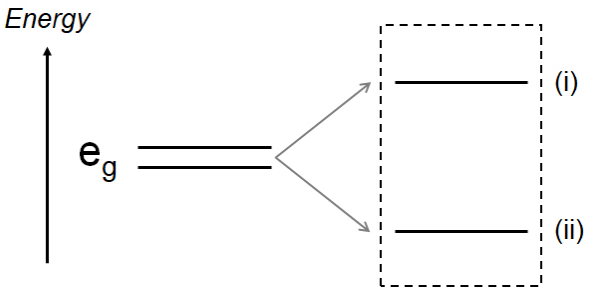
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Del C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

DNK-3 C-7 C
Michael Estes

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Leg med ikke-benzen-aromater

13 % af den totale pointsum					
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Point	5	2	19	10	**36**
Sum					

Prof. Nozoe (1902–1996) startede forskningen af ikke-benzen-aromater, som nu er en uundgåelig del af organisk kemi.



Foto med tilladelse fra: Tohoku Univ.

Del A

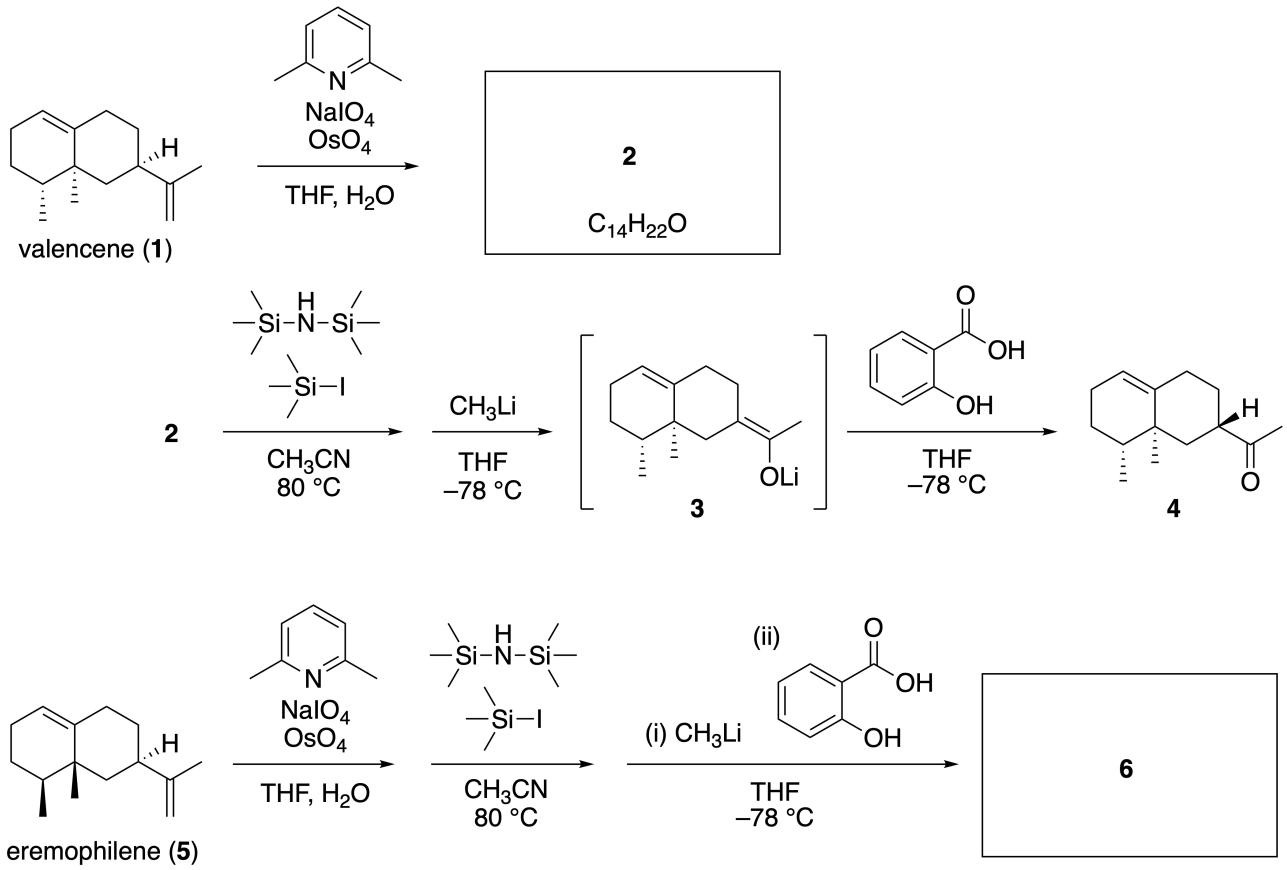
Lineariifolianon, er et naturprodukt med en enestående struktur, blev isoleret fra *Inula linariifolia*. Fra valencene (**1**), vil en ettrins-omdannelse give **2**, som ved en tretrinsomdannelse via **3** giver keton **4**. Eremophilene (**5**) kan omdannes til **6** ved at udføre den samme firetrinsomdannelse.

Q7-2

Danmark (Denmark)



Inula linariifolia



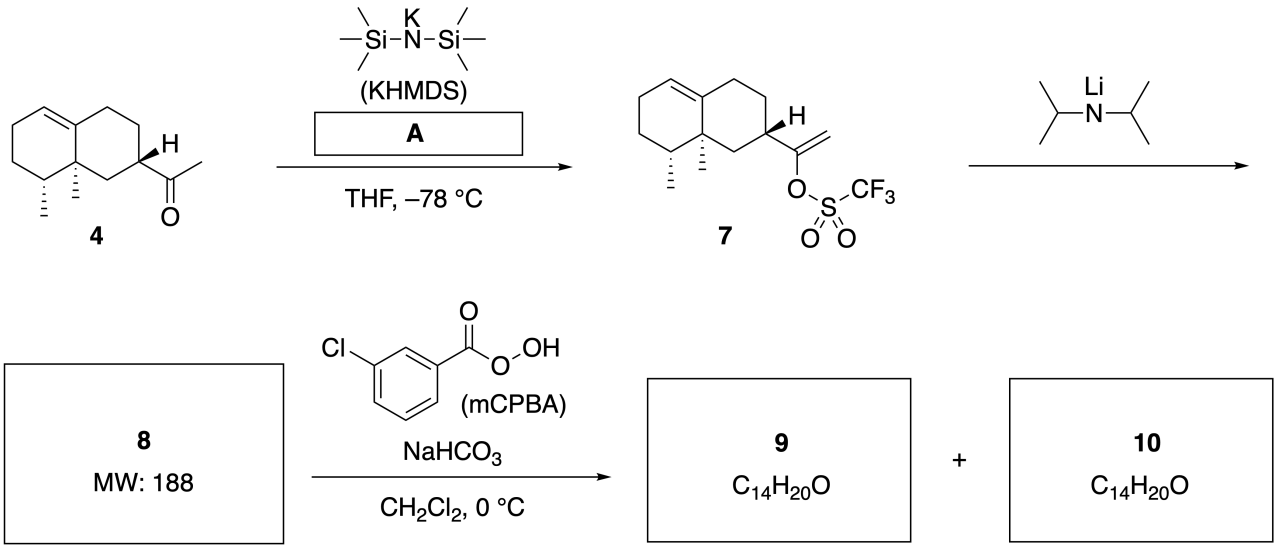
A.1 **Tegn** strukturerne for **2** og **6** og angiv tydeligt stereokemien, hvor det er nødvendigt. 5pt

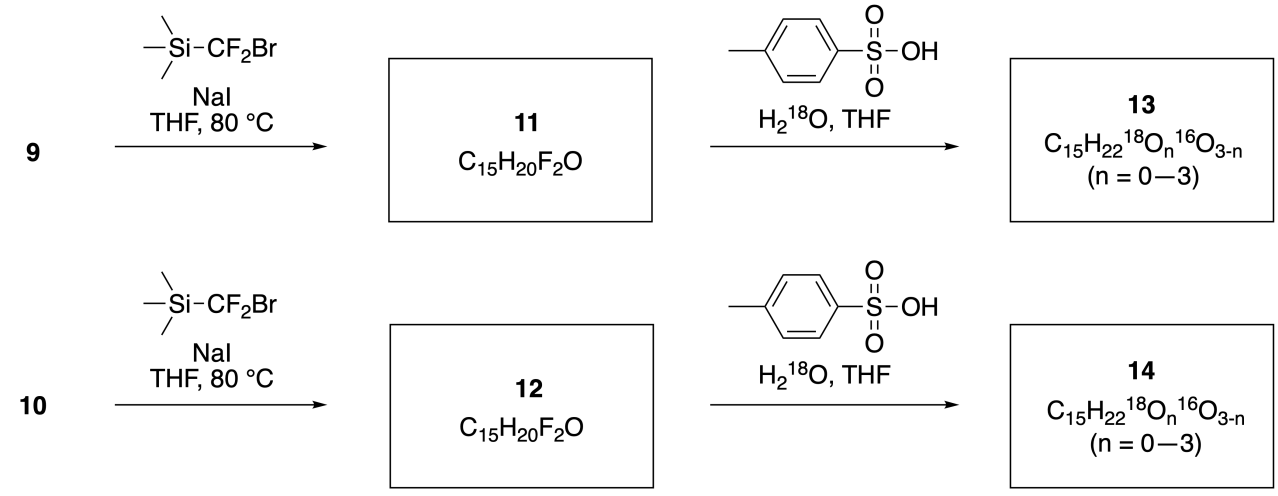
Ketone **4** kan omdannes til en ester **15**. Forbindelse **8** (molarmasse: 188) indeholder alle de samme stereocenter som der er i **7**. Forbindelserne **9** og **10** har fem stereocentre og ingen carbon-carbon dobbelt-

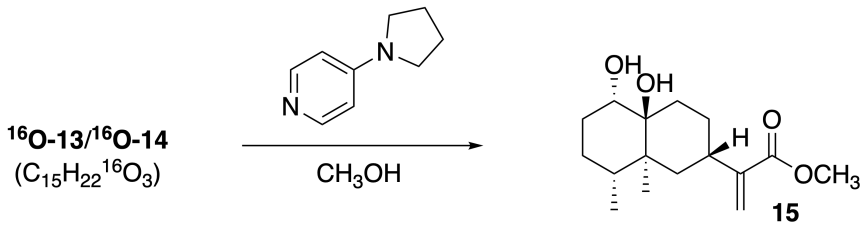
Q7-3

Danmark (Denmark)

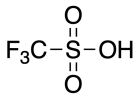
bindinger. Antag at $H_2{}^{18}O$ bruges i stedet for $H_2{}^{16}O$ i syntesen af ^{18}O-mærket-lineariifolianonerne **13** og **14** fra henholdsvis**11** og **12**. Forbindelserne **13** og **14** er ^{18}O-mærkede isotopomers. Hvis man ser bort fra isotop mærkning, kan både **13** og **14** give det samme produkt **15** med identisk stereokemi.

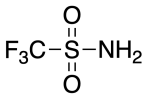


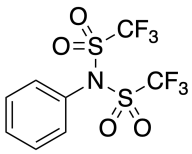


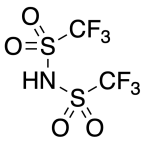


A.2 **Vælg** den rigtige struktur for **A**. 2pt

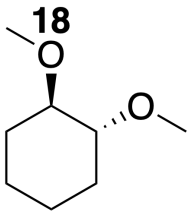
I 

II 

III 

IV 

A.3 **Tegn** strukturerne for **8**–**14** og angiv tydeligt stereokemien hvor det er nødvendigt. Du skal også tydeligt **angive** de "indsatte"^{18}O atomer i **13** og **14**, som vist nedenfor. 19pt

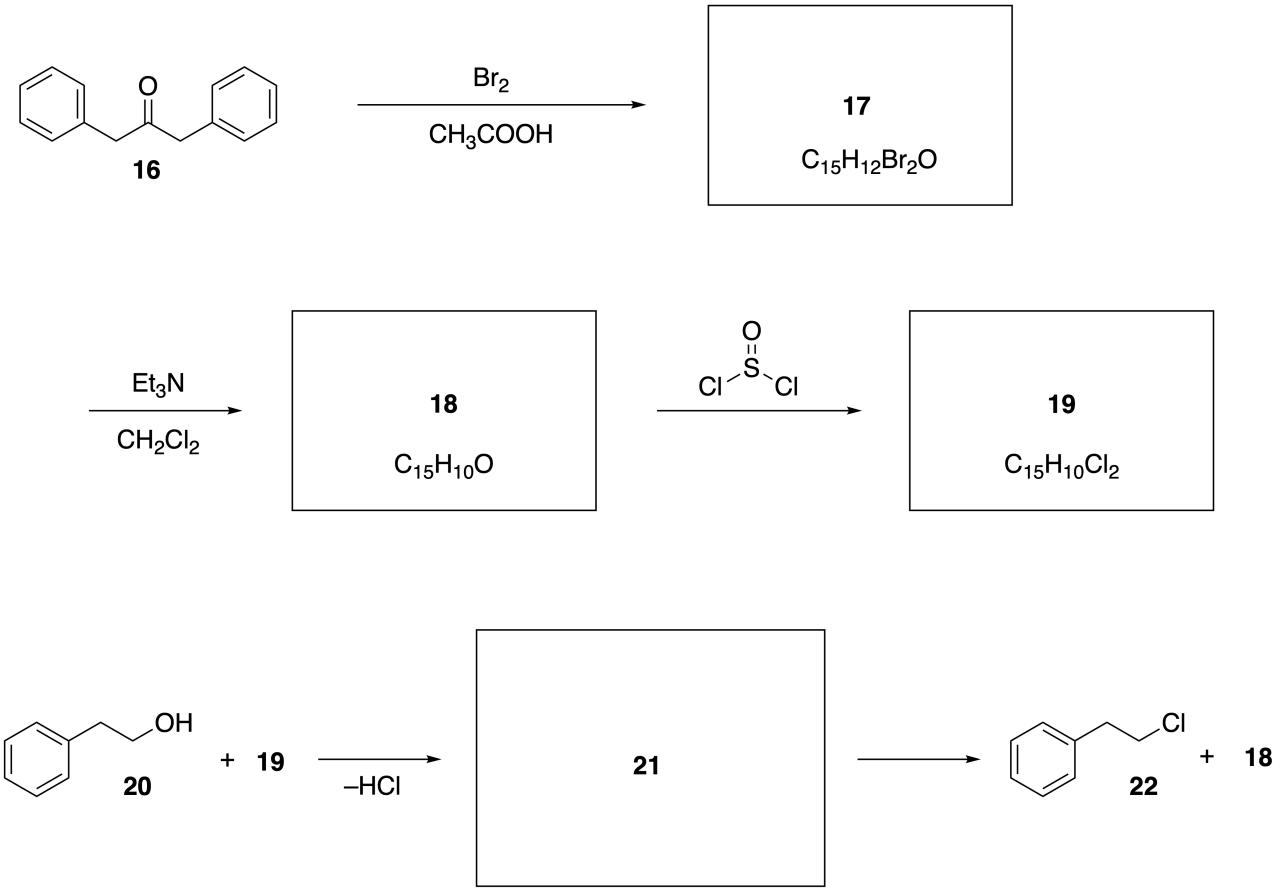


Q7-5

Danmark (Denmark)

Del B

Forbindelse **19** kan syntetiseres som vist nedenfor. I relation til ikke-benzen-aromater, **19** kan anvendes som en aktivator for alkoholer, og **20** kan omdannes til **22** via ion-par intermediat **21**. Skønt dannelsen af **21** blev "set" i NMR, dekomposerer **21** gradvis til **18** og **22**.



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

B.1	**Tegn** strukturerne for **17**–**19** og **21**. Det er ikke nødvendigt at angive stereokemien.	10pt

Leg med ikke-benzen-aromater

Del A

A.1 (5 pt)

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

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Del B

B.1 (10 pt)

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

DNK-3 C-8 C
Michael Estes

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

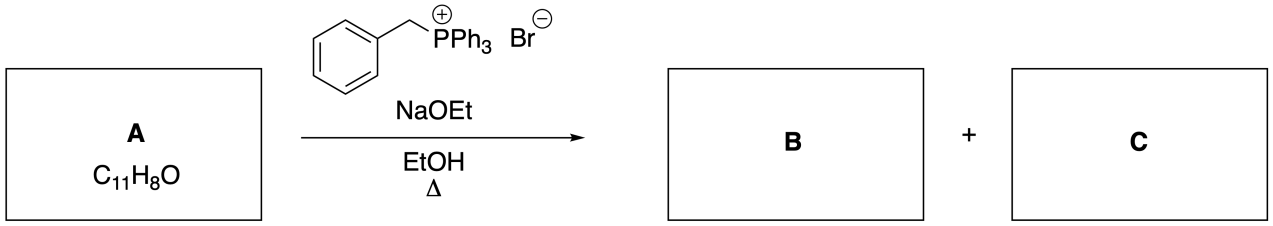
Danmark (Denmark)

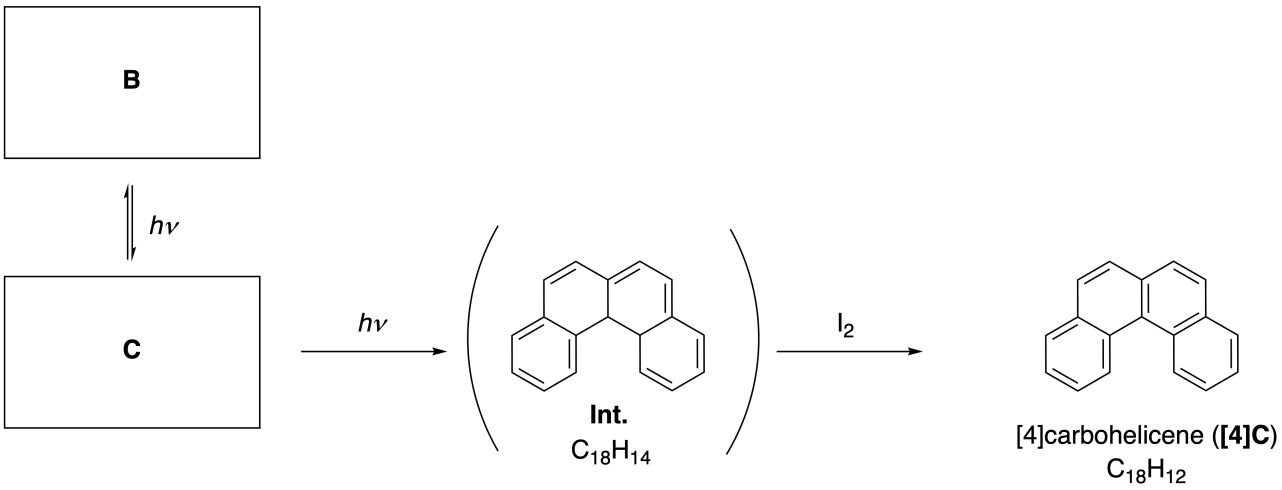
Dynamiske organiske molekyler og deres chiralitet

11 % af den totale pointsum						
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Point	9	3	7	3	4	**26**
Sum						

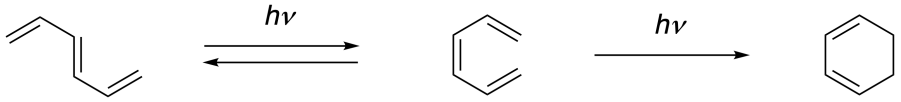
Del A

Polycykliske aromatiske carbonhydrider med følgende ortho-forbindelse bliver kaldt [n]carbohelicener (n, angiver antallet af seks-ledede ringe) (se nedenfor). [4]Carbohelicene (**[4]C**) kan effektivt fremstilles via en syntesevej hvor der indgår en fotokemisk reaktion, som vist nedenfor, via et intermediat (**Int.**) der let oxideres af diiod.





Den fotokemiske reaktion forløber på en sammenlignelig måde som det følgende eksempel.



Q8-2

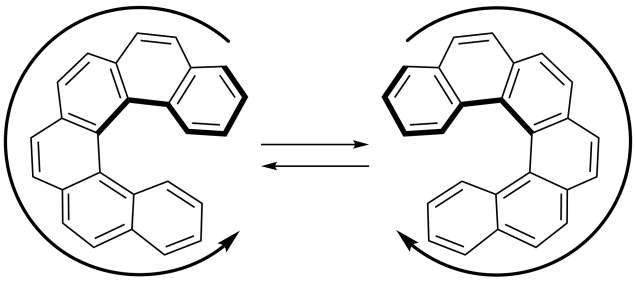
Danmark (Denmark)

Note: Gældende hele spørgsmål 8. Tegn alternerende dobbeltbindinger i dit svar, som vist i eksemplet med carbohelicene. Brug ikke cirkler for konjugerede π-systemer.

A.1	**Tegn** strukturen for **A**–**C**. Der skal skelnes mellem stereoisomere.	9pt

A.2	Forsøg på at syntetiserer [5]carbohelicene fra det samme phosphonium salt og en passende startforbindelse resulterede kun i dannelsen af spor af [5]carbohelicene, i stedet fik man produktet **D** hvis molekylevægt var 2 unit lavere end for [5]carbohelicene. ^{1}H NMR kemiske skift for **D** er angivet herunder. **Tegn** strukturen for **D**. **[D** (δ, ppm i CS_2, stuetemperatur), 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7.91 (2H)**]**	3pt

[5]- og større [n]carbohelicener har helisk chriralitet og omdannelsen mellem enantiomerer af disse helixer er bemærkelsesværdig langsom ved stuetemperatur. Chiraliteten af [n]carbohelicener er defineret som (*M*) eller (*P*) som vist nedenfor.



(*M*) (*P*)

[n]Carbohelicener med n større end 4 kan blive enantimert adskilt ved brug af chriral søjlechromatografi, hvilket blev opdaget af Prof. Yoshio Okamoto.

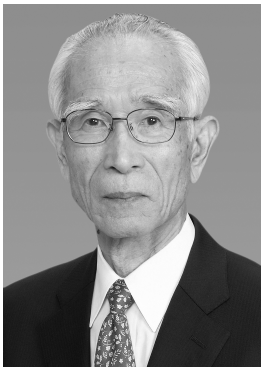
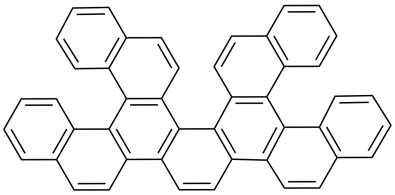


Foto med tilladelse fra: The Japan Prize Foundation

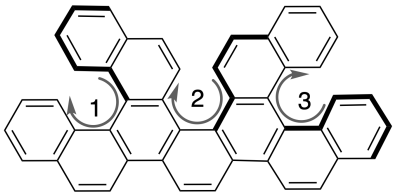
Q8-3

Danmark (Denmark)

Multiple helicenes er molekyler der består af to eller flere helicene-lignende strukturer. Hvis den indeholder helixsformede chiralitet vil der findes flere stereoisomerer i en multiple helicene. For eksempel, indeholder forbindelse **E** tre [5]carbohelicene-lignende dele i et molekyle. En af stereoisomererne er beskrevet som (*P*, *P*, *P*) og vist herunder.

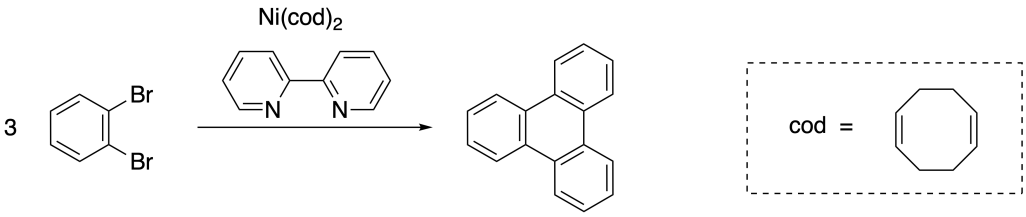


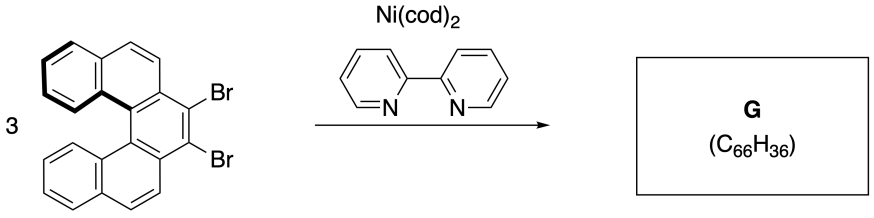
E



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

A.3 Den nikkel-intermedierede trimerisering af 1,2-dibrombenzen danner triphenylen. Når den samme reaktion anvendes til en enatiomer af **F**, (*P*)-**F**, fås polyhelicene **G** ($C_{66}H_{36}$). Antag at der ikke sker invertering af stereokemien under reaktionen. **Identificer alle** de mulige stereoisomerer af **G** der dannes ved denne proces, uden gentagelse. Som reference skal en isomer tegnes helt ud med angivet chiralitet som defineret i eksemplet ovenover med nummerering. De andre isomerer skal listes med placeringsnummer og *M* og *P* svarende til nummereringen. For eksempel, skal de andre iomerer af **E** angives som (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), and (*M*, *P*, *M*). 7pt

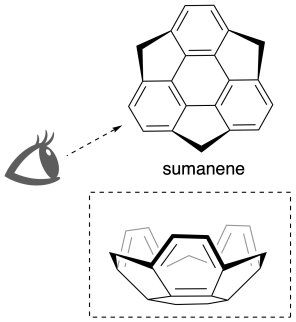




(*P*)-**F**

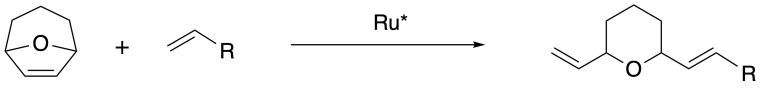
Del B

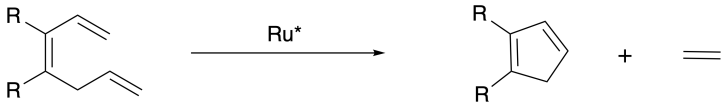
Sumanene er en skålformet carbonhydrid der første gang blev rapporteret i Japan i 2003. Navnet "sumanene" stammer fra ordet "suman" der betyder solsikke på sproget Sanskrit-Hindi . Syntesen af sumanene blev opnået via en syntesevej der indeholder en ring-åbning og en ring-lukning metathese-reaktion.

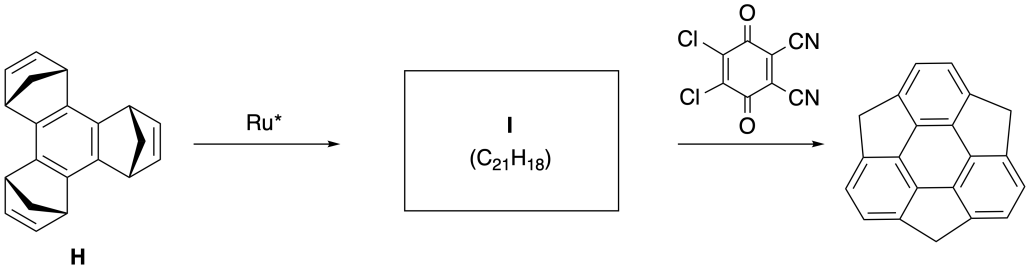




Repræsentative metathese-reaktioner der katalyseres med en ruthenium katalysator (Ru*) er vist herunder.



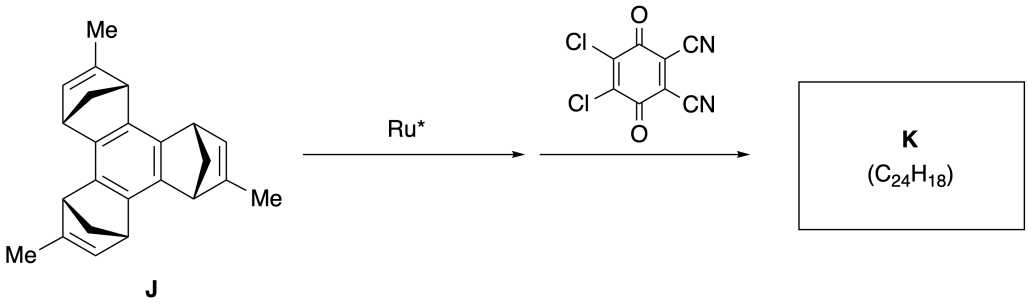




B.1	**Tegn** strukturen for intermediat **I** (dets stereokemi er ikke krævet).	3pt

Q8-5

Danmark (Denmark)



J

B.2	Startende med det optisk aktive prekurser **J**, Giver den samme reaktionssekvens det optisk aktive sumanene derivat **K**. Stereocentrene i **J** inverterer ikke under metathese-reaktionen. **Tegn** strukturen for **K** med angivelse af passende stereokemi.	4pt

A8-1

Danmark (Denmark)

Dynamiske organiske molekyler og deres chiralitet

Del A

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Del B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

DNK-3 C-9 C
Michael Estes

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Danmark (Denmark)

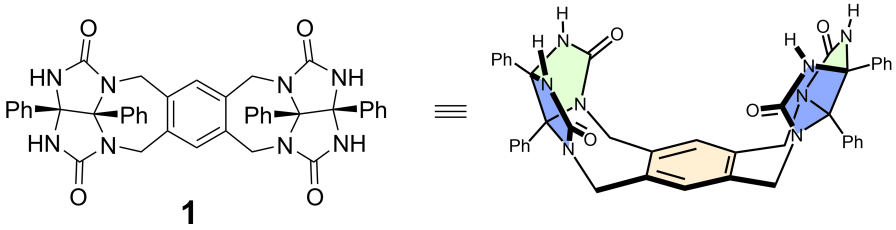
Ting kapsler elsker og hader

10 % af den totale pointsum						
Spørgsmål	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Point	13	2	2	3	3	**23**
Sum						

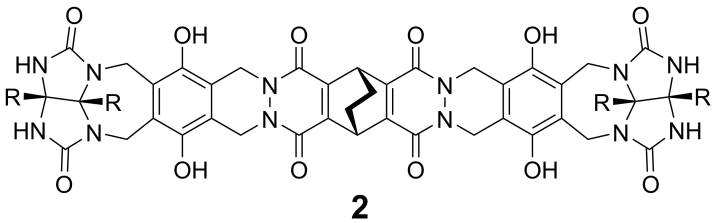
Artige børn gør ikke dette, men hvis du klipper en tennisbold op, vil du få to U-formede stykker.



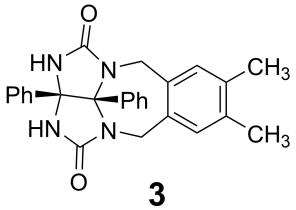
Ud fra denne idé, blev forbindelse **1** og **2** syntetiseret som U-formede molekyler med forskellig størrelse. Forbindelse **3** blev fremstillet for, at sammenligne med **1**. Forbindelsernes evne til, at indkapsle noget blev undersøgt.



1



2

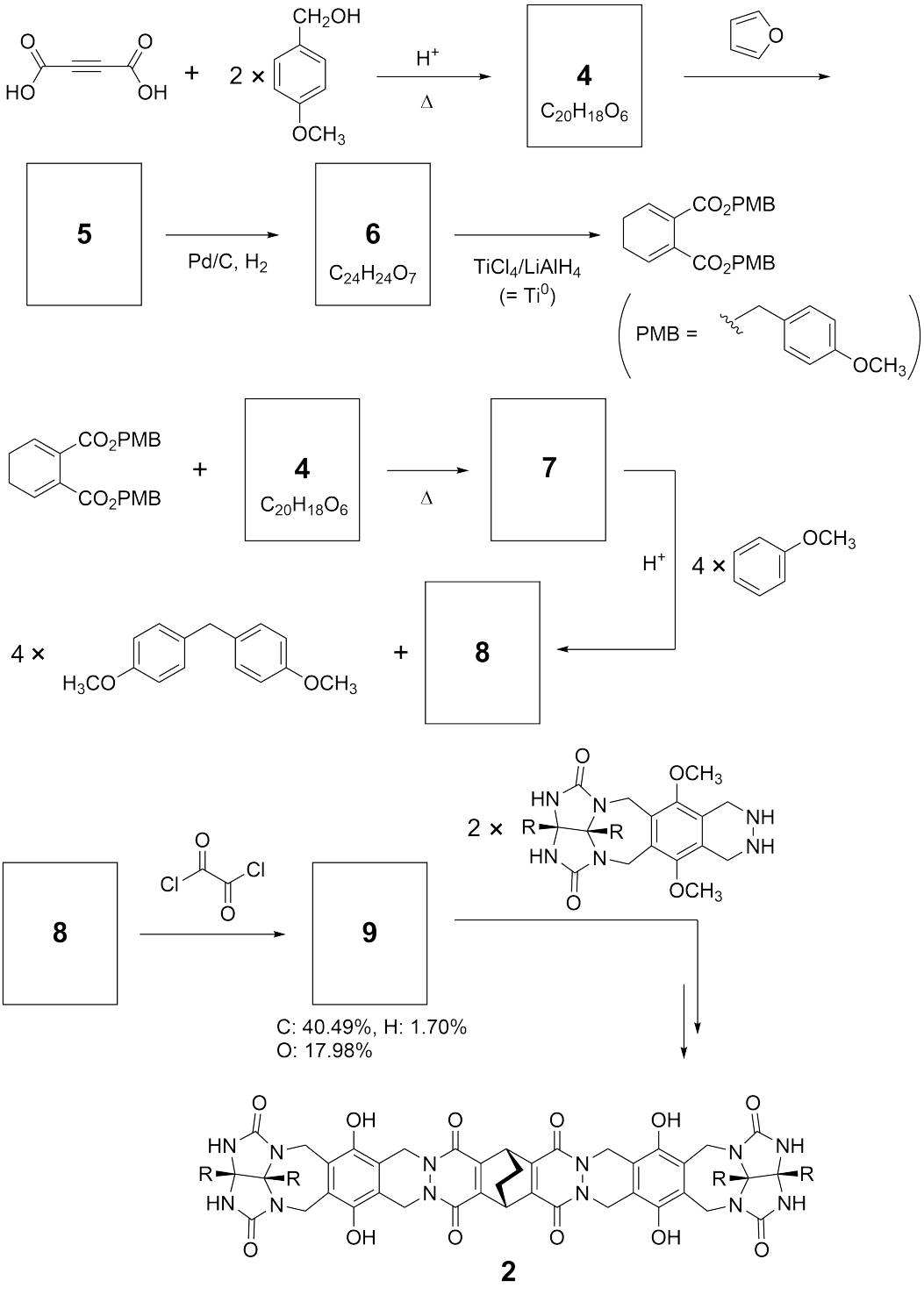


3

Q9-2

Danmark (Denmark)

Syntesevejen for forbindelse **2** er vist nedenfor. Elementaranalysen for forbindelse **9** viste, at indholdet var C: 40,49 %, H: 1,70 % og O: 17,98 % af massen.



A.1	**Tegn** strukturen for forbindelse **4**–**9**; stereokemien kan ignoreres. Brug "PMB" som en substituent i stedet for, at tegne hele strukturen for *p*-methoxybenzylgruppen som vist i skemaet herover.	13pt

Ved massespektroskopi af **1**, ses tydeligt en top, der korresponderer til dets dimer ($\mathbf{1}_2$), mens der i spektret for **3** ikke ses et signal for $\mathbf{3}_2$. I ^{1}H-NMR-spektret for en opløsning af $\mathbf{1}_2$, ses, at alle NH-protonerne fra **1** blev observeret, at være kemisk ækvivalente og at deres kemiske skift var signifikant forskellige fra NH-protonerne i **3**. Disse data indikerer, at der er dannet hydrogenbindinger mellem NH-delene i **1** og atomer **X** i et andet molekyle af **1** således at der dannes en dimerkapsel.

A.2	**Marker med cirkel** alle **X**-atomerne i **1**.	2pt

A.3	**Angiv** antallet af hydrogenbindinger i den dimere kapsel ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Den dimere kapsel af **1** ($\mathbf{1}_2$) har et hulrum hvor passende små molekyler Z kan blive indkapslet. Dette fænomen er udtrykt i følgende formel:

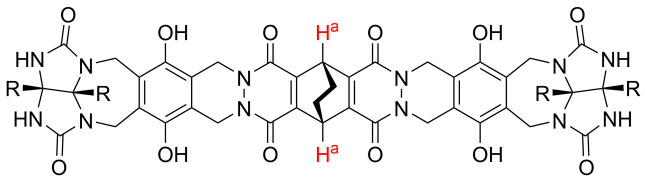
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Ligevægtskonstanten for indkapslingen af Z indeni $\mathbf{1}_2$ er angivet herunder:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Indkapslingen af molekyler i en kapsel kan måles ved brug af NMR-spektroskopi. For eksempel gav, $\mathbf{1}_2$ i C_6D_6 ændrede signaler i ^{1}H-NMR spektret før og efter tilsætning af CH_4.

Forbindelse **2** danner også en stiv og større dimerkapsel ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H-NMR spektret af $\mathbf{2}_2$ blev optaget i henholdsvis C_6D_6, C_6D_5F og en blanding af C_6D_6/C_6D_5F, med alle andre parametre holdt konstant. Det kemiske skift for H^a protonen i **2**, i de ovenstående opløsningsmidler, er sammenfattet herunder, og ingen andre signaler for H^a i **2**, blev observeret udover de signaler der er i listen. Antag at hulrummet i kapslen altid er fyldt med det højst mulige antal solventmolekyler og at hvert signal tilhører en species i den fyldte kapsel.



2

Opløsningsmiddel	δ (ppm) af 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 **Find** antallet af C_6D_6- og C_6D_5F-molekyler, der er indkapslet i $\mathbf{2}_2$ for hvert H^a-signal. 3pt

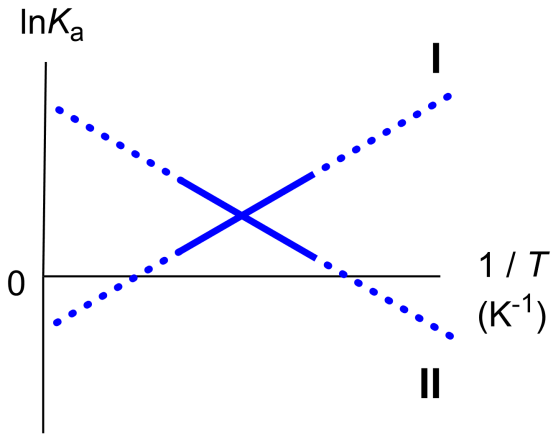
Q9-5

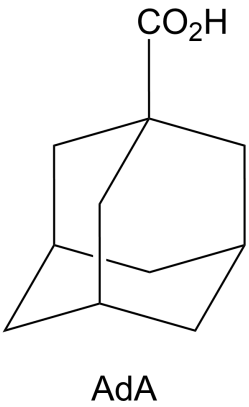
Danmark (Denmark)

^{1}H-NMR spektret i C_6D_6 afslører, at $\mathbf{2}_2$ kan inkorporere et molekyle 1-adamantanecarboxylsyre (AdA). Bindingskonstanten for dette (K_a), som er angivet herunder, blev målt ved forskellige temperaturer. [solvent@$\mathbf{2}_2$] angiver en species der indeholder et eller flere solventmolekyler.

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

Tilsvarende blev K_a-værdier for CH_4 og $\mathbf{1}_2$ givet ved ligning (2) ved forskellige temperaturer i C_6D_6 fundet ved brug af ^{1}H-NMR. Herunder er ln $K_a$plottet som funktion af 1/*T* for de to bindingskonstanter.





Ingen C_6D_6-molekyler er indkapslet i $\mathbf{1}_2$. I linje **II**, gælder at ændringen i entropi (ΔS) er (1) og ændringen i entalpi (ΔH) er (2), hvilket tyder på at den drivende kraft for indkapslingen i linje **II** er (3). Derfor passer linje **I** til (4) og linje **II** passer til (5).

A.5 **Vælg** de rigtige muligheder til plads (1)–(5) som enten A eller B (indsæt den mulighed der gør, at teksten i paragraffen herover giver mening). 3pt

	A	B
(1)	positiv	negativ
(2)	positiv	negativ
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ og CH_4	$\mathbf{2}_2$ og AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ og CH_4	$\mathbf{2}_2$ og AdA

A9-1

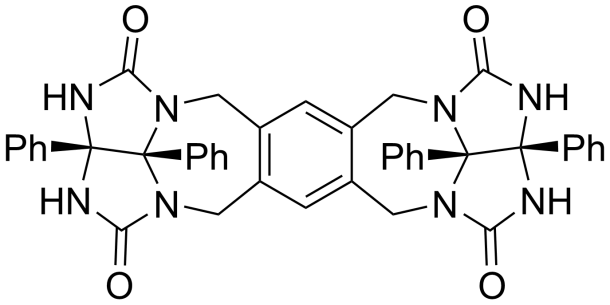
Danmark (Denmark)

Ting kapsler elsker og hader

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) af H[a]	Antal af C_6D_6	Antal af C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____