CZE-1 C-0 C-1

**CZE-1 C-0 C**
Marek Pavlica

# IChO
# General instructions
## Cover sheet

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

# G0-1

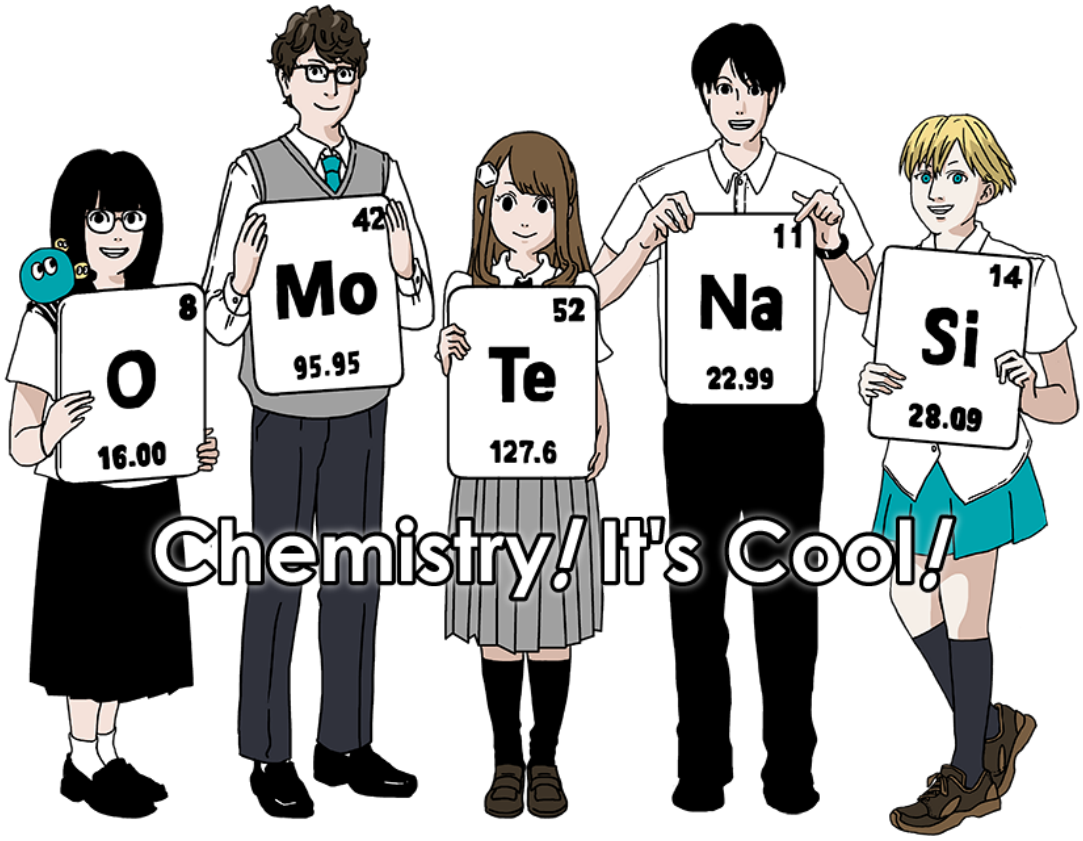
Czech (Czech Republic)

**Mezinárodní chemická olympiáda 2021 Japonsko**

**53. IChO 2021 Japonsko**

**25. července – 2. srpna 2021**

**https://www.icho2021.org**



# G0-2

Czech (Czech Republic)

## Obecné pokyny

- Pište pouze propiskou nebo vlastním pérem.
- Používejte neprogramovací kalkulačku.
- Teoretickou zkoušku tvoří **9 úloh**.
- Úlohy můžete řešit v libovolném pořadí.
- Na řešení úloh máte 5 hodin.
- Pracovat začněte až po zaznění příkazu **START**.
- Všechny výsledky musí být napsány propiskou či pérem v příslušných rámečcích v odpovědním archu. Pokud potřebujete šmíráky, použijte zadní stranu zadání (nikoli odpovědních archů). Odpovědi napsané mimo odpovědní rámečky nebudou hodnoceny.
- Výpočty pište do odpovědních rámečků. Plný počet bodů bude udělen pouze za odpovědi, u kterých je uveden postup výpočtu.
- Dozorce vydá varování **30 minut** před zazněním příkazu **STOP**.
- Po zaznění příkazu **STOP musíte přestat pracovat**, jinak budete diskvalifikováni.
- Oficiální anglická verze je k nahlédnutí na vyžádání.
- Pracovní místo není možné opustit bez povolení. Pokud potřebujete asistenci (nefunkční kalkulačka, cesta na WC), zvedněte packu a počkejte na příchod dozorce.

**ZLOMTE VAZ!**

## Otázky a bodové schéma

| | Název | Celkový počet bodů | Procenta |
|---|---|---|---|
| **1** | Jen počkej, vodíku! | **24** | **11** |
| **2** | Izotopová časová kapsle | **35** | **11** |
| **3** | Lambertův–Beerův zákon? | **22** | **8** |
| **4** | Synku, vzrušující chemie zinku! | **32** | **11** |
| **5** | Záhadné silikony | **60** | **12** |
| **6** | Tvrdá chemie kovů v přechodu | **45** | **13** |
| **7** | Hrátky s aromaticitou | **36** | **13** |
| **8** | Dynamické organické molekuly a jejich chiralita | **26** | **11** |
| **9** | Co má a nemá ráda kapsule | **23** | **10** |
| | | **Celkem** | **100** |

## Fyzikální konstanty a rovnice

### Konstanty

| | |
|---|---|
| Rychlost světla ve vakuu | $c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ |
| Planckova konstanta | $h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$ |
| Elementární náboj | $e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ |
| Hmotnost elektronu | $m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ |
| Permitivita vakua | $\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$ |
| Avogadrova konstanta | $N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ |
| Boltzmannova konstanta | $k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ |
| Faradayova konstanta | $F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$ |
| Univerzální plynová konstanta | $R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ |
| Atomová hmotnostní jednotka | $u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$ |
| Standardní tlak | $p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| Atmosférický tlak | $p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| 0 stupňů Celsia | $0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$ |
| Ångström | $1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$ |
| Pikometr | $1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$ |
| Elektronvolt | $1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ |
| Part-per-million | $1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$ |
| Part-per-billion | $1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$ |
| Part-per-trillion | $1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$ |
| pí | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Základ přirozeného logaritmu (Eulerovo číslo) | $e = 2.718281828459045$ |

**Rovnice**

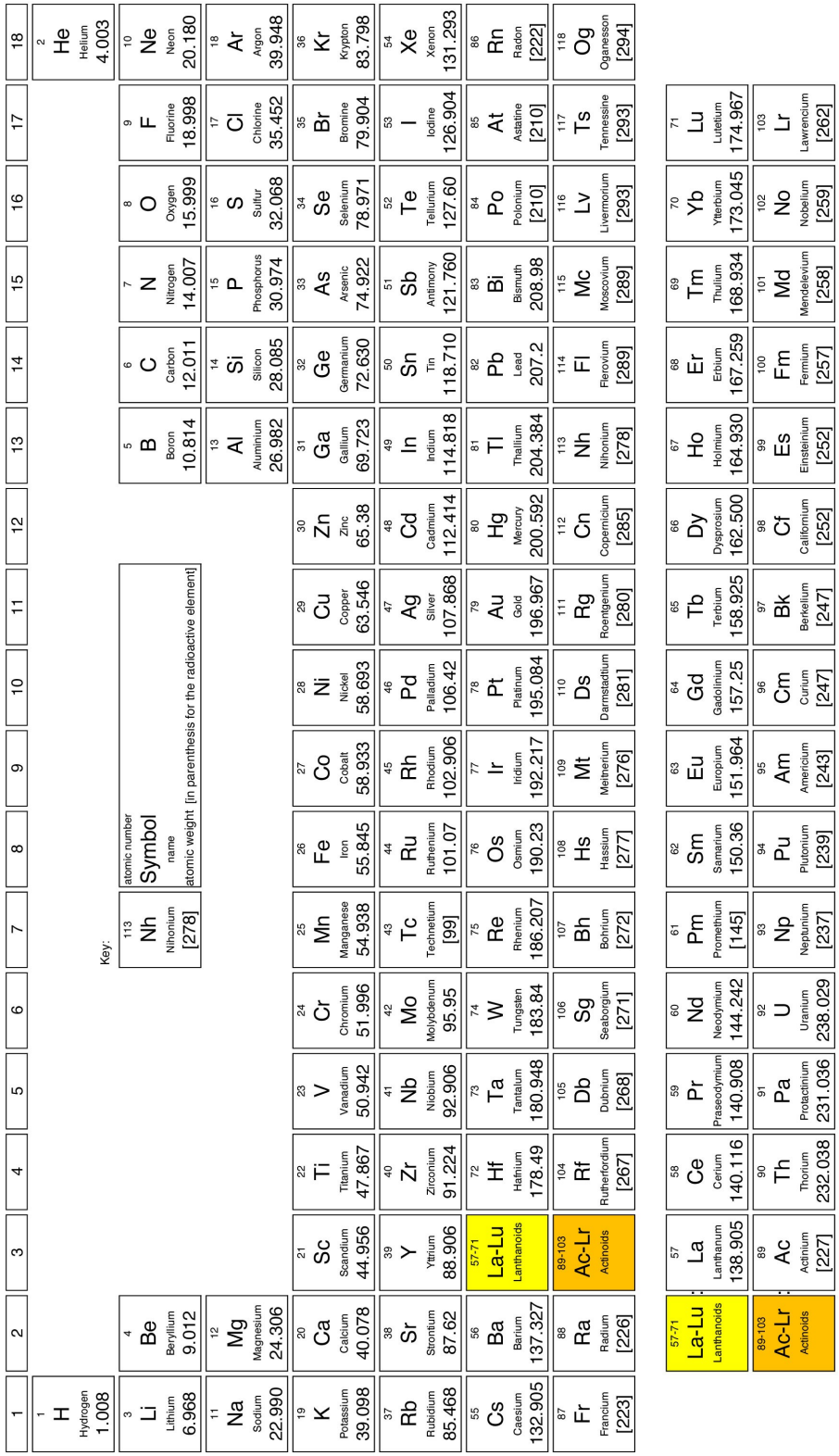
| | |
|---|---|
| Stavová rovnice ideálního plynu | $PV = nRT$,<br>kde $P$ je tlak, $V$ je objem, $n$ je látkové množství, $T$ absolutní teplota ideálního plynu. |
| Coulombův zákon | $F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$,<br>kde $F$ je elektrostatická síla, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ je Coulombova konstanta, $q_1$ a $q_2$ jsou náboje a $r$ je vzdálenost mezi náboji. |
| První zákon termodynamiky | $\Delta U = q + w$,<br>kde $\Delta U$ je změna vnitřní energie, $q$ je dodané teplo, $w$ je vykonaná práce. |
| Entalpie $H$ | $H = U + PV$ |
| Entropie $S$ založená na Boltzmannově principu | $S = k_\mathrm{B} \ln W$,<br>kde $W$ je počet mikrostavů. |
| Změna entropie $\Delta S$ | $\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$,<br>kde $q_\mathrm{rev}$ je teplo reverzibilního (vratného) děje. |
| Gibbsova energie $G$ | $G = H - TS$<br>$\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$,<br>kde $K$ je rovnovážná konstanta, $z$ je počet přenesených elektronů, $E^\circ$ standardní elektrodový potenciál. |
| Reakční kvocient $Q$ | $\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$<br>Pro reakci<br>$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$<br>$Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$,<br>kde [A] je koncentrace A. |

| | |
|---|---|
| Změna tepla $\Delta q$ | $\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$,<br>kde $c_{\mathrm{m}}$ je molární tepelná kapacita nezávislá na teplotě. |
| Nernstova rovnice pro redoxní reakce | $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$,<br>kde $C_{\mathrm{ox}}$ je koncentrace oxidovaných látek, $C_{\mathrm{red}}$ je koncentrace redukovaných látek. |
| Arrheniova rovnice | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$,<br>kde $k$ je rychlostní konstanta, $A$ je předexponenciální faktor, $E_a$ je aktivační energie.<br>$\exp(x) = e^x$ |
| Lambertův–Beerův zákon | $A = \varepsilon l c$,<br>kde $A$ je absorbance, $\varepsilon$ je molarní absorpční koeficient, $l$ je optická délka dráhy, $c$ je koncentrace. |
| Hendersonova–Hasselbalchova rovnice | Pro rovnováhu<br>$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$,<br>kde rovnovážná konstanta je $K_{\mathrm{a}}$,<br>$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$ |
| Energie fotonu | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$,<br>kde $\nu$ je frekvence, $\lambda$ je vlnová délka světla. |
| Součet geometrické řady | když $x \neq 1$,<br>$1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Zjednodušení, které lze použít při řešení úloh | když $x \ll 1$,<br>$\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

# G0-6

Czech (Czech Republic)

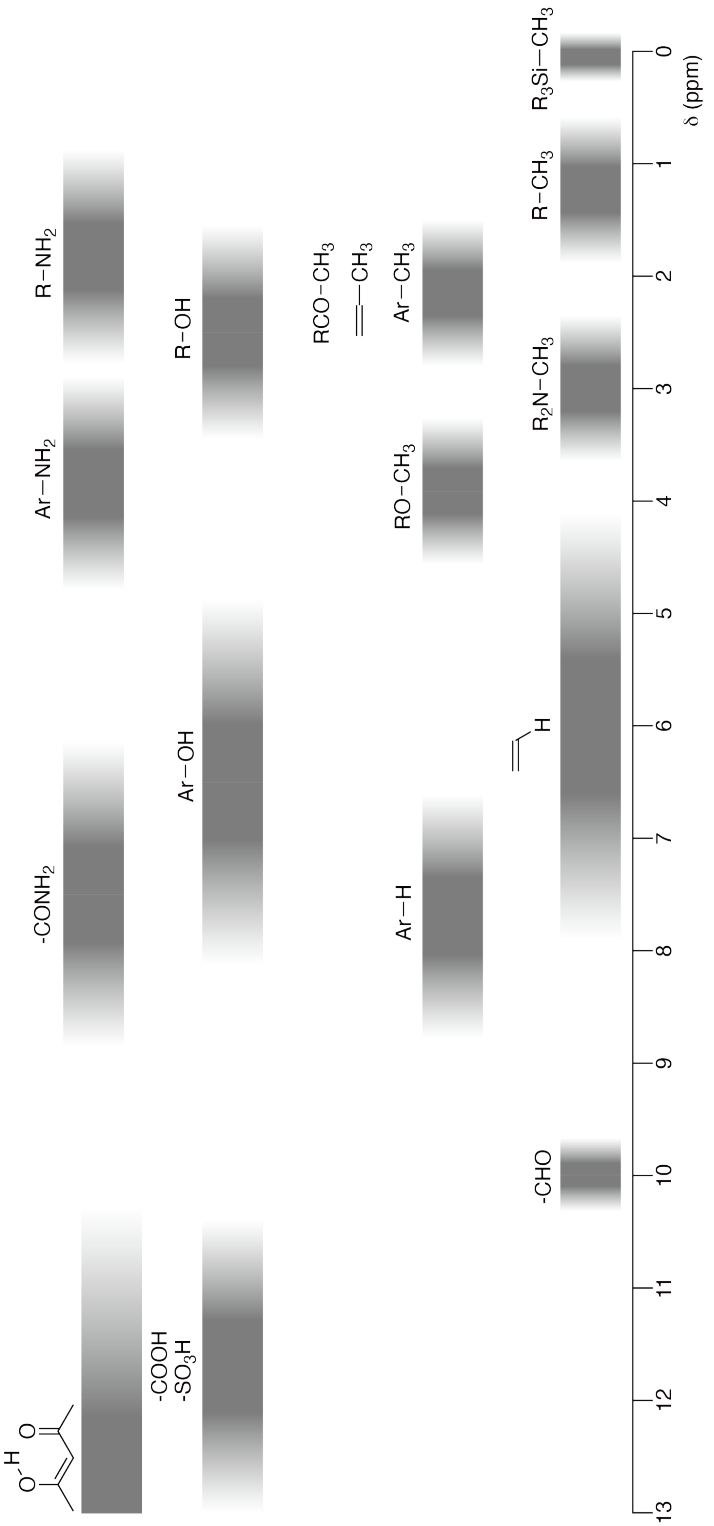
## Periodická tabulka



# G0-7

Czech (Czech Republic)

## Chemické posuny v $^1$H NMR



$\Delta\delta$ pro substituci jedné alkylové skupiny: *cca.* +0.4 ppm

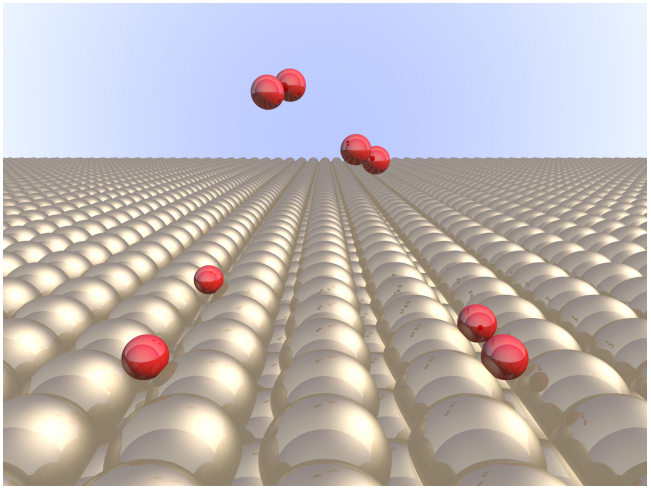
**CZE-1 C-1 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 1
## Cover sheet

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

# Jen počkej, vodíku!

| 11 % z celku | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | **Celkem** |
| Maximální body | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | **24** |
| Zisk | | | | | | | |



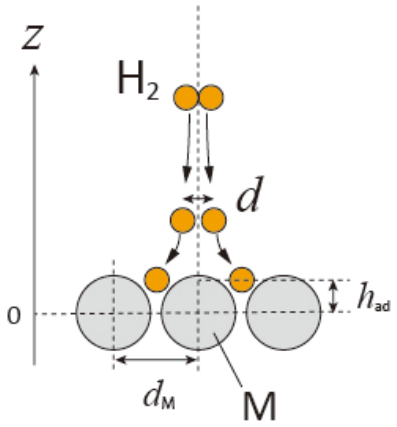
Vodík bude zřejmě palivem budoucnosti, nezávislým na fosilních palivech. V této úloze se budeme zabývat procesem skladování vodíku.

## Část A

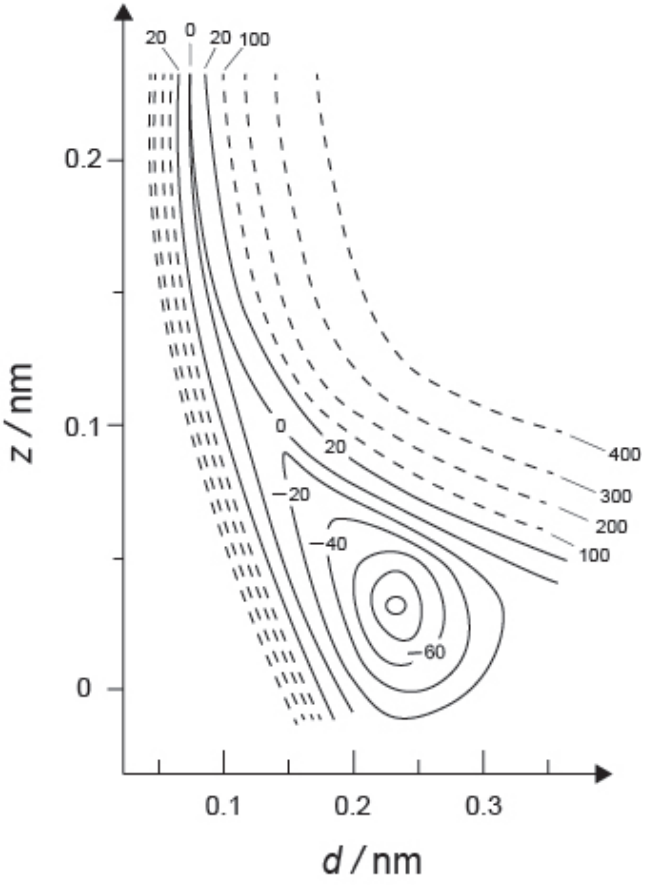
Vodík je absorbován do kovu jeho povrchem. Uvažujme adsorpci vodíku na povrchu kovu, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, kde plynný vodík je označen jako (g) a adsorbovaný jako (ad). Molekuly vodíku ($H_2$), které se dostanou k povrchu kovu (M), na něm disociují a jsou adsorbovány jako atomy H (Obr. 1).

Vyjádřeme potenciální energii $H_2$ pomocí dvou proměnných: meziatomové vzdálenosti, $d$, a výšky vzhledem k povrchovému atomu kovu, $z$. Předpokládejme, že spojnice atomů H je rovnoběžná s povrchem a že těžiště leží vždy na svislé tečkované čáře jako v Obr. 1.

Na Obr. 2 je potenciální energie pro disociaci na povrchu zobrazena vrstevnicovým (konturovým) grafem. Číselné hodnoty představují potenciální energii v jednotkách kJ mol$^{-1}$ na ekvivalent $H_2$. Rozdíl mezi nepřerušovanými vstevnicemi je 20 kJ mol$^{-1}$, mezi přerušovanými 100 kJ mol$^{-1}$, a rozdíl mezi přerušovanými a nepřerušovanými vstevnicemi činí 80 kJ mol$^{-1}$. Energie vibrací nulového bodu (*zero point vibration energy*) je zanedbána.




Obr. 1: Definice proměnných. Diagram není v měřítku.




Obr. 2

**A.1** **Vyberte** nejbližší z hodnot A–G. 6pt

(i) Meziatomová vzdálenost v molekule plynného $H_2$
(ii) Meziatomová vzdálenost mezi atomy kovu ($d_M$ v Obr. 1)
(iii) Vzdálenost adsorbovaných atomů H na povrchu ($h_{ad}$ v Obr. 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** **Vyberte** nejbližší z hodnot A–H. 4pt

(i) energie potřebná pro disociaci plynného $H_2$ na atomy plynného H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) energie uvolněná při adsorpci $H_2$ [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

## Část B

Adsorbované atomy vodíku jsou dále absorbovány, nebo rekombinují a desorbují zpět do plynné fáze, jak vyjadřují rovnice (1a) a (1b). H(ab) označuje absorbovaný atom vodíku.

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

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

Rychlosti reakcí na povrchových místech pro adsorpci ($r_1$[s$^{-1}$]), desorpci ($r_2$[s$^{-1}$]) a absorpci ($r_3$[s$^{-1}$]) jsou vyjádřeny jako:

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

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

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

kde $k_1$ [s$^{-1}$ Pa$^{-1}$], $k_2$ [s$^{-1}$] a $k_3$ [s$^{-1}$] jsou rychlostní konstanty a $P_{\mathrm{H_2}}$ je tlak $H_2$. Poměr $\theta$ ($0 \leq \theta \leq 1$) odpovídá zlomku povrchových míst obsazených atomy H. Předpokládejte, že adsorpce a desorpce jsou rychlé děje vzhledem k absorpci ($r_1, r_2 \gg r_3$) a že $\theta$ zůstává konstatní.

**B.1** $r_3$ může být vyjádřena jako: 5pt

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

**Vyjádřete** $C$ pomocí $k_1$ a $k_2$.

# Q1-5

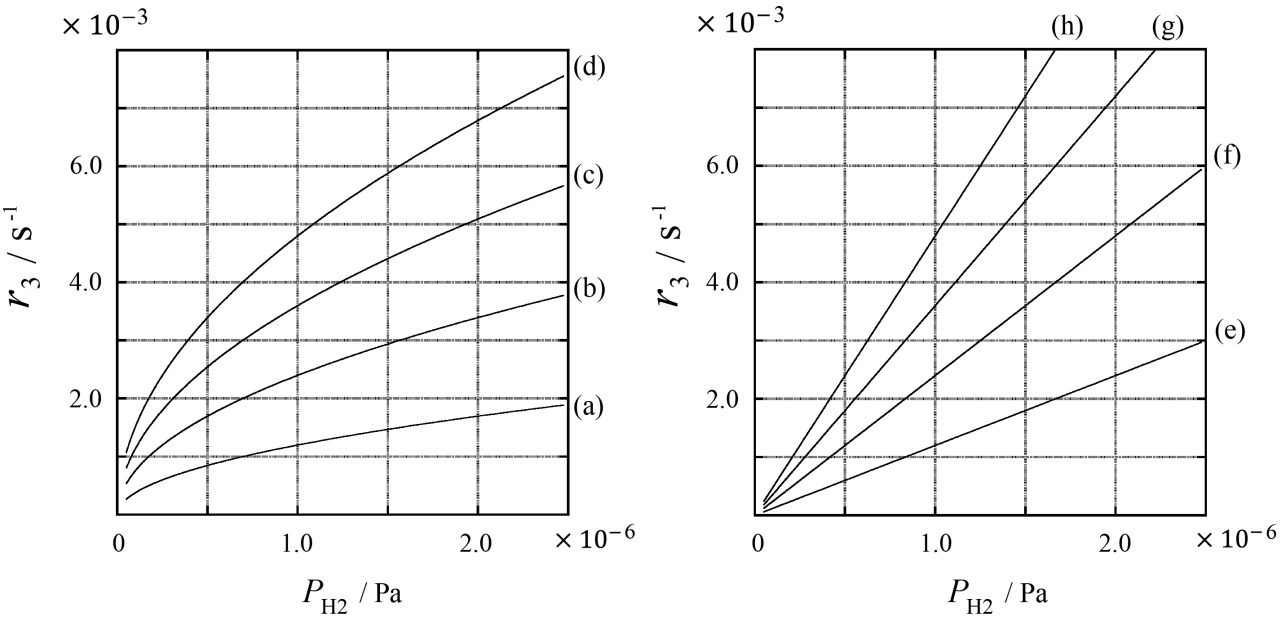
Czech (Czech Republic)

Vzorek kovu o velikosti povrchu $S = 1,0 \times 10^{-3}$ m$^2$ byl umístěn do nádoby (1L = $1,0 \times 10^{-3}$ m$^3$) s $H_2$ ($P_{H_2} = 1,0 \times 10^2$ Pa). Hustota adsorbovaných atomů H činila $N = 1,3 \times 10^{18}$ m$^{-2}$. Teplota povrchu byla udržována na $T = 400$ K. Jak reakce (1) probíhala, $P_{H_2}$ klesal konstantní rychlostí $v = 4,0 \times 10^{-4}$ Pa s$^{-1}$. Předpokládejte, že se $H_2$ chová ideálně a že objem vzorku kovu je zanedbatelný.

**B.2** **Vypočítejte** látkové množství atomů H absorbovaných za jednotkový čas na jednotku povrchu, $A$ [mol s$^{-1}$ m$^{-2}$]. 3pt

**B.3** Při $T = 400$ K se $C$ rovná $1,0 \times 10^2$ Pa$^{-1}$. **Vypočítejte** hodnotu $k_3$ při 400 K. Pokud nemáte odpověď z bodu **B.2**, použijte $A = 3,6 \times 10^{-7}$ mol s$^{-1}$ m$^{-2}$. 3pt

**B.4** Při jiné $T$ máme $C = 2,5 \times 10^3$ Pa$^{-1}$ a $k_3 = 4,8 \times 10^{-2}$ s$^{-1}$. Pro $r_3$ jako funkci $P_{H_2}$ při této teplotě **vyberte** správnou křivku z (a)–(h). 3pt



# Jen počkej, vodíku!

## Část A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (4 pt)

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

## Část B

**B.1** (5 pt)

$C =$ _____

**B.2** (3 pt)

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

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$ _____ $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

_____

CZE-1 C-2 C-1

**CZE-1 C-2 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 2
## Cover sheet

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

# Izotopová časová kapsle

| 11 % z celku | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Celkem |
| Maximální body | 8 | 8 | 10 | 9 | **35** |
| Zisk | | | | | |



Molekulové entity lišící se pouze v izotopovém složení (např. $CH_4$ a $CH_3D$) nazýváme izotopology. Izotopology mají výlučně stejné chemické vlastnosti, to ale neznamená, že se chovají identicky.

Předpokládejme, že všechny látky v této úloze jsou plyny.

Uvažujme následující rovnováhu:

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

Entropie $S$ roste s rostoucím počtem možných mikroskopických stavů systému $W$:

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

Pro $^{12}C^{16}O_2$ a $^{12}C^{18}O_2$ platí $W = 1$. Naproti tomu pro $^{12}C^{16}O^{18}O$ je $W = 2$, atomy kyslíku jsou totiž v molekule rozlišitelné. Pro $^{12}C^{16}O^{18}O$ z rovnice (1) platí $W = 2^2 = 4$.

**A.1** Změna enthalpie $\Delta H$ pro reakci (3) je vždy kladná bez ohledu na teplotu. 8pt

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

Pro reakci (3) **vypočítejte** rovnovážnou konstantu, $K$, při nízkých ($T \rightarrow 0$) a vysokých ($T \rightarrow +\infty$) teplotách. Předpokládejte při těchto teplotách stejný průběh reakce a konstantní hodnotu $\Delta H$ při vysoké teplotě.

Δ*H* následujícího procesu je dána molekulovými vibracemi.

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

Při $T$ = 0 K je vibrační energie dvouatomové molekuly s vibrační frekvencí $\nu$ [$s^{-1}$] vyjádřena jako:

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

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

kde $k$ je silová konstanta a $\mu$ redukovaná hmotnost, která je pro diatomickou molekulu vyjádřena pomocí hmotnosti dvou atomů $m_1$ a $m_2$ jako:

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

**A.2** Vlnočet vibrace $H_2$ je 4161,0 $cm^{-1}$. **Vypočítejte** $\Delta H$ následující reakce při $T$ = 0 K v jednotkách J $mol^{-1}$. 8pt

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

Uvažujte, že:

- k hodnotě $\Delta H$ přispívá pouze vibrační energie
- hodnoty $k$ pro $H_2$, HD a $D_2$ jsou stejné
- hmotnost H je 1 Da a hmotnost D je 2 Da

Molární poměr $H_2$, HD a $D_2$ pro systém v rovnováze závisí na teplotě. $\Delta_{D_2}$ je definována jako změna molárního poměru $D_2$:

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

$R_{D_2}$ odpovídá $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ ve vzorku a $R^*_{D_2}$ je $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ při $T \to +\infty$. Při $T \to +\infty$ je distribuce izotopů náhodná!

**A.3** **Vypočítejte** $\Delta_{D_2}$ s přirozeným výskytem D, pokud je izotopová výměna v rovnováze při teplotě, kdy je $K$ rovno 0,300 (rovnice 4). Uvažujte, že přirozený výskyt D je $1,5576 \times 10^{-4}$ a výskyt H je $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Obecně platí, že molární poměr dvojnásobně substituovaného izotopologu s dvěma těžkými izotopovými atomy v jedné molekule roste s klesající teplotou. Uvažujme molární poměr molekul $CO_2$ s molekulovými hmotnostmi 44 a 47, které jsou dále označeny jako $CO_2[44]$ a $CO_2[47]$. Množství $\Delta_{47}$ je definováno jako:

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

kde $R_{47}$ odpovídá $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ ve vzorku a $R^*_{47}$ je $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ při $T \to +\infty$. Přirozené výskyty uhlíku a kyslíku jsou uvedeny níže; ignorujte další izotopy, které nejsou v tabulkách uvedeny.

| | $^{12}C$ | $^{13}C$ |
|---|---|---|
| přirozený výskyt | 0,988888 | 0,011112 |

| | $^{16}O$ | $^{17}O$ | $^{18}O$ |
|---|---|---|---|
| přirozený výskyt | 0,997621 | 0,0003790 | 0,0020000 |

Teplotní závislost $\Delta_{47}$ je uvedena níže, $T$ je absolutní teplota v Kelvinech (K):

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

**A.4** Hodnota $R_{47}$ fosilního planktonu získaného z antarktického mořského dna je $4,50865 \times 10^{-5}$. **Odhadněte** teplotu s využitím $R_{47}$. Teplota je brána jako teplota vzduchu v době, kdy plankton žil. Pro výpočet uvažujte pouze nejběžnější izotopolog $CO_2[47]$. 9pt

# Izotopová časová kapsle

**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

**CZE-1 C-3 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 3
## Cover sheet

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

# Lambertův–Beerův zákon?

| 8 % z celku | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | B.1 | B.2 | Celkem |
| Maximální body | 10 | 6 | 6 | **22** |
| Zisk | | | | |

V této úloze neuvažujte absorpci kyvety a rozpouštědla. Teplota všech roztoků a plynů je konstantní (25 °C).

## Část A

Vodný roztok **X** byl připraven z HA a NaA. Koncentrace v roztoku **X** jsou $[A^-] = 1,00 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$, $[HA] = 1,00 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$, a $[H^+] = 1,00 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$. Koncentrace jsou svázány pomocí následující acidobazické rovnováhy:

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

Neuvažujte změny hustoty během ředění. Neuvažujte jiné chemické reakce mimo reakci v rovnici 1.

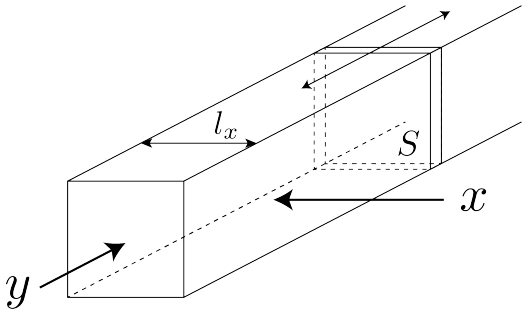
**A.1** Absorbance roztoku **X** byla $A_1$ při vlnové délce $\lambda_1$. Poté byl roztok **X** zředěn na dvojnásobek původního objemu roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH = 2,500. Po zředění byla absorbance roztoku $A_1$ při stejné vlnové délce $\lambda_1$. **Určete** poměr $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kde $\varepsilon_{HA}$ a $\varepsilon_{A^-}$ odpovídají absorpčním koeficientům HA a $A^-$ při $\lambda_1$. 10pt

## Část B

Uvažujme následující rovnováhu v plynné fázi.

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

Čistý plyn D se plní do nádoby tvaru kvádru s průhlednou pohyblivou stěnou o velikosti průřezu $S$ (viz obrázek níže) při tlaku $P$ a ustanovuje se rovnováha. Celkový tlak je stále $P$. Absorbance plynu je $A = \varepsilon(n/V)l$, kde $\varepsilon$ je absorpční koeficient, $n$ je látkové množství plynu v molech, $V$ je objem plynu a $l$ je délka optické dráhy. Pro všechny složky plynné směsi předpokládejte ideální chování.




V případě potřeby využijte následující značení.

| | Počáteční stav | | Stav po dosažení rovnováhy | |
|---|---|---|---|---|
| | D | M | D | M |
| Parciální tlak | $P$ | $0$ | $p_\mathrm{D}$ | $p_\mathrm{M}$ |
| Látkové množství v molech | $n_0$ | $0$ | $n_\mathrm{D}$ | $n_\mathrm{M}$ |
| Objem | $V_0$ | | $V$ | |

**B.1** Absorbance plynu při $\lambda_{\mathrm{B1}}$ měřená ve směru $x$ ($l = l_x$) byla $A_{\mathrm{B1}}$ v počátečním stavu i stavu po dosažení rovnováhy. **Určete** poměr $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ při $\lambda_{\mathrm{B1}}$, kde $\varepsilon_\mathrm{D}$ a $\varepsilon_\mathrm{M}$ odpovídá absorpčním koeficientům D a M. 6pt

**B.2** Absorbance plynu při $\lambda_{\mathrm{B2}}$ měřená ve směru $y$ byla $A_{\mathrm{B2}}$ v počátečním stavu ($l = l_{y0}$) i stavu po dosažení rovnováhy ($l = l_y$). **Určete** poměr $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ při $\lambda_{\mathrm{B2}}$. 6pt

# Lambertův–Beerův zákon?

## Část A

**A.1** (10 pt)

(Pokračování na další straně)

**A.1 (cont.)**

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

## Část B

**B.1** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**B.2** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**CZE-1 C-4 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 4
## Cover sheet

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

# Synku, vzrušující chemie zinku!

| 11 % z celku | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | **Celkem** |
| Maximální body | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | **32** |
| Zisk | | | | | | | |



Zinek se používá jako složka mosazí a ocelí. Z průmyslových odpadních vod se zinek odstraňuje srážením. Získaná sraženina se redukuje a zinek se znovu používá.

## Část A

Rovnice (1)–(4) popisují rozpouštěcí rovnováhy hydroxidu zinečnatého $Zn(OH)_2(s)$ a uvádí příslušné rovnovážné konstanty při $25\ ^\circ C$.

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

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

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

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

Rozpustnost zinku $S$ (celková koncentrace zinku v nasyceném vodném roztoku) definuje rovnice (5):

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

**A.1** Pokud jsou ustaveny rovnováhy popsané rovnicemi (1)–(4), **vypočítejte** rozsah pH, ve kterém je koncentrace $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$nejvyšší z hodnot $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ a $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$. 6pt

**A.2** Byl připraven a zfiltrován nasycený vodný roztok $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ o pH = 7,00. Přídavkem NaOH k filtrátu bylo jeho pH zvýšeno na 12,00. **Vypočítejte** molární zlomek zinku (v procentech), který se vysrážel při zvýšení pH ze 7,00 na 12,00. Zanedbejte změnu objemu a teploty. 5pt

## Část B

Zahříváním získaného hydroxidu zinečnatého vzniká oxid zinečnatý podle rovnice:

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

Redukcí oxidu zinečnatého vodíkem vzniká kovový zinek:

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

**B.1** Aby reakce (7) probíhala při tlaku vodíku 1 bar, je třeba snížit parciální tlak vznikající vodní páry. **Vypočítejte** nejvyšší parciální tlak vodní páry, při kterém bude při $300\ ^\circ\mathrm{C}$ probíhat reakce (7). Slučovací Gibbsovy energie složek při $300\ ^\circ\mathrm{C}$ a 1 bar jsou:
$\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300\ ^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$,
$\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300\ ^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$. 4pt

V bateriích typu kov–vzduch se kovový zinek používá jako záporná elektroda (anoda). Elektroda se skládá ze Zn a ZnO. Elektřinu produkuje následující článková reakce s napětím $E^\circ$ při $25\ ^\circ\mathrm{C}$ a tlaku 1 bar.

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

**B.2** Baterie zinek–vzduch byla vybíjena proudem 20 mA po dobu 24 hodin. **Vypočítejte** změnu hmotnosti anody baterie. 3pt



Hora Fudži

**B.3** Uvažujte změnu napětí baterie zinek–vzduch podle místa použití. **Vypočítejte** její napětí na vrcholu hory Fudži (nadmořská výška 3776 m) při únorové teplotě $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$. Závislost atmosférického tlaku na nadmořské výšce $h\,[\mathrm{m}]$ a teplotě $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ udává rovnice: 5pt

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

Molární zlomek kyslíku v atmosféře je $21\,\%$. Změna Gibbsovy energie reakce (8) je $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3,26 \times 10^{2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ při $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ a tlaku 1 bar.

**B.4** **Vypočítejte** změnu Gibbsovy energie reakce (6) při $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Standardní redukční potenciály při $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ a tlaku 1 bar uvádí poloreakce (10) a (11). 9pt

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

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

# Synku, vzrušující chemie zinku!

## Část A

**A.1** (6 pt)

_____ < pH < _____

**A.2** (5 pt)

_____ %

## Část B

**B.1** (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

**B.2** (3 pt)

_____ g

**B.3** (5 pt)

V

**B.4** (9 pt)

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

**CZE-1 C-5 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 5
## Cover sheet

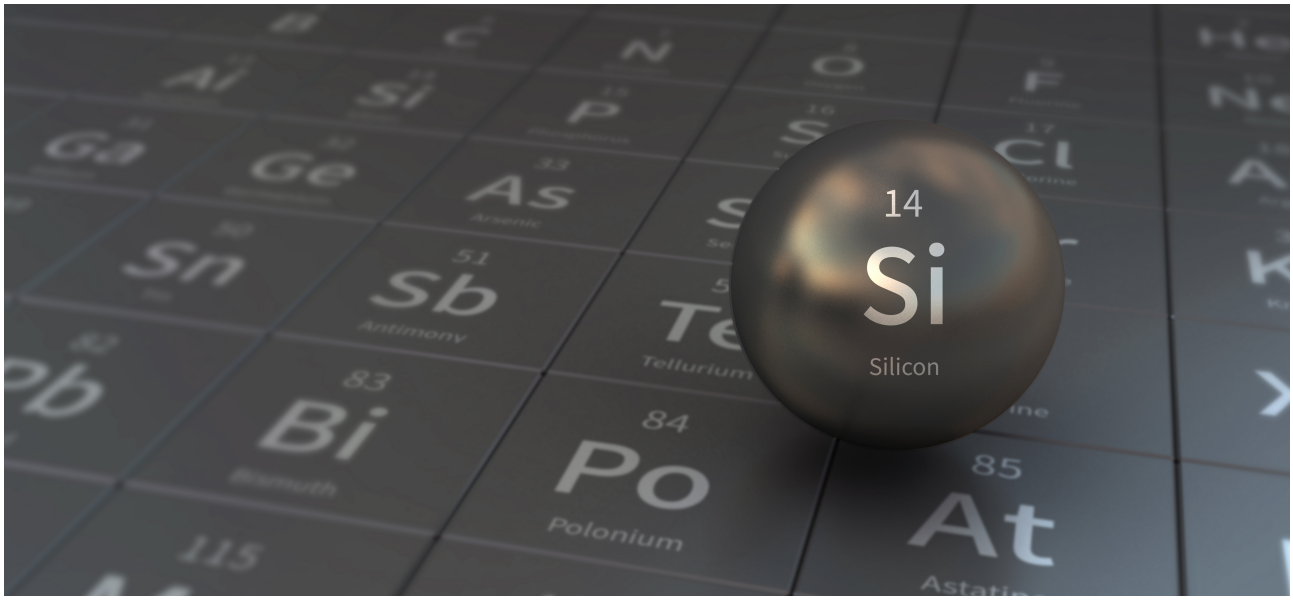
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

# Q5-1

Czech (Czech Republic)

## Záhadné silikony

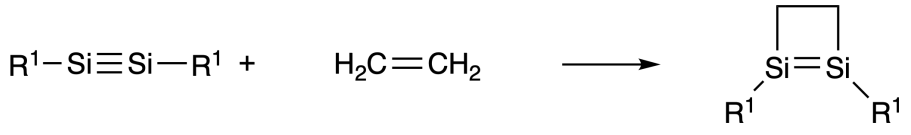
| 12 % z celku | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | **Celkem** |
| Maximální body | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | **60** |
| Zisk | | | | | | | | |




Přestože je křemík stejně jako uhlík prvkem 14. skupiny, vlastnosti obou prvků se značně liší.

### Část A

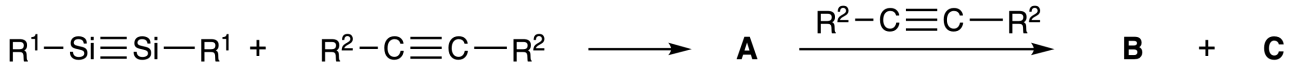
Na rozdíl od trojné vazby uhlík–uhlík je trojná vazba křemík–křemík ve sloučenině s obecným vzorcem $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (kde R je organický substituent) extrémně reaktivní. Příkladem je reakce s ethenem, při níž vzniká cyklický produkt obsahující čtyřčlenný cyklus.




Při reakci látky $R^1–Si \equiv Si–R^1$ s alkynem ($R^2–C \equiv C–R^2$) vzniká nejprve látka **A** obsahující čtyřčlenný cyklus. Následnou reakcí další molekuly alkynu ($R^2–C \equiv C–R^2$) s látkou **A** vznikají izomery **B** a **C**, které mají cyklickou konjugovanou strukturu podobnou benzenu. Tyto sloučeniny, tzv. disilabenzeny, obsahují šestičlenný kruh a mohou být popsané vzorcem $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

# Q5-2

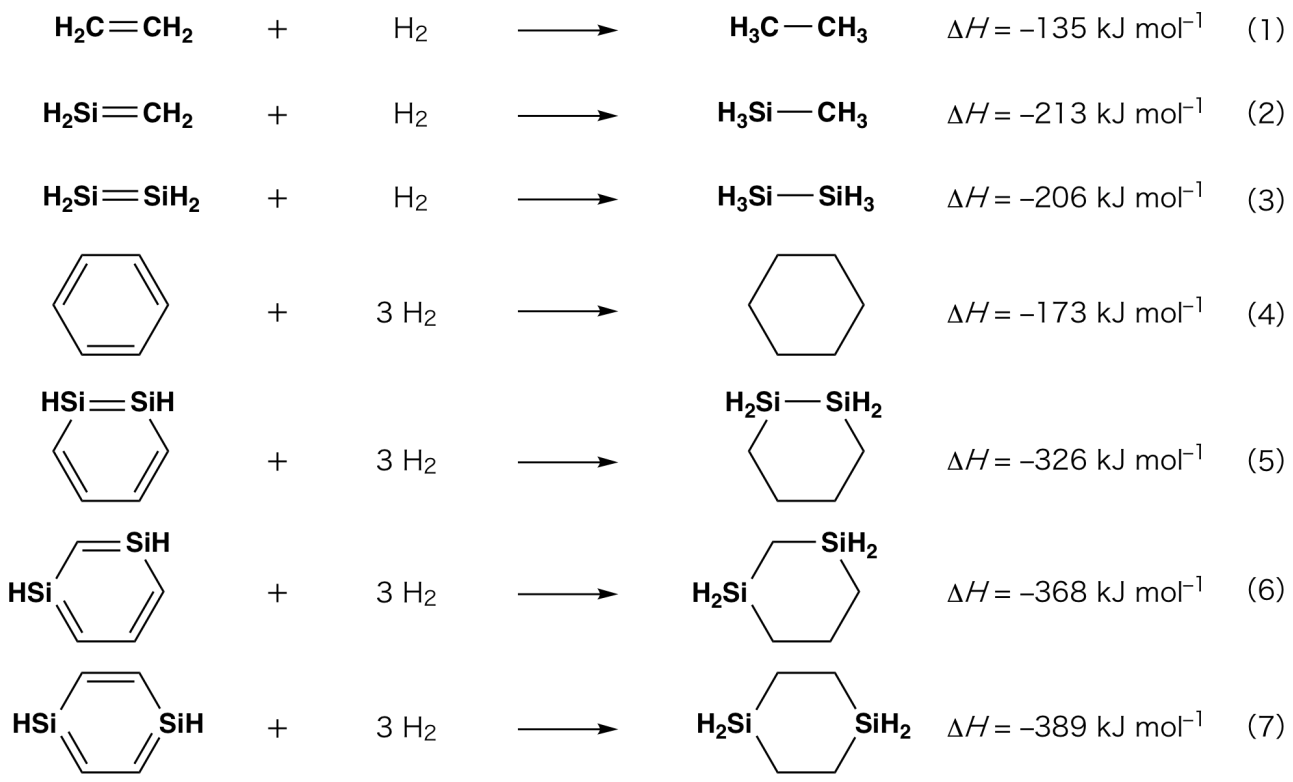
Czech (Czech Republic)




$^{13}C$ NMR spektrum kostry $Si_2C_4$ šestičlenného kruhu vykazuje dva signály u látky **B** a jeden signál u látky **C**.

**A.1** **Nakreslete** strukturní vzorce látek **A**, **B**, a **C** s použitím symbolů $R^1$, $R^2$, Si a C. Postačí vždy jedna z možných rezonančních struktur. 9pt

**A.2** **Vypočítejte** aromatickou stabilizační energii (ASE) pro benzen a látku **C** (kde $R^1 = R^2 = H$). Vyjděte ze změn enthalpie pro hydrogenace nenasycených systémů znázorněných na Obr. 1. Výsledek uveďte jako kladné číslo. 7pt




Obr. 1

Při zahřátí roztoku látky **C** v xylenu dochází k izomeraci látky **C** na rovnovážnou směs látek **D** a **E**. Molární poměr je **D** : **E** = 1 : 40,0 při 50,0 °C a **D** : **E** = 1 : 20,0 při 120,0 °C.

**A.3** **Vypočítejte** $\Delta H$ přeměny **D** na **E**. Předpokládejte, že $\Delta H$ nezávisí na teplotě. 6pt

Izomerace látky **C** na **D** a **E** probíhá přeměnou $\pi$-vazeb na $\sigma$-vazby bez štěpení jakékoliv $\sigma$-vazby. $^{13}C$ NMR spektrum vykazuje jeden signál pro kostru $Si_2C_4$ látky **D** a dva signály pro kostru látky **E**. Látka **D** neobsahuje tříčlenné cykly a látka **E** obsahuje dva tříčlenné cykly sdílející jednu stranu.

**A.4** **Nakreslete** strukturní vzorce látek **D** a **E**. Použijte symboly $R^1$, $R^2$, Si a C. 10pt

## Část B

S elektronegativními prvky, jako je fluor, tvoří křemík sloučeniny s vysokým koordinačním číslem (> 4). Podobně jako fluoridy kovů jsou fluoridy křemíku s vysokým koordinačním číslem často používány jako fluorační činidla.

Fluorace $CCl_4$ pomocí $Na_2SiF_6$ byla provedena následovně.

- **Standardizace roztoku $Na_2SiF_6$**

· Příprava roztoků

Vodný roztok **F**: 0,855 g $Na_2SiF_6$ (188,053 g mol$^{-1}$) bylo rozpuštěno ve vodě (výsledný objem: 200 mL).

Vodný roztok **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol$^{-1}$) bylo rozpuštěno ve vodě (výsledný objem: 200 mL).

· Stanovení

Srážecí titrace roztoku **F** (50,0 mL) byla provedena přikapáváním roztoku **G** v přítomnosti xylenolové oranže, která se jako indikátor koordinuje k $Ce^{3+}$. Po přidání 18,8 mL roztoku **G** přešla barva ze žluté na purpurovou. Vzniklá sraženina je binární sloučeninou $Ce^{3+}$ a jediný produkt obsahující křemík je $Si(OH)_4$.

**B.1** **Napište** vyčíslenou rovnici reakce $Na_2SiF_6$ s $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reakce $CCl_4$ s $Na_2SiF_6$**

(Ztráty hmoty, například odpařením, jsou během následujících operací zanedbatelné.)

$Na_2SiF_6$ ($x$ [g]) byl přidán k $CCl_4$ (500,0 g) a směs byla zahřáta na 300 °C v uzavřeném tlakovém reaktoru. Nezreagovaný $Na_2SiF_6$ a vzniklý NaCl byly odfiltrovány. Filtrát byl naředěn $CCl_4$ na konečný objem 1,00 L (roztok **H**). $^{29}Si$ a $^{19}F$ NMR spektra roztoku **H** ukázala $SiF_4$ jako jedinou sloučeninu křemíku. $^{19}F$ NMR spektrum obsahovalo kromě signálu $SiF_4$ i signály odpovídající $CFCl_3$, $CF_2Cl_2$, $CF_3Cl$ a $CF_4$ (viz Tabulka 1). Integrální intenzity v $^{19}F$ NMR spektru jsou úměrné počtu fluorových jader.

Tabulka 1

| $^{19}F$ NMR data | $CFCl_3$ | $CF_2Cl_2$ | $CF_3Cl$ | $CF_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Integrální intezita | 45,0 | 65,0 | 18,0 | 2,0 |

$SiF_4$ je hydrolyzován za vzniku $H_2SiF_6$ podle následující rovnice:

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

Roztok **H** (10 mL) byl přidán do nadbytku vody, což vedlo k úplné hydrolýze $SiF_4$. Po oddělení byla $H_2SiF_6$ vzniklá hydrolýzou neutralizována a kompletně převedena na $Na_2SiF_6$ (vodný roztok **J**).

Sraženina nezreagovaného $Na_2SiF_6$ a NaCl, odfiltrovaná na začátku (označená podtržením), byla úplně rozpuštěna ve vodě (roztok **K**; 10,0 L).

Následně byly provedeny další srážecí titrace pomocí rotoku **G**. Body ekvivalence byly následující:

Pro roztok **J** (celý objem): 61,6 mL.

Pro 100 mL roztoku **K**: 44,4 mL.

Přítomnost NaCl nebo $SiO_2$ nemá vliv na srážecí titraci.

| | | |
|---|---|---|
| **B.2** | **Vypočítejte** hmotnost NaCl vzniklého v reaktoru (podtržená část textu). **Vypočítejte** hmotnost ($x$ [g]) $Na_2SiF_6$ použitého jako reaktantu. | 15pt |

| | | |
|---|---|---|
| **B.3** | 77,8 % použitého $CCl_4$ nezreagovalo. **Vypočítejte** hmotnost vzniklého $CF_3Cl$. | 8pt |

# Záhadné silikony

## Část 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)

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

**A.4** (10 pt)

| **D** (5 pt) | **E** (5 pt) |
|---|---|
| | |

## Část B

**B.1** (5 pt)

**B.2** (15 pt)

(Pokračování na následující straně)

**B.2 (cont.)**

NaCl : _____ g, $Na_2SiF_6$ : _____ g

**B.3** (8 pt)

$CF_3Cl$ : _____ g

**CZE-1 C-6 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 6
## Cover sheet

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

# Tvrdá chemie kovů v přechodu

| 13 % z celku | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | **Celkem** |
| Maximální body | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | **45** |
| Zisk | | | | | | | | | | | |



Sopka na ostrově Sakurajima

## Část A

V Japonsku je spousta sopek. Při chladnutí magmatu se část přítomných iontů přechodných kovů ($M^{n+}$) inkorporuje do vznikajících křemičitanových nerostů. Ionty $M^{n+}$ jsou koordinovány oxidovými ionty ($O^{2-}$). V magmatu mají koordinační číslo 4 a tetraedrickou geometrii ($T_d$), v křemičitanových nerostech mají koordinační číslo 6 a oktaedrickou geometrii ($O_h$) . V obou případech mají vysokospinovou konfiguraci. Distribuční koeficient $D$ iontu $M^{n+}$ mezi křemičitanové nerosty a magma je definován:

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

kde $[M]_s$ je koncentrace iontů $M^{n+}$ v křemičitanových nerostech, $[M]_l$ v magmatu. Následující tabulka uvádí hodnoty $D$ pro $Cr^{2+}$a $Mn^{2+}$:

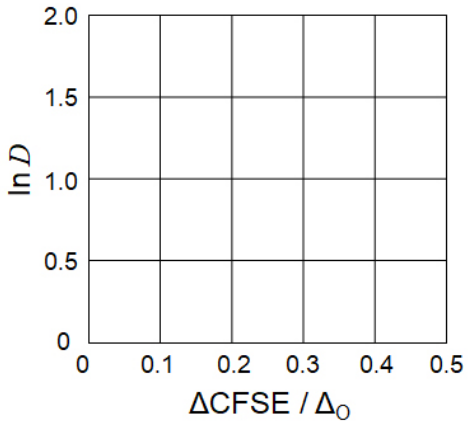
| | $Cr^{2+}$ | $Mn^{2+}$ |
|---|---|---|
| $D$ | 7.2 | 1.1 |

$\Delta_O$ je velikost štěpení d-orbitalů a $CFSE^O$ stabilizační energie krystalového pole pro ion $M^{n+}$ v oktaedric-

kém poli $O_h$. Analogicky jsou hodnoty $\Delta_T$ a $CFSE^T$ označeny pro tetraedrické pole $T_d$.

**A.1** **Vypočítejte** $\Delta CFSE = |CFSE^O - CFSE^T|$ jako funkci $\Delta_O$ pro ionty $Cr^{2+}$, $Mn^{2+}$ a $Co^{2+}$; platí: $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

**A.2** Vynesením ln $D$ v závislosti na hodnotě podílu $\Delta CFSE / \Delta_O$ do grafu níže získáme lineární závislost. **Odhadněte** hodnotu $D$ pro ion $Co^{2+}$. 3pt



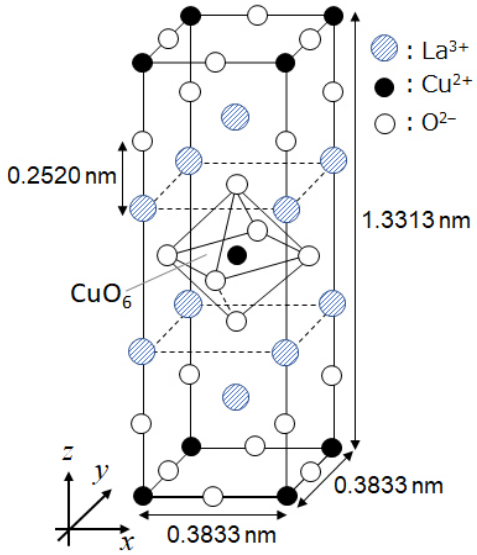

Oxidy kovů MO (kde M je Ca, Ti, V, Mn nebo Co) krystalizují ve struktuře soli kamenné, kde ionty $M^{n+}$ obsazují oktaedrické ($O_h$) polohy a mají vysokospinovou konfiguraci. Mřížkové enthalpie těchto oxidů jsou ovlivněny zejména coulombickými interakcemi závislými na náboji a poloměru kationtu a příspěvku CFSE pro $M^{n+}$ v $O_h$ poli.

**A.3** **Vyberte** jednu možnost, kde jsou správně přiřazené mřížkové enthalpie [kJ mol$^{-1}$]. 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 |

## Část B

Směsný oxid **A** obsahující $La^{3+}$ a $Cu^{2+}$ má tetragonální elementární buňku (Obr. 1). V oktaedru $[CuO_6]$ je vzdálenost atomů Cu–O ve směru osy *z* ($l_z$) větší než ve směru osy *x* ($l_x$), jednotka $[CuO_6]$ je tedy oproti pravidelné $O_h$ geometrii deformovaná. Tato deformace ruší degeneraci orbitalů $e_g$ ($d_{x^2-y^2}$ a $d_{z^2}$).




Obr. 1

Látka **A** se připravuje tepelným rozkladem (pyrolýzou) komplexu **B**, který vzniká reakcí chloridů kovů se zředěným vodným roztokem amoniaku obsahujícím dvojsytnou kyselinu čtvercovou ($C_4H_2O_4$). Komplex **B** při pyrolýze v suchém vzduchu při teplotě 200 °C ztrácí 29,1 % hmotnosti odpovídající krystalové vodě, další úbytek hmotnosti při zahřívání na 700 °C odpovídá uvolnění $CO_2$. Celkový hmotnostní úbytek při úplné přeměně **B** na **A** je 63,6 %. Při pyrolýze se uvolňuje pouze voda a $CO_2$.

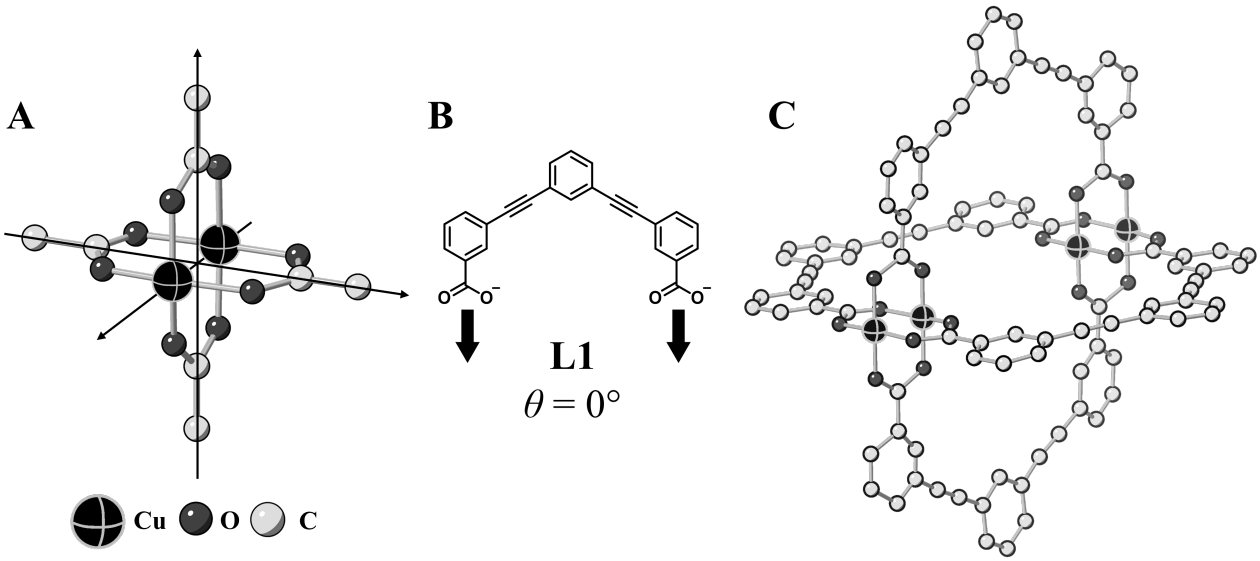
| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Napište** vzorce látek **A** a **B**. | 6pt |
| **B.2** | **Vypočítejte** vzdálenosti $l_x$ a $l_z$ s využitím Obr. 1. | 4pt |
| **B.3** | **Označte** rozštěpené $e_g$ orbitaly ($d_{x^2-y^2}$ a $d_{z^2}$) v iontu $Cu^{2+}$ v deformovaném oktaedru $[CuO_6]$ v látce **A** na Obr. 1.<br>**Zakreslete** elektronovou konfiguraci do tečkovaného boxu. | 4pt |

Látka **A** je izolant. Substitucí jednoho iontu $La^{3+}$ jedním iontem $Sr^{2+}$ vzniká v mřížce díra, která může vést elektrický proud. V důsledku toho vykazuje $Sr^{2+}$□dopovaná látka **A** pod 38 K supravodivost. Při substituci látky **A** bylo vygenerováno $2.05 \times 10^{27}$ děr $m^{-3}$.

| | | |
|---|---|---|
| **B.4** | **Vypočítejte** procentuální podíl iontů $La^{3+}$ substituovaných ionty $Sr^{2+}$ na základě molárního poměru substituční reakce. Předpokládejte, že valence stavebních iontů a krystalová struktura se substitucí nezměnila. | 4pt |

## Část C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ se skládá ze čtyř iontů $CH_3CO_2^-$ koordinovaných ke dvěma iontům $Cu^{2+}$ (Obr. 2A). Molekula $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ má vysokou symetrii se dvěma osami procházejícími atomy uhlíku a osou procházející ionty $Cu^{2+}$. Tyto tři osy jsou vzájemně kolmé. Když se místo iontu $CH_3CO_2^-$ použije dikarboxylátový ligand, vznikne "klecový komplex". Klecový komplex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ je tvořen planárním dikarboxylátem **L1** (Obr. 2B) a ionty $Cu^{2+}$ (Obr. 2C). Úhel $\theta$ mezi směry koordinace karboxylových skupin (naznačeny šipkami v Obr. 2B) určuje strukturu klece. Úhel $\theta$ pro **L1** je 0°. V Obr. 2 nejsou uvedeny atomy vodíku.

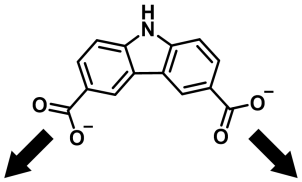



Obr. 2

# Q6-5

Czech (Czech Republic)

**C.1** Úhel $\theta$ planárního dikarboxylátu **L2** je 90˚. Pokud složení klecového komplexu tvořeného **L2** a $Cu^{2+}$ je $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **<u>uveďte</u>** kombinaci nejmenších celých čísel *n* a *m*. Předpokládejte, že se na ionty $Cu^{2+}$ koordinují pouze $CO_2^-$ skupiny látky **L2**. 5pt



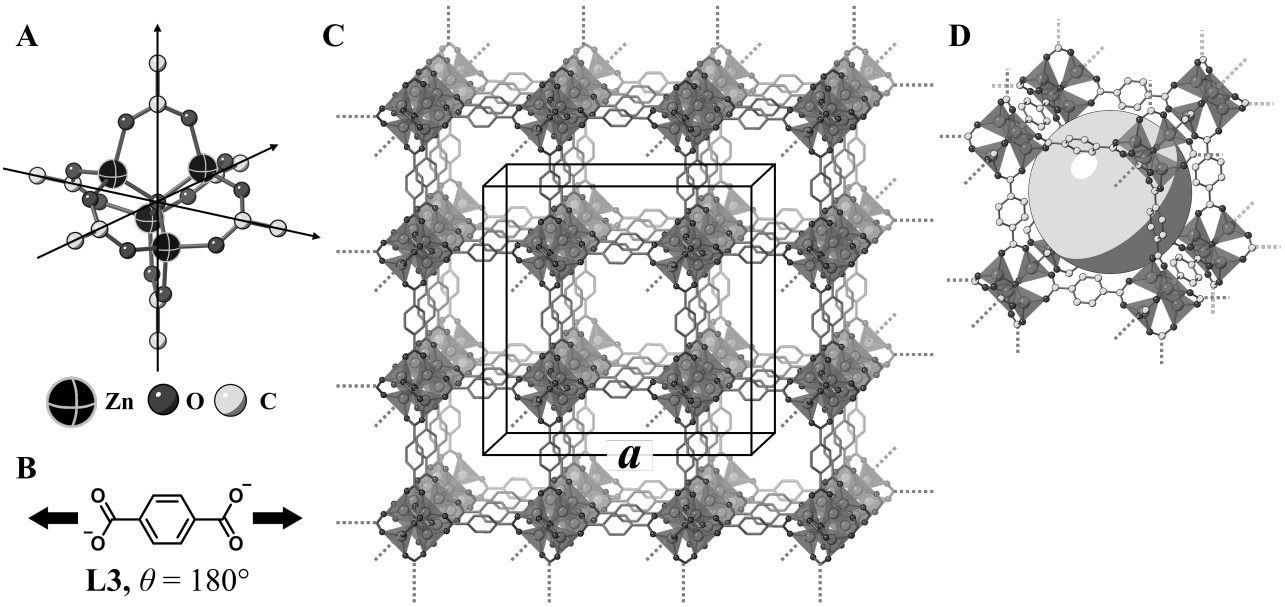
**L2**

$\theta = 90°$

# Q6-6

Czech (Czech Republic)

Zinečnatý komplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ je tvořen čtyřmi ionty $Zn^{2+}$, šesti ionty $CH_3CO_2^-$ a jedním iontem $O^{2-}$ (Obr. 3A). V komplexu $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ je ion $O^{2-}$ ve středu a tři osy procházející atomy uhlíku iontů $CH_3CO_2^-$ jsou vzájemně kolmé. Když se místo $CH_3CO_2^-$ použije *p*-benzendikarboxylát (Obr. 3B, **L3**, $\theta$ = 180°) , $Zn^{2+}$ klastry jsou vzájemně propojené a tvoří pevnou krystalickou látku **X**, která se označuje jako "porézní koordinační polymer" (Obr. 3C). Složení látky **X** je $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, má krychlovou krystalovou strukturu s nanopóry. Na Obr. 3D je nanopór zobrazen jako koule, ionty $Zn^{2+}$ s tetraedrickým okolím jsou na Obr. 3C a 3D zakresleny jako tmavě šedivé polyedry. Na Obr. 3 nejsou zakresleny atomy vodíku.




Obr. 3

| | | |
|---|---|---|
| **C.2** | Látka **X** má krychlovou elementární buňku s délkou hrany *a* (Obr. 3C) a hustotu 0,592 g cm$^{-3}$. **Vypočítejte** délku *a* v cm. | 5pt |

| | | |
|---|---|---|
| **C.3** | Látka **X** obsahuje velké množství pórů a 1 g **X** může pohltit $3,0\times10^2$ mL plynného $CO_2$ při 25 °C a tlaku 1 bar. **Vypočítejte** průměrný počet molekul $CO_2$ připadajících na jeden pór. | 5pt |

# Tvrdá chemie kovů v přechodu

## Část A

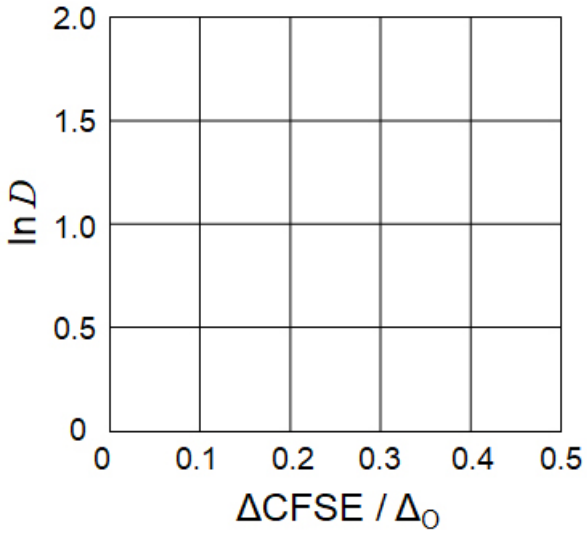
**A.1** (6 pt)

$Cr^{2+}$ : _____ $\Delta_O$

$Mn^{2+}$ : _____ $\Delta_O$

$Co^{2+}$ : _____ $\Delta_O$

**A.2** (3 pt)




$D$ : _____

**A.3** (3 pt)

_____

## Část B

**B.1** (6 pt)

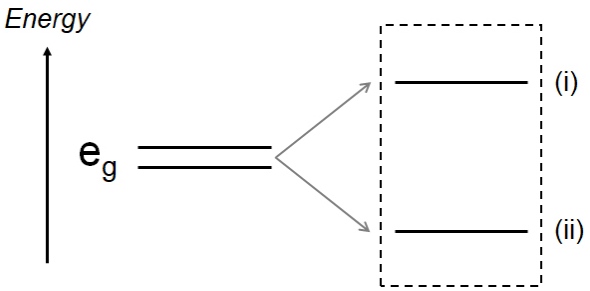
A : _____ B : _____

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

(i) : _____ (ii) : _____




**B.4** (4 pt)

_____ %

## Část C

**C.1** (5 pt)

$n =$ _____ $m =$ _____

**C.2** (5 pt)

$a =$ _____ cm

**C.3** (5 pt)

CZE-1 C-7 C-1

**CZE-1 C-7 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 7
## Cover sheet

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

# Hrátky s aromaticitou

| 13 % z celku | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | **Celkem** |
| Maximální body | 5 | 2 | 19 | 10 | **36** |
| Zisk | | | | | |

Prof. Nozoe (1902–1996) odstartoval výzkum nebenzenoidních aromatických látek, které jsou dnes neodmyslitelnou částí organické chemie.



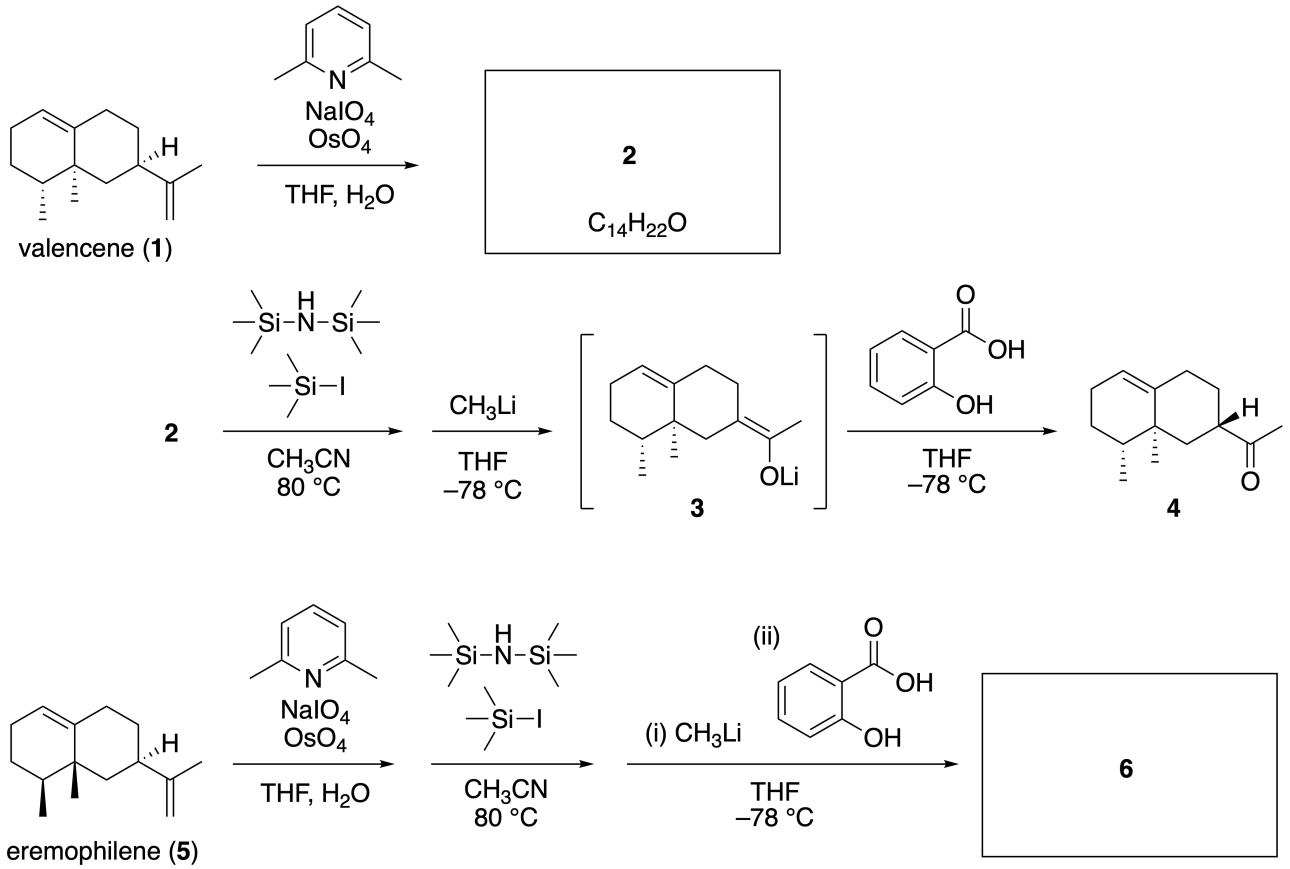
Zdroj: Tohoku Univ.

## Část A

Lineariifolianon je přírodní látka izolovaná z *Inula linariifolia*. Z valencenu (**1**) poskytuje jednokroková přeměna látku **2**, která je ve třech krocích převedena přes látku **3** na keton **4**. Eremophilen (**5**) je analogickými čtyřmi kroky převeden na látku **6**.

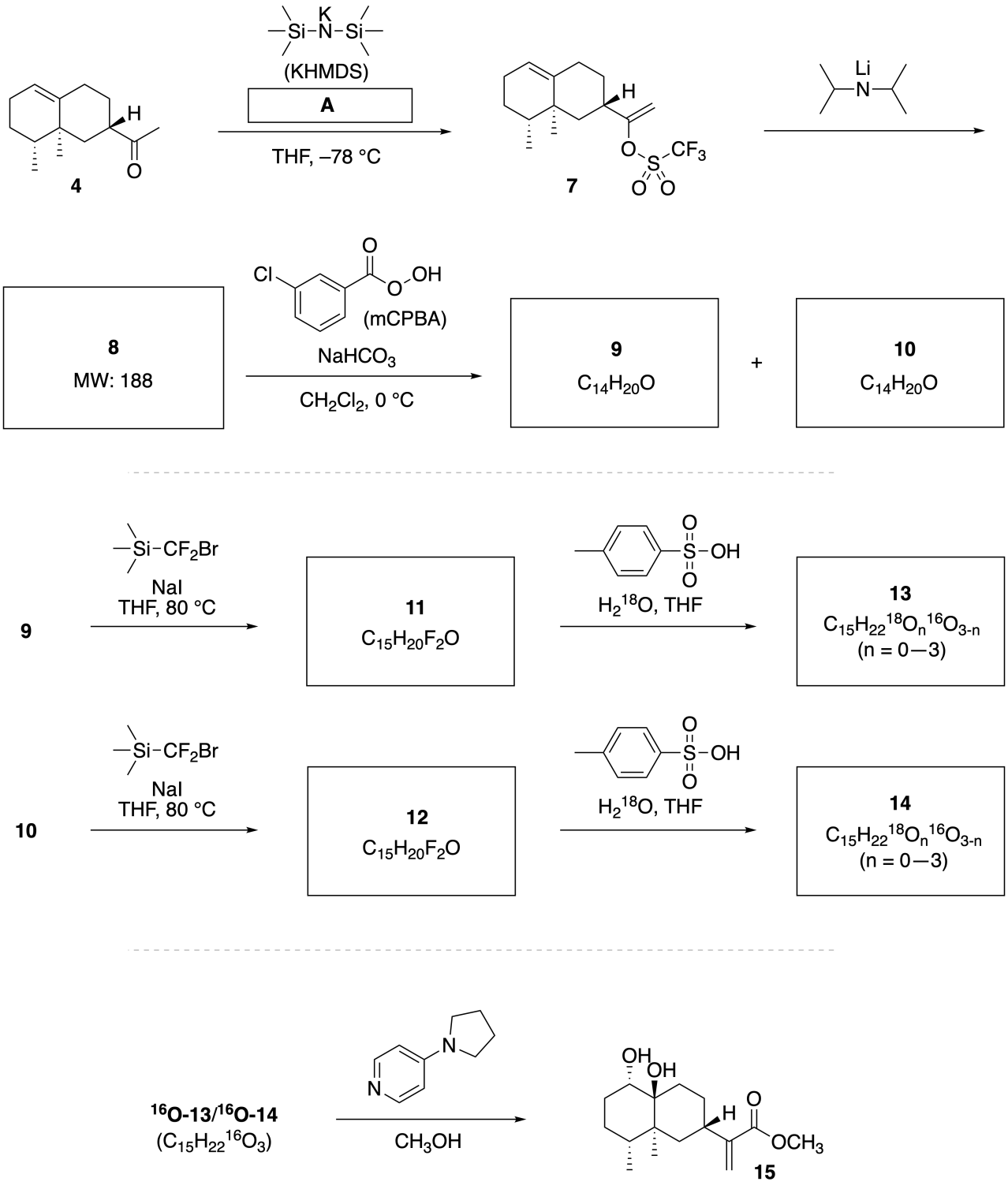


*Inula linariifolia*

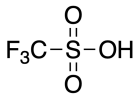
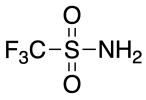
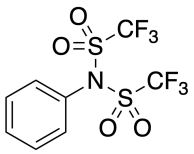
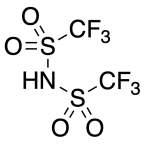



| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **<u>Nakreslete</u>** struktury látek **2** a **6** a zřetelně vyznačte stereochemii. | 5pt |

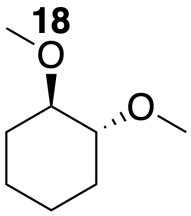
Keton **4** je následně převeden na ester **15**. Látka **8** (molární hmotnost 188) má zachována všechna stereogenní centra látky **7**. Látky **9** a **10** mají pět stereogenních center a neobsahují dvojnou vazbu uhlík-uhlík. $H_2{}^{18}O$ je použita namísto $H_2{}^{16}O$ pro syntézu $^{18}O$-značených linearifolianonů **13** a **14** z látek **11** a **12**. Sloučeniny **13** a **14** jsou $^{18}O$-značené izotopomery. Zanedbáme-li izotopové značení, obě látky **13** a **14** poskytují stejný produkt **15** se stejnou stereochemií.


K
Si–N–Si
(KHMDS)
A
THF, –78 °C
H
O
4
7
O
S
CF3
O O
Li
N
8
MW: 188
Cl
O
OH
O
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O
Si–CF2Br
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
S–OH
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
12
C15H20F2O
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
OH
OH
OCH3
15

**A.2** **Vyberte** vhodné činidlo **A**. 2pt

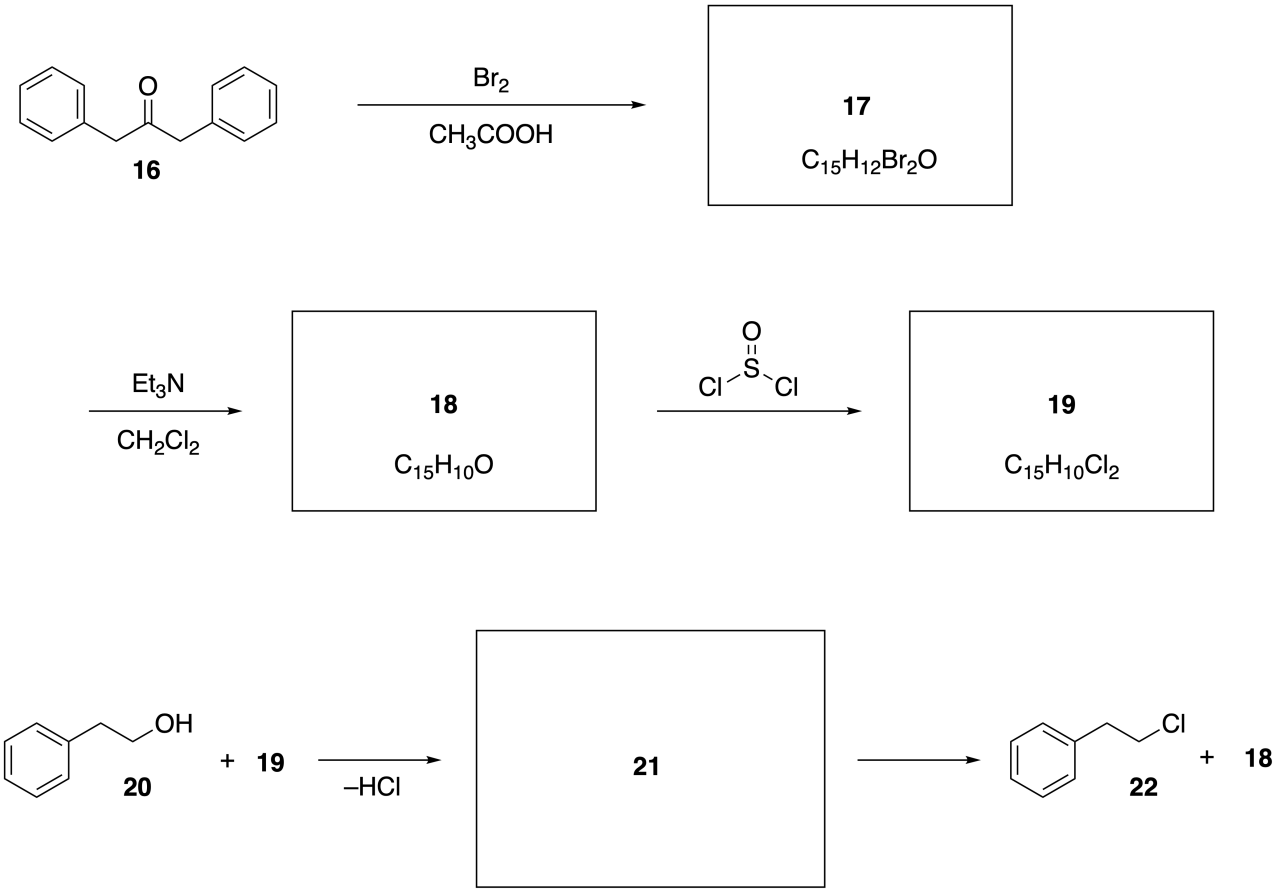
**I**  **II**  **III**  **IV** 

**A.3** **Nakreslete** struktury látek **8**–**14** a zřetelně vyznačte stereochemii. **Vyznačte** také $^{18}O$ atomy v látkách **13** a **14** podle níže uvedeného příkladu. 19pt



## Část B

Syntéza látky **19** je znázorněna níže. Látka **19** může být v souvislosti s nebenzenoidní aromaticitou využita jako aktivátor alkoholů. Látka **20** byla převedena na látku **22** přes intermediátní iontový pár **21**. Přestože NMR indikovalo vznik látky **21**, tato látka se postupně rozkládala na látky **18** a **22**.




$^1$H NMR ($CD_3CN$, 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** | **Nakreslete** struktury látek **17**–**19** a **21**. Neuvažujte stereochemii. | 10pt |

# Hrátky s aromaticitou

## Část 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)

## Část B

**B.1** (10 pt)

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

**CZE-1 C-8 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 8
## Cover sheet

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

# Q8-1

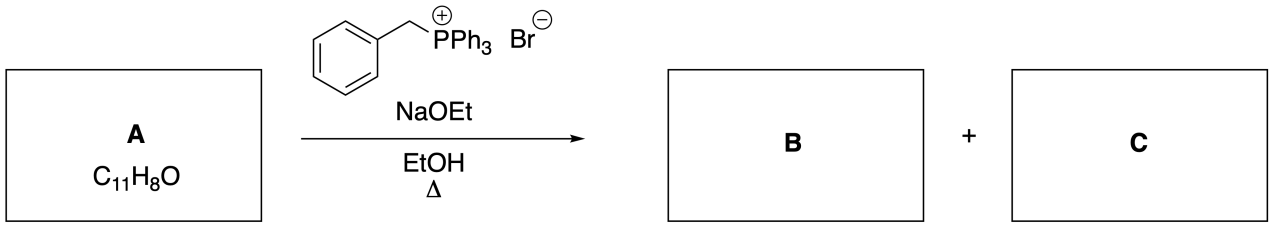
Czech (Czech Republic)

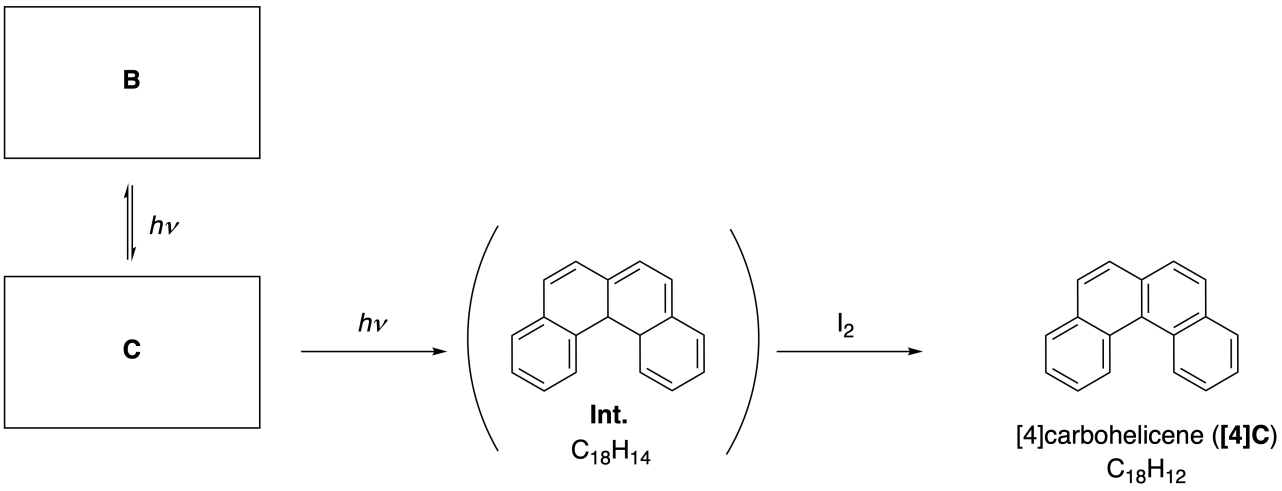
# Dynamické organické molekuly a jejich chiralita

| 11 % z celku | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | **Celkem** |
| Maximální body | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | **26** |
| Zisk | | | | | | |

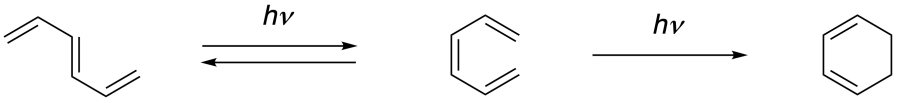
## Část A

Polycyklické aromatické uhlovodíky s *ortho*-kondenzovanými aromatickými kruhy se nazývají [*n*]karbohelicény, kde písmeno *n* udává počet šestičlenných kruhů. Syntéza [4]karbohelicenu (**[4]C**) využívá fotoreakce a probíhá přes intermediát (**Int.**), který je následně oxidován jodem.




Fotoreakce probíhjí analogicky jako reakce v následujícím příkladu.



# Q8-2

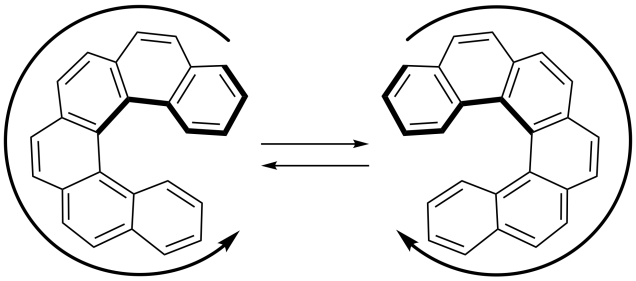
Czech (Czech Republic)

**Poznámka: V celé Úloze 8 kreslete aromáty s využitím střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb, jak je naznačeno v případě karbohelicenu. Pro znázornění konjugovaného $\pi$-systému nepoužívejte kroužky.**

| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **Nakreslete** struktury látek **A**–**C**. Stereoizomery uvažujte jako odlišné struktury. | 9pt |

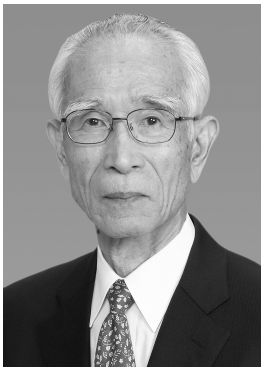
| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | Pokusy o syntézu [5]karbohelicenu ze stejné fosfoniové soli a příslušné druhé výchozí látky poskytly pouze stopová množství [5]karbohelicenu. Hlavním produktem byla látka **D** s molární hmotností o 2 Da nižší, než je molární hmotnost [5]karbohelicenu. Posuny látky **D** v $^1$H NMR spektru:<br>**D** ($\delta$, ppm v $CS_2$, laboratorní teplota): 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)<br>**Nakreslete** strukturu látky **D**. | 3pt |

Karboheliceny s pěti a více jádry vykazují helikální chiralitu. Přechod jednoho enantiomeru na druhý (interkonverze) je u těchto helicenů za laboratorní teploty značně pomalá. Konfigurace [*n*]karbohelicenů je definována pomocí stereodeskriptorů (*M*) a (*P*), jak je ukázáno na následujícím obrázku.



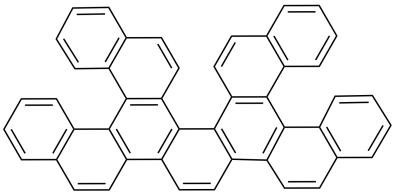
(*M*) (*P*)

[*n*]Karboheliceny s *n* vyšším než 4 mohou být rozděleny na enantiomery pomocí chromatografie na chirální stacionární fázi, kterou vyvinul profesor Yoshio Okamoto.

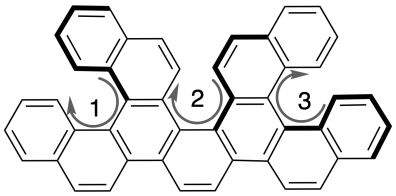


Fotografii poskytla Japan Prize Foundation.

Vícenásobné heliceny jsou látky, které ve své molekule obsahují dvě nebo více helicenových jednotek. Díky přítomnosti helicenových jednotek existují ve formě několika stereoizomerů. Například látka **E** obsahuje ve své molekule tři [5]karbohelicenové jednotky. Jeden ze stereoizomerů látky **E** může být popsán jako (*P*, *P*, *P*), jak je znázorněno na obrázku.

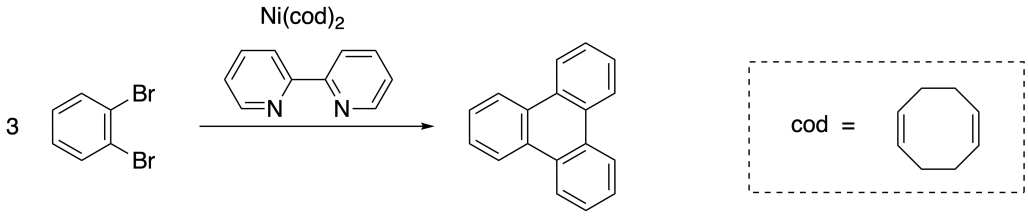


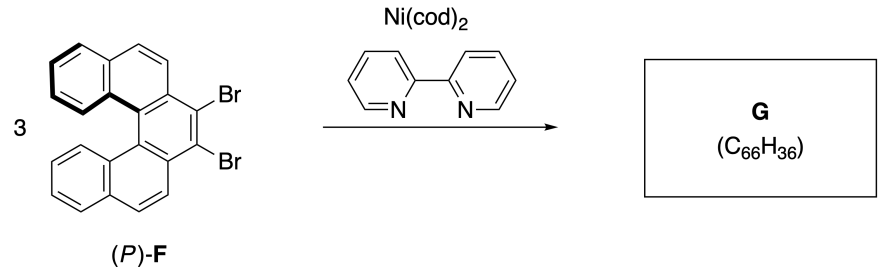
**E**




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

**A.3** Niklem katalyzovaná trimerizace 1,2-dibrombenzenu poskytuje trifenylen. Analogická reakce provedená s jedním enantiomerem látky **F**, (*P*)-**F**, vede k vícenásobnému helicenu **G** ($C_{66}H_{36}$). Za předpokladu, že během reakce nedochází k interkonverzi mezi stereoizomery, **identifikujte** všechny možné stereoizomery látky **G**, které při této reakci vznikají; neuvažujte duplicitní struktury. Zvolte jeden izomer a ten nakreslete celý, s vyznačením chirality tak, jak je ukázáno na obrázku výše a s číselným označením helicenových jednotek. Ostatní stereoizomery vypište pouze pomocí číselného označení pozic a stereodeskriptorů *M* a *P* odpovídajících příslušným pozicím. Příklad: ostatní stereoizomery látky **E** mají být vypsány jako (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) a (*M*, *P*, *M*). 7pt



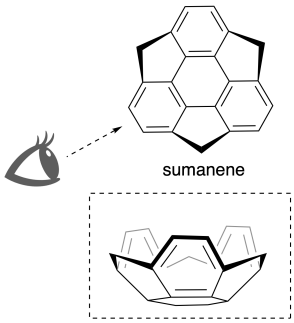




(*P*)-**F**

## Část B

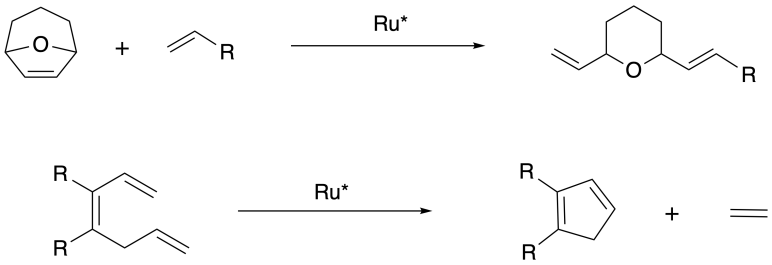
Sumanen je uhlovodík připomínající tvarem své molekuly misku. Byl poprvé popsán v Japonsku v roce 2003. Název sumanen pochází ze sanskrtu, v němž slovo *suman* znamená slunečnice.

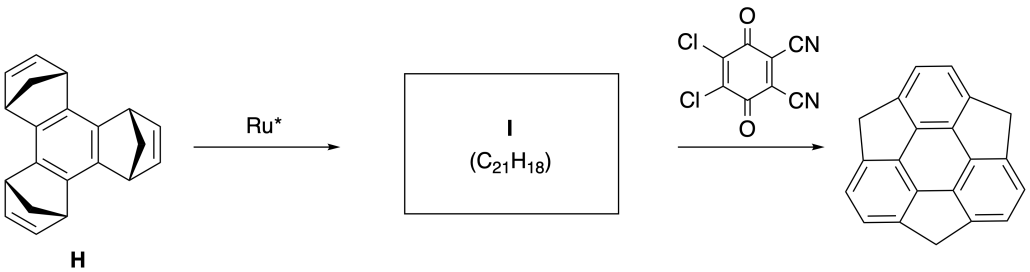
Syntetická sekvence vedoucí k sumanenu využívá metatezi s otevřením kruhu a metatezi s uzavřením kruhu.





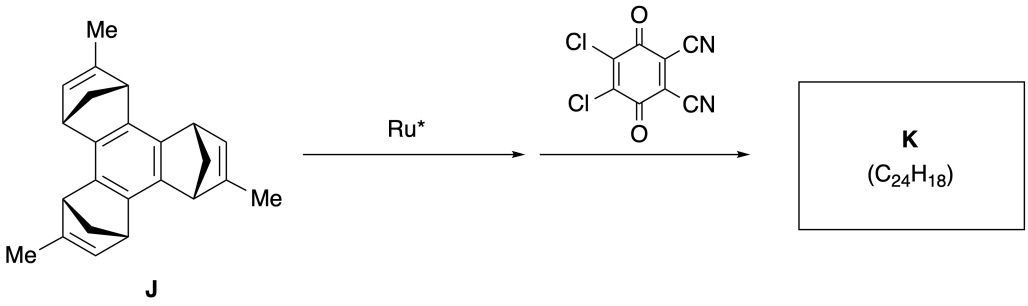

Ukázky obou reakcí, metateze s otevřením kruhu a metateze s uzavřením kruhu, probíhajících v přítomnosti rutheniového katalyzátoru (Ru*), jsou uvedeny na následujícím schématu.




H

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Nakreslete** strukturu intermediátu **I** (stereochemie není vyžadována). | 3pt |




**J**

| | | |
|---|---|---|
| **B.2** | Vyjdeme-li z opticky aktivního prekurzoru **J**, získáme analogickým sledem reakcí opticky aktivní derivát sumanenu **K**. Během obou metatezí nedochází k inverzi na stereogenních centrech v látce **J**. **Nakreslete** strukturu látky **K** včetně stereochemie. | 4pt |

# Dynamické organické molekuly a jejich chiralita

## Část A

**A.1** (9 pt)

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

**A.2** (3 pt)

**A.3** (7 pt)

## Část B

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

**CZE-1 C-9 C**
Marek Pavlica

# IChO
# Problem 9
## Cover sheet

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

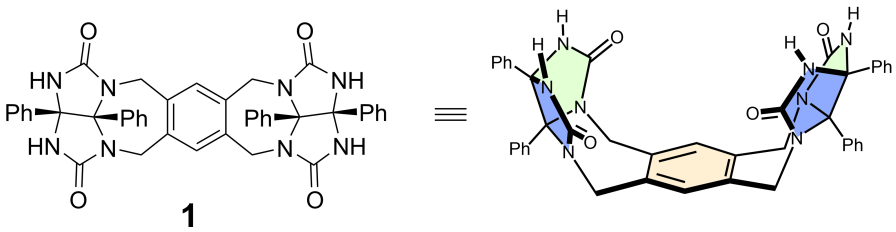
# Co má a nemá ráda kapsule

| 10 % z celku | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | **Celkem** |
| Maximální body | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | **23** |
| Zisk | | | | | | |

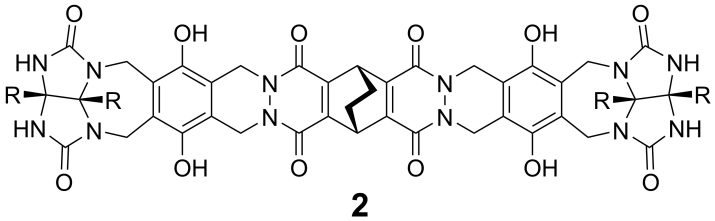
Tenisový míček je možné rozpárat na dva díly ve tvaru písmene U.



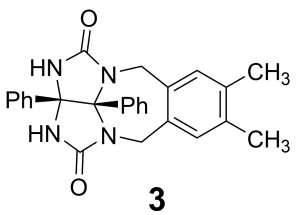
Látky **1** a **2** mají také tvar písmene U a odlišují se svou velikostí. Látka **3** byla připravena pro porovnání s látkou **1**. Dále byla studována schopnost těchto látek enkapsulovat (obalit) jiné molekuly.



**1**



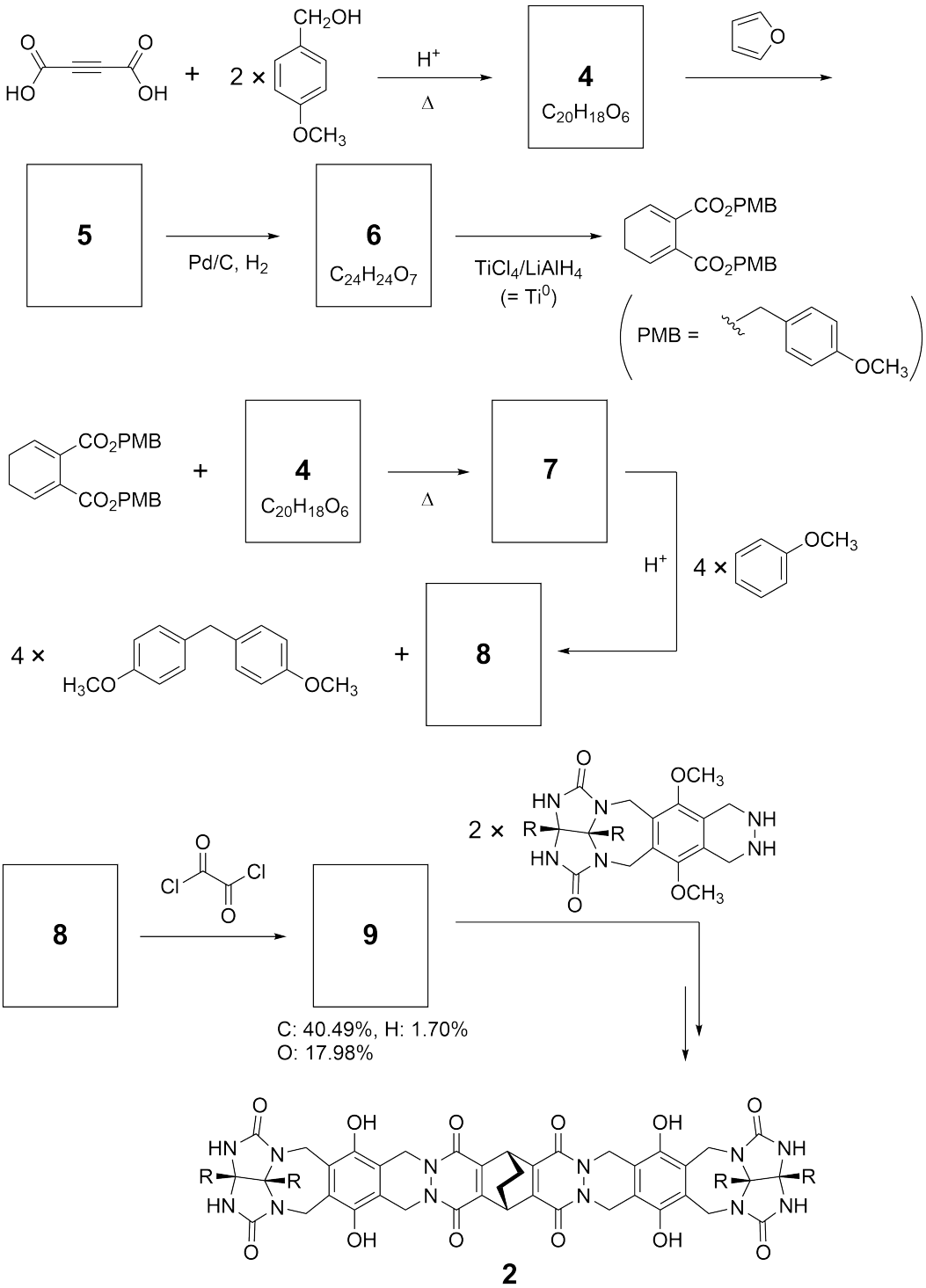
**2**



**3**

Následující schéma znázorňuje syntézu látky **2**. Látka **9** obsahuje 40,49 hm% C, 1,70 hm% H

a 17,98 hm% O. (hm% = hmotnostní procenta)



| | | |
|---|---|---|
| **A.1** | **Nakreslete** struktury látek **4**–**9**; neuvažujte stereochemii. Pro označení *p*-methoxybenzylové skupiny použijte zkratku ”PMB”, jako je to naznačeno ve schématu. | 13pt |

Zatímco v hmotnostním spektru látky **1** byl pozorován iontový pík odpovídající dimeru látky **1** ($\mathbf{1}_2$), ve spektru látky **3** nebyl pík odpovídající dimeru $\mathbf{3}_2$ pozorován. V $^1$H NMR spektru roztoku látky $\mathbf{1}_2$ byly všechny NH protony látky **1** chemicky ekvivalentní a jejich chemický posun se významně lišil od posunu protonů NH skupin v látce **3**. Z těchto dat se dá usoudit, že se mezi NH skupinami v jedné molekule látky **1** a atomy **X** v jiné molekule látky **1** tvoří vodíkové vazby za vzniku dimerní kapsuly.

| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | **Zakroužkujte** všechny atomy **X** ve struktuře látky **1**. | 2pt |

| | | |
|---|---|---|
| **A.3** | **Uveďte** počet vodíkových vazeb v dimerní kapsule ($\mathbf{1}_2$). | 2pt |

Dimerní kapsule $\mathbf{1}_2$ může ve svém vnitřním prostoru enkapsulovat malou molekulu **Z**. Enkapsulace může být popsána následující rovnicí:

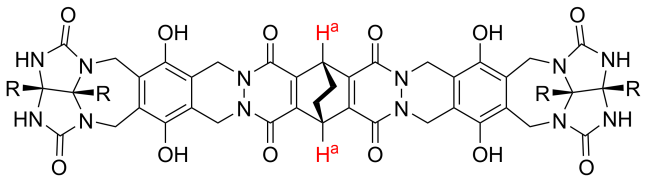
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Rovnovážná konstanta pro enkapsulaci látky **Z** do $\mathbf{1}_2$ je vyjádřena následovně:

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

Enkapsulace molekuly do kapsuly může být sledována pomocí NMR spektroskopie. Například látka $\mathbf{1}_2$ v $C_6D_6$ vykazuje jiné signály v $^1$H NMR spektru před a po přidání $CH_4$.

Látka **2** vytváří rigidní a větší dimerní kapsulu $\mathbf{2}_2$. $^1$H NMR spektrum dimeru $\mathbf{2}_2$ bylo měřeno v $C_6D_6$, $C_6D_5F$ a ve směsi rozpouštědel $C_6D_6$/$C_6D_5F$; ostatní podmínky byly pro všechna měření stejné. Chemické posuny protonů $H^a$ v látce **2** v těchto rozpouštědlech jsou shrnuty v následující tabulce. Žádné další signály protonů $H^a$ v látce **2**, s výjimkou těch uvedených v tabulce, nebyly pozorovány. Předpokládejte, že vnitřek kapsuly je vždy naplněn nejvyšším možným počtem molekul rozpouštědla a že každý signál odpovídá jednomu typu naplněné kapsuly.




**2**

| rozpouštědlo | $\delta$ (ppm) protonů $H^a$ |
|---|---|
| $C_6D_6$ | 4.60 |
| $C_6D_5F$ | 4.71 |
| $C_6D_6$ / $C_6D_5F$ | 4.60, 4.71, 4.82 |

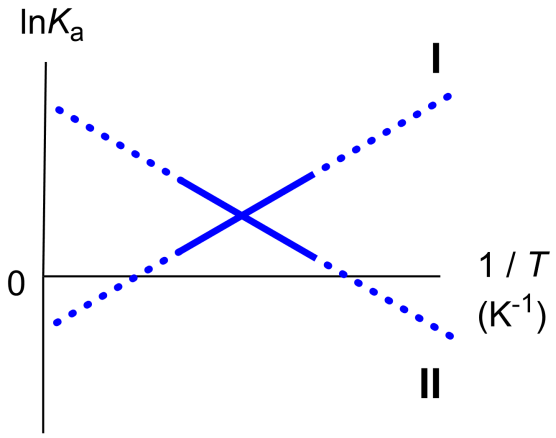
**A.4** **Určete** počet molekul $C_6D_6$ a $C_6D_5F$ enkapsulovaných v $\mathbf{2}_2$ pro každý signál $H^a$. 3pt

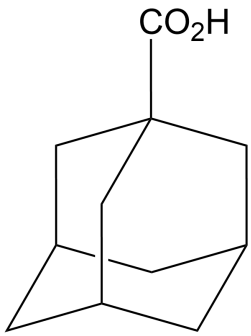
$^1$H NMR experimenty měřené v $C_6D_6$ ukázaly, že $\mathbf{2}_2$ může enkapsulovat jednu molekulu adamantan-1-karboxylové kyseliny (AdA). Konstanta asociace ($K_a$), definovaná podle níže uvedeného vztahu, byla stanovena pro různé teploty.

Pozn. solvent@$\mathbf{2}_2$ označuje částici obsahující jednu nebo více molekul rozpouštědla.

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

Analogicky byly pomocí $^1$H NMR experimentů měřených v $C_6D_6$ stanoveny pro různé teploty hodnoty $K_a$ (viz rovnice 2) vyjadřující enkapsulaci $CH_4$ v $\mathbf{1}_2$. Závislost ln $K_a$ na 1/$T$ pro obě konstanty je vynesena v následujícím grafu.




AdA

V $\mathbf{1}_2$ není enkapsulována žádná molekula $C_6D_6$ .

Pro přímku **II** platí, že změna entropie ($\Delta S$) je ( 1 ) a změna entalpie ($\Delta H$) je ( 2 ), z čehož vyplývá, že hnací silou enkapsulace pro přímku **II** je ( 3 ). Přímka **I** proto odpovídá ( 4 ) a přímka **II** odpovídá ( 5 ).

**A.5** **Doplňte** písmena A nebo B k tvrzením (1)–(5) podle následující tabulky. 3pt

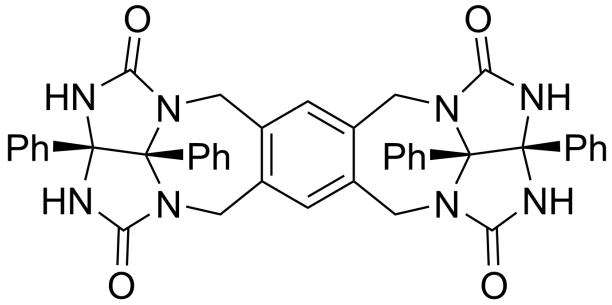
| | A | B |
|---|---|---|
| (1) | kladná | záporná |
| (2) | kladná | záporná |
| (3) | $\Delta S$ | $\Delta H$ |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ a $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ a AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ a $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ a AdA |

# Co má a nemá ráda kapsule

**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)

| $\delta$ (ppm) protonů $H^a$ | počet molekul $C_6D_6$ | počet molekul $C_6D_5F$ |
|---|---|---|
| 4.60 ppm | | |
| 4.71 ppm | | |
| 4.82 ppm | | |

**A.5** (3 pt)

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

(4) : (5) :