

CZE-4 C-0 C-1

CZE-4 C-0 C
Tomáš Heger

ICHO
General instructions
Cover sheet

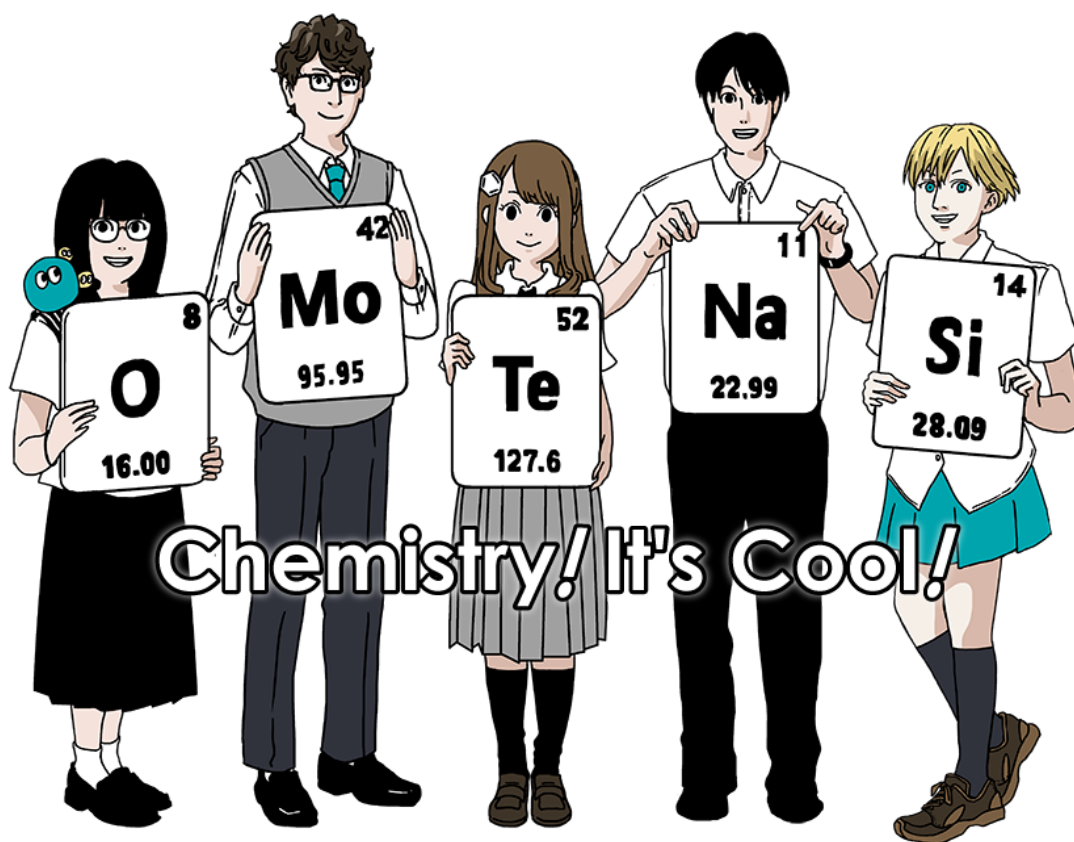
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Mezinárodní chemická olympiáda 2021 Japonsko

53. IChO 2021 Japonsko

25. července – 2. srpna 2021

<https://www.icho2021.org>



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 začnete 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	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementární náboj	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Hmotnost elektronu	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permitivita vakua	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadrova konstanta	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faradayova konstanta	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Univerzální plynová konstanta	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atomová hmotnostní jednotka	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standardní tlak	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosférický tlak	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
0 stupňů Celsia	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometr	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
π	$\pi = 3.141592653589793$
Základ přirozeného logaritmu (Eulerovo číslo)	$e = 2.718281828459045$

Rovnice

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

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

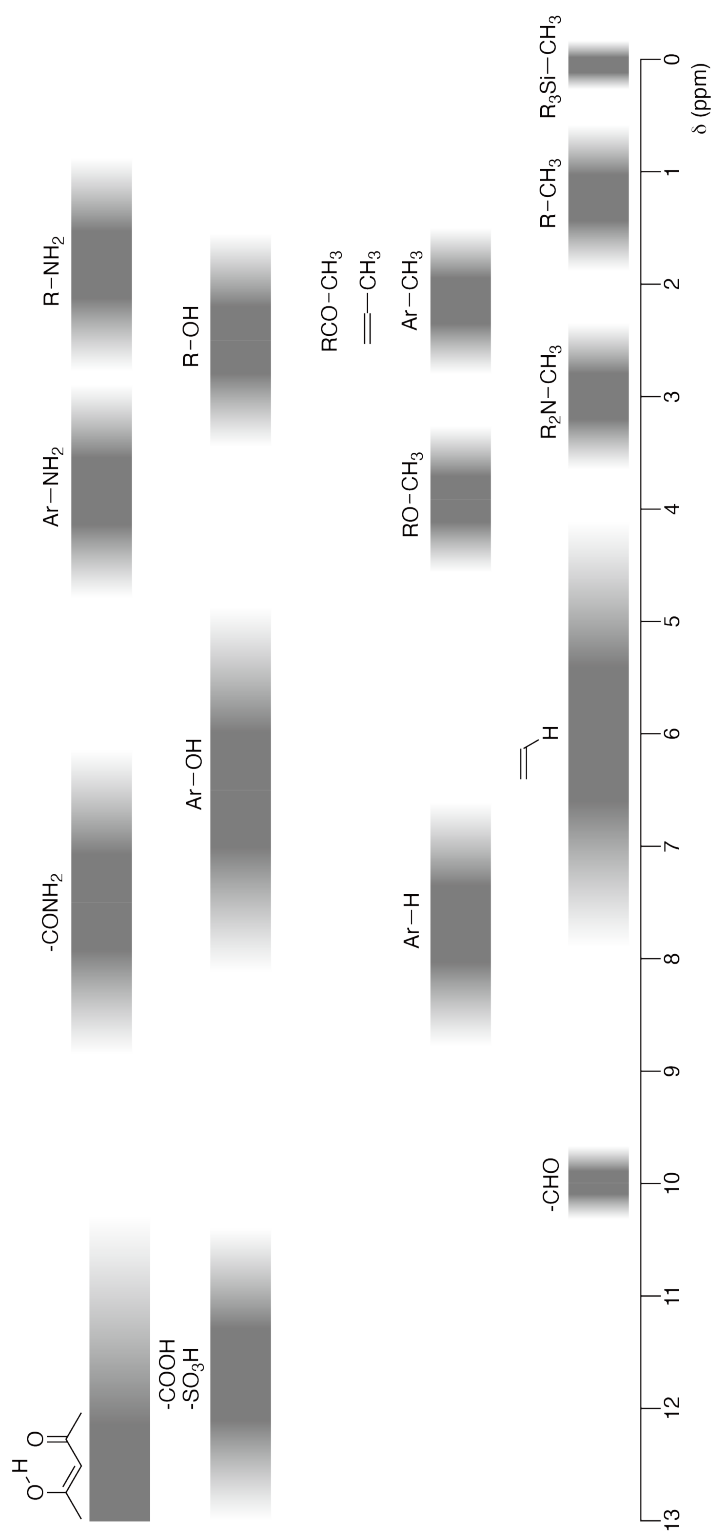
Periodická tabulka

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

Key:

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

Chemické posuny v ^1H NMR





CZE-4 C-0 G-8

G0-8
Czech (Czech Republic)

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

CZE-4 C-1 C-1

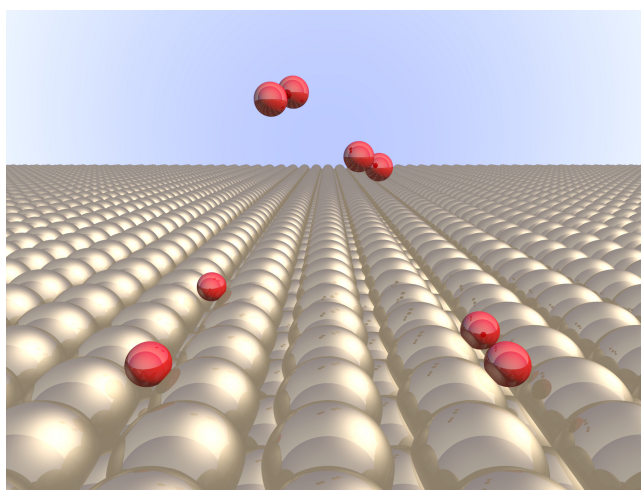
CZE-4 C-1 C
Tomáš Heger

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							



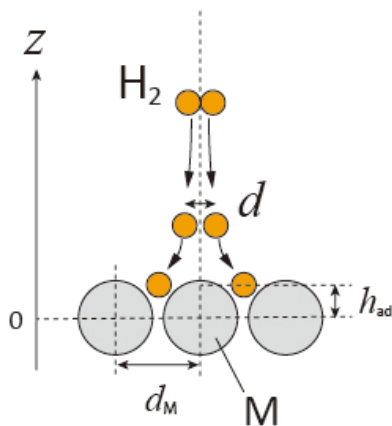
Vodík bude zřejmě palivem budoucnosti, nezávislým na fosilních palivech. V této úloze se budeme zabývat procesem skladování vodíku.

Část A

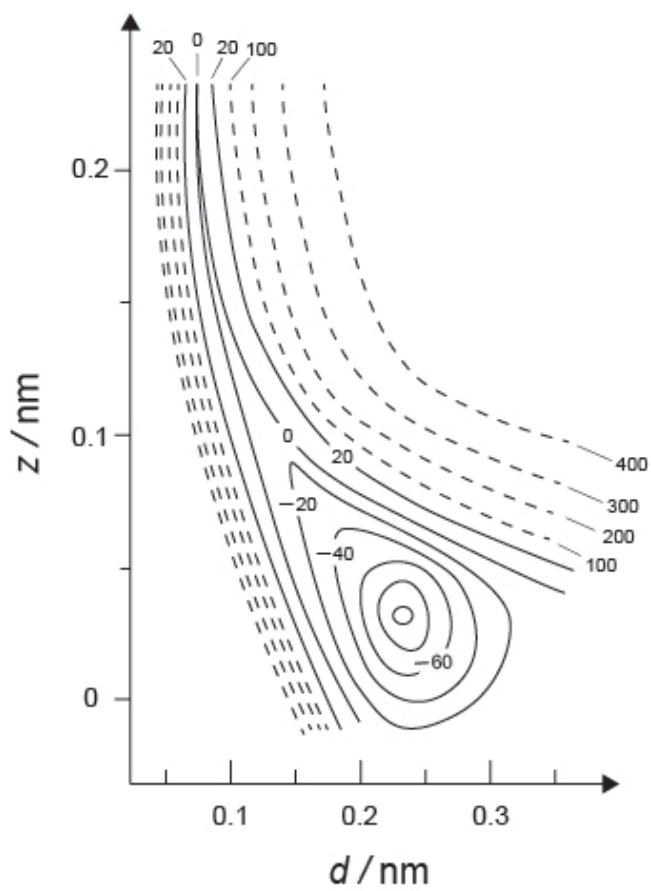
Vodík je absorbován do kovu jeho povrchem. Uvažujme adsorpci vodíku na povrchu kovu, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, kde plynný vodík je označen jako (g) a adsorbovaný jako (ad). Molekuly vodíku (H_2), které se dostanou k povrchu kovu (M), na něm disociují a jsou adsorbovány 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.



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

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

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

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

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

B.1 r_3 může být vyjádřena jako:

5pt

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

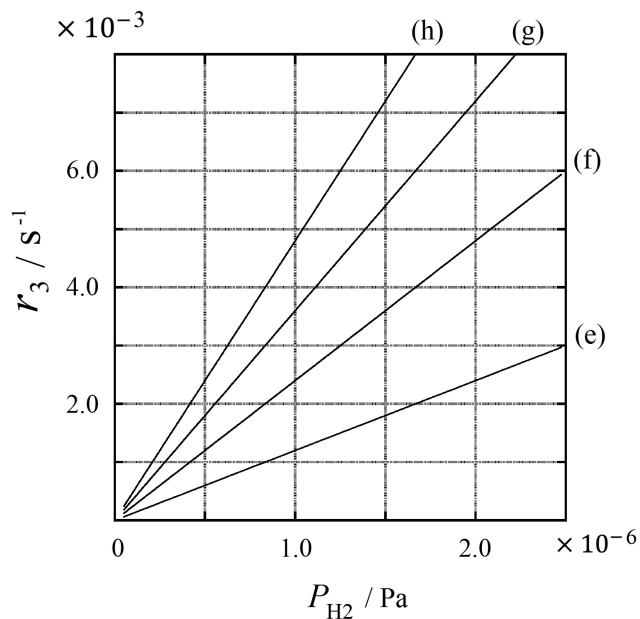
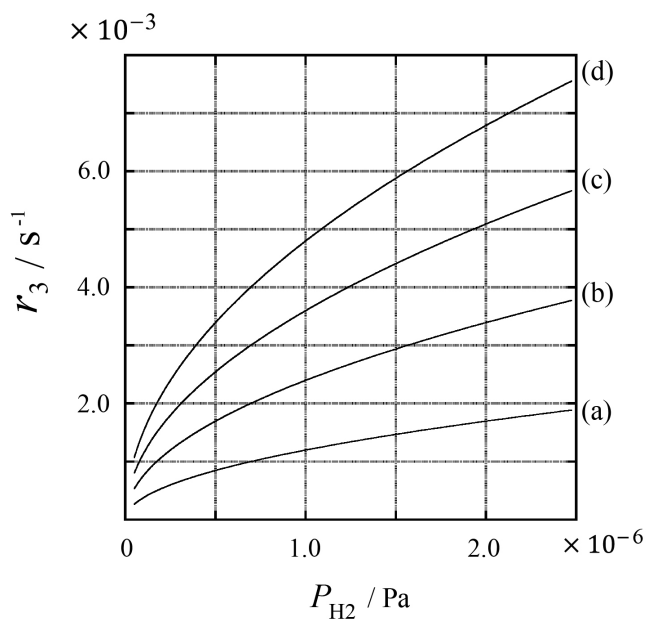
Vyjádřete C pomocí k_1 a k_2 .

Vzorek kovu o velikosti povrchu $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ byl umístěn do nádoby ($1\text{L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) s H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$). Hustota adsorbovaných atomů H činila $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Teplota povrchu byla udržována na $T = 400 \text{ K}$. Jak reakce (1) probíhala, P_{H_2} klesal konstantní rychlostí $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. 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 [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

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

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





CZE-4 C-1 A-1

A1-1
Czech (Czech Republic)

Jen počkej, vodíku!

Část A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



CZE-4 C-1 A-2

A1-2
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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



CZE-4 C-1 A-3

A1-3
Czech (Czech Republic)

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

CZE-4 C-2 C-1

CZE-4 C-2 C
Tomáš Heger

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Izotopová časová kapsle

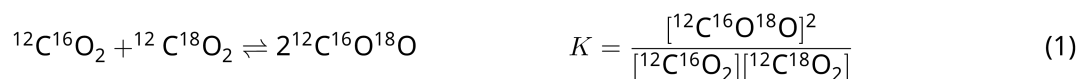
11 % z celku					
Otázka	A.1	A.2	A.3	A.4	Celkem
Maximální body	8	8	10	9	35
Zisk					



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:



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

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

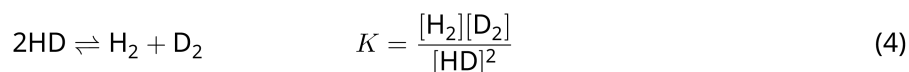
Pro $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ a $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ platí $W = 1$. Naproti tomu pro $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ je $W = 2$, atomy kyslíku jsou totiž v molekule rozlišitelné. Pro $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ z rovnice (1) platí $W = 2^2 = 4$.

A.1 Změna enthalpie ΔH pro reakci (3) je vždy kladná bez ohledu na teplotu. 8pt



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 ΔH při vysoké teplotě.

ΔH následujícího procesu je dána molekulovými vibracemi.



Při $T = 0$ K je vibrační energie dvouatomové molekuly s vibrační frekvencí ν [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 μ 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 Vlnčet vibrace H_2 je $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Vypočítejte** ΔH následující reakce při $T = 0$ K v jednotkách J mol^{-1} . 8pt



Uvažujte, že:

- k hodnotě ΔH 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



CZE-4 C-2 Q-3

Q2-3

Czech (Czech Republic)

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

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

R_{D_2} odpovídá $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ ve vzorku a $R_{\text{D}_2}^*$ je $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ při $T \rightarrow +\infty$. Při $T \rightarrow +\infty$ je distribuce izotopů náhodná!

A.3 Vypočítejte Δ_{D_2} s přirozeným výskytem D, pokud je izotopová výměna 10pt 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 $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$.

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 $\text{CO}_2[44]$ a $\text{CO}_2[47]$. Množství Δ_{47} je definováno jako:

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

kde R_{47} odpovídá $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ ve vzorku a R_{47}^* je $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ při $T \rightarrow +\infty$. Přírodní výskyty uhlíku a kyslíku jsou uvedeny níže; ignorujte další izotopy, které nejsou v tabulkách uvedeny.

	^{12}C	^{13}C
přírodní výskyt	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
přírodní výskyt	0,997621	0,0003790	0,0020000

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

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

- 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 $\text{CO}_2[47]$. 9pt



CZE-4 C-2 A-1

A2-1
Czech (Czech Republic)

Izotopová časová kapsle

A.1 (8 pt)

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



CZE-4 C-2 A-2

A2-2
Czech (Czech Republic)

A.2 (8 pt)

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



CZE-4 C-2 A-3

A2-3
Czech (Czech Republic)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



CZE-4 C-2 A-4

A2-4
Czech (Czech Republic)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

CZE-4 C-3 C-1

CZE-4 C-3 C
Tomáš Heger

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

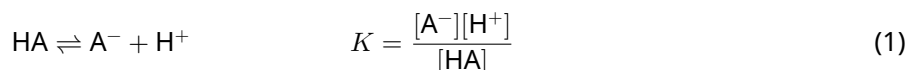
Lambertův-Beerův zákon?

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

V této úloze neuvažujte absorpci květy 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 $[A^-] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[HA] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $[H^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Koncentrace jsou svázány pomocí následující acidobazické rovnováhy:



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

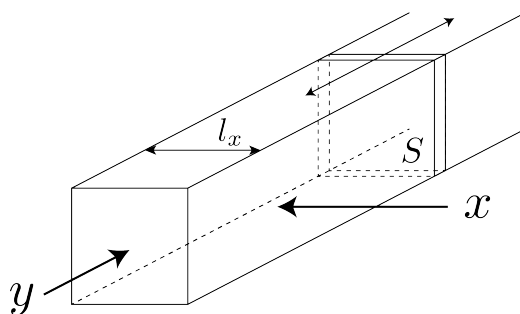
- A.1** Absorbance roztoku **X** byla A_1 při vlnové délce λ_1 . Poté byl roztok **X** zředěn na dvojnásobek původního objemu roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH = 2,500. Po zředění byla absorbance roztoku A_1 při stejné vlnové délce λ_1 . **Určete** poměr $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kde ε_{HA} a ε_{A^-} odpovídají absorpčním koeficientům HA a A^- při λ_1 . 10pt

Část B

Uvažujme následující rovnováhu v plynné fázi.



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 ε 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_D	p_M
Látkové množství v molech	n_0	0	n_D	n_M
Objem	V_0		V	

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

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



CZE-4 C-3 A-1

A3-1
Czech (Czech Republic)

Lambertův-Beerův zákon?

Část A

A.1 (10 pt)

(Pokračování na další straně)



CZE-4 C-3 A-2

A3-2
Czech (Czech Republic)

A.1 (cont.)

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



CZE-4 C-3 A-3

A3-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$



CZE-4 C-3 A-4

A3-4
Czech (Czech Republic)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

CZE-4 C-4 C-1

CZE-4 C-4 C
Tomáš Heger

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							



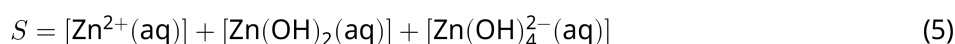
Zinek se používá jako složka mosazí a ocelí. Z průmyslových odpadních vod se zinek odstraňuje srážením. Získaná sraženina se redukuje a zinek se znovu používá.

Část A

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



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



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

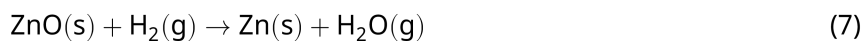
A.2 Byl připraven a zfiltrován nasycený vodný roztok $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ o $\text{pH} = 7,00$. Přídavkem NaOH k filtrátu bylo jeho pH zvýšeno na $12,00$. **Vypočítejte** molární zlomek zinku (v procentech), který se vysrážel při zvýšení pH ze $7,00$ na $12,00$. Zanedbejte změnu objemu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

Část B

Zahříváním získaného hydroxidu zinečnatého vzniká oxid zinečnatý podle rovnice:

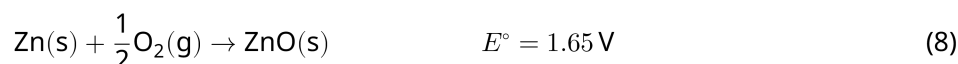


Redukcí oxidu zinečnatého vodíkem vzniká kovový zinek:



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 $300\text{ }^\circ\text{C}$ probíhat reakce (7). Slučovací Gibbsovy energie složek při $300\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar jsou:
 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ }^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ }^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$. 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° při $25\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 1 bar.



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



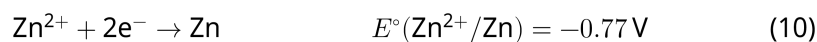
Hora Fudži

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

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

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

- B.4** **Vypočítejte** změnu Gibbsovy energie reakce (6) při 25°C . Standardní redukční 9pt potenciály při 25°C a tlaku 1 bar uvádí poloreakce (10) a (11).





CZE-4 C-4 A-1

A4-1
Czech (Czech Republic)

Synku, vzrušující chemie zinku!

Část A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



CZE-4 C-4 A-2

A4-2
Czech (Czech Republic)

A.2 (5 pt)

_____ %



CZE-4 C-4 A-3

A4-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



CZE-4 C-4 A-4

A4-4
Czech (Czech Republic)

B.3 (5 pt)

_____ v



CZE-4 C-4 A-5

A4-5
Czech (Czech Republic)

B.4 (9 pt)

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

CZE-4 C-5 C-1

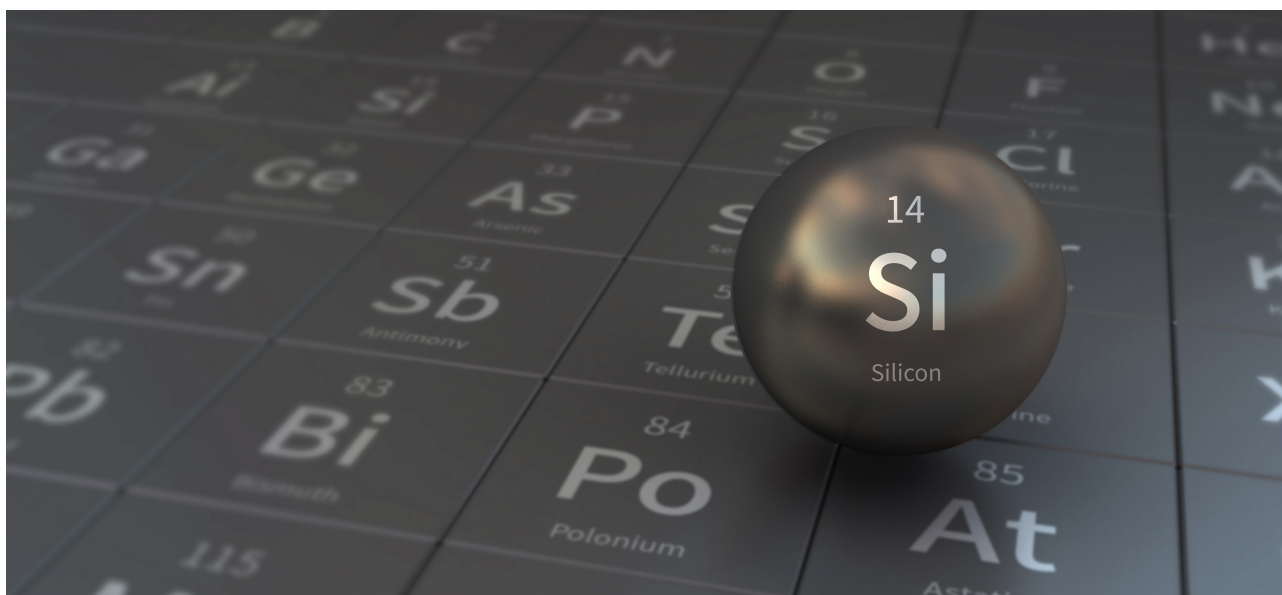
CZE-4 C-5 C
Tomáš Heger

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Záhadné silikony

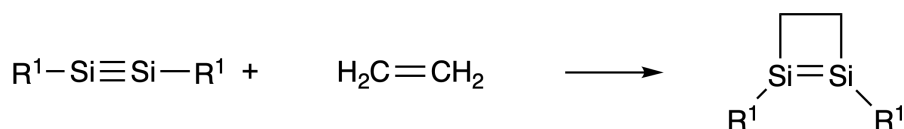
12 % z celku								
Otázka	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Celkem
Maximální body	9	7	6	10	5	15	8	60
Zisk								



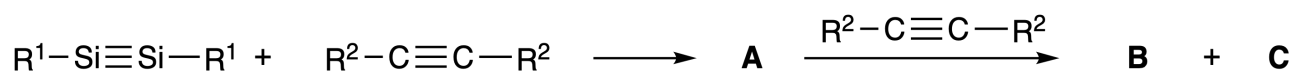
Přestože je křemík stejně jako uhlík prvkem 14. skupiny, vlastnosti obou prvků se značně liší.

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.



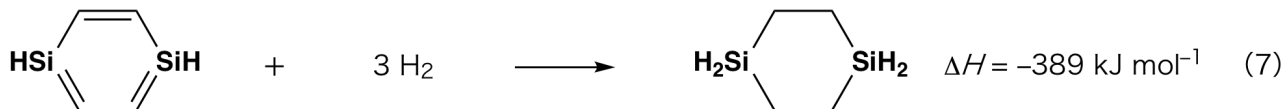
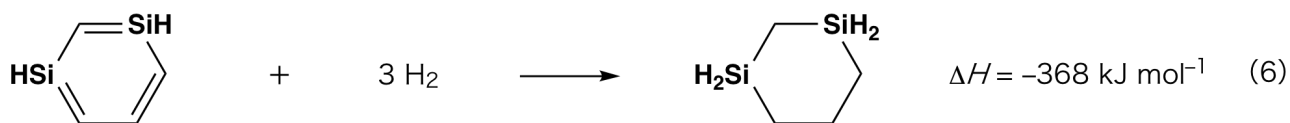
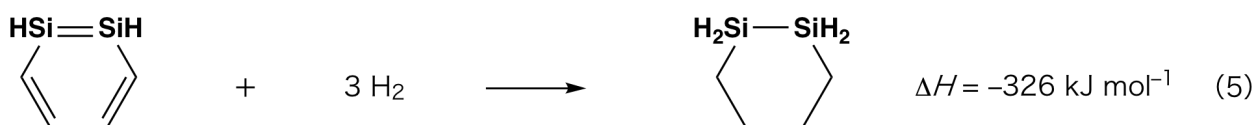
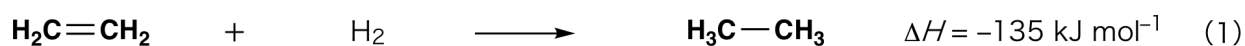
Při reakci látky $R^1-Si \equiv Si-R^1$ s alkynem ($R^2-C \equiv C-R^2$) vzniká nejprve látka **A** obsahující čtyřčlenný cyklus. Následnou reakcí další molekuly alkynu ($R^2-C \equiv C-R^2$) s látkou **A** vznikají izomery **B** a **C**, které mají cyklickou konjugovanou strukturu podobnou benzenu.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



^{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. 9pt
 Postačí vždy jedna z možných rezonančních struktur.

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 ΔH přeměny **D** na **E**. Předpokládejte, že ΔH nezávisí na teplotě. 6pt

Izomerace látky **C** na **D** a **E** probíhá přeměnou π -vazeb na σ -vazby bez štěpení jakékoliv σ -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 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (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 $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Napište vyčíslenou rovnici reakce Na_2SiF_6 s $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 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. Nezareagovaný 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). Integrované 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
Integrovaná intezita	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 je hydrolyzován za vzniku H_2SiF_6 podle následující rovnice:





CZE-4 C-5 Q-4

Q5-4

Czech (Czech Republic)

Roztok **H** (10 mL) byl přidán do nadbytku vody, což vedlo k úplné hydrolyze SiF_4 . Po oddělení byla H_2SiF_6 vzniklá hydrolyzou 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 roztoku **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
------------	--	-----



CZE-4 C-5 A-1

A5-1
Czech (Czech Republic)

Záhadné silikony

Část A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

C₆H₆ :

kJ mol⁻¹, **C** :

kJ mol⁻¹



CZE-4 C-5 A-2

A5-2
Czech (Czech Republic)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



CZE-4 C-5 A-3

A5-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Pokračování na následující straně)



CZE-4 C-5 A-4

A5-4
Czech (Czech Republic)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



CZE-4 C-5 A-5

A5-5
Czech (Czech Republic)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

CZE-4 C-6 C-1

CZE-4 C-6 C
Tomáš Heger

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:

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

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+} :

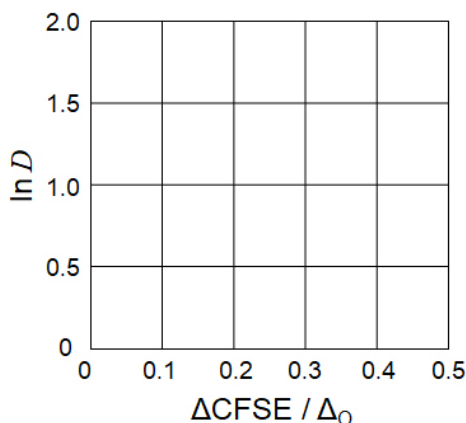
	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Δ_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 Δ_T a $CFSE^T$ označeny pro tetraedrické pole T_d .

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

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



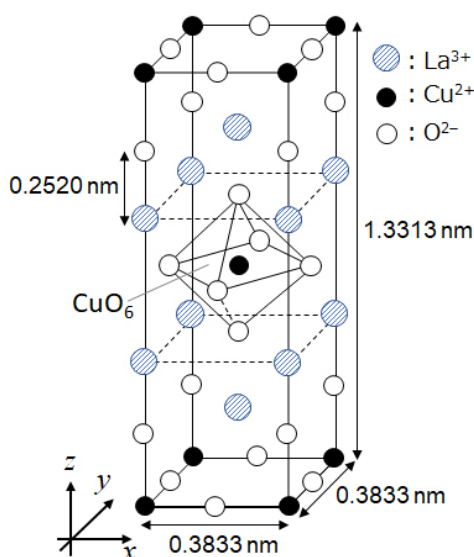
Oxidy kovů MO (kde M je Ca, Ti, V, Mn nebo Co) krystalizují ve struktuře soli kamenné, kde ionty M^{n+} obsazují oktaedrické (O_h) polohy a mají vysokospinovou konfiguraci. Mřížkové enthalpie těchto oxidů jsou ovlivněny zejména coulombickými interakcemi závislými na náboji a poloměru kationtu a příspěvku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

A.3 **Vyberte** jednu možnost, kde jsou správně přiřazeny 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 $[\text{CuO}_6]$ je vzdálenost atomů Cu–O ve směru osy z (l_z) větší než ve směru osy x (l_x), jednotka $[\text{CuO}_6]$ 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 ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$). Komplex **B** při pyrolýze v suchém vzduchu při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ ztrácí 29,1 % hmotnosti odpovídající krystalové vodě, další úbytek hmotnosti při zahřívání na $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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 .

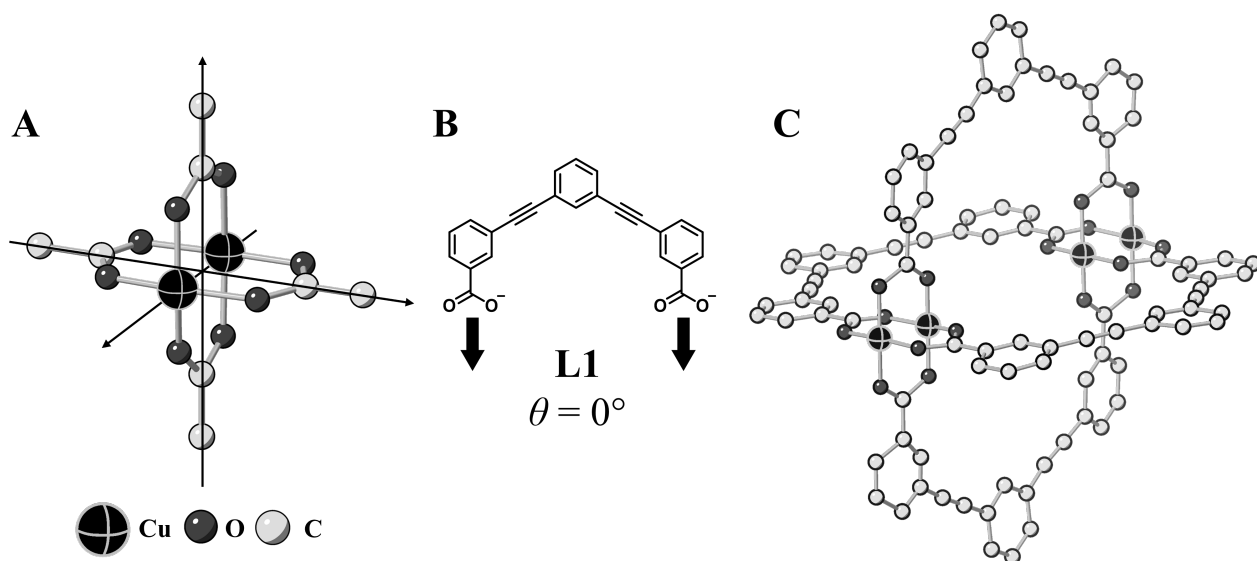
B.1	Napište vzorce látek A a B .	6pt
B.2	Vypočítejte vzdálenosti l_x a l_z s využitím Obr. 1.	4pt
B.3	Označte rozštěpené e_g orbitály ($d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2}) v iontu Cu^{2+} v deformovaném oktaedru $[\text{CuO}_6]$ v látce A na Obr. 1. Zakreslete elektronovou konfiguraci do tečkovaného boxu.	4pt

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 2.05×10^{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

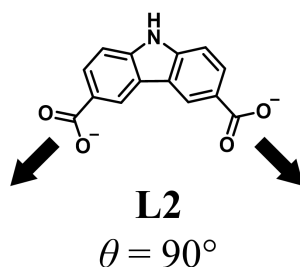
Část C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ se skládá ze čtyř iontů CH_3CO_2^- koordinovaných ke dvěma iontům Cu^{2+} (Obr. 2A). Molekula $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 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 $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ je tvořen planárním dikarboxylátem **L1** (Obr. 2B) a ionty Cu^{2+} (Obr. 2C). Úhel θ mezi směry koordinace karboxylových skupin (naznačeny šípkami v Obr. 2B) určuje strukturu klece. Úhel θ pro **L1** je 0° . V Obr. 2 nejsou uvedeny atomy vodíku.

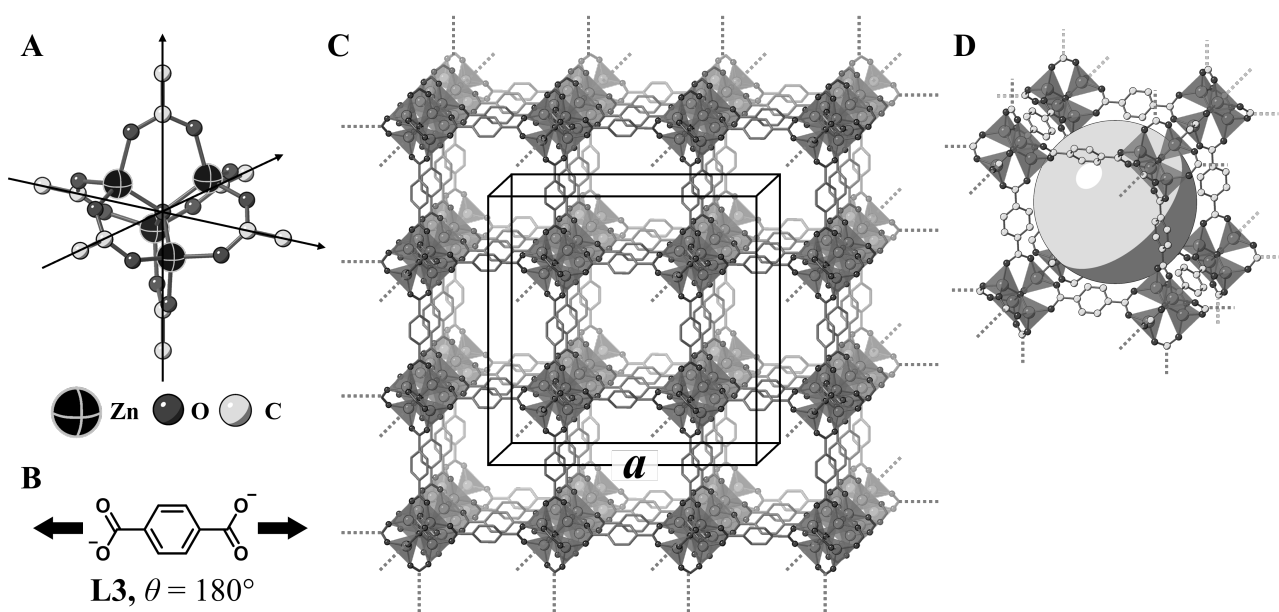


Obr. 2

- C.1** Úhel θ planárního dikarboxylátu **L2** je 90° . Pokud složení klecového komplexu tvořeného **L2** a Cu^{2+} je $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **uvedte** kombinaci nejmenších celých čísel n a m . Předpokládejte, že se na ionty Cu^{2+} koordinují pouze CO_2^- skupiny látky **L2**. 5pt



Zinečnatý komplex $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ je tvořen čtyřmi ionty Zn^{2+} , šesti ionty CH_3CO_2^- a jedním iontem O^{2-} (Obr. 3A). V komplexu $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 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**, $\theta = 180^\circ$), 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 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, 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 $0,592 \text{ g cm}^{-3}$. **Vypočítejte** délku a v cm. 5pt

C.3 Látka **X** obsahuje velké množství pórů a 1 g **X** může pohltit $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$ plynného CO_2 při 25°C a tlaku 1 bar. **Vypočítejte** průměrný počet molekul CO_2 připadajících na jeden pór. 5pt



CZE-4 C-6 A-1

A6-1
Czech (Czech Republic)

Tvrdá chemie kovů v přechodu

Část A

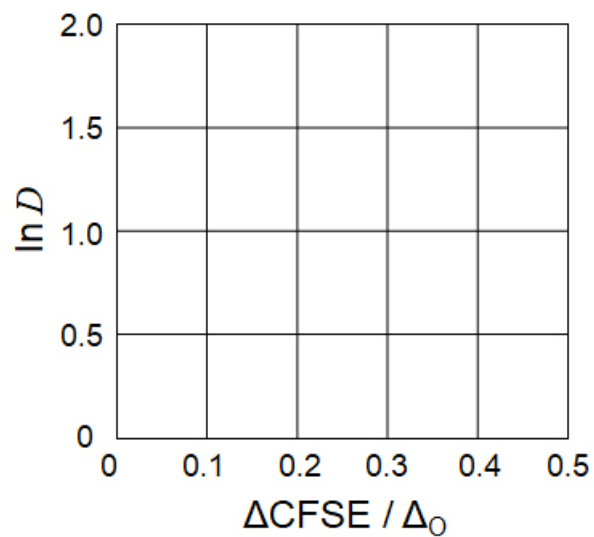
A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o

Mn^{2+} : _____ Δ_o

Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



CZE-4 C-6 A-3

A6-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (6 pt)

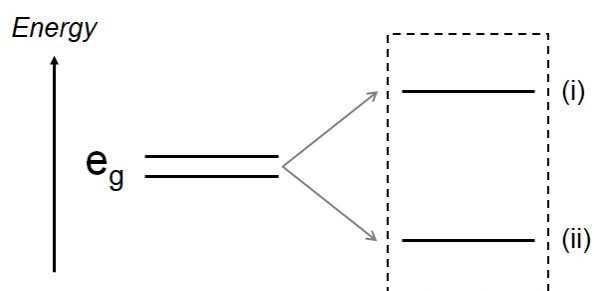
A: _____ B: _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



CZE-4 C-6 A-5

A6-5
Czech (Czech Republic)

Část C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____ $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



CZE-4 C-6 A-6

A6-6
Czech (Czech Republic)

C.3 (5 pt)

CZE-4 C-7 C-1

CZE-4 C-7 C
Tomáš Heger

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.



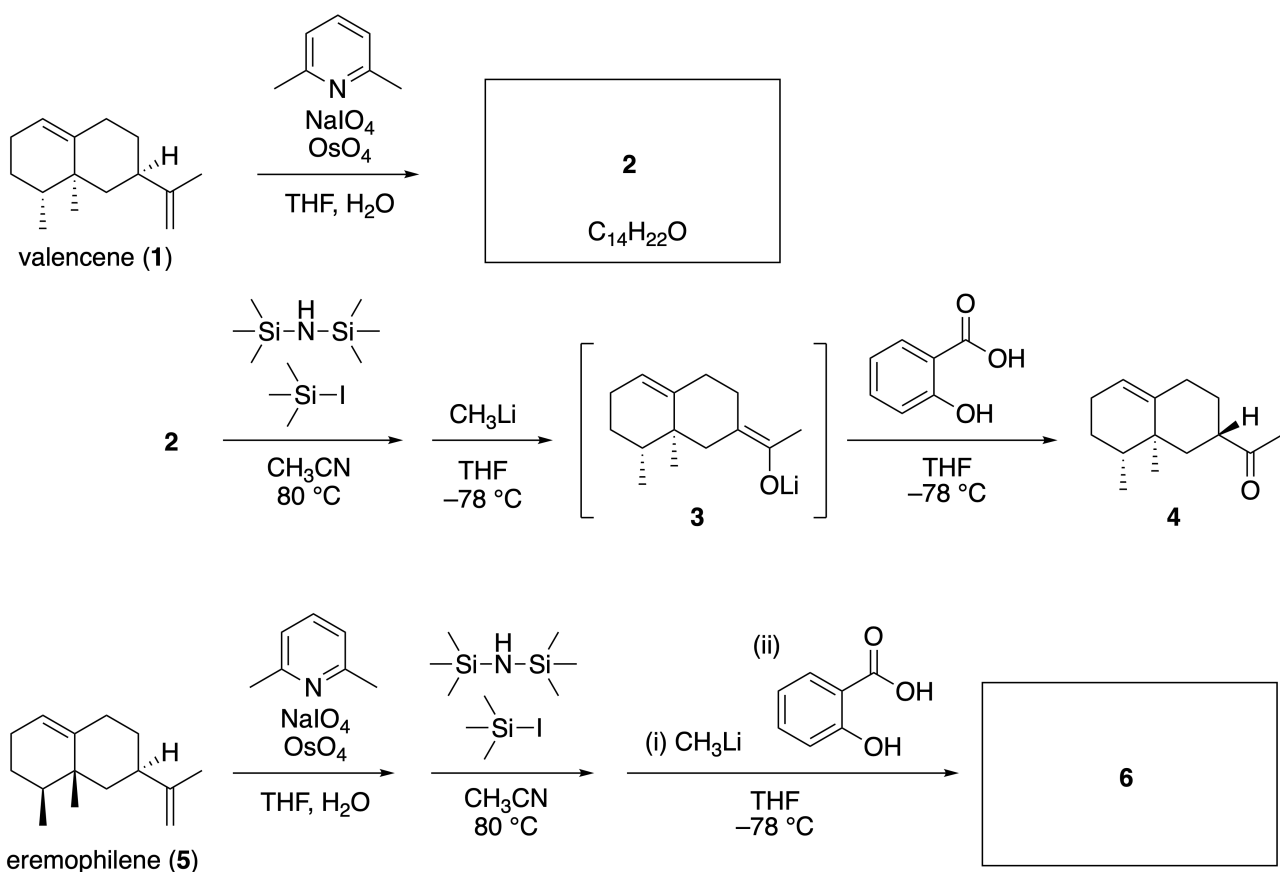
Zdroj: Tohoku Univ.

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**.



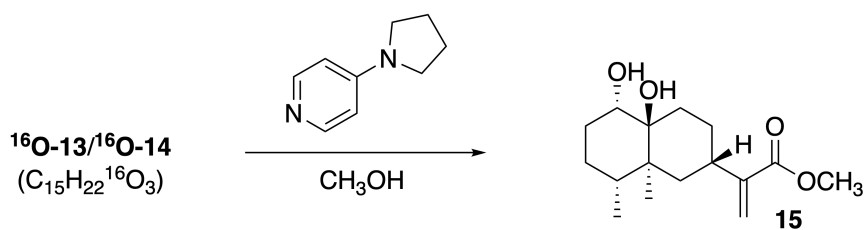
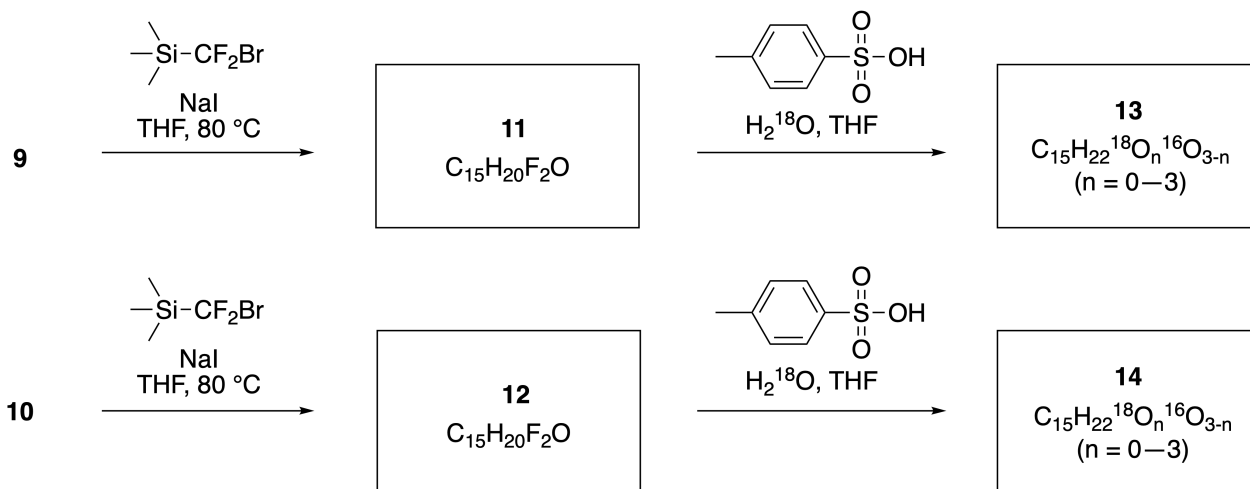
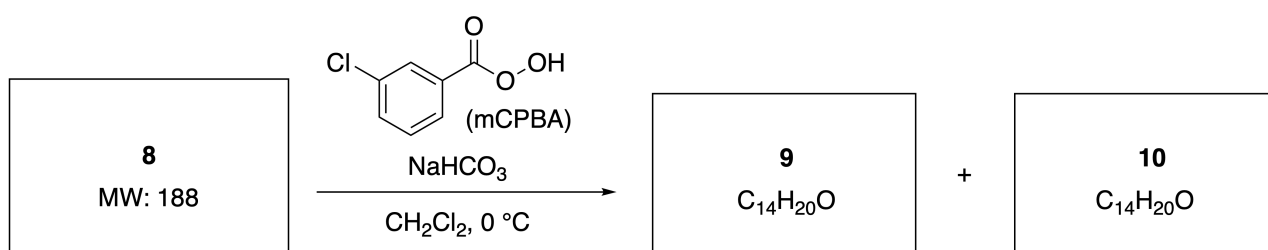
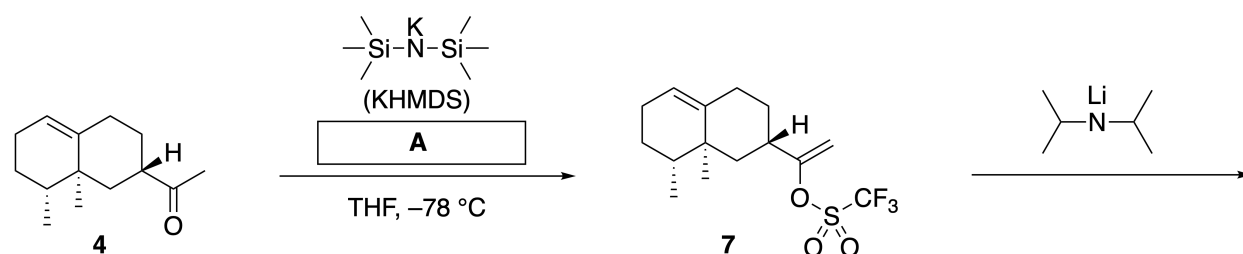
Inula linariifolia



A.1 **Nakreslete** struktury látek **2** a **6** a zřetelně vyznačte stereochemii.

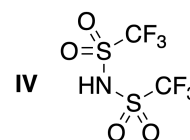
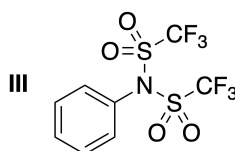
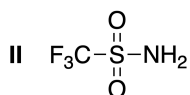
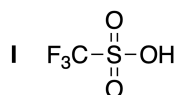
5pt

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. H₂¹⁸O je použita namísto H₂¹⁶O pro syntézu ¹⁸O-značených linearifolianonů **13** a **14** z látek **11** a **12**. Sloučeniny **13** a **14** jsou ¹⁸O-značené izotopomery. Zanedbáme-li izotopové značení, obě látky **13** a **14** poskytují stejný produkt **15** se stejnou stereochemií.

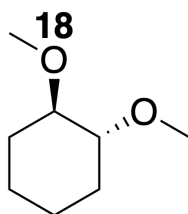


A.2 Vyberte vhodné činidlo **A**.

2pt

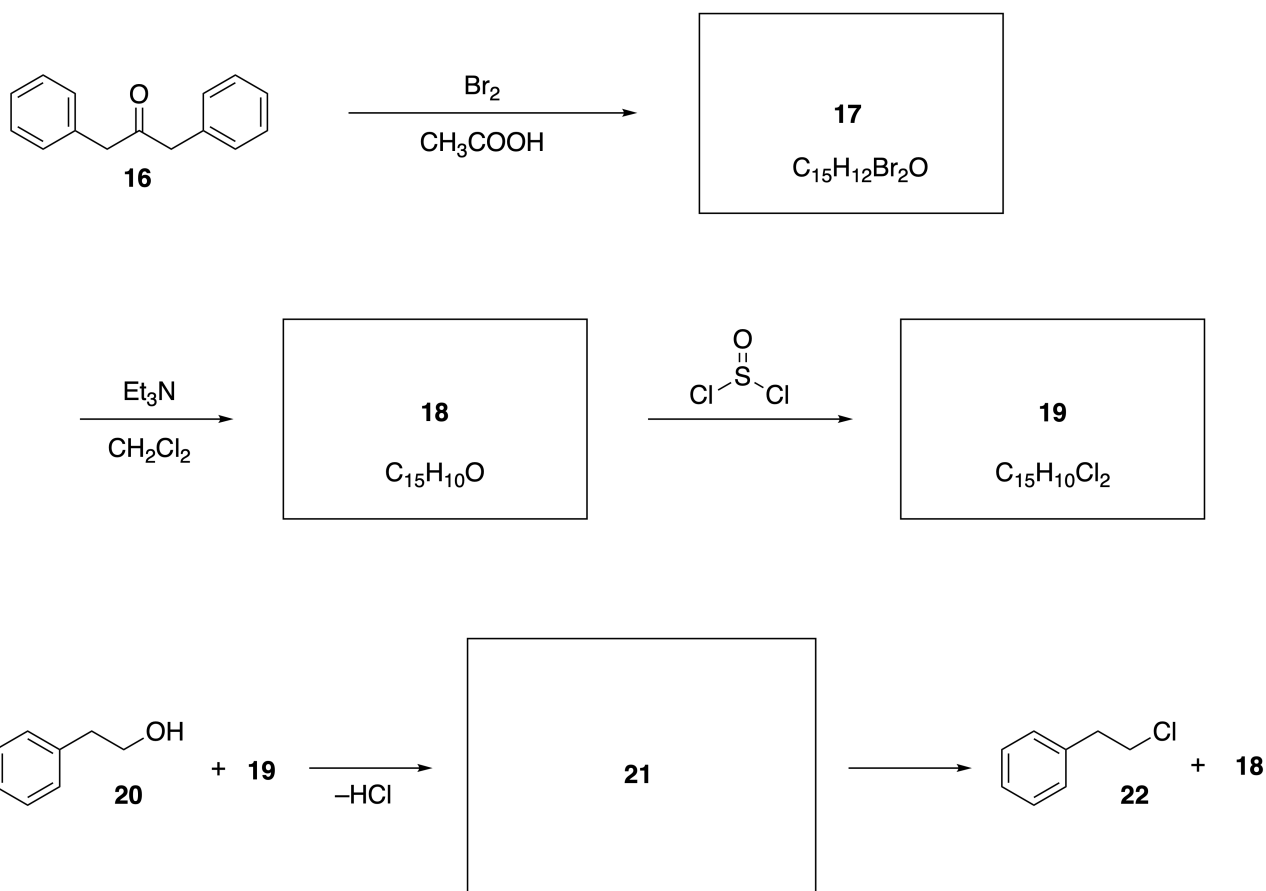


A.3 Nakreslete struktury látek **8–14** a zřetelně vyznačte stereochemii. Vyznačte také ^{18}O atomy v látkách **13** a **14** podle níže uvedeného příkladu. 19pt



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 intermediární iontový pár **21**. Přestože NMR indikovalo vznik látky **21**, tato látka se postupně rozkládala na látky **18** a **22**.



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

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

B.1 Nakreslete struktury látek **17–19** a **21**. Neuvažujte stereochemii.

10pt



CZE-4 C-7 A-1

A7-1
Czech (Czech Republic)

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)



CZE-4 C-7 A-3

A7-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

CZE-4 C-8 C-1

CZE-4 C-8 C
Tomáš Heger

IChO
Problem 8
Cover sheet

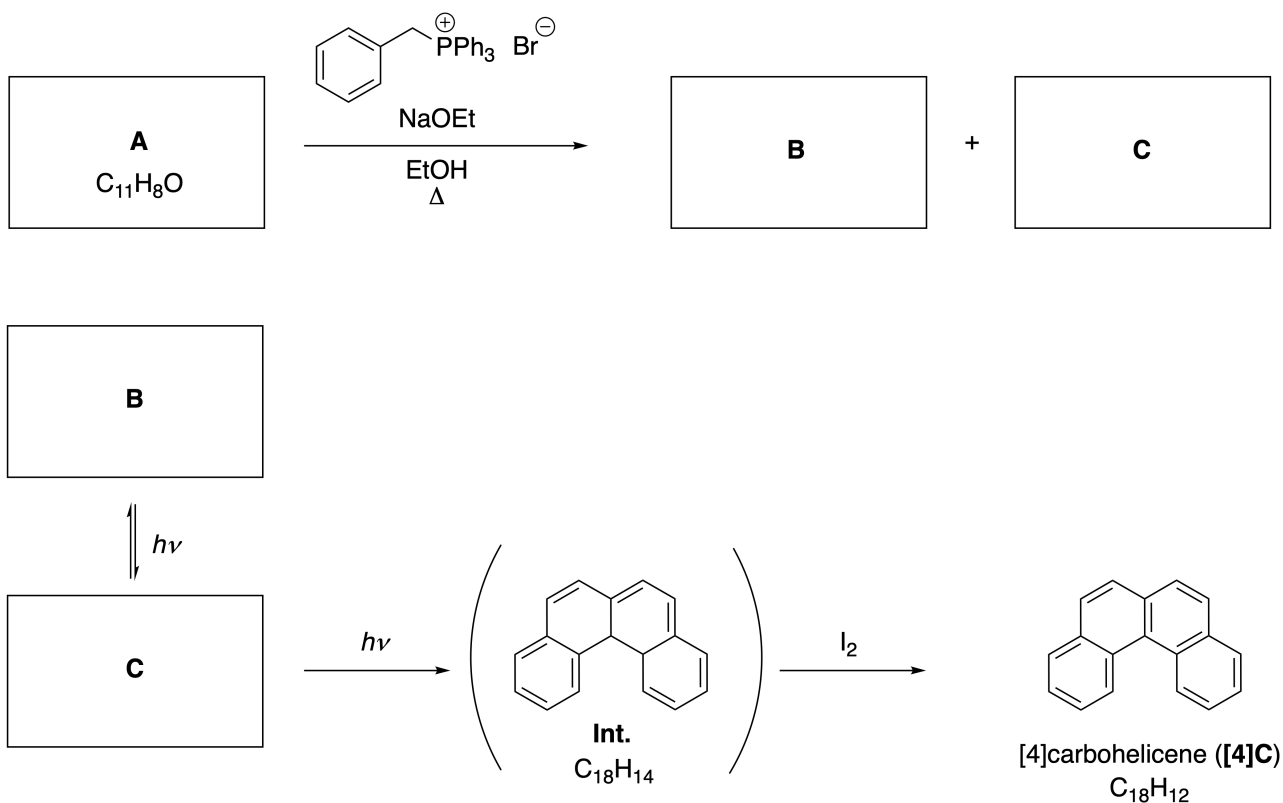
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamické organické molekuly a jejich chiralita

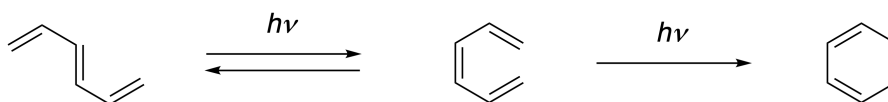
11 % z celku						
Otázka	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Celkem
Maximální body	9	3	7	3	4	26
Zisk						

Část A

Polycyklické aromatické uhlovodíky s *ortho*-kondenzovanými aromatickými kruhy se nazývají [*n*]karboheliceny, 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 probíhají analogicky jako reakce v následujícím příkladu.

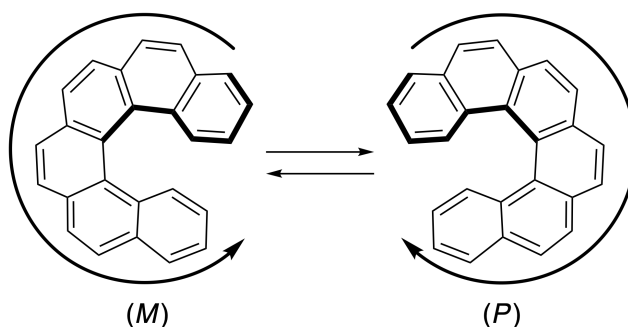


Poznámka: V celé Úloze 8 kreslete aromáty s využitím střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb, jak je naznačeno v případě karbohelicenu. Pro znázornění konjugovaného π -systému nepoužívejte kroužky.

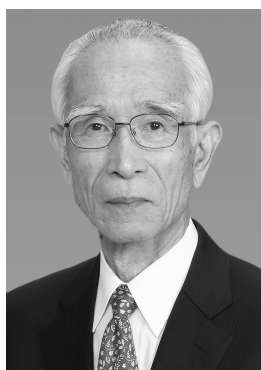
A.1 **Nakreslete** struktury látek **A-C**. Stereoizomery uvažujte jako odlišné struktury. 9pt

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 ^1H NMR spektru:
D (δ , ppm v CS_2 , laboratorní teplota): 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)
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.

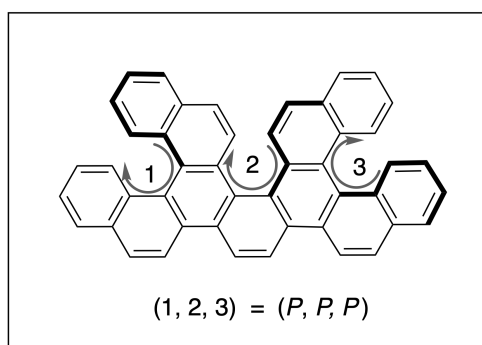
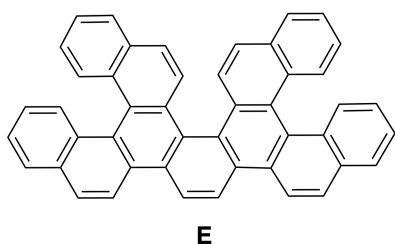


[n]Karboheliceny s n vyšším než 4 mohou být rozděleny na enantiomery pomocí chromatografie na chirální stacionární fázi, kterou vyvinul profesor Yoshio Okamoto.

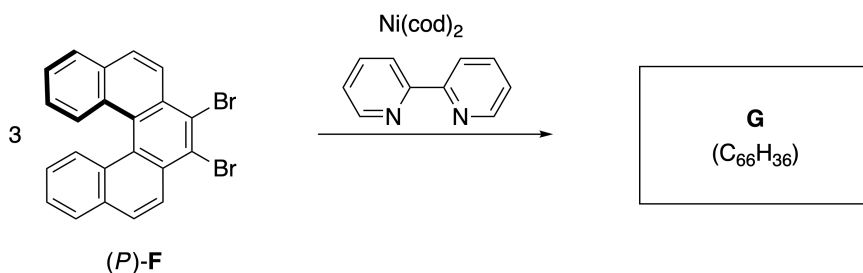
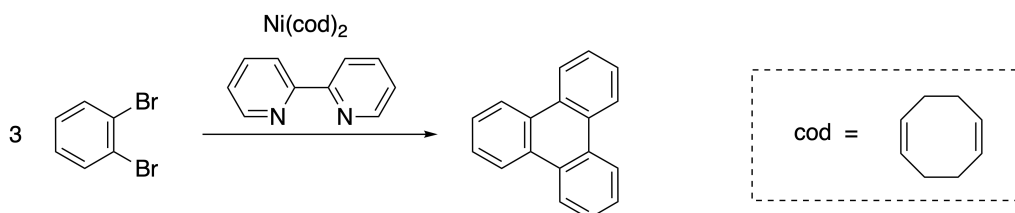


Fotografii poskytla Japan Prize Foundation.

Vícenásobné helicity 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.



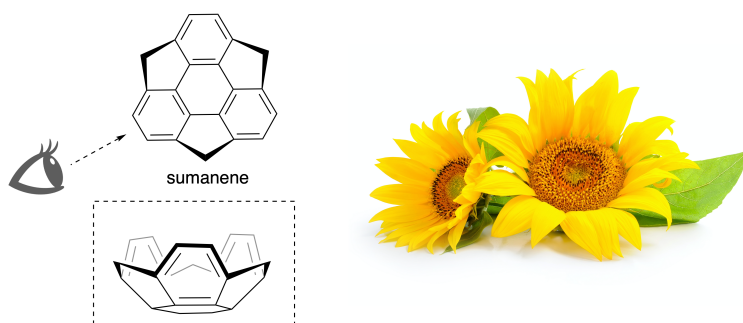
- A.3** Niklem katalyzovaná trimerizace 1,2-dibrombenzenu poskytuje trifenylen. 7pt
Analogická reakce provedená s jedním enantiomerem látky **F**, (*P*)-**F**, vede k vícenásobnému helicenu **G** ($C_{66}H_{36}$). Za předpokladu, že během reakce nedochází k interkonverzi mezi stereoizomery, **identifikujte** všechny možné stereoizomery látky **G**, které při této reakci vznikají; neuvažujte duplicitní struktury. Zvolte jeden izomer a ten nakreslete celý, s vyznačením chiralit 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*).



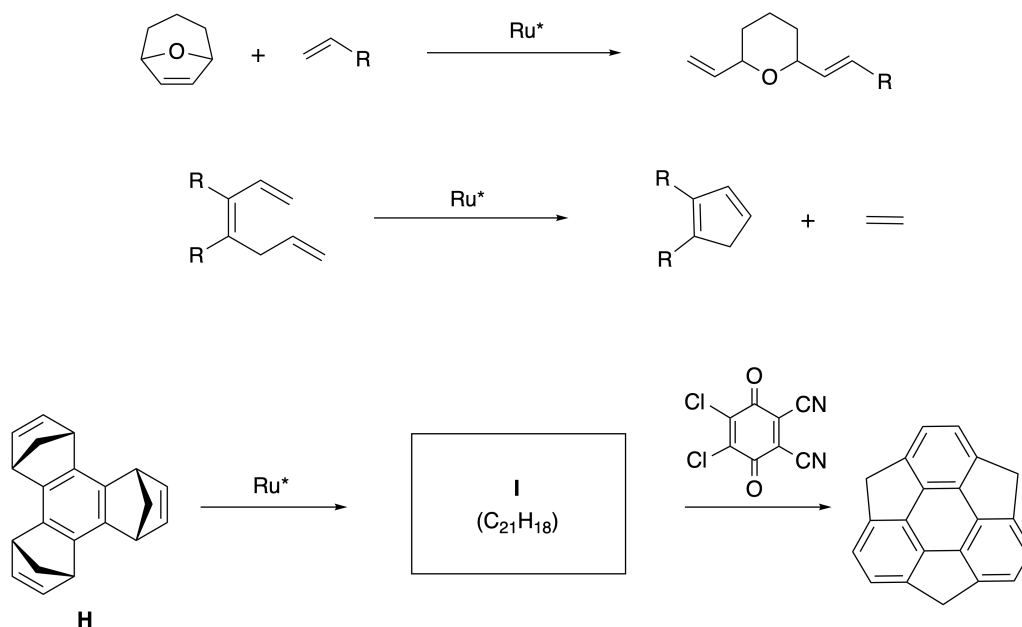
Část B

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.

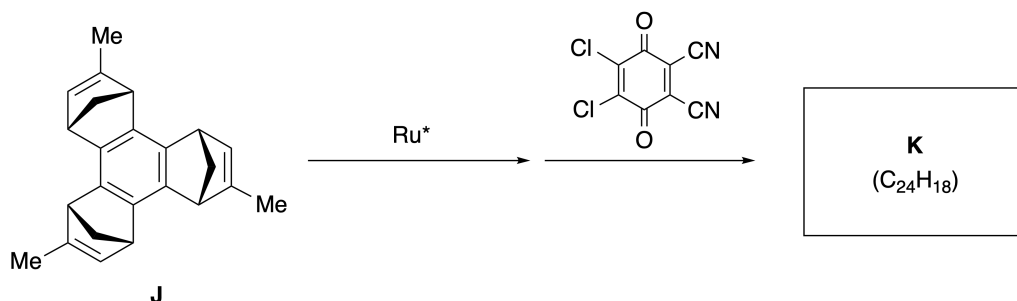


Ukázky obou reakcí, metateze s otevřením kruhu a metateze s uzavřením kruhu, probíhajících v přítomnosti rutheniového katalyzátoru (Ru^*), jsou uvedeny na následujícím schématu.



B.1 Nakreslete strukturu intermediátu **I** (stereochemie není vyžadována).

3pt



- B.2** Vydeme-li z opticky aktivního prekursoru **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



CZE-4 C-8 A-1

A8-1
Czech (Czech Republic)

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)



CZE-4 C-8 A-2

A8-2
Czech (Czech Republic)

A.3 (7 pt)



CZE-4 C-8 A-3

A8-3
Czech (Czech Republic)

Část B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

CZE-4 C-9 C-1

CZE-4 C-9 C
Tomáš Heger

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

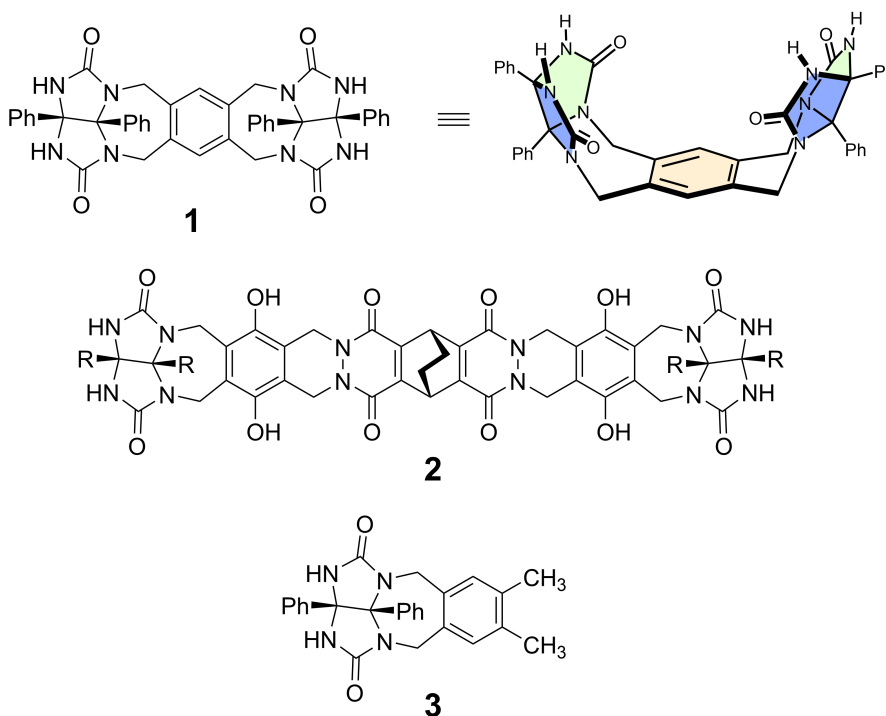
Co má a nemá ráda kapsule

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.

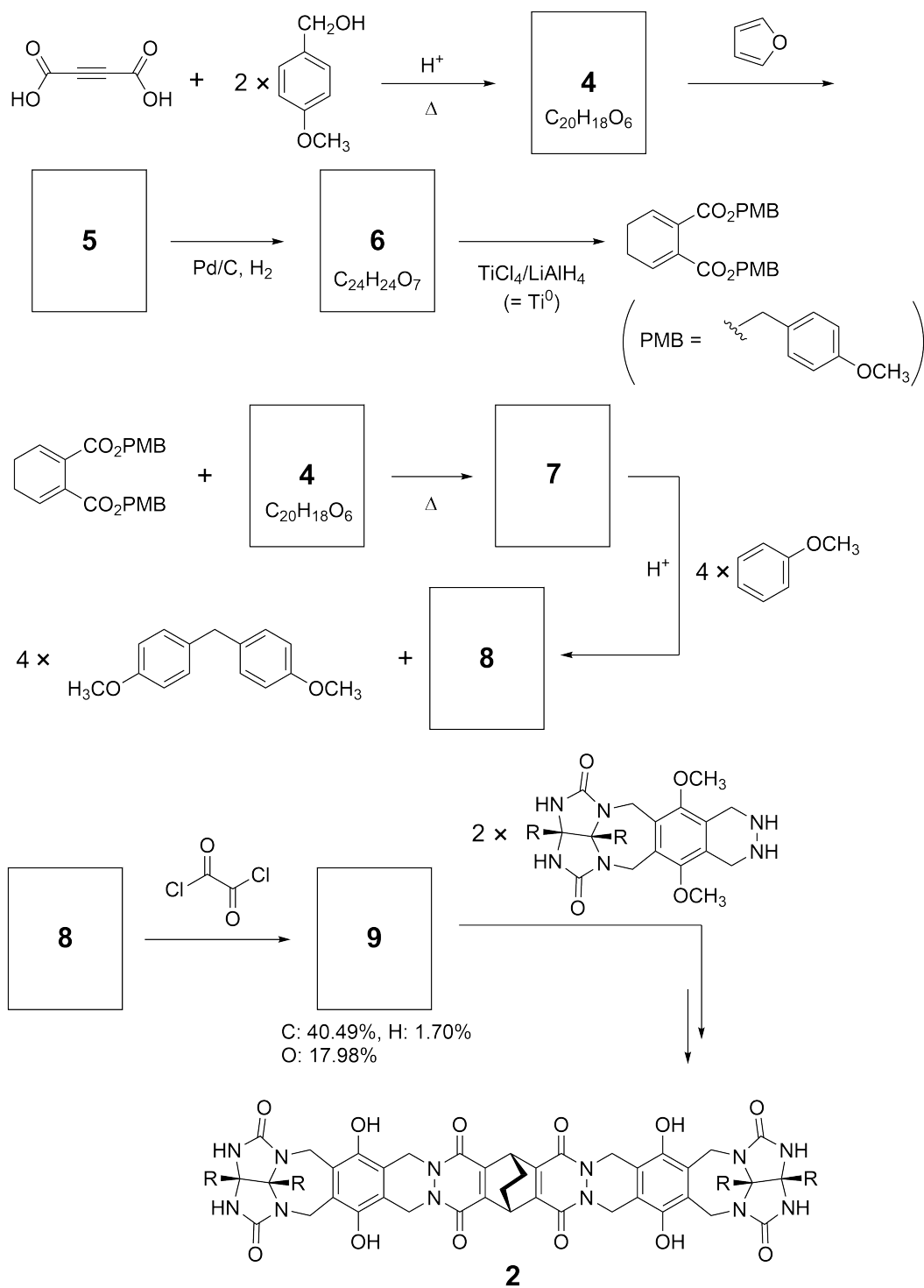


Látky **1** a **2** mají také tvar písmene U a odlišují se svou velikostí. Látka **3** byla připravena pro porovnání s látkou **1**. Dále byla studována schopnost těchto látek enkapsulovat (obalit) jiné molekuly.



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** (1_2), ve spektru látky **3** nebyl pík odpovídající dimeru 3_2 pozorován. V ^1H NMR spektru roztoku látky 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 (1_2). 2pt

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

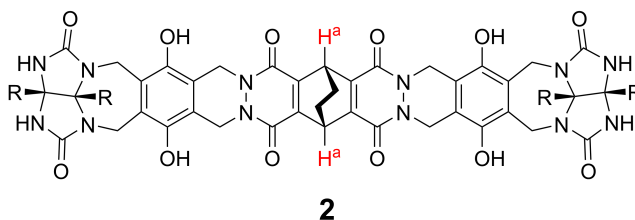


Rovnovážná konstanta pro enkapsulaci látky **Z** do 1_2 je vyjádřena následovně:

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

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

Látka **2** vytváří rigidní a větší dimerní kapsulu 2_2 . 1H NMR spektrum dimeru 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.



rozpouštědlo	δ (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

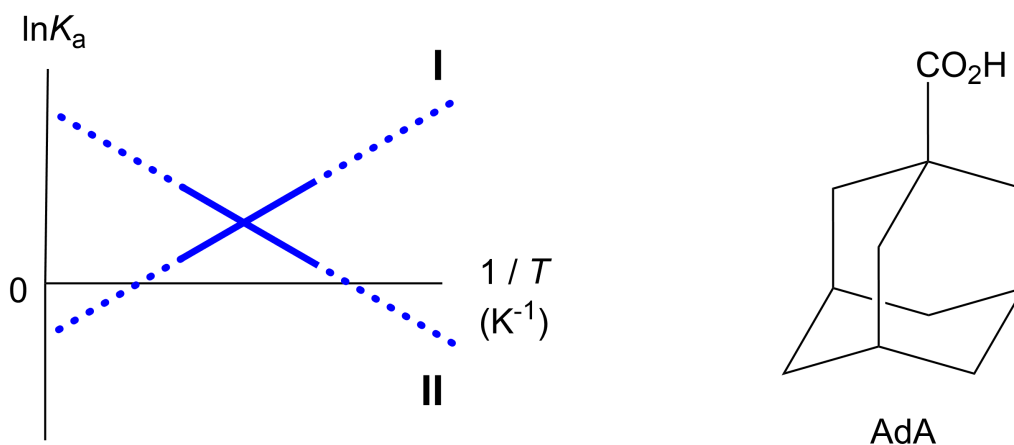
A.4 Určete počet molekul C_6D_6 a C_6D_5F enkapsulovaných v 2_2 pro každý signál H^a . 3pt

^1H NMR experimenty měřené v C_6D_6 ukázaly, že 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@ 2_2 označuje částici obsahující jednu nebo více molekul rozpouštědla.

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

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



V 1_2 není enkapsulována žádná molekula C_6D_6 .

Pro přímku **II** platí, že změna entropie (ΔS) je (1) a změna entalpie (ΔH) je (2), z čehož vyplývá, že hnací silou enkapsulace pro přímkou **II** je (3). Přímkou **I** proto odpovídá (4) a přímkou **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)	ΔS	ΔH
(4)	1_2 a CH_4	2_2 a AdA
(5)	1_2 a CH_4	2_2 a AdA



CZE-4 C-9 A-1

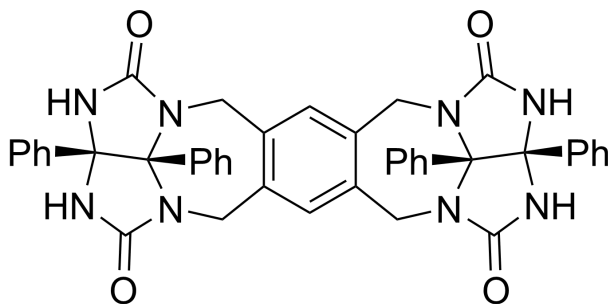
A9-1
Czech (Czech Republic)

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)

δ (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) : _____