

SVK-1 C-0 C-1

**SVK-1 C-0 C**  
Patrik Fábrik

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

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

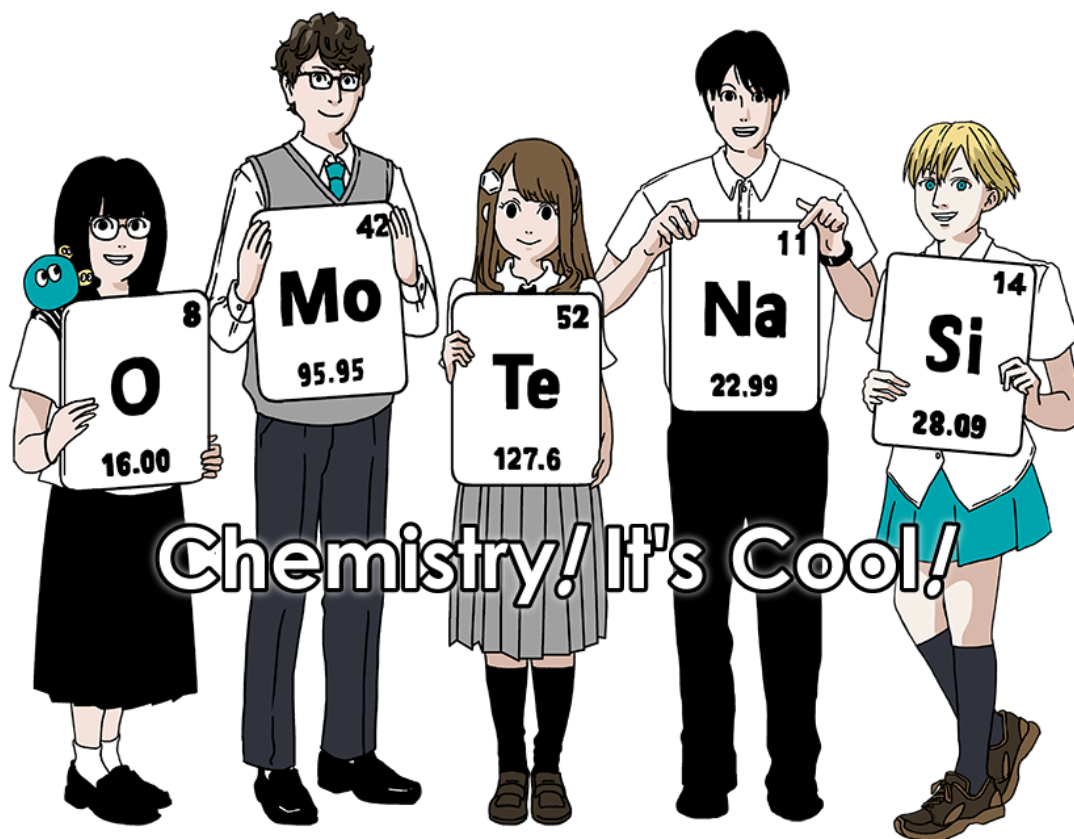
Medzinárodná chemická olympiáda 2021 Japonsko

53. IChO2021 Japonsko, dištančne

25. júl - 2. august, 2021

<https://www.icho2021.org>

Jáchymov, Česká republika, 24. júl - 3. august, 2021





### Všeobecné pokyny

- Odpovede môžete písať len perom.
- Používajte len neprogramovateľnú kalkulačku.
- Teoretickú časť tvorí **9 úloh**.
- Úlohy môžete riešiť v ľubovoľnom poradí.
- Na riešenie úloh máte **5 hodín**.
- Pracovať začnete až po zaznení pokynu **START**.
- Všetky výsledky musia byť napísané perom na príslušných miestach **v odpovedových hárkoch (A)**. Ak potrebujete pomocné papiere, použite zadnú stranu zadaní (Q). Odpovede napísané mimo vyznačených miest v odpovedovom hárku nebudú hodnotené.
- Výpočty píšete na vyznačené miesta v odpovedových hárkoch. Plný počet bodov bude udelený len za odpovede s uvedeným postupom výpočtu.
- Dozor vás upozorní **30 minút** pred zaznením príkazu **STOP**.
- Po zaznení príkazu **STOP** musíte prestať pracovať, inak budete diskvalifikovaní.
- Oficiálna anglická verzia zadání je k dispozícii k nahliadnutiu na vyžiadanie.
- Pracovné miesto nemôžete opustiť bez povolenia. Ak potrebujete pomoc (pokazená kalkulačka, cesta na WC a podobne), zdvihnite labku a počkajte na príchod dozoru.

**VELA ŠŤASTIA!**

### Úlohy a bodové hodnotenie

	Názov	Celkový počet bodov	Percentá
1	Vodík na kovovom povrchu	24	11
2	Izotopová časová kapsuľa	35	11
3	Lambertov-Beerov zákon	22	8
4	Redoxná chémia zinku	32	11
5	Záhadný kremík	60	12
6	Chémia prechodných kovov v tuhej fáze	45	13
7	Hranie sa s nebenzenoidnou aromaticitou	36	13
8	Dynamické organické molekuly a ich chiralita	26	11
9	Čo sa kapsuli ráči a čo nie	23	10
		<b>Spolu</b>	<b>100</b>

## Fyzikálne konštanty a vzorce

### Konštanty

Rýchlosť svetla vo vákuu	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konštantka	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Náboj elektrónu	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Hmotnosť elektrónu	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permitivita vákua	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadrova konštantka	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konštantka	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faradayova konštantka	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Molárna plynová konštantka	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atómová hmotnostná konštantka	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Štandardný tlak	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosférický tlak	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Nula na Celziovej stupnici	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektrónvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
1 ppm (part per million)	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
1 ppb (part per billion)	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
1 ppt (part per trillion)	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
π	$\pi = 3.141592653589793$
Základ prirodzených logaritmov (Eulerovo číslo)	$e = 2.718281828459045$



## Rovnice

Stavová rovnica ideálneho plynu	$PV = nRT$ kde $P$ je tlak, $V$ je objem, $n$ je látkové množstvo, $T$ je termodynamická teplota ideálneho plynu.
Coulombov zákon	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ kde $F$ je elektrostatická sila, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ je Coulombova konštanta, $q_1$ a $q_2$ sú náboje a $r$ je vzdialenosť medzi nábojmi.
Prvý zákon termodynamiky	$\Delta U = q + w$ kde $\Delta U$ je zmena vnútornej energie, $q$ je dodané teplo, $w$ je vykonaná práca.
Entalpia $H$	$H = U + PV$
Entropia (Boltzmannova definícia) $S$	$S = k_B \ln W$ kde $W$ počet mikrostavov.
Zmena entropie $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ kde $q_{\text{rev}}$ je teplo prijaté pri reverzibilnom deji.
Gibbsova voľná energia $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ kde $K$ re rovnovážna konštanta, $z$ je počet vymieňaných elektrónov, $E^\circ$ je štandardný elektródový potenciál.
Reakčný kvocient $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Pre reakciu $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ kde $[A]$ je koncentrácia látky A.

Tepelný efekt $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ kde $c_m$ je molárna tepelná kapacita nezávislá na teplote.
Nernstova rovnica pre redoxnú reakciu	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ kde $C_{\text{ox}}$ je koncentrácia oxidovanej formy, $C_{\text{red}}$ je koncentrácia redukovanej formy.
Arrheniova rovnica	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ kde $k$ je rýchlostná konštanta, $A$ je predexponenciálny faktor, $E_a$ je aktivačná energia. $\exp(x) = e^x$
Lambertov-Beerov zákon	$A = \varepsilon lc$ kde $A$ je absorbanca, $\varepsilon$ je molárny absorpčný koeficient, $l$ je optická dĺžka, $c$ je koncentrácia roztoku.
Hendersonova-Hasselbalchova rovnica	Pre rovnováhu $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ s rovnovážnou konštantou $K_a$ , platí: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia fotónu	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ kde $\nu$ je frekvencia, $\lambda$ je vlnová dĺžka svetla.
Súčet geometrického radu	Keď $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Približná rovnica, ktorú je možné použiť pri riešení úloh:	Keď $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

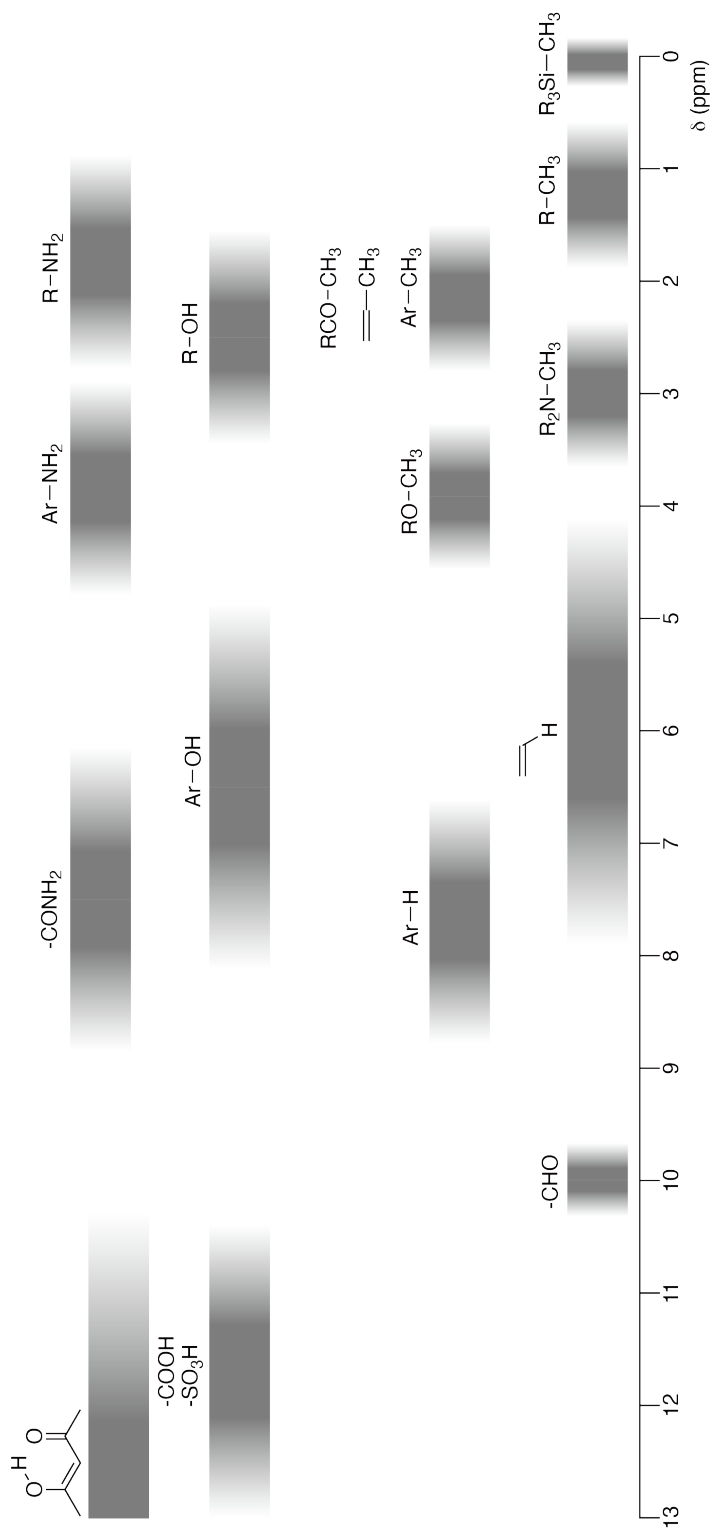
## Periodická sústava prvkov

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																			
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003																			
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180																			
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948																			
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798																			
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293																			
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]																			
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]																				
57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	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				
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]	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	119 Nh Nihonium [294]	120 Ds Darmstadtium [291]	121 Rg Roentgenium [291]	122 Og Oganesson [294]	123 Nh Nihonium [294]	124 Ds Darmstadtium [291]	125 Rg Roentgenium [291]	126 Og Oganesson [294]

Key:

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

Chemické posuny v  $^1\text{H}$  NMR spektrách





SVK-1 C-0 G-8

**G0-8**  
Slovak (Slovakia)

---

$\Delta\delta$  pre substitúciu jednou alkylovou skupinou: *cca.* +0,4 ppm

SVK-1 C-1 C-1

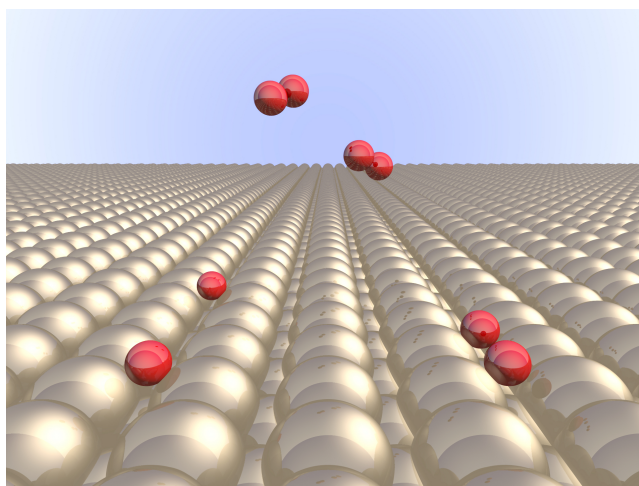
**SVK-1 C-1 C**  
Patrik Fábrik

**IChO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

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

## Vodík na kovovom povrchu

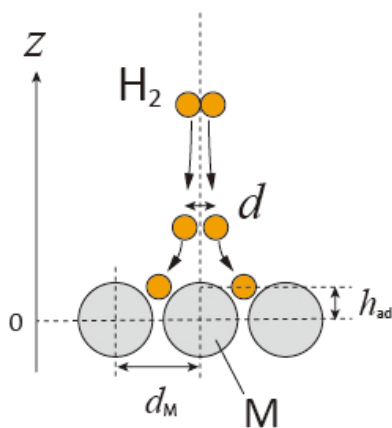
11 % z celkového počtu bodov							
Otázka	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Spolu
Pomocné body	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Získané pb							



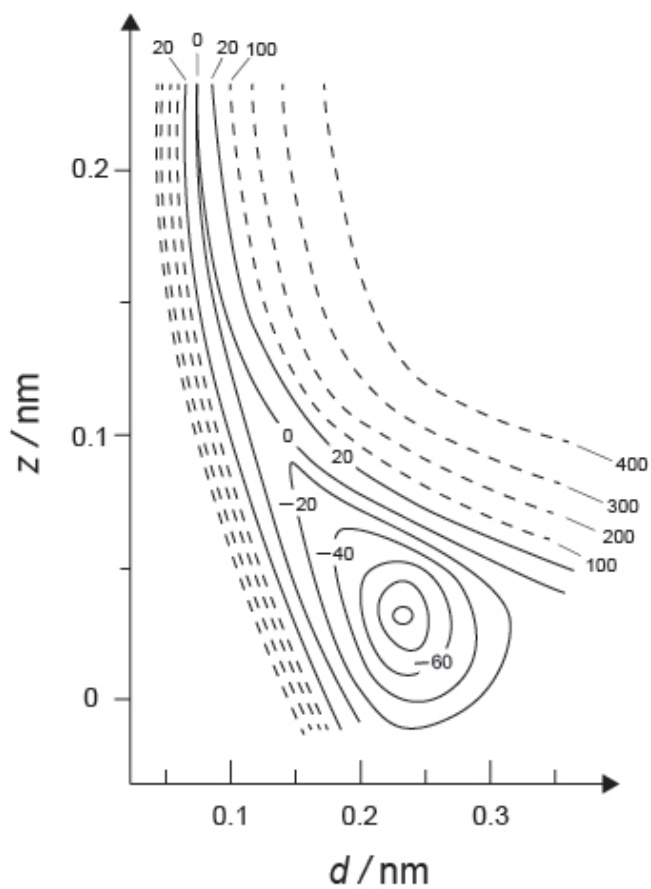
Vodík je považovaný za palivo budúcnosti, ktoré nie je závislé od fosílnych palív. V tejto úlohe sa budeme zaoberať uskladňovaním vodíka v kove.

### Časť A

Pri absorpcii vodíka do vnútra kovu najprv uvažujeme o jeho adsorpcii na povrch:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , kde (g) je plynný stav a (ad) je adsorbovaný stav. Molekuly  $\text{H}_2$ , ktoré sa dostanú na povrch kovu (M) tu disociujú a adsorbujú sa ako atómy H (Obr. 1). Potenciálna energia  $\text{H}_2$  je vtedy funkciou dvoch premenných: medziatómovej vzdialenosti ( $d$ ) a relatívnej vzdialenosti od atómu kovu na povrchu ( $z$ ). Predpokladáme, že os prechádzajúca oboma atómami H je rovnobežná s povrchom kovu a ich spoločné ťažisko sa pohybuje po zvislej prerušovanej čiare na Obr. 1. Na Obr. 2 je zobrazená mapa potenciálnej energie pri disociácii na povrchu. Číselné hodnoty predstavujú potenciálnu energiu v kJ na 1 mól  $\text{H}_2$ . Rozdiel medzi susednými plnými čiarami je  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , medzi susednými prerušovanými čiarami je  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  a rozdiel medzi susednou plnou a prerušovanou čiarou je  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vibračná energia nulového bodu je zanedbaná.



Obr. 1 Definícia premenných. Nákres nie je v mierke.



Obr. 2



- A.1** Pre každú z nasledujúcich položiek (i) až (iii) **vyberte** najbližšiu hodnotu spomedzi A až G 6pt
- (i) Medziatómová vzdialenosť v plynnej molekule  $H_2$
  - (ii) Medziatómová vzdialenosť atómov kovu ( $d_M$  v Obr. 1)
  - (iii) Vzdialenosť adsorbovaných atómov H od povrchu kovu ( $h_{ad}$  na 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** Pre každú z položiek (i) a (ii) **vyberte** najbližšiu hodnotu spomedzi A až H. 4pt
- (i) Energia potrebná na disociáciu plynného  $H_2$  na plynné H [ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]
  - (ii) Energia uvoľnená počas adsorpcie plynného  $H_2$  [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

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

## Časť B

Adsorbované atómy vodíka sa následne môžu absorbovať do objemu kovu alebo sa rekombinujú a desorbujú naspäť do plynnej fázy (rovnice (1a) a (1b)). Atóm H absorbovaný do objemu kovu je označený H(ab).



Reakčné rýchlosti na jedno adsorpčné miesto ( $r_1[\text{s}^{-1}]$ ), desorpčné miesto ( $r_2[\text{s}^{-1}]$ ) alebo absorpčné miesto ( $r_3[\text{s}^{-1}]$ ) možno vyjadriť nasledovne:

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

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

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

kde  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  a  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  sú rýchlostné konštanty a  $P_{\text{H}_2}$  je tlak vodíka. Zlomok pokrytia  $\theta$  predstavuje pomer adsorpčných miest obsadených atómami H k celkovému počtu týchto miest ( $0 \leq \theta \leq 1$ ). Predpokladáme, že rýchlosti adsorpcie a desorpcie sú vysoké v porovnaní s rýchlosťou absorpcie ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) a hodnota  $\theta$  je konštantná.

**B.1**  $r_3$  možno vyjadriť nasledovne:

5pt

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

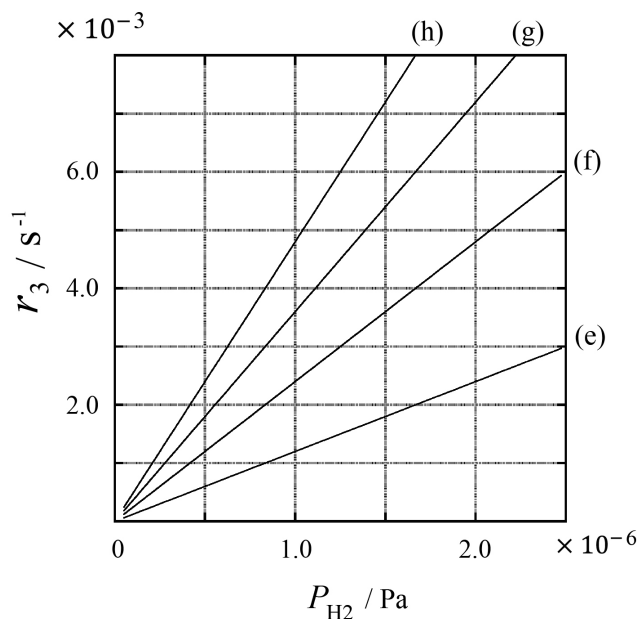
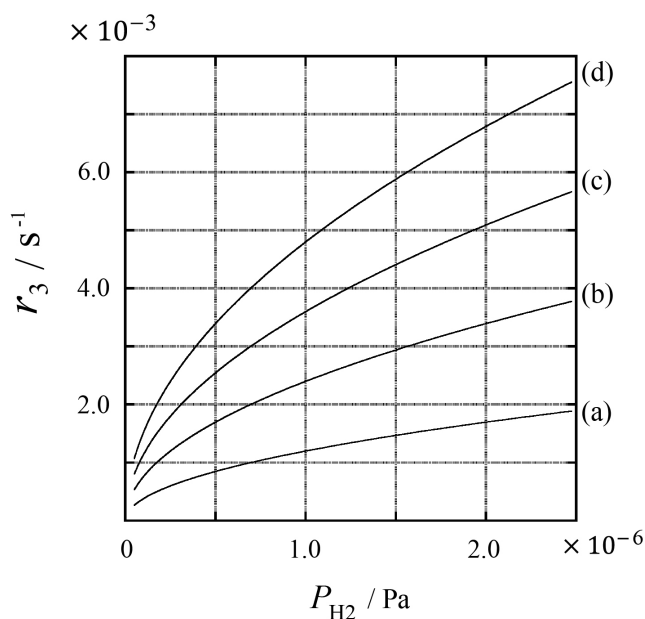
Vyjadrite  $C$  pomocou  $k_1$  a  $k_2$ .

Vzorka kovu s plochou  $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  sa umiestnila do nádoby s objemom 1 liter ( $10^{-3} \text{ m}^3$ ) naplnenej  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Hustota adsorpčných miest na povrchu kovu bola  $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Teplota povrchu bola  $T = 400 \text{ K}$ . Ako prebiehali reakcie (1a) a (1b), hodnota  $P_{\text{H}_2}$  klesala konštantnou rýchlosťou  $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Predpokladáme, že  $\text{H}_2$  je ideálny plyn a objem kovu je zanedbateľný.

**B.2** Vypočítajte látkové množstvo atómov H (v móloch) absorbovaných cez jednotku plochy za jednotkový čas:  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

**B.3** Pri  $T = 400 \text{ K}$  je  $C$  rovné  $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Vypočítajte hodnotu  $k_3$  pri 400 K. Ak ste nevyočítali hodnotu v **B.2**, potom použite  $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** Pri inej hodnote  $T$  je  $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  a  $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Spomedzi možností (a) až (h) vyberte závislosť  $r_3$  od  $P_{\text{H}_2}$  pri tejto teplote. 3pt





SVK-1 C-1 A-1

**A1-1**  
Slovak (Slovakia)

## Vodík na kovovom povrchu

### Časť A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



SVK-1 C-1 A-2

**A1-2**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (5 pt)

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

**B.2** (3 pt)

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



SVK-1 C-1 A-3

**A1-3**  
Slovak (Slovakia)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

SVK-1 C-2 C-1

**SVK-1 C-2 C**  
Patrik Fábrik

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

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

## Izotopová časová kapsuľa

11 % z celkového počtu bodov					
Otázka	A.1	A.2	A.3	A.4	Spolu
Pomocné body	8	8	10	9	<b>35</b>
Získané pb					



Molekuly, ktoré sa líšia iba v izotopickom zložení (napr.  $\text{CH}_4$  a  $\text{CH}_3\text{D}$ ) sa nazývajú izotopológy. Pri izotopológoch sa obvykle predpokladajú identické chemické vlastnosti, v prírode sa však medzi nimi prejavujú aj určité rozdiely.

Predpokladáme, že všetky látky v tejto otázke sú plynnej fáze.

Uvažujme nasledujúcu rovnováhu:



Entropia ( $S$ ) sa zvyšuje so zvyšujúcim sa počtom možných mikrostavov sústavy ( $W$ ):

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

$W = 1$  pre  ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  a  ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Naproti tomu  $W = 2$  pre molekulu  ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , pretože atómy kyslíka sú tu už rozlíšiteľné. Keďže na pravej strane reakcie (1) sú dve molekuly  ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , potom  $W = 2^2 = 4$ .

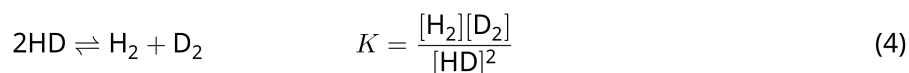


**A.1** Reakčná entalpia  $\Delta H$  reakcie (3) je kladná bez ohľadu na teplotu. 8pt



**Vypočítajte** hodnoty rovnovážnej konštanty  $K$  reakcie (3) pri veľmi nízkej teplote (uvažujte  $T \rightarrow 0$ ) a pri veľmi vysokej teplote ( $T \rightarrow +\infty$ ). Predpokladáme, že produkty reakcie nezávisia od teploty a hodnota  $\Delta H$  sa pri vysokých teplotách približuje k určitej konštantnej hodnote.

Hodnotu  $\Delta H$  nasledujúceho procesu možno vysvetliť na základe molekulových vibrácií.



Pri  $T = 0$  K je vibračná energia dvojatómovej molekuly s frekvenciou vibrácie  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] vyjadrená ako

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

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

Pričom  $k$  je silová konštanta a  $\mu$  je redukovaná hmotnosť vyjadrená pomocou hmotností atómov  $m_1$  a  $m_2$  nasledovne:

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

**A.2** Vibrácia molekuly  $\text{H}_2$  má vlnочet  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Vypočítajte**  $\Delta H$  nasledujúcej reakcie pri  $T = 0$  K v  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



Predpokladajte, že:

- do  $\Delta H$  prispieva iba vibračná energia,
- hodnoty  $k$  pre  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , a  $\text{D}_2$  sú rovnaké,
- hmotnosť H je 1 Da a hmotnosť D je 2 Da.

Mólový pomer  $H_2$ ,  $HD$ , a  $D_2$  závisí od teploty sústavy v rovnováhe.  $\Delta_{D_2}$  je definované ako zmena mólového pomeru  $D_2$ .

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

kde  $R_{D_2}$  je pomer  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  vo vzorke a  $R_{D_2}^*$  je pomer  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  pri  $T \rightarrow +\infty$ . Treba poznamenať, že distribúcia izotopov je pri  $T \rightarrow +\infty$  náhodná.

**A.3** Vypočítajte  $\Delta_{D_2}$  s prirodzeným zastúpením D, keď izotopová výmena je v rovnováhe pri teplote, kedy  $K$  v rovnici (4) je rovná 0,300. Predpokladáme, že prirodzené zastúpenie D je  $1,5576 \times 10^{-4}$  a pre H je  $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

Vo všeobecnosti sa mólový pomer disubstituovaných izotopológov (obsahujúcich dva ťažšie izotopy v molekule) zvyšuje so znižujúcou sa teplotou. Uvažujme mólový pomer molekúl  $\text{CO}_2$  s relatívnymi molekulovými hmotnosťami 44 a 47, označenými nižšie ako  $\text{CO}_2[44]$  a  $\text{CO}_2[47]$ . Veličina  $\Delta_{47}$  je definovaná ako:

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

$R_{47}$  označuje pomer  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  vo vzorke a  $R_{47}^*$  je pomer  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  pri  $T \rightarrow +\infty$ . Prirodzené zastúpenie izotopov uhlíka a kyslíka sú uvedené nižšie; izotopy, ktoré tu nie sú uvedené, ignorujte.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
prirodzené zastúpenie	0,988888	0,011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
prirodzené zastúpenie	0,997621	0,0003790	0,0020000

Teplotná závislosť hodnoty  $\Delta_{47}$  má nasledujúci tvar, kde  $T$  je absolútna teplota v kelvinoch:

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

- A.4** Vzorka fosílného planktónu získaná z antarktického morského dna mala hodnotu  $R_{47}$  rovnú  $4,50865 \times 10^{-5}$ . **Vypočítajte** teplotu na základe  $R_{47}$ . Túto teplotu možno interpretovať ako teplotu vzduchu v období, kedy bol planktón živý. Pre výpočet uvažujte iba izotopológ  $\text{CO}_2[47]$  s najvyšším prirodzeným zastúpením. 9pt



SVK-1 C-2 A-1

**A2-1**  
Slovak (Slovakia)

## Izotopová časová kapsuľa

**A.1** (8 pt)

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



SVK-1 C-2 A-2

**A2-2**  
Slovak (Slovakia)

**A.2** (8 pt)

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



SVK-1 C-2 A-3

**A2-3**  
Slovak (Slovakia)

**A.3** (10 pt)

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



SVK-1 C-2 A-4

**A2-4**  
Slovak (Slovakia)

**A.4** (9 pt)

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

SVK-1 C-3 C-1

**SVK-1 C-3 C**  
Patrik Fábrik

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

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



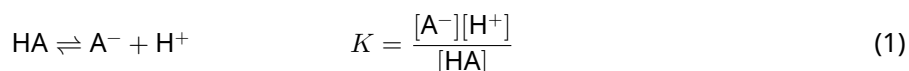
## Lambertov-Beerov zákon

8 % z celkového počtu bodov				
Otázka	A.1	B.1	B.2	Spolu
Pomocné body	10	6	6	22
Získané pb				

Pri tejto úlohe neuvažujeme absorpciu kvety a rozpúšťadla. Teploty všetkých roztokov a plynov sú 25 °C.

### Časť A

Vodný roztok **X** bol pripravený z HA a NaA. Koncentrácie  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , a  $[H^+]$  v roztoku **X** sú  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . V roztoku prebieha nasledujúca acidobázická rovnováha:



Dĺžka optickej dráhy je  $l$ . Zmenu hustoty po zriedení a iné chemické reakcie neuvažujeme.

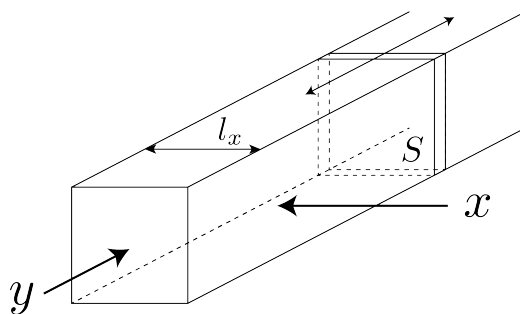
- |   |             |
|---|-------------|
| <p><b>A.1</b> Absorbancia <b>X</b> bola <math>A_1</math> pri vlnovej dĺžke <math>\lambda_1</math>. Potom sa roztok <b>X</b> zriedil pomocou kyseliny chlorovodíkovej s <math>\text{pH} = 2,500</math> na dvojnásobok pôvodného objemu. Po zriedení bola absorbancia stále <math>A_1</math> pri <math>\lambda_1</math>. <b>Určte</b> pomer <math>\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}</math>, kde <math>\varepsilon_{HA}</math> a <math>\varepsilon_{A^-}</math> predstavujú absorpčné koeficienty HA a <math>A^-</math> pri <math>\lambda_1</math>.</p> | <p>10pt</p> |
|---|-------------|

Časť B

Uvažujme o nasledujúcej rovnováhe v plynnej fáze.



Čistý plyn D je naplnený do kvádrového zásobníka, ktorý má priehľadnú pohyblivú stenu s prierezom  $S$  (pozri obrázok nižšie) pri tlaku  $P$  a dosiahne sa rovnováha, pričom sa bude udržiavať celkový tlak  $P$ . Absorbancia plynu je  $A = \varepsilon(n/V)l$  kde  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , a  $l$  sú: absorpčný koeficient, látkové množstvo plynu v móloch, objem plynu a dĺžka optickej dráhy. Predpokladajme, že všetky zložky zmesi plynov sa správajú ako ideálne plyny.



V prípade potreby použite nasledujúce definície.

	Počiatočný stav		Rovnovážny stav	
	D	M	D	M
Parciálny tlak	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Látkové množstvo v móloch	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Objem	$V_0$		$V$	

**B.1** Absorbancia plynu pri  $\lambda_{B1}$  meraná zo smeru  $x$  ( $l = l_x$ ) bola v počiatočnom, ale aj v rovnovážnom stave  $A_{B1}$ . **Určte** pomer  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pri  $\lambda_{B1}$ , kde  $\varepsilon_D$  a  $\varepsilon_M$  predstavujú absorpčné koeficienty D a M. 6pt

**B.2** Absorbancia plynu meraná pri  $\lambda_{B2}$  zo smeru  $y$  bola v počiatočnom ( $l = l_{y0}$ ), ale aj v rovnovážnom stave ( $l = l_y$ )  $A_{B2}$ . **Určte** pomer  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pri  $\lambda_{B2}$ . 6pt



SVK-1 C-3 A-1

**A3-1**  
Slovak (Slovakia)

## Lambertov-Beerov zákon

### Časť A

**A.1** (10 pt)

(pokračovanie na druhej strane)



SVK-1 C-3 A-2

**A3-2**  
Slovak (Slovakia)

A.1 (cont.)

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



SVK-1 C-3 A-3

**A3-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$   
\_\_\_\_\_



SVK-1 C-3 A-4

**A3-4**  
Slovak (Slovakia)

**B.2** (6 pt)

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

SVK-1 C-4 C-1

**SVK-1 C-4 C**  
Patrik Fábrik

**IChO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

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

## Redoxná chémia zinku

11 % z celkového počtu bodov							
Otázka	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Spolu
Pomocné body	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Získané pb							



Zinok sa už dlho používa v metalurgickom priemysle. Z priemyselných odpadových vôd sa oddeľuje vy-zrážaním, a získaná zrazenina sa redukuje na kovový zinok pre jeho ďalšie využitie.

### Časť A

Rovnováha rozpúšťania hydroxidu zinočnatého  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a príslušné rovnovážne konštanty sú uvedené v rovniciach (1)–(4).





Rozpustnosť zinku ( $S$ , koncentrácia zinku v nasýtenom vodnom roztoku) je uvedená v rovnici (5).

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

**A.1** Pri dosiahnutí rovnováh podľa rovníc (1)-(4) **vypočítajte** rozsah pH, v ktorom je koncentrácia  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  najväčšia spomedzi ostatných  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  a  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

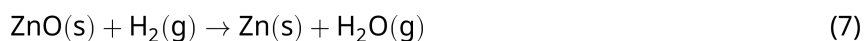
**A.2** Pripravil sa a prefiltraval nasýtený vodný roztok  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  s  $\text{pH} = 7,00$ . K tomuto filtrátu sa pridá  $\text{NaOH}$ , aby sa zvýšilo jeho  $\text{pH}$  na  $12,00$ . **Vypočítajte** mólový zlomok zinku v %, ktorý sa vyvíja pri zvýšení  $\text{pH}$  zo  $7,00$  na  $12,00$ . Neuvažujeme zmeny objemu a teploty. 5pt

## Časť B

Získaný hydroxid zinočnatý sa zahrieva za vzniku oxidu zinočnatého podľa nasledujúcej reakcie:

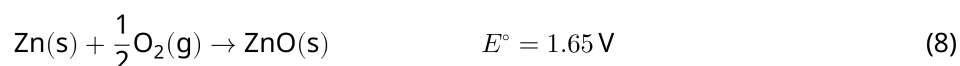


Oxid zinočnatý sa potom redukuje na kovový zinok reakciou s vodíkom:



**B.1** Aby reakcia (7) prebiehala pri stálom tlaku vodíka 1 bar, je potrebné znížiť parciálny tlak vytvorenej vodnej pary. **Vypočítajte** hornú hranicu parciálneho tlaku vodnej pary, aby reakcia (7) mohla prebiehať pri  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . V tomto prípade sú zlučovacie (tvorné) Gibbsove energie pre oxid zinočnatý a vodnú paru pri  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a 1 bar pre všetky plynné formy (špeciálne)  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  4pt

Kovový zinok sa používa ako materiál zápornej elektródy (anódy) pre batérie typu kov-vzduch. Elektróda pozostáva zo  $\text{Zn}$  a  $\text{ZnO}$ . Generovanie elektriny s elektromotorickým napätím ( $\text{EMN}$ ,  $E^\circ$ ) pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , tlaku 1 bar popisuje nasledujúca redoxná reakcia.



**B.2** Zinkovo-vzduchová batéria bola vybitá pri 20 mA po dobu 24 hodín. Vypočítajte zmenu hmotnosti zápornej elektródy (anódy) batérie. 3pt



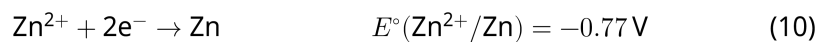
Hora Fudži

- B.3** Zvážte zmenu EMN zinkovo-vzduchovej batérie v závislosti od prostredia. Vypočítajte EMN na vrchole Fudži, kde je teplota  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  (február) a výška  $3776\text{ m}$ . Atmosférický tlak je popísaný ako: 5pt

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

pri nadmorskej výške  $h$  [m] a teplote  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Mólový zlomok kyslíka v atmosfére je 21%. Reakčná Gibbsova energia reakcie (8) je  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pri  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 1 bar.

- B.4** **Vypočítajte** zmenu Gibbsovej energie pre reakciu (6) pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Poznámka:* Štandardné elektródové potenciály  $E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$  a  $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 1 bar sú uvedené v rovniciach (10) a (11). 9pt





SVK-1 C-4 A-1

**A4-1**  
Slovak (Slovakia)

## Redoxná chémia zinku

### Časť A

**A.1** (6 pt)

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



SVK-1 C-4 A-2

**A4-2**  
Slovak (Slovakia)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



SVK-1 C-4 A-3

**A4-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



SVK-1 C-4 A-4

**A4-4**  
Slovak (Slovakia)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ V



SVK-1 C-4 A-5

**A4-5**  
Slovak (Slovakia)

**B.4** (9 pt)

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

SVK-1 C-5 C-1

**SVK-1 C-5 C**  
Patrik Fábrik

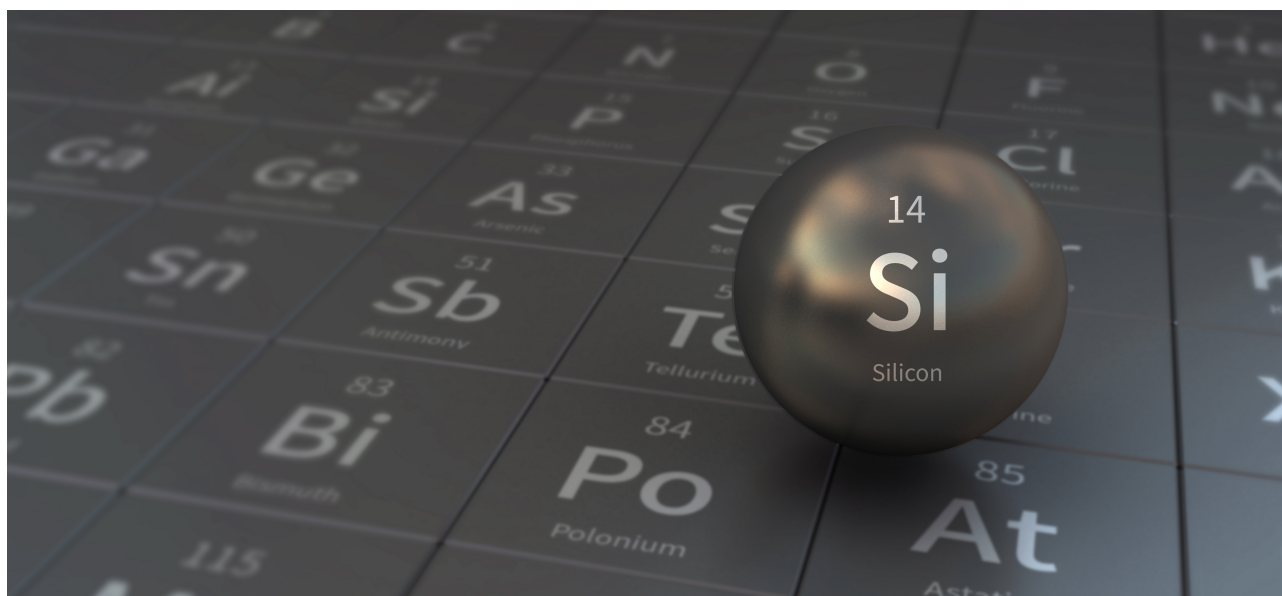
**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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



## Záhľadný kremík

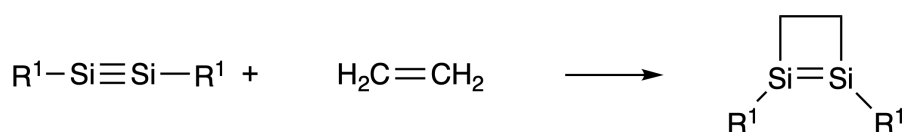
12 % z celkového počtu bodov								
Otázka	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Spolu
Pomocné body	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Získané pb								



Hoci sa kremík spolu s uhlíkom nachádzajú v 14. skupine periodickej tabuľky, ich vlastnosti sa výrazne líšia.

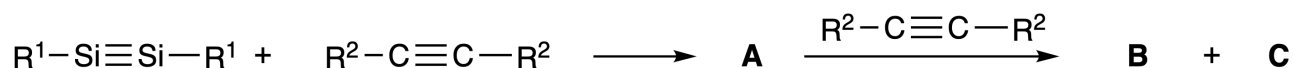
### Časť A

Na rozdiel od trojitej väzby uhlík-uhlík, analogická trojitá väzba kremík-kremík v zlúčenine  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (kde R je organický substituent) je extrémne reaktívna. Príkladom je reakcia s eténom, pričom vzniká cyklický produkt obsahujúci štvorčlánkový kruh.



Pri reakcii  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  s alkinom  $R^2-C \equiv C-R^2$  taktiež vzniká v prvom kroku zlúčenina **A** obsahujúca štvorčlánkový cyklus. Následnou reakciou ďalšej molekuly  $R^2-C \equiv C-R^2$  a zlúčeniny **A** vznikajú izoméry

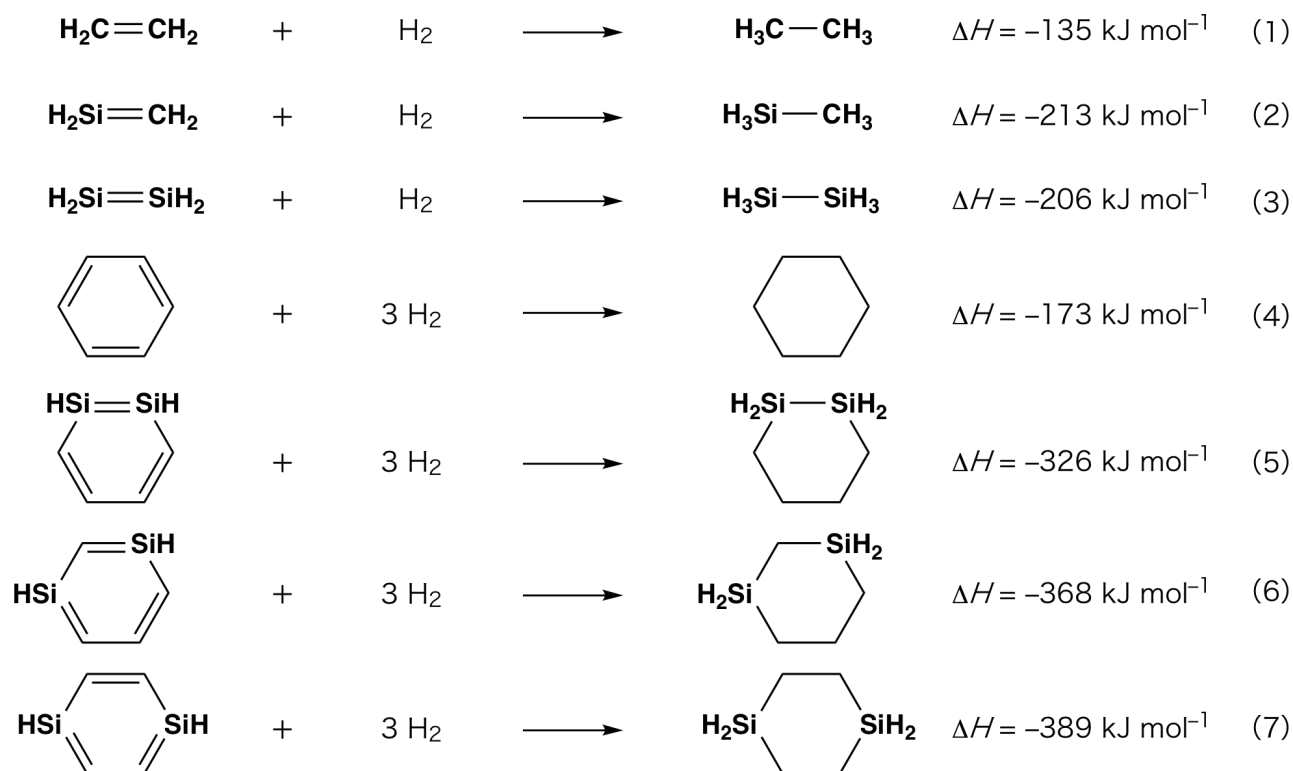
**B** a **C**, ktoré majú cyklickú konjugovanú štruktúru podobnú benzénu. Takéto zlúčeniny, nazývané disila-benzény, obsahujú šesťčlánkové cykly a ich zloženie je možné vyjadriť vzorcom  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



V  $^{13}C$  NMR spektre sa pre cyklický šesťčlánkový fragment  $Si_2C_4$  pozorujú dva signály pre látku **B** a jeden signál pre látku **C**.

**A.1** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **A**, **B** a **C** s použitím  $R^1$ ,  $R^2$ , Si a C, vždy ako jednu z možných rezonančných štruktúr. 9pt

**A.2** **Vypočítajte** aromatickú stabilizačnú energiu benzénu a zlúčeniny **C** (pre  $R^1 = R^2 = H$ ) na základe zmeny entalpie niektorých hydrogenačných reakcií uvedených na Obrázku 1. Výsledok uveďte ako kladné číslo. 7pt



Obrázok 1

Zahriatím roztoku zlúčeniny **C** v xyléne prebehne izomerizácia a vznikne rovnovážna zmes zlúčenín **D** a **E**. Mólóv pomer **D** : **E** je 1 : 40,0 pri 50,0 °C a 1 : 20,0 pri 120,0 °C.

**A.3** Vypočítajte  $\Delta H$  premeny **D** na **E**. Predpokladajte, že  $\Delta H$  nezávisí na teplote. 6pt

Izomerizácia zlúčeniny **C** na **D** a **E** prebieha ako premena  $\pi$ -väzieb na  $\sigma$ -väzby bez pretrhnutia akýchkoľvek  $\sigma$ -väzieb. V  $^{13}\text{C}$  NMR spektre sa pre fragment  $\text{Si}_2\text{C}_4$  v prípade látky **D** pozoruje jeden signál, v prípade látky **E** dva signály. Látka **D** neobsahuje žiadne trojčlánkové cykly, látka **E** má dva trojčlánkové cykly so spoločnou stranou.

**A.4** Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **D** a **E** s použitím  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si a C. 10pt

## Časť B

Kremík vytvára s elektronegatívnymi prvkami, ako napríklad s fluórom, zlúčeniny s vysokým koordinačným číslom ( $> 4$ ). Fluoridy kovov sa občas používajú ako fluoračné činidlá. Na tento účel je možné použiť aj takéto zlúčeniny kremíka a fluóru.

Uskutočnili sme fluoráciu  $\text{CCl}_4$  s použitím  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  nasledovne:

- **Štandardizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

- Príprava roztokov

Vodný roztok **F**: 0,855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (188,053 g mol $^{-1}$ ) sme rozpustili vo vode (celkový objem 200 mL).

Vodný roztok **G**: 6,86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  (568,424 g mol $^{-1}$ ) sme rozpustili vo vode (celkový objem 200 mL).

- Postup

Uskutočnili sme zrážaciu titráciu: do roztoku **F** (50,0 mL) sme po kvapkách pridávali roztok **G** v prítomnosti indikátora xylenolovej oranže, ktorá viaže  $\text{Ce}^{3+}$ . Po pridaní 18,8 mL roztoku **G** sa farba titrovaného roztoku zmenila zo žltej na purpurovú. Vzniknutá zrazenina je binárna zlúčenina obsahujúca  $\text{Ce}^{3+}$ . Jedinou vznikajúcou zlúčeninou kremíka je  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** Napíšte vyrovnanú rovnicu reakcie  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  s  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reakcia  $\text{CCl}_4$  s  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Straty látok pri nasledovnom postupe - napríklad kvôli vyparovaniu - zanedbajte).

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x$  [g]) sme pridali do  $\text{CCl}_4$  (500,0 g) a zmes sme zahriali na 300 °C v uzavretej tlakovej nádobe. Nezareagovaný  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a vzniknutý  $\text{NaCl}$  sme odfiltrovali. Filtrát sme zriedili s  $\text{CCl}_4$  na celkový objem 1,00 L (roztok **H**).  $^{29}\text{Si}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektrá roztoku **H** ukázali, že jedinou zlúčeninou kremíka v tomto roztoku je  $\text{SiF}_4$ . V  $^{19}\text{F}$  NMR spektre boli okrem signálu prislúchajúceho  $\text{SiF}_4$  pozorované signály prislúchajúce  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  a  $\text{CF}_4$  (pozri tabuľku 1). Integrované intenzity signálov v  $^{19}\text{F}$  NMR spektre sú úmerné počtu jadier atómov fluóru.

Tabuľka 1

$^{19}\text{F}$ NMR dáta	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integrovaná intenzita	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF<sub>4</sub> hydrolyzuje za vzniku H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> podľa nasledovnej rovnice:



Roztok **H** (10 mL) sme pridali do nadbytku vody, pričom prebehla úplná hydrolýza SiF<sub>4</sub>. Vodnú fázu, obsahujúcu H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (produkt hydrolýzy) sme oddelili a úplne zneutralizovali za vzniku Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (vodný roztok **J**).

Zrazeninu obsahujúcu nezreagovaný Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> a NaCl, ktorú sme získali filtráciou na začiatku (viď podčiarknutú časť v pracovnom postupe), sme rozpustili vo vode za vzniku vodného roztoku **K** (10,0 L).

Následne sme uskutočnili ďalšie zrážacie titrácie s použitím roztoku **G**. Ich body ekvivalencie boli:

- Na roztok **J** (celé množstvo): 61,6 mL.
- Na 100 mL roztoku **K**: 44,4 mL.

*Poznámka:* Prítomnosť NaCl a SiO<sub>2</sub> nemá vplyv na zrážaciu titráciu.

<b>B.2</b>	<b>Vypočítajte</b> hmotnosť NaCl, ktorý vznikol v reakčnej nádobe (podčiarknutá informácia) a <b>vypočítajte</b> hmotnosť východiskového Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ( $x$ [g]).	15pt
------------	---	------

<b>B.3</b>	Nezreagovalo 77,8 % východiskového CCl <sub>4</sub> . <b>Vypočítajte</b> hmotnosť vzniknutého CF <sub>3</sub> Cl.	8pt
------------	---	-----



SVK-1 C-5 A-1

**A5-1**  
Slovak (Slovakia)

## Záhadný kremík

### Časť A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

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

$\text{kJ mol}^{-1}$



SVK-1 C-5 A-2

**A5-2**  
Slovak (Slovakia)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



SVK-1 C-5 A-3

**A5-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Pokračovanie na ďalšej strane)



SVK-1 C-5 A-4

**A5-4**  
Slovak (Slovakia)

**B.2 (cont.)**

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





SVK-1 C-5 A-5

**A5-5**  
Slovak (Slovakia)

**B.3** (8 pt)

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

SVK-1 C-6 C-1

**SVK-1 C-6 C**  
Patrik Fábrik

**IChO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## Chémia prechodných kovov v tuhej fáze

13 % z celkového počtu bodov											
Otázka	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Spolu
Pomocné body	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Získané pb											



Sopka na ostrove Sakurajima

### Časť A

Japonsko je krajina s veľkým množstvom sopiek. Pri kryštalizácii kremičitanových minerálov z magmy sa môžu do ich štruktúry zabudovať ióny prechodných kovov ( $M^{n+}$ ). Ióny  $M^{n+}$  spomínané v tejto úlohe sú koordinované oxidovými aniónmi ( $O^{2-}$ ). V magme majú tetraédrickú ( $T_d$ ) geometriu s koordinačným číslom 4, v kremičitanových mineráloch majú oktaédrickú ( $O_h$ ) geometriu s koordinačným číslom 6. V oboch prípadoch majú vysokospinovú elektrónovú konfiguráciu. Distribučný koeficient  $M^{n+}$  iónov medzi kremičitanovými minerálmi a magmou,  $D$ , je možné vyjadriť ako:

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

kde  $[M]_s$  je koncentrácia iónov  $M^{n+}$  v kremičitanových mineráloch a  $[M]_l$  je ich koncentrácia v magme. V nasledovnej tabuľke sú ako príklady uvedené hodnoty  $D$  pre ióny  $Cr^{2+}$  a  $Mn^{2+}$ .

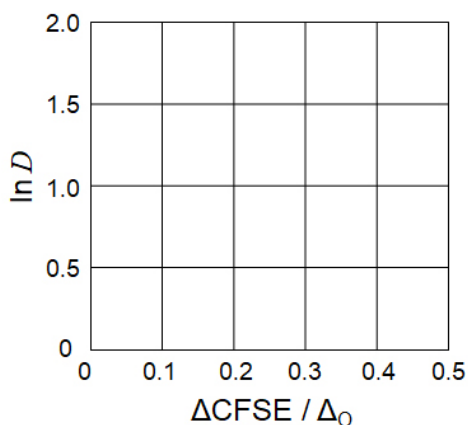
	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
$D$	7.2	1.1

$\Delta_O$  je veľkosť štiepenia kryštálového poľa - energetický rozdiel medzi  $d$ -orbitálmi iónov  $M^{n+}$  v  $O_h$  geometrii. Príslušná stabilizačná energia kryštálového poľa (crystal field stabilization energy) je označená ako  $CFSE^O$ .

Analogické veličiny pre  $T_d$  geometriu sú označené ako  $\Delta_T$  a  $CFSE^T$ .

**A.1** **Vypočítajte**  $\Delta CFSE = |CFSE^O - CFSE^T|$  pre  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Co^{2+}$  ako násobky  $\Delta_O$  6pt  
 Predpokladajte, že  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ .

**A.2** Pri znázornení závislosti  $\ln D$  od podielu  $\Delta CFSE / \Delta_O$  v karteziánskej súradnicovej 3pt  
 sústave sa pozoruje lineárny vzťah.  
**Odhadnite**  $D$  pre  $Co^{2+}$ .



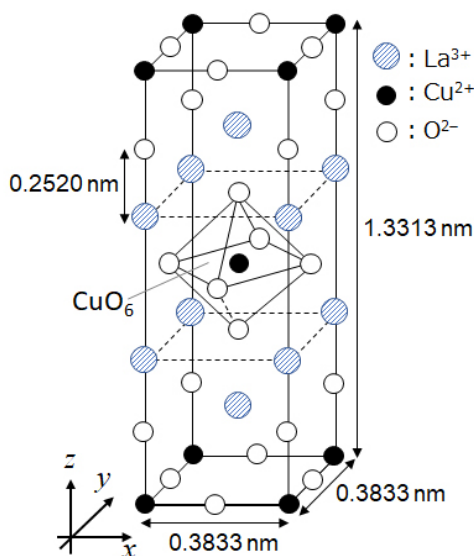
Oxidy kovov MO (M: Ca, Ti, V, Mn alebo Co) kryštalizujú v štruktúre kamennej soli, kde ióny  $M^{n+}$  nadobúdajú  $O_h$  geometriu s vysokospinovou elektrónovou konfiguráciou. Mriežková entalpia týchto oxidov závisí hlavne na Coulombických interakciách (závislých od polomerov a nábojov iónov) a čiastočne na príspevkoch CFSE pre  $M^{n+}$  v  $O_h$  poli.

**A.3** Vyberte správny súbor mriežkových entalpií [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] - jednu z možností (a) až (f). 3pt

	<b>CaO</b>	<b>TiO</b>	<b>VO</b>	<b>MnO</b>	<b>CoO</b>
<b>(a)</b>	3460	3878	3913	3810	3916
<b>(b)</b>	3460	3916	3878	3810	3913
<b>(c)</b>	3460	3913	3916	3810	3878
<b>(d)</b>	3810	3878	3913	3460	3916
<b>(e)</b>	3810	3916	3878	3460	3913
<b>(f)</b>	3810	3913	3916	3460	3878

Časť B

Podvojný oxid **A**, ktorý obsahuje ióny  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , má tetragonálnu základnú bunku (obrázok 1). V oktaédri  $[\text{CuO}_6]$  sú vzdialenosti atómov Cu–O pozdĺž osi  $z$  ( $l_z$ ) dlhšie ako pozdĺž osi  $x$  ( $l_x$ ) a oktaéder  $[\text{CuO}_6]$  je teda deformovaný v porovnaní s pravidelnou  $O_h$  geometriou. Táto deformácia ruší degeneráciu orbitálov  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  a  $d_{z^2}$ ).



Obrázok 1

Látku **A** sa dá pripraviť termickým rozkladom (pyrolýzou) komplexu **B**, ktorý vzniká zmiešaním chloridov kovov s vodným roztokom obsahujúcim zriedený amoniak a dvojsýtnu kyselinu štvorcovú ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ). Komplex **B** zahrievaním v suchom vzduchu na teplotu do  $200\text{ }^\circ\text{C}$  stráca 29,1 % hmotnosti, čo zodpovedá uvoľneniu kryštálovej vody. Ďalším zahriatím na  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dochádza k strate hmotnosti kvôli uvoľneniu  $\text{CO}_2$ . Celková strata hmotnosti pri vzniku látky **A** z **B** je 63,6 %. Počas zahrievania sa uvoľňuje len voda a  $\text{CO}_2$ .

<b>B.1</b>	<b>Napíšte</b> vzorce látok <b>A</b> a <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	S použitím obrázku 1 <b>vypočítajte</b> $l_x$ a $l_z$ .	4pt
<b>B.3</b>	Pre $\text{Cu}^{2+}$ v deformovanom oktaédri $[\text{CuO}_6]$ v látke <b>A</b> na obrázku 1: - <b>priradte</b> názvy rozštiepených orbitálov $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ a $d_{z^2}$ ) k označeniu (i) a (ii) v odpovedovom hárku, - do čiarkovaného obdĺžnika v odpovedovom hárku <b>znázornite</b> elektrónovú konfiguráciu.	4pt

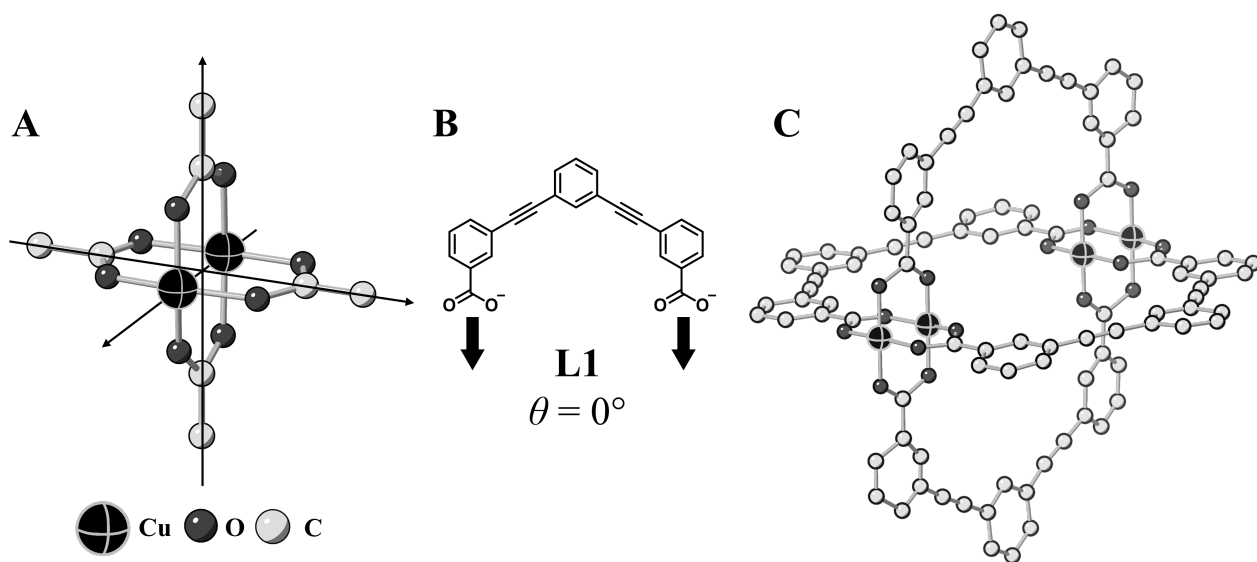
Látka **A** je izolant. Substitúciou jedného iónu  $\text{La}^{3+}$  za  $\text{Sr}^{2+}$  sa v kryštálovej mriežke vytvorí jedna diera, ktorá môže viesť elektrický prúd. Vďaka tomu je stronciom ( $\text{Sr}^{2+}$ ) dopovaná látka **A** pri teplotách nižších ako 38 K supravodivá. Substitučnou reakciou v látke **A** vzniklo  $2,05 \times 10^{27}$  dier  $\text{m}^{-3}$ .

**B.4** **Vypočítajte** percentuálny podiel iónov  $\text{La}^{3+}$ , ktoré boli nahradené iónmi  $\text{Sr}^{2+}$  v uvedenej substitučnej reakcii (na základe mólového pomeru). Predpokladajte, že väzbovosť iónov ani kryštálová štruktúra sa pri substitúcii nezmenila. 4pt

## Časť C

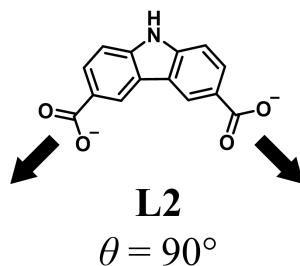
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  sa skladá zo štyroch iónov  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  koordinovaných na dva ióny  $\text{Cu}^{2+}$  (Obrázok 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  má visokú symetriu: dve osy prechádzajú cez atómy uhlíka štyroch  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  skupín, tretia osa prechádza cez dva ióny  $\text{Cu}^{2+}$ . Tieto osi sú navzájom kolmé. Ak sa namiesto iónov  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  použije dikarboxylátový ligand, vznikne "klietkový komplex". Klietkový komplex  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  pozostáva z rovinného dikarboxylátu **L1** (Obrázok 2B) a iónov  $\text{Cu}^{2+}$  (Obrázok 2C). Štruktúra klietkového komplexu je daná uhlom  $\theta$  medzi koordinačnými smermi dvoch karboxylátových skupín - tieto smery sú na obrázku 2B vyznačené šípkami. Pre ligand **L1** je uhol  $\theta$  rovný  $0^\circ$ .

*Poznámka:* na obrázku 2 nie sú znázornené atómy vodíka.



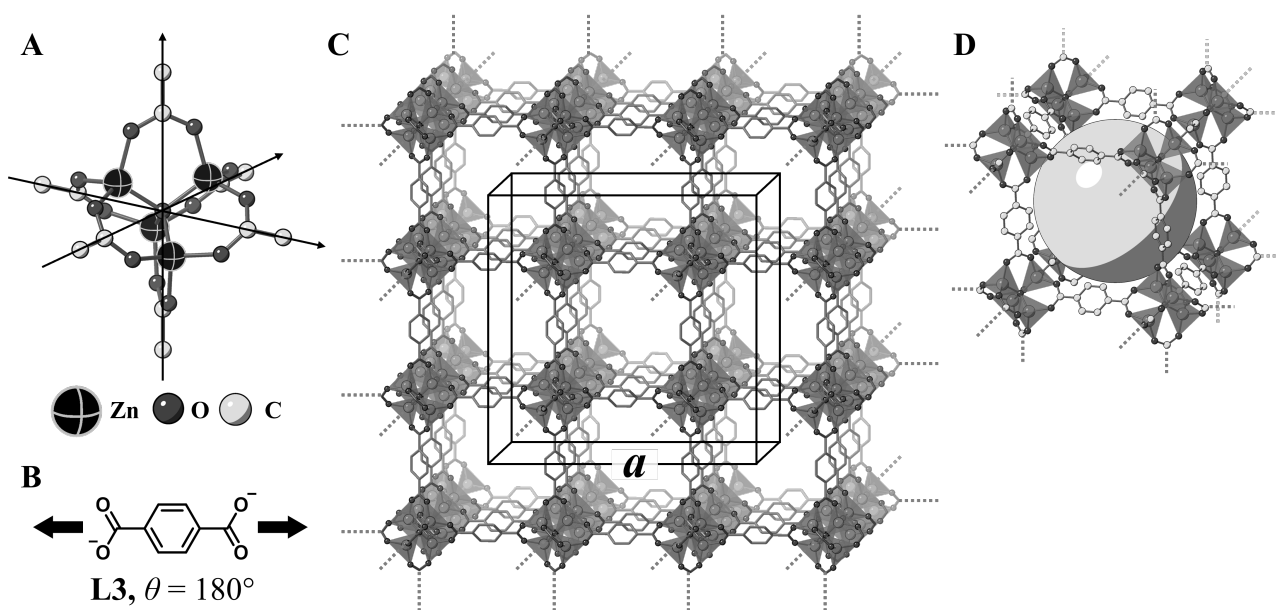
Obrázok 2

- C.1** V prípade planárneho dikarboxylátu **L2** je uhol  $\theta$  rovný  $90^\circ$ . Zloženie kliečkového komplexu vytvoreného z **L2** a  $\text{Cu}^{2+}$  je  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ . **Určte** kombináciu najmenších možných celých čísel  $n$  a  $m$ . Predpokladajte, že ligand **L2** sa viaže na ióny  $\text{Cu}^{2+}$  len pomocou  $\text{CO}_2^-$  skupín. 5pt





Zinočnatý komplex  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$  obsahuje štyri ióny  $\text{Zn}^{2+}$ , šesť iónov  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  a jeden ión  $\text{O}^{2-}$  (Obrázok 3A). V tomto komplexe sa ión  $\text{O}^{2-}$  nachádza v strede a tri osi prechádzajúce atómami uhlíka  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  skupín sú navzájom kolmé. Ak sa namiesto  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  použije *p*-benzéndikarboxylát (obrázok 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ), klastre  $\text{Zn}^{2+}$  sa navzájom prepoja a vytvoria kryštalickú tuhú látku **X** predstavujúcu porézny koordináčny polymér (obrázok 3C). Zloženie látky **X** je  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$  a má kubickú kryštalovú štruktúru s nanopórami. Na obrázku 3D je jeden nanopór znázornený ako guľa. Ióny  $\text{Zn}^{2+}$  s tetraédrickým okolím sú na obrázku 3C a 3D znázornené ako sivé mnohosteny. Atómy vodíka na obrázku 3 nie sú znázornené.



Obrázok 3

**C.2** **X** má kubickú základnú bunku s hranou dĺžky  $a$  (Obrázok 3C) a hustotou  $0,592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Vypočítajte** dĺžku  $a$  v cm. 5pt

**C.3** Látka **X** obsahuje veľké množstvo pórov. 1 g látky **X** môže do pórov pohltiť  $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$  plynného  $\text{CO}_2$  pri tlaku 1 bar a teplote  $25^\circ\text{C}$ . **Vypočítajte** priemerný počet molekúl na jeden pór. 5pt



SVK-1 C-6 A-1

**A6-1**  
Slovak (Slovakia)

## Chémia prechodných kovov v tuhej fáze

### Časť A

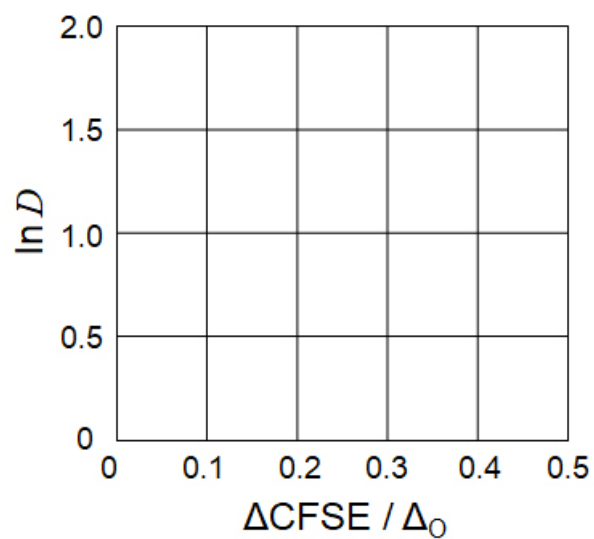
**A.1** (6 pt)

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

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

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

**A.2** (3 pt)



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

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



SVK-1 C-6 A-3

**A6-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (6 pt)

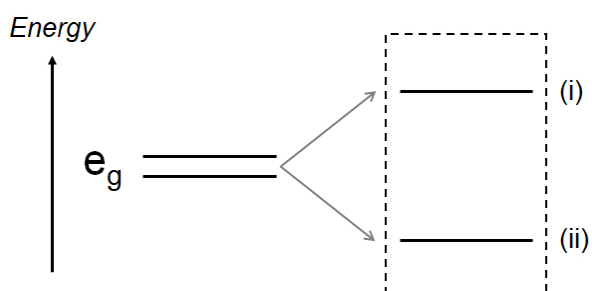
A : \_\_\_\_\_ B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

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



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



SVK-1 C-6 A-5

**A6-5**  
Slovak (Slovakia)

**Časť C**

**C.1** (5 pt)

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

**C.2** (5 pt)

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



SVK-1 C-6 A-6

**A6-6**  
Slovak (Slovakia)

**C.3** (5 pt)

---

SVK-1 C-7 C-1

**SVK-1 C-7 C**  
Patrik Fábrik

**IChO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

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



## Hranie sa s nebenzenoidnou aromaticitou

13 % z celkového počtu bodov					
Otázka	A.1	A.2	A.3	B.1	Spolu
Pomocné body	5	2	19	10	<b>36</b>
Získané pb					

Profesor Nozoe (1902–1996) naštartoval výskum nebenzenoidných aromatických zlúčenín, ktoré sú dnes pevnou súčasťou organickej chémie.



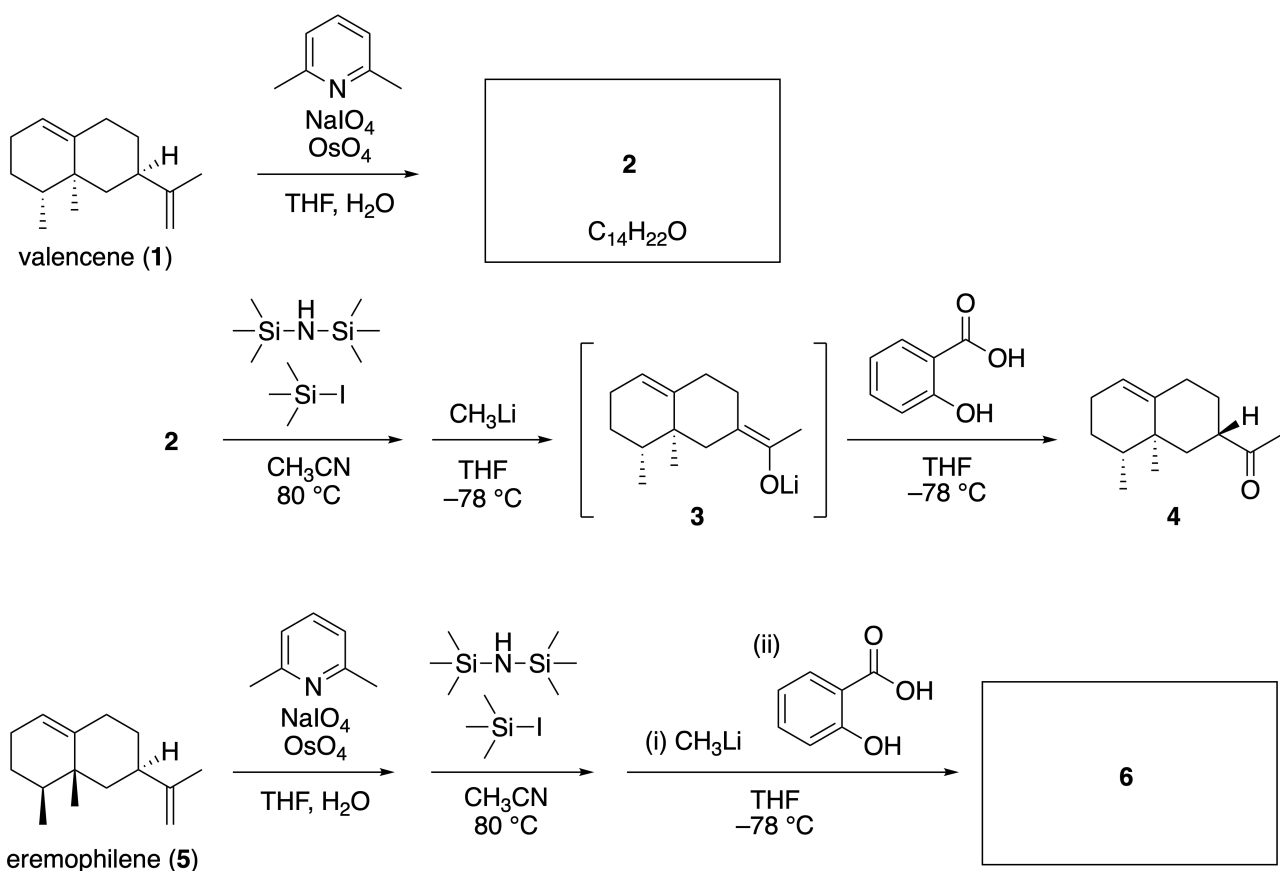
Fotografiu poskytla Tohoku Univ.

### Časť A

Linearifolianón je prírodná látka izolovaná z *Inula linariifolia*. Z valencénu (**1**) poskytuje jednokraková premena zlúčeninu **2**, ktorá sa v troch krokoch cez látku **3** premení na ketón **4**. Eremofilén (**5**) sa analogickými štyrmi krokmi premení na zlúčeninu **6**.



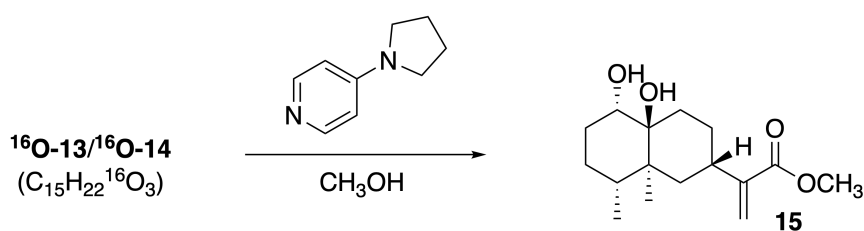
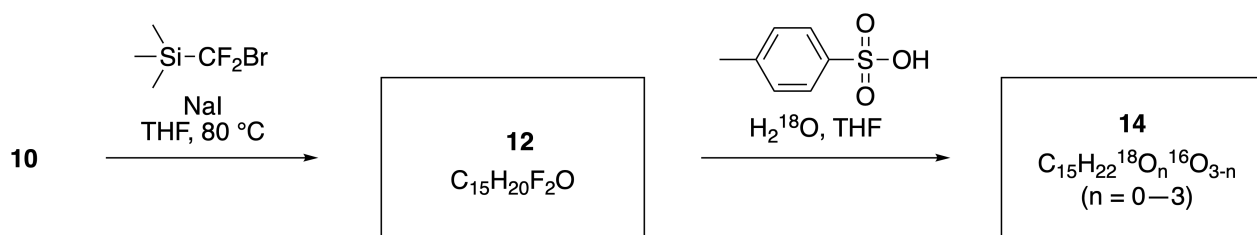
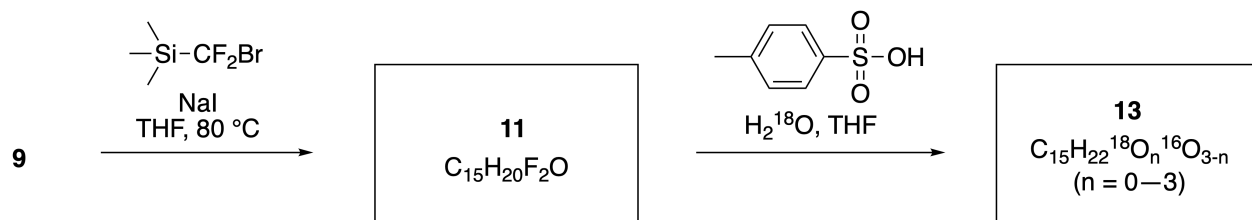
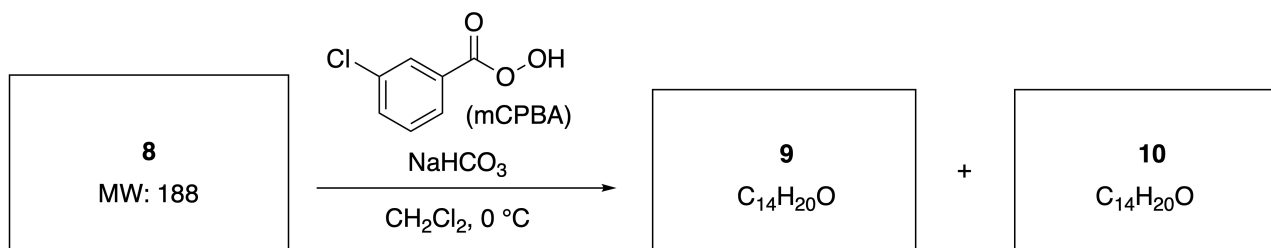
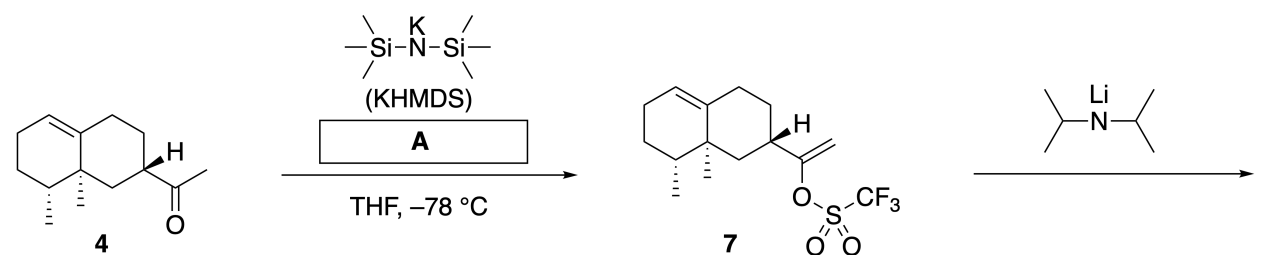
*Inula linariifolia*



**A.1** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **2** a **6** s jasným vyznačením stereochemie. 5pt

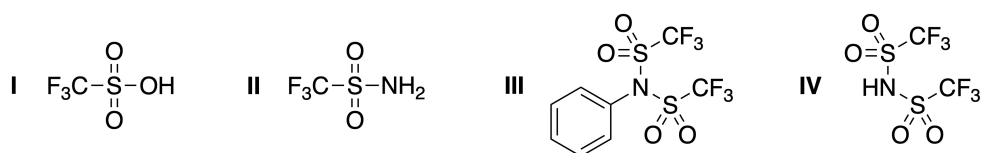
Ketón **4** sa následne premení na ester **15**. Zlúčenina **8** (molekulová hmotnosť: 188) má zachované všetky stereogénne centrá z zlúčeniny **7**. Zlúčeniny **9** a **10** majú päť stereogénnych centier a neobsahujú dvojité väzby uhlík-uhlík. Ak sa vychádzajú z zlúčenín **11** alebo **12** pri syntéze použije  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  namiesto

$\text{H}_2^{16}\text{O}$ , získa sa of  $^{18}\text{O}$ -značený linearifolianón **13**, resp. **14**. Zlúčeniny **13** a **14** sú  $^{18}\text{O}$ -značené izotopoméry. Ak zanedbáme izotopové značenie, zlúčeniny **13** a **14** poskytnú rovnaký produkt **15** s identickou stereochemiou.

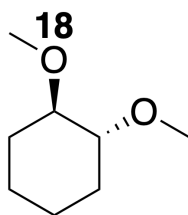


**A.2** Vyberte štruktúru činidla **A**.

2pt

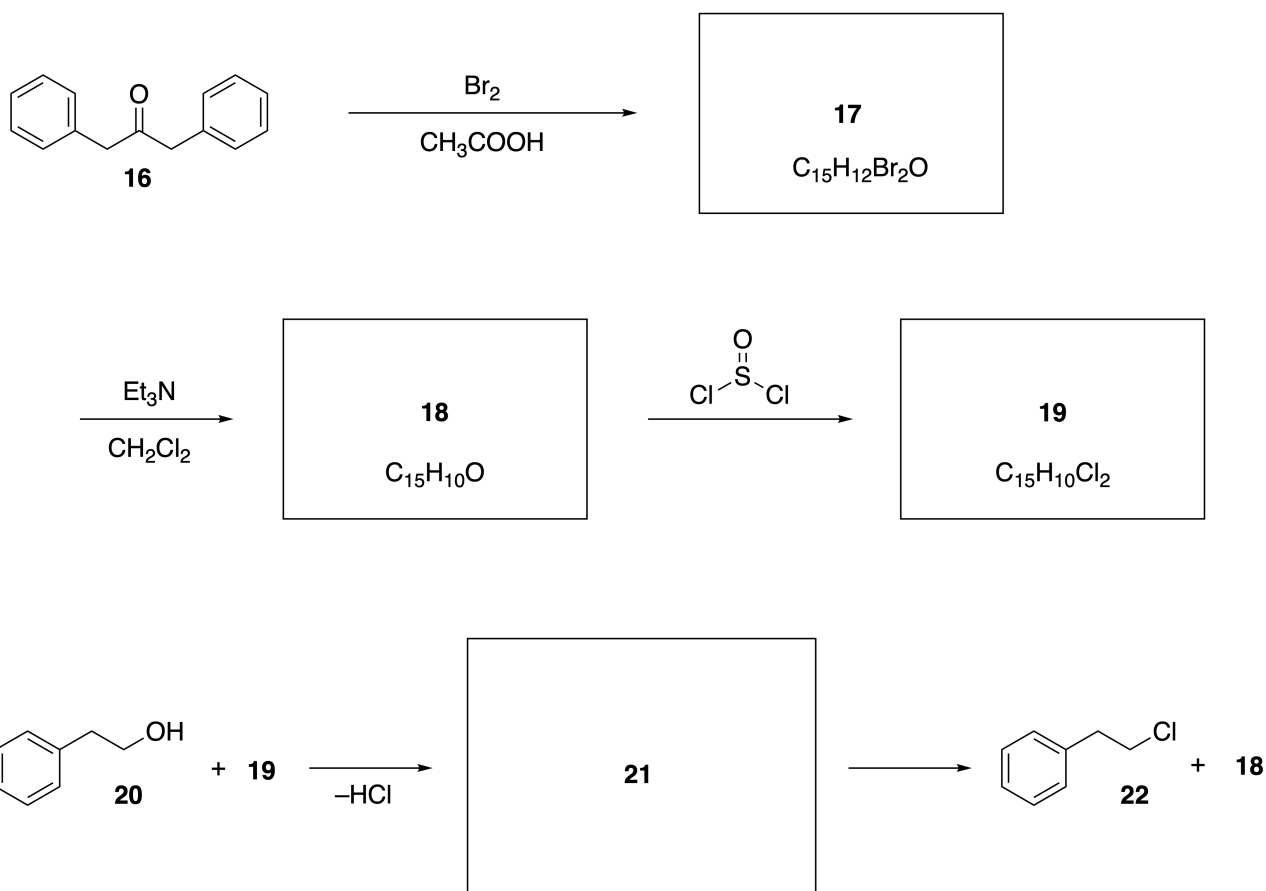


**A.3** Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **8–14** s jasným znázornením stereochemie tam, kde je to relevantné. Tiež vyznačte atómy  $^{18}\text{O}$  v zlúčeninách **13** a **14** podľa nižšie uvedeného príkladu. 19pt



**Časť B**

Zlúčenina **19** sa pripraví podľa nasledujúcej schémy. Zlúčenina **19** sa v súvislosti s nebenzenoidnou aromaticitou môže použiť ako aktivátor pre alkoholy. Zlúčenina **20** sa premení na zlúčeninu **22** cez intermediárny iónový pár **21**. Hoci sa pomocou NMR pozoruje vznik intermediátu **21**, postupne sa rozkladá na zlúčeniny **18** a **22**.



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

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

**B.1** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **17–19** a **21**. Nevyžaduje sa zobrazenie stereochémie. 10pt



SVK-1 C-7 A-1

**A7-1**  
Slovak (Slovakia)

## Hranie sa s nebenzenoidnou aromaticitou

### Časť 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)



SVK-1 C-7 A-3

**A7-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)



SVK-1 C-8 C-1

**SVK-1 C-8 C**  
Patrik Fábrik

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

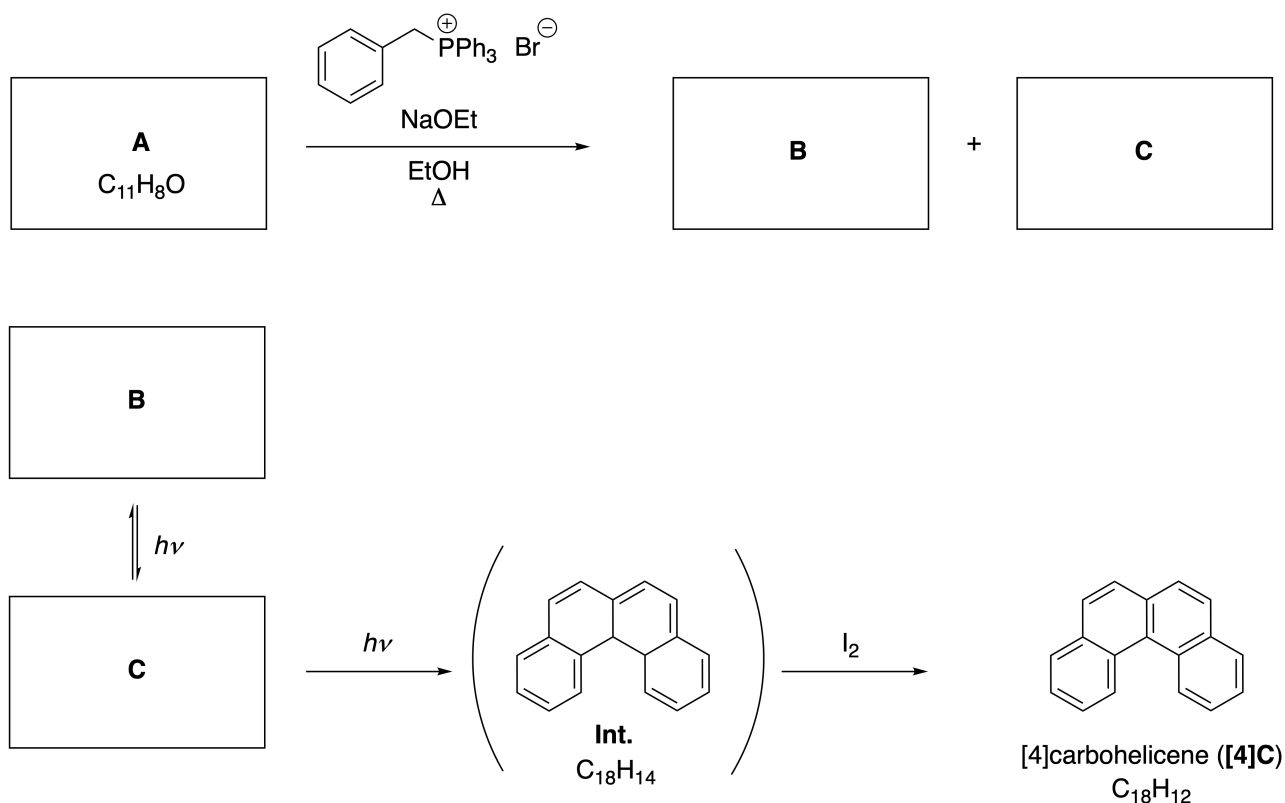
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamické organické molekuly a ich chiralita

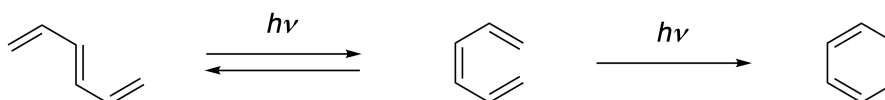
11 % z celkového počtu bodov						
Otázka	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Spolu
Pomocné body	9	3	7	3	4	26
Získané pb						

### Časť A

Polycyklické aromatické uhľovodíky so sériou *orto*-kondenzovaných aromatických kruhov sa nazývajú  $[n]$ karbohelicény, kde  $n$  je počet šesťčlánkových kruhov. Nižšie uvedená syntéza [4]karbohelicénu ([4]C) využíva fotochemické reakcie a prebieha cez intermediát (**Int.**), ktorý sa následne oxiduje jódom.



Fotochemické reakcie v schéme vyššie prebiehajú analogicky ako v nasledujúcom príklade.

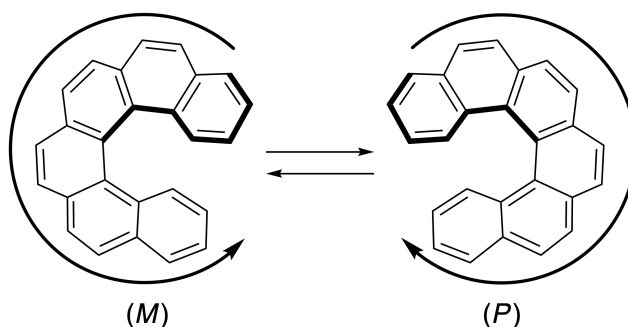


**Poznámka: v celej Úlohe č. 8 kreslite aromatické kruhy ako striedajúce sa jednoduché a dvojité väzby tak, ako sú v zadaní nakreslené karbohelicény. Pre znázornenie  $\pi$  konjugovaných systémov nepoužívajte krúžky.**

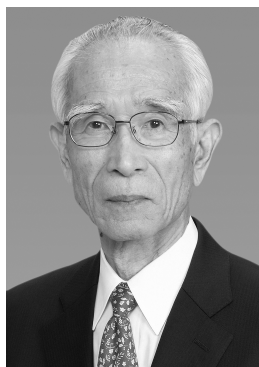
**A.1** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **A–C**. Stereoizoméry považujte za odlišné štruktúry. 9pt

**A.2** Pokus o syntézu [5]karbohelicénu z tej istej fosfóniovej soli a príslušnej druhej východiskovej látky poskytol iba stopové množstvo [5]karbohelicénu. Hlavným produktom bola zlúčenina **D** s molekulovou hmotnosťou o 2 Da nižšou než má [5]karbohelicén. Chemické posuny zlúčeniny **D** v  $^1\text{H}$  NMR spektre: **D** ( $\delta$ , ppm v  $\text{CS}_2$ , laboratórna teplota), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,1 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H).  
**Nakreslite** štruktúrny vzorec zlúčeniny **D**. 3pt

Karbohelicény s 5 a viacerými jadrami sú axiálne chirálne. Vzájomná premena (interkonverzia) medzi enantiómami týchto helicénov prebieha pri laboratórnej teplote veľmi pomaly. Konfigurácia [ $n$ ]karbohelicénov je definovaná pomocou stereodeskriptorov (*M*) a (*P*), ako je zobrazené nižšie.

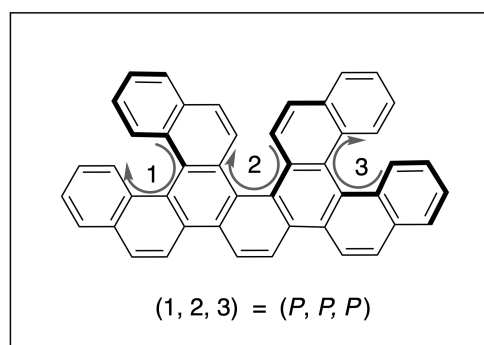
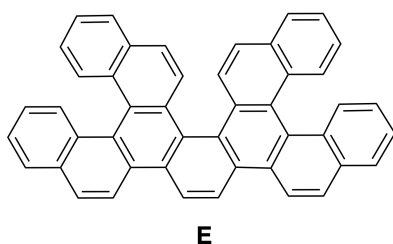


[ $n$ ]Karbohelicény s  $n$  vyšším ako 4 sa dajú rozdeliť na enantioméry pomocou chromatografie na chirálnej stacionárnej fáze, ktorú vyvinul profesor Yoshio Okamoto.

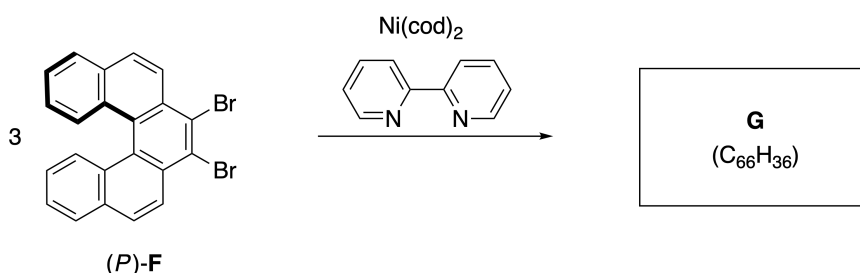
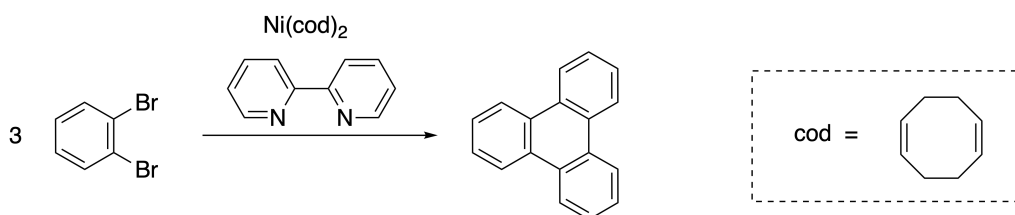


Fotografiu poskytla Japan Prize Foundation.

Viacnásobné helicény sú zlúčeniny, ktoré vo svojej molekule obsahujú dve alebo viacero helicénových jednotiek, vďaka čomu môžu existovať vo forme niekoľkých stereoizomérov. Napríklad zlúčenina **E** obsahuje vo svojej molekule tri [5]karbohelicénové jednotky. Jeden z týchto stereoizomérov môže byť opísaný ako  $(P, P, P)$ , čo je zobrazené na obrázku.

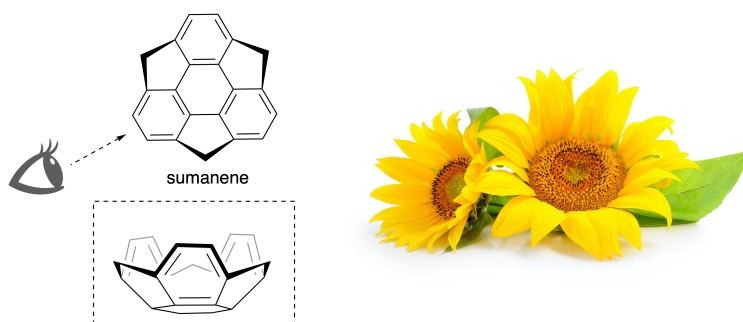


- A.3** Niklom katalyzovaná trimerizácia 1,2-dibrómbenzénu poskytuje trifenylnén. 7pt  
Analogická reakcia uskutočnená s jedným enantiomérom zlúčeniny **F**,  $(P)$ -**F**, vedie k viacnásobnému helicénu **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Za predpokladu, že počas reakcie nedochádza k interkonverzii medzi stereoizomermi, **uvedte** všetky možné stereoizoméry zlúčeniny **G**, ktoré vznikajú v tejto reakcii; neuvažujte však duplicitné štruktúry. Vyberte si jeden stereoizomér, ten nakreslite celý s vyznačením chiralít ako je zobrazené na obrázku vyššie a s číselným označením polôh helicénových jednotiek. Ostatné stereoizoméry len vypíšte pomocou číselného označenia polôh a stereodeskriptorov *M* a *P* prislúchajúcim týmto polohám. Napríklad ostatné stereoizoméry zlúčeniny **E** majú byť uvedené ako  $(1, 2, 3) = (P, M, P)$ ,  $(P, M, M)$ ,  $(P, P, M)$ ,  $(M, M, M)$ ,  $(M, M, P)$ ,  $(M, P, P)$ , and  $(M, P, M)$ .

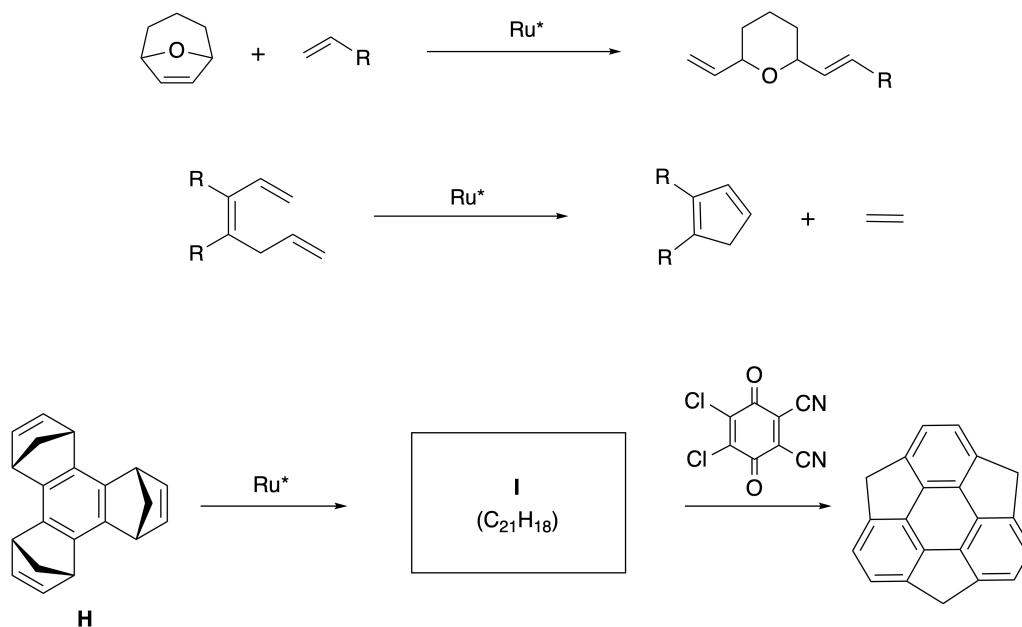


Časť B

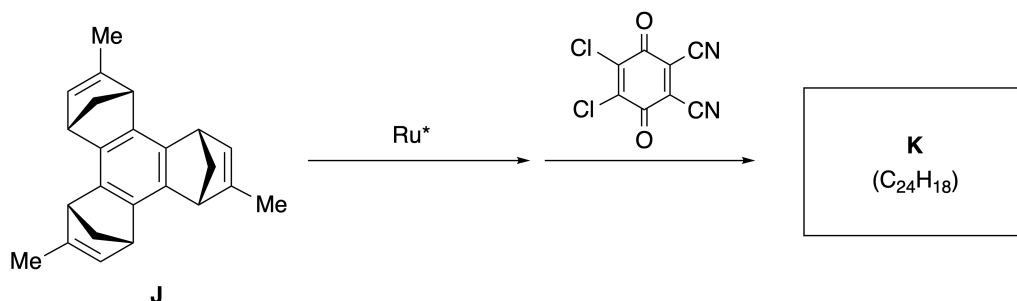
Sumanén je uhľovodík, ktorý má tvar misky. Prvý krát bol opísaný v Japonsku v roku 2003. Názov sumanén pochádza zo slova suman, ktoré v sanskrskej hindčine znamená slnečnica. Syntéza sumanénu využíva metatézu s otváraním kruhu a zatváraním kruhu.



Nasledujúca schéma zobrazuje príklady oboch typov metatézových reakcií, katalyzovaných ruténiovým katalyzátorom ( $\text{Ru}^*$ ).



**B.1** Nakreslite štruktúrny vzorec intermediátu **I** (nevyžaduje sa zobrazenie stereochemie). 3pt



- B.2** Ak vychádzame z opticky aktívneho prekursora **J**, analogickým sledom reakcií získame opticky aktívny derivát sumanénu **K**. Počas oboch metatézových reakcií nedochádza k inverzii na stereogénnych centrách zlúčeniny **J**. **Nakreslite** štruktúrny vzorec zlúčeniny **K** vrátane stereochemie. 4pt



SVK-1 C-8 A-1

**A8-1**  
Slovak (Slovakia)

## Dynamické organické molekuly a ich chiralita

### Časť A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)

**D**



SVK-1 C-8 A-2

**A8-2**  
Slovak (Slovakia)

**A.3** (7 pt)

**G**





SVK-1 C-8 A-3

**A8-3**  
Slovak (Slovakia)

**Časť B**

**B.1** (3 pt)

**I**

**B.2** (4 pt)

**K**

SVK-1 C-9 C-1

**SVK-1 C-9 C**  
Patrik Fábrik

**IChO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

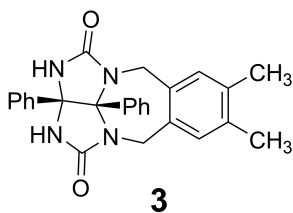
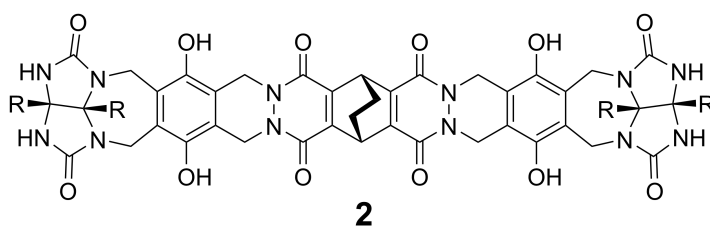
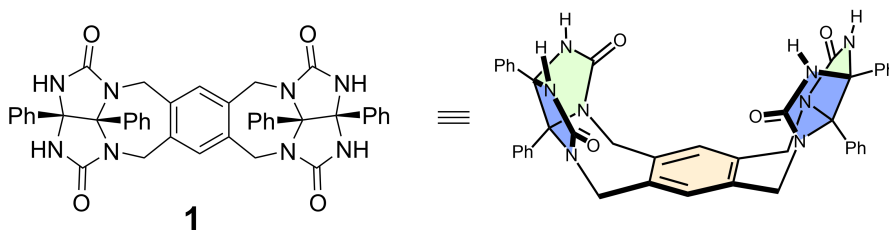
## Čo sa kapsuli ráči a čo nie

10 % z celkového počtu bodov						
Otázka	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Spolu
Pomocné body	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Získané pb						

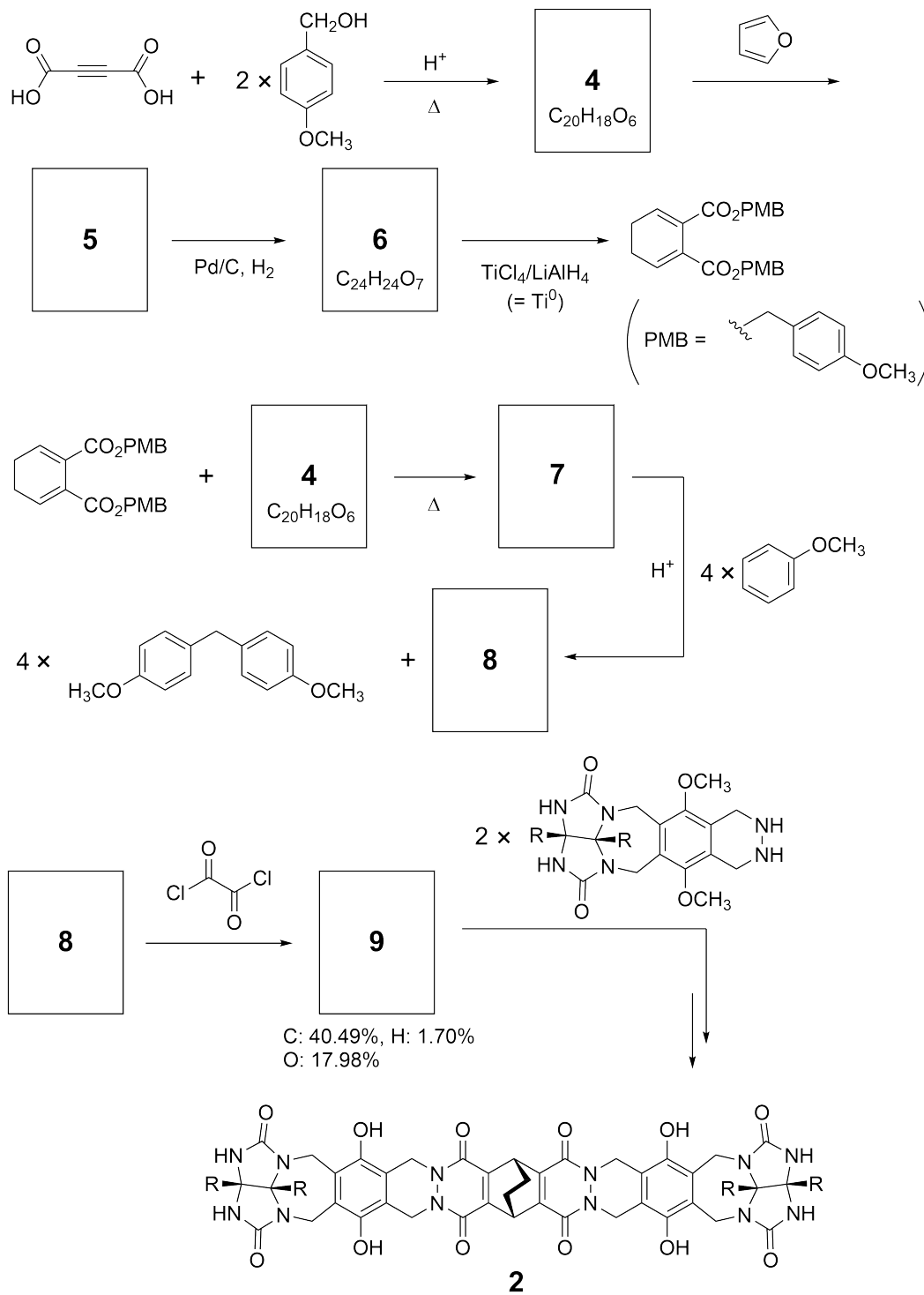
Tenisová loptička sa dá rozobrať na dva kusy v tvare písmena U.



Na základe tejto myšlienky sa pripravili zlúčeniny **1** a **2** ako molekuly v tvare U o rôznej veľkosti. Pre porovnanie so zlúčeninou **1** sa pripravila tiež zlúčenina **3**. Skúmalo sa enkapsulačné správanie týchto zlúčenín.



Nižšie je uvedená syntéza zlúčeniny **2**. Elementárne zloženie zlúčeniny **9**: 40,49 hmotn. % C, 1,70% H a 17,98% O.



**A.1** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **4-9**; stereochémiu neznázorňujte. Na miesto rozkreslenia p-metoxybenzylovej skupiny použite symbol „PMB“ ako je to použité aj v schéme vyššie. 13pt

V hmotnostnom spektre **1** bol jasne pozorovaný iónový pík zodpovedajúci jej diméru  $1_2$ , zatiaľ čo iónový pík pre  $3_2$  sa v spektre **3** nepozoroval. V  $^1\text{H}$  NMR spektre roztoku  $1_2$  boli všetky NH protóny pochádzajúce z **1** chemicky ekvivalentné a ich chemický posun sa významne líšil od posunu NH protónov z **3**. Tieto údaje naznačujú, že medzi NH skupinami **1** a atómami **X** druhej molekuly **1** sa vytvárajú vodíkové väzby za vzniku dimérnej kapsuly.

<b>A.2</b>	<b>Zakrúžkujte</b> všetky tieto atóm(y) <b>X</b> v štruktúre <b>1</b> .	2pt
------------	---	-----

<b>A.3</b>	<b>Napíšte</b> počet vodíkových väzieb v dimérnej kapsule $1_2$ .	2pt
------------	---	-----

Diména kapsula  $1_2$  má vnútorný priestor, do ktorého sa môže enkapsulovať len primerane malá molekula **Z**. Tento jav je vyjadrený nasledujúcou rovnicou:

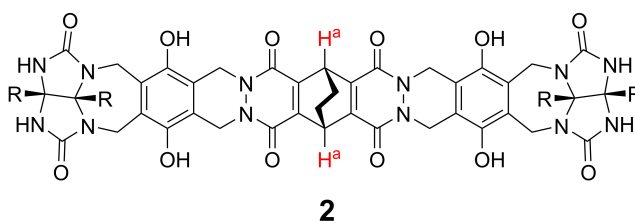


Rovnovážna konštanta pre enkapsuláciu **Z** do  $1_2$  je vyjadrená nasledovne:

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

Enkapsulácia molekuly do kapsuly sa dá monitorovať NMR spektroskopiou. Napríklad  $1_2$  v  $C_6D_6$  poskytuje odlišné signály v  $^1H$  NMR spektre pred a po pridaní  $CH_4$ .

Aj zlúčenina **2** tvorí rigidnú, ale väčšiu diménu kapsulu  $2_2$ .  $^1H$ NMR spektrum  $2_2$  sa nameralo v  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$  a v zmesi týchto rozpúšťadiel  $C_6D_6/C_6D_5F$ , pričom všetky ostatné podmienky merania boli rovnaké. Chemické posuny protónu  $H^a$  zo štruktúry **2** vo vyššie uvedených rozpúšťadlách sú uvedené nižšie a okrem nich neboli pozorované žiadne ďalšie signály  $H^a$  z **2**. Predpokladajte, že vnútro kapsuly je vždy zaplnené príslušným počtom molekúl rozpúšťadla a že každý signál zodpovedá jednému druhu naplnenej kapsuly.



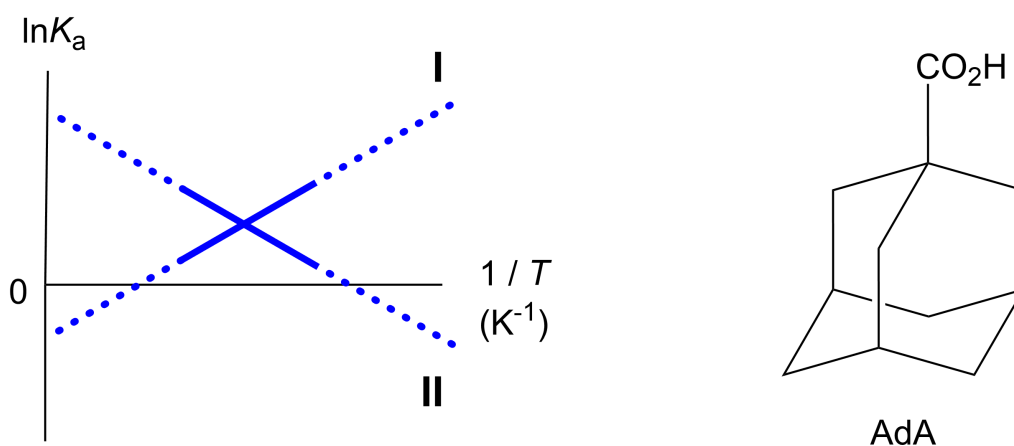
rozpúšťadlo	$\delta$ (ppm) $H^a$
$C_6D_6$	4,60
$C_6D_5F$	4,71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4,60, 4,71, 4,82

**A.4** Určte počet molekúl  $C_6D_6$  a  $C_6D_5F$  enkapsulovaných do  $2_2$  pre každý signál  $H^a$ . 3pt

$^1\text{H}$  NMR štúdiom v  $\text{C}_6\text{D}_6$  sa zistilo, že  $\mathbf{2}_2$  môže enkapsulovať jednu molekulu kyseliny adamantán-1-karboxylovej (AdA). Asociačná konštanta ( $K_a$ ) pre tento proces je vyjadrená nižšie a jej hodnoty sa stanovili pri viacerých teplotách.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  označuje koncentráciu častíc (špecií), ktoré obsahujú jednu alebo viac molekúl rozpúšťadla.

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

Analogicky sa stanovili aj hodnoty  $K_a$  pre enkapsuláciu  $\text{CH}_4$  do  $\mathbf{1}_2$  vyjadrenej rovnicou (2) pomocou  $^1\text{H}$  NMR v  $\text{C}_6\text{D}_6$  pri viacerých teplotách. Graf závislostí týchto asociačných konštánt (vynesených ako  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) je uvedený nižšie.



Do  $\mathbf{1}_2$  nie je enkapsulovaná žiadna molekula  $\text{C}_6\text{D}_6$ . V závislosti vyjadrenej priamkou **II** zmena entropie ( $\Delta S$ ) je ( 1 ) a zmena entalpie ( $\Delta H$ ) je ( 2 ), čo poukazuje na to, že hnacou silou enkapsulácie vyjadrenej priamkou **II** je ( 3 ). A preto priamka **I** vyjadruje asociáciu ( 4 ) a priamka **II** asociáciu ( 5 ).

**A.5** Doplníte tvrdenia v predchádzajúcom odstavci: pre každé prázdne miesto označené (1)-(5) priradíte možnosť A alebo B podľa nasledujúcej tabuľky. 3pt

	A	B
(1)	kladná	záporná
(2)	kladná	záporná
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ a $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ a AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ a $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ a AdA





SVK-1 C-9 A-1

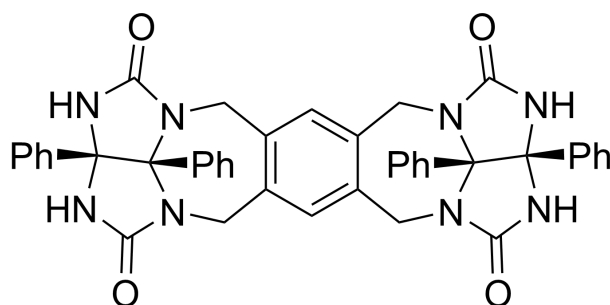
**A9-1**  
Slovak (Slovakia)

## Čo sa kapsuli ráči a čo nie

**A.1** (13 pt)

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

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

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

**A.5** (3 pt)

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

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