

SVK-4 C-0 C-1

SVK-4 C-0 C
Matúš Tomčo

IChO
General instructions
Cover sheet

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

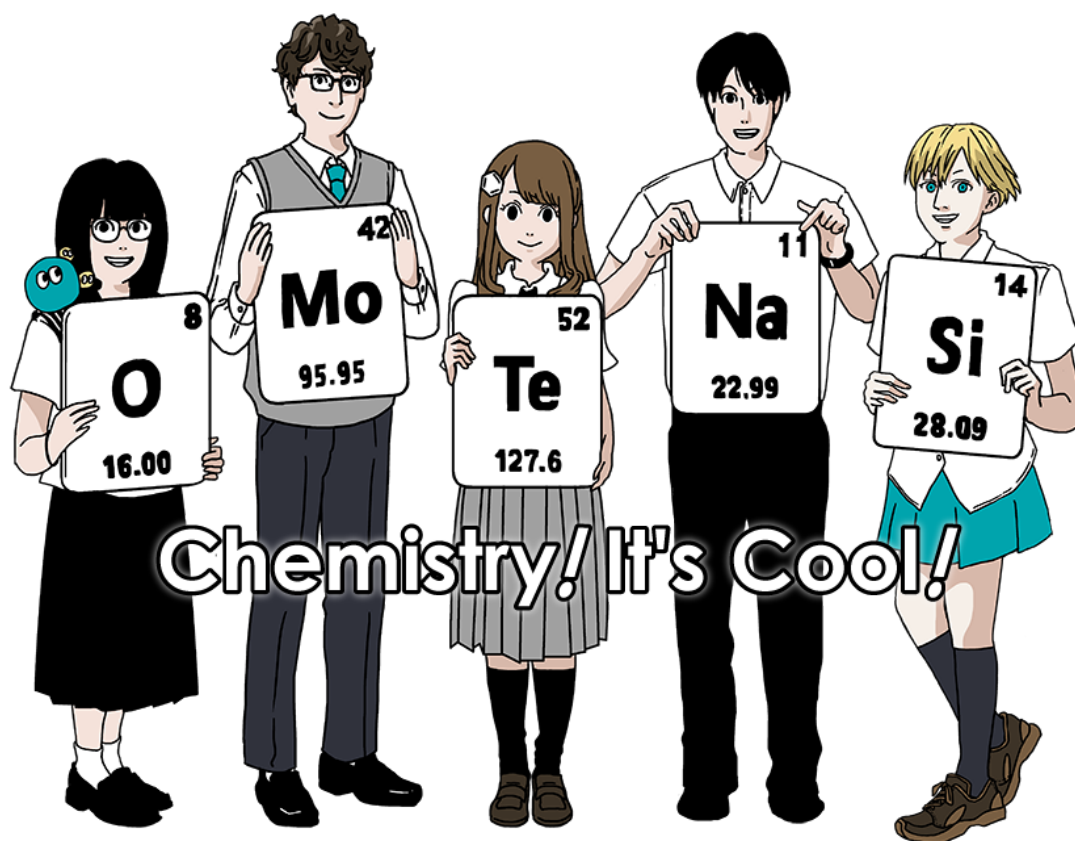
Medzinárodná chemická olympiáda 2021 Japonsko

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 zadaní 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 |
| | | Spolu | 100 |

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 ΔU 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 ΔS | $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ kde q_{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° 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 Δq | $\Delta q = nc_m \Delta T$ 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_{ox} je koncentrácia oxidovanej formy, C_{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, ε 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 ν je frekvencia, λ 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 $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

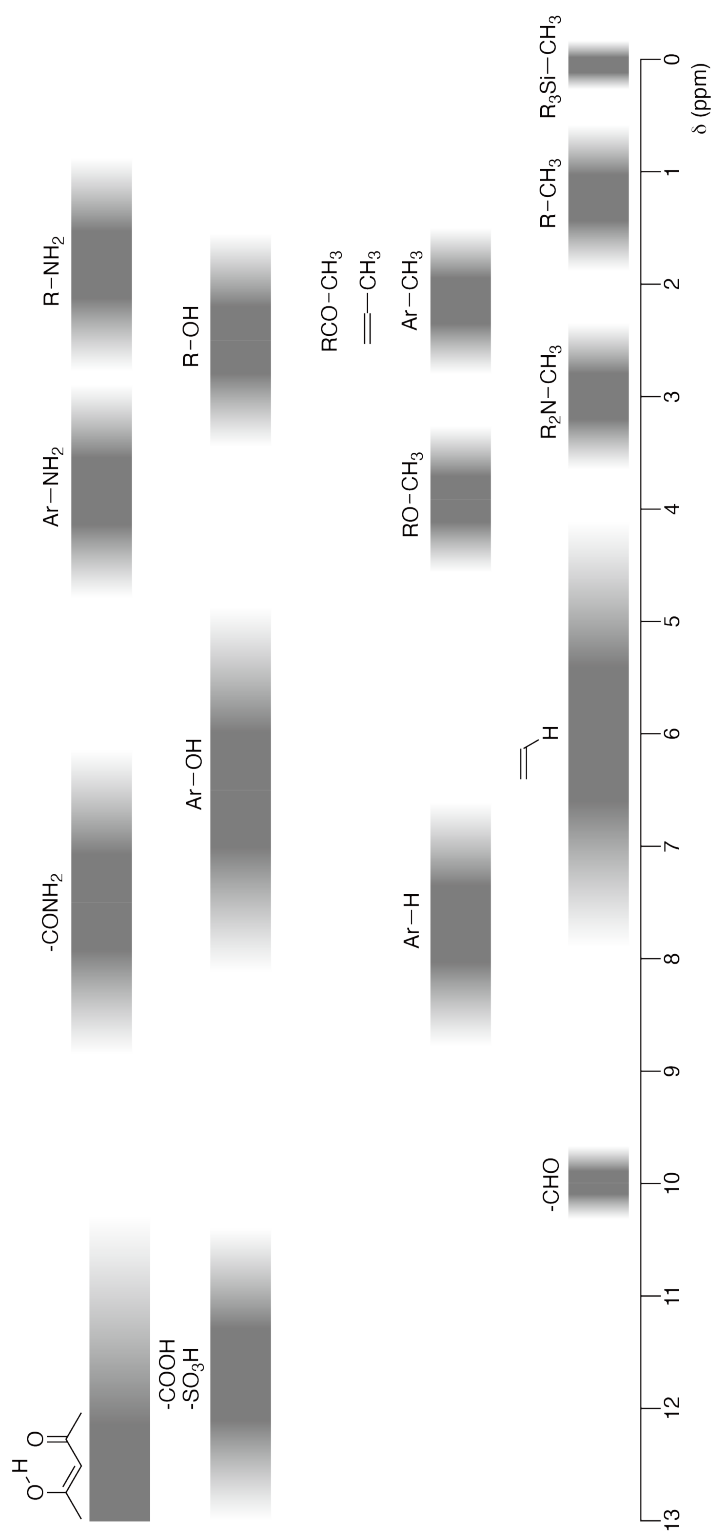
Periodická sústava prvkov

| 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] | 113 Nh Nihonium [289] | 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 | 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 [289] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] |
| 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] | 113 Nh Nihonium [289] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Key:

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

Chemické posuny v ^1H NMR spektrách





SVK-4 C-0 G-8

G0-8
Slovak (Slovakia)

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

SVK-4 C-1 C-1

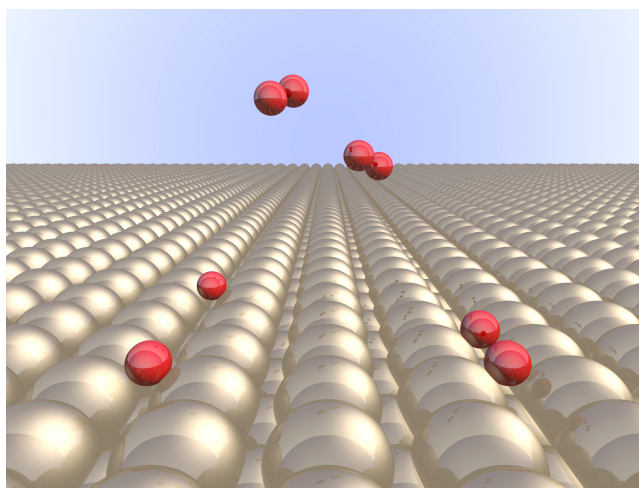
SVK-4 C-1 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Vodík na kovovom povrchu

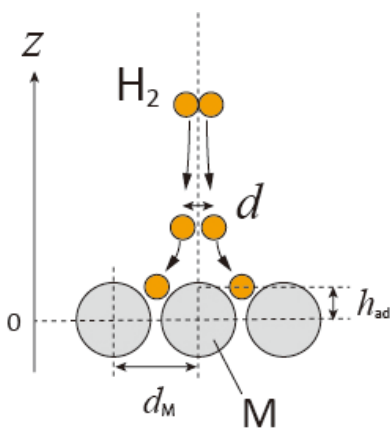
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Spolu |
| Pomocné body | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Získané pb | | | | | | | |



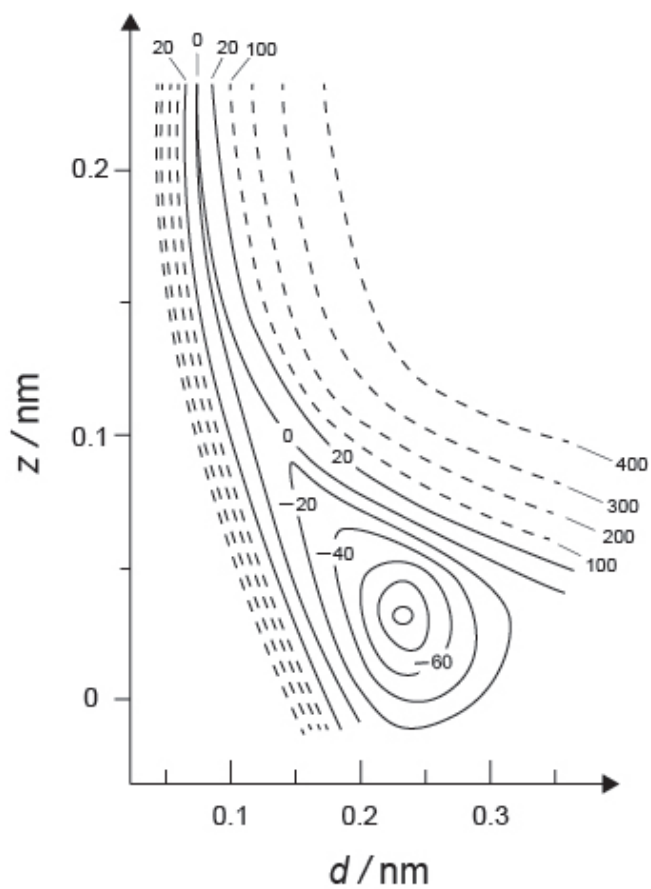
Vodík je považovaný za palivo budúcnosti, ktoré nie je závislé od fosílnych palív. V tejto úlohe sa budeme zaoberať uskladňovaním vodíka v kove.

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 H_2 , ktoré sa dostanú na povrch kovu (M) tu disociujú a adsorbujú sa ako atómy H (Obr. 1). Potenciálna energia 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 H_2 . Rozdiel medzi susednými plnými čiarami je 20 kJ mol^{-1} , medzi susednými prerušovanými čiarami je 100 kJ mol^{-1} a rozdiel medzi susednou plnou a prerušovanou čiarou je 80 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 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}

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_{H_2} je tlak vodíka. Zlomok pokrytia θ 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 θ je konštantná.

B.1 r_3 možno vyjadriť nasledovne:

5pt

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

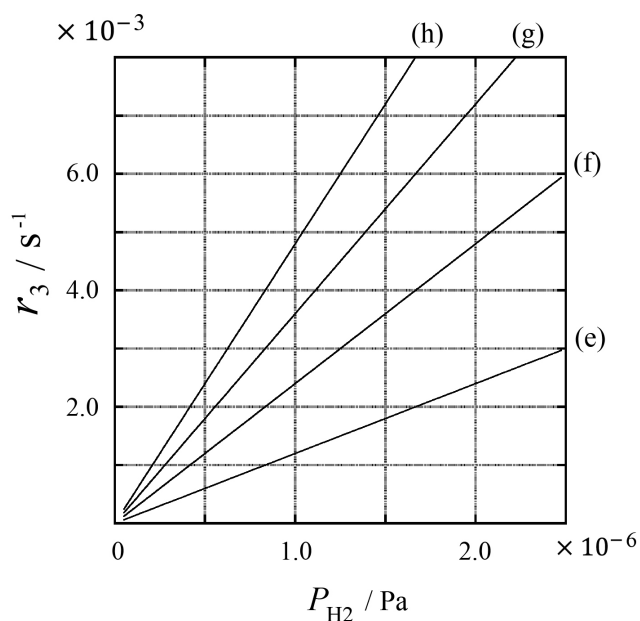
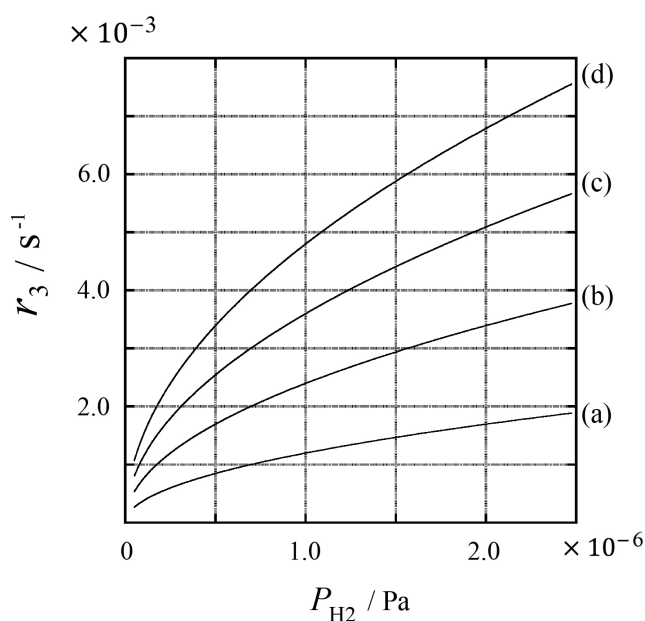
Vyjadrite C pomocou k_1 a k_2 .

Vzorka kovu s plochou $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ sa umiestnila do nádoby s objemom 1 liter (10^{-3} m^3) naplnenej 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_{H_2} klesala konštantnou rýchlosťou $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Predpokladáme, že 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 nevypočítali 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_{H_2} pri tejto teplote. 3pt





SVK-4 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-4 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-4 C-1 A-3

A1-3
Slovak (Slovakia)

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

SVK-4 C-2 C-1

SVK-4 C-2 C
Matúš Tomčo

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 | 35 |
| Získané pb | | | | | |



Molekuly, ktoré sa líšia iba v izotopickom zložení (napr. CH_4 a CH_3D) 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):

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

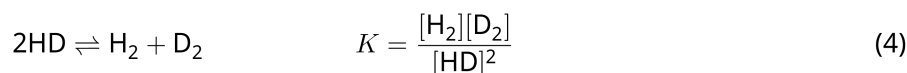
$W = 1$ pre $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ a $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Naproti tomu $W = 2$ pre molekulu $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, pretože atómy kyslíka sú tu už rozlíšiteľné. Keďže na pravej strane reakcie (1) sú dve molekuly $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, potom $W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

A.1 Reakčná entalpia ΔH 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 ΔH sa pri vysokých teplotách približuje k určitej konštantnej hodnote.

Hodnotu ΔH nasledujúceho procesu možno vysvetliť na základe molekulových vibrácií.



Pri $T = 0$ K je vibračná energia dvojatómovej molekuly s frekvenciou vibrácie ν [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 μ 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 H_2 má vlnочet $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Vypočítajte** ΔH nasledujúcej reakcie pri $T = 0$ K v J mol^{-1} . 8pt



Predpokladajte, že:

- do ΔH prispieva iba vibračná energia,
- hodnoty k pre H_2 , HD , a 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. Δ_{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 Δ_{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 CO_2 s relatívnymi molekulovými hmotnosťami 44 a 47, označenými nižšie ako $\text{CO}_2[44]$ a $\text{CO}_2[47]$. Veličina Δ_{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}C | ^{13}C |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| prirodzené zastúpenie | 0,988888 | 0,011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| prirodzené zastúpenie | 0,997621 | 0,0003790 | 0,0020000 |

Teplotná závislosť hodnoty Δ_{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-4 C-2 A-1

A2-1
Slovak (Slovakia)

Izotopová časová kapsuľa

A.1 (8 pt)

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



SVK-4 C-2 A-2

A2-2
Slovak (Slovakia)

A.2 (8 pt)

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



SVK-4 C-2 A-3

A2-3
Slovak (Slovakia)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



SVK-4 C-2 A-4

A2-4
Slovak (Slovakia)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

SVK-4 C-3 C-1

SVK-4 C-3 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

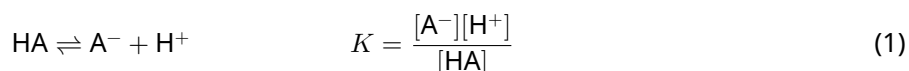
Lambertov-Beerov zákon

| 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.

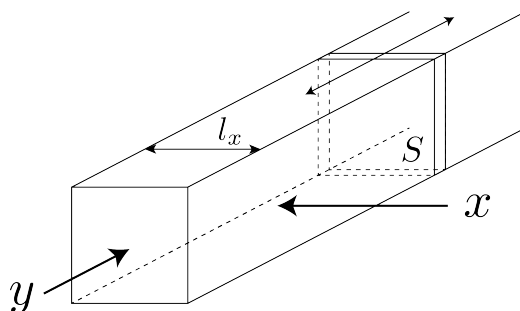
- | | |
|---|-------------|
| <p>A.1 Absorbancia X bola A_1 pri vlnovej dĺžke λ_1. Potom sa roztok X zriedil pomocou kyseliny chlorovodíkovej s $\text{pH} = 2,500$ na dvojnásobok pôvodného objemu. Po zriedení bola absorbancia stále A_1 pri λ_1. Určte pomer $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kde ε_{HA} a ε_{A^-} predstavujú absorpčné koeficienty HA a A^- pri λ_1.</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 ε , 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 λ_{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 λ_{B1} , kde ε_D a ε_M predstavujú absorpčné koeficienty D a M. 6pt

B.2 Absorbancia plynu meraná pri λ_{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 λ_{B2} . 6pt



SVK-4 C-3 A-1

A3-1
Slovak (Slovakia)

Lambertov-Beerov zákon

Časť A

A.1 (10 pt)

(pokračovanie na druhej strane)



SVK-4 C-3 A-2

A3-2
Slovak (Slovakia)

A.1 (cont.)

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



SVK-4 C-3 A-3

A3-3
Slovak (Slovakia)

Časť B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$



SVK-4 C-3 A-4

A3-4
Slovak (Slovakia)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

SVK-4 C-4 C-1

SVK-4 C-4 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Redoxná chémia zinku

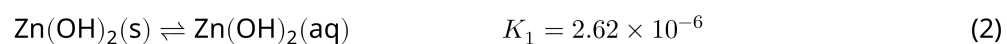
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Spolu |
| Pomocné body | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Získané pb | | | | | | | |



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 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 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

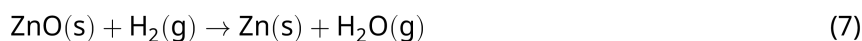
A.2 Pripravil sa a prefiltraval nasýtený vodný roztok $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ s $\text{pH} = 7,00$. K tomu filtrátu sa pridá NaOH , aby sa zvýšilo jeho pH na $12,00$. **Vypočítajte** mólový zlomok zinku v %, ktorý sa vyvíja pri zvýšení pH zo $7,00$ na $12,00$. Neuvažujeme zmeny objemu a teploty.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

Časť B

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

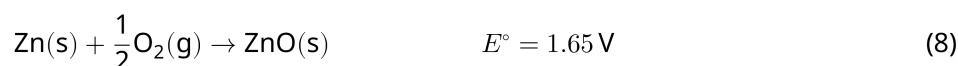


Oxid zinočnatý sa potom redukuje na kovový zinok reakciou s vodíkom:



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°C . V tomto prípade sú zlučovacie (tvorné) Gibbsove energie pre oxid zinočnatý a vodnú paru pri 300°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 Zn a ZnO . Generovanie elektriny s elektromotorickým napätím (EMN , E°) pri 25°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



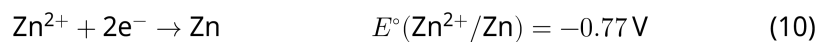
Hora Fudži

- 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 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-4 C-4 A-1

A4-1
Slovak (Slovakia)

Redoxná chémia zinku

Časť A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



SVK-4 C-4 A-2

A4-2
Slovak (Slovakia)

A.2 (5 pt)

_____ %



SVK-4 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-4 C-4 A-4

A4-4
Slovak (Slovakia)

B.3 (5 pt)

_____ V



SVK-4 C-4 A-5

A4-5
Slovak (Slovakia)

B.4 (9 pt)

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

SVK-4 C-5 C-1

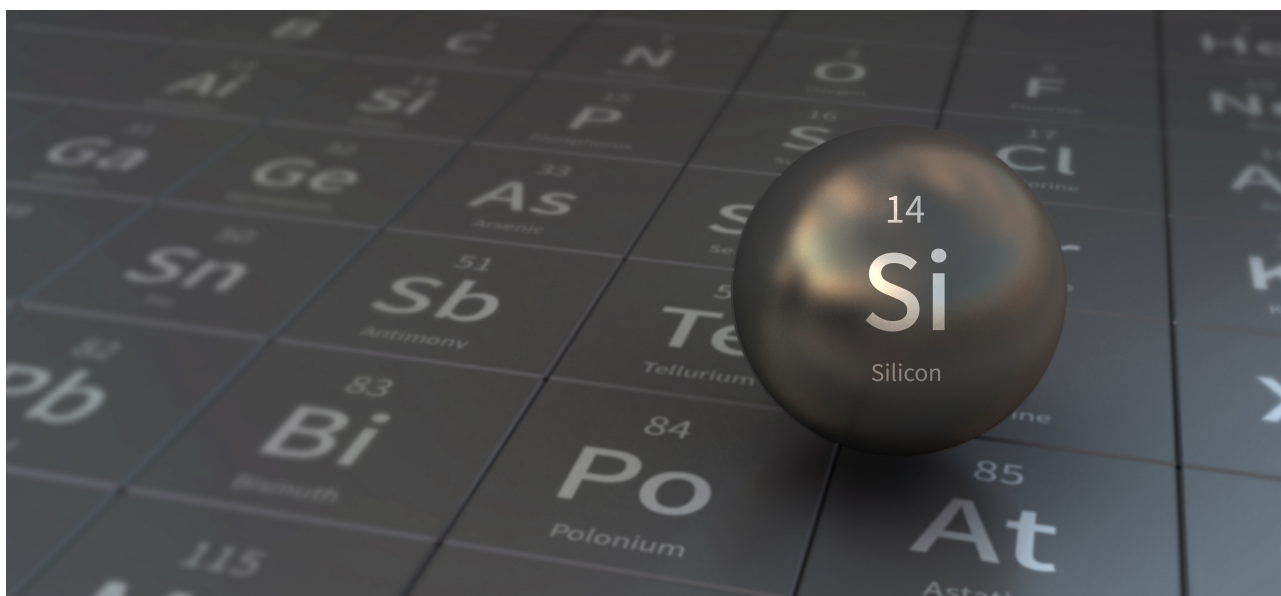
SVK-4 C-5 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Záhadný kremík

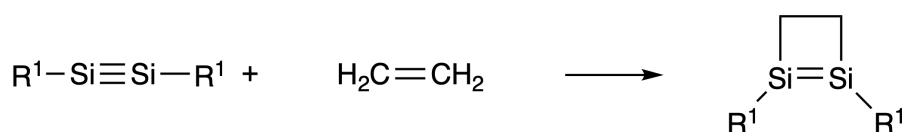
| 12 % z celkového počtu bodov | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Spolu |
| Pomocné body | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Získané pb | | | | | | | | |



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

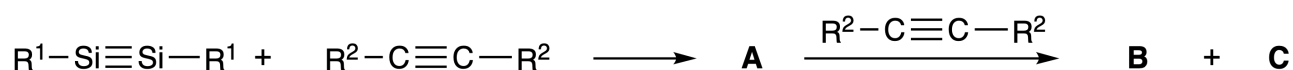
Časť A

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 alkínom $R^2-C \equiv C-R^2$ 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

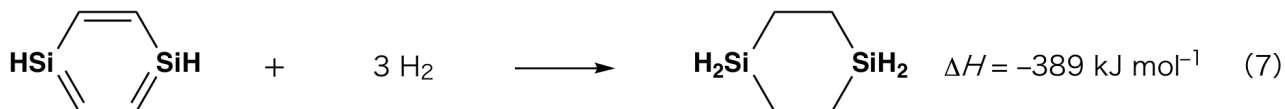
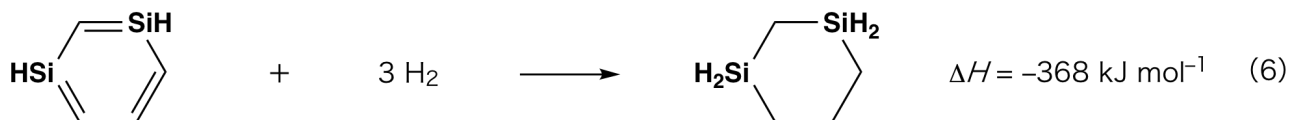
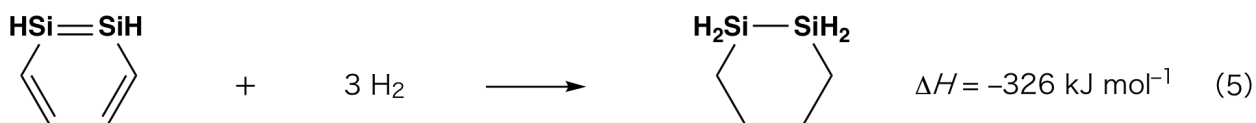
B a **C**, ktoré majú cyklickú konjugovanú štruktúru podobnú benzénu. Takéto zlúčeniny, nazývané disila-benzény, obsahujú šesťčlánkové cykly a ich zloženie je možné vyjadriť vzorcom $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



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 ΔH premeny **D** na **E**. Predpokladajte, že ΔH nezávisí na teplote. 6pt

Izomerizácia zlúčeniny **C** na **D** a **E** prebieha ako premena π -väzieb na σ -väzby bez pretrhnutia akýchkoľvek σ -väzieb. V ^{13}C NMR spektre sa pre fragment Si_2C_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 R^1 , 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 CCl_4 s použitím Na_2SiF_6 nasledovne:

• **Štandardizácia roztoku Na_2SiF_6 :**

• Príprava roztokov

Vodný roztok **F**: 0,855 g Na_2SiF_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 Ce^{3+} . Po pridaní 18,8 mL roztoku **G** sa farba titrovaného roztoku zmenila zo žltej na purpurovú. Vzniknutá zrazenina je binárna zlúčenina obsahujúca Ce^{3+} . Jedinou vznikajúcou zlúčeninou kremíka je $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Napíšte vyrovnanú rovnicu reakcie Na_2SiF_6 s $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

• **Reakcia CCl_4 s Na_2SiF_6 :**

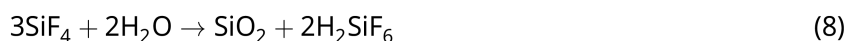
(Straty látok pri nasledovnom postupe - napríklad kvôli vyparovaniu - zanedbajte).

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x$ [g]) sme pridali do CCl_4 (500,0 g) a zmes sme zahriali na 300 °C v uzavretej tlakovej nádobe. Nezareagovaný Na_2SiF_6 a vzniknutý NaCl sme odfiltrovali. Filtrát sme zriedili s CCl_4 na celkový objem 1,00 L (roztok **H**). ^{29}Si a ^{19}F NMR spektrá roztoku **H** ukázali, že jedinou zlúčeninou kremíka v tomto roztoku je SiF_4 . V ^{19}F NMR spektre boli okrem signálu prislúchajúceho SiF_4 pozorované signály prislúchajúce CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl a CF_4 (pozri tabuľku 1). Integrované intenzity signálov v ^{19}F NMR spektre sú úmerné počtu jadier atómov fluóru.

Tabuľka 1

| ^{19}F NMR dáta | CFCl_3 | CF_2Cl_2 | CF_3Cl | CF_4 |
|--------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Integrovaná intenzita | 45,0 | 65,0 | 18,0 | 2,0 |

SiF₄ hydrolyzuje za vzniku H₂SiF₆ podľa nasledovnej rovnice:



Roztok **H** (10 mL) sme pridali do nadbytku vody, pričom prebehla úplná hydrolýza SiF₄. Vodnú fázu, obsahujúcu H₂SiF₆ (produkt hydrolýzy) sme oddelili a úplne zneutralizovali za vzniku Na₂SiF₆ (vodný roztok **J**).

Zrazeninu obsahujúcu nezreagovaný Na₂SiF₆ 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 SiO₂ nemá vplyv na zrážaciu titráciu.

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

| | | |
|------------|---|-----|
| B.3 | Nezreagovalo 77,8 % východiskového CCl ₄ . Vypočítajte hmotnosť vzniknutého CF ₃ Cl. | 8pt |
|------------|---|-----|



SVK-4 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)

C₆H₆ :

kJ mol⁻¹, **C** :

kJ mol⁻¹



SVK-4 C-5 A-2

A5-2
Slovak (Slovakia)

A.3 (6 pt)

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

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



SVK-4 C-5 A-3

A5-3
Slovak (Slovakia)

Časť B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Pokračovanie na ďalšej strane)



SVK-4 C-5 A-4

A5-4
Slovak (Slovakia)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



SVK-4 C-5 A-5

A5-5
Slovak (Slovakia)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

SVK-4 C-6 C-1

SVK-4 C-6 C
Matúš Tomčo

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 | 45 |
| 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+} .

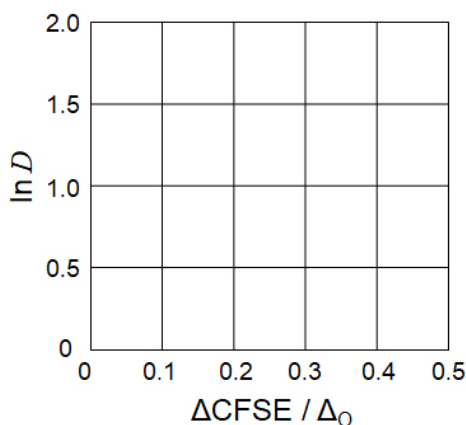
| | Cr ²⁺ | Mn ²⁺ |
|-----|------------------|------------------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Δ_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 Δ_T a CFSE^T.

A.1 **Vypočítajte** $\Delta CFSE = |CFSE^O - CFSE^T|$ pre Cr²⁺, Mn²⁺ a Co²⁺ ako násobky Δ_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 Co²⁺.



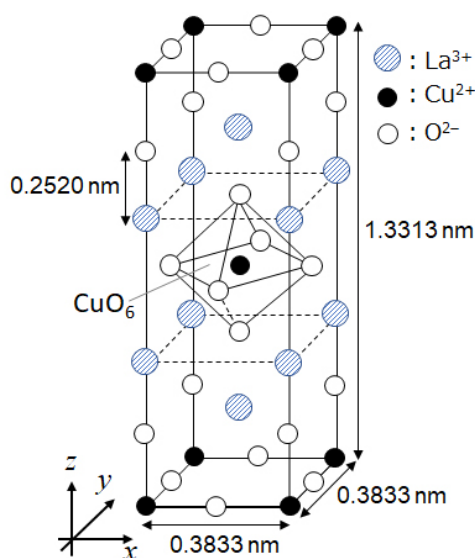
Oxidy kovov MO (M: Ca, Ti, V, Mn alebo Co) kryštalizujú v štruktúre kamennej soli, kde ióny M^{n+} nadobúdajú O_h geometriu s vysokospinovou elektrónovou konfiguráciou. Mriežková entalpia týchto oxidov závisí hlavne na Coulombických interakciách (závislých od polomerov a nábojov iónov) a čiastočne na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

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

| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| (a) | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| (b) | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| (c) | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| (d) | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| (e) | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| (f) | 3810 | 3913 | 3916 | 3460 | 3878 |

Časť B

Podvojný oxid **A**, ktorý obsahuje ióny La^{3+} a 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 CO_2 . Celková strata hmotnosti pri vzniku látky **A** z **B** je 63,6 %. Počas zahrievania sa uvoľňuje len voda a CO_2 .

| | | |
|------------|--|-----|
| B.1 | Napíšte vzorce látok A a B . | 6pt |
| B.2 | S použitím obrázku 1 vypočítajte l_x a l_z . | 4pt |
| B.3 | Pre Cu^{2+} v deformovanom oktaédri $[\text{CuO}_6]$ v látke A na obrázku 1: - priradte 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 znázornite elektrónovú konfiguráciu. | 4pt |

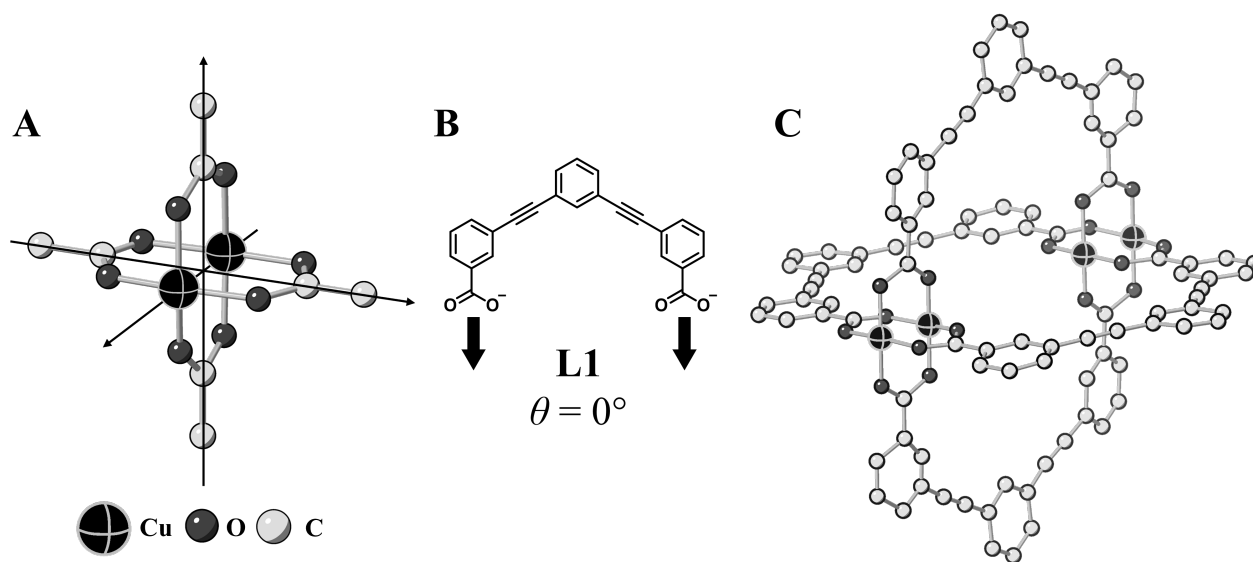
Látka **A** je izolant. Substitúciou jedného iónu La^{3+} za Sr^{2+} sa v kryštálovej mriežke vytvorí jedna diera, ktorá môže viesť elektrický prúd. Vďaka tomu je stronciom (Sr^{2+}) dopovaná látka **A** pri teplotách nižších ako 38 K supravodivá. Substitučnou reakciou v látke **A** vzniklo $2,05 \times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

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

Časť C

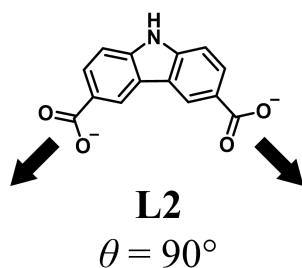
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ sa skladá zo štyroch iónov CH_3CO_2^- koordinovaných na dva ióny Cu^{2+} (Obrázok 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ má visokú symetriu: dve osy prechádzajú cez atómi uhlíka štyroch CH_3CO_2^- skupín, tretia osa prechádza cez dva ióny Cu^{2+} . Tieto osi sú navzájom kolmé. Ak sa namiesto iónov CH_3CO_2^- použije dikarboxylátový ligand, vznikne "klietkový komplex". Klietkový komplex $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ pozostáva z rovinného dikarboxylátu **L1** (Obrázok 2B) a iónov Cu^{2+} (Obrázok 2C). Štruktúra klietkového komplexu je daná uhlom θ medzi koordinačnými smermi dvoch karboxylátových skupín - tieto smery sú na obrázku 2B vyznačené šípkami. Pre ligand **L1** je uhol θ rovný 0° .

Poznámka: na obrázku 2 nie sú znázornené atómy vodíka.

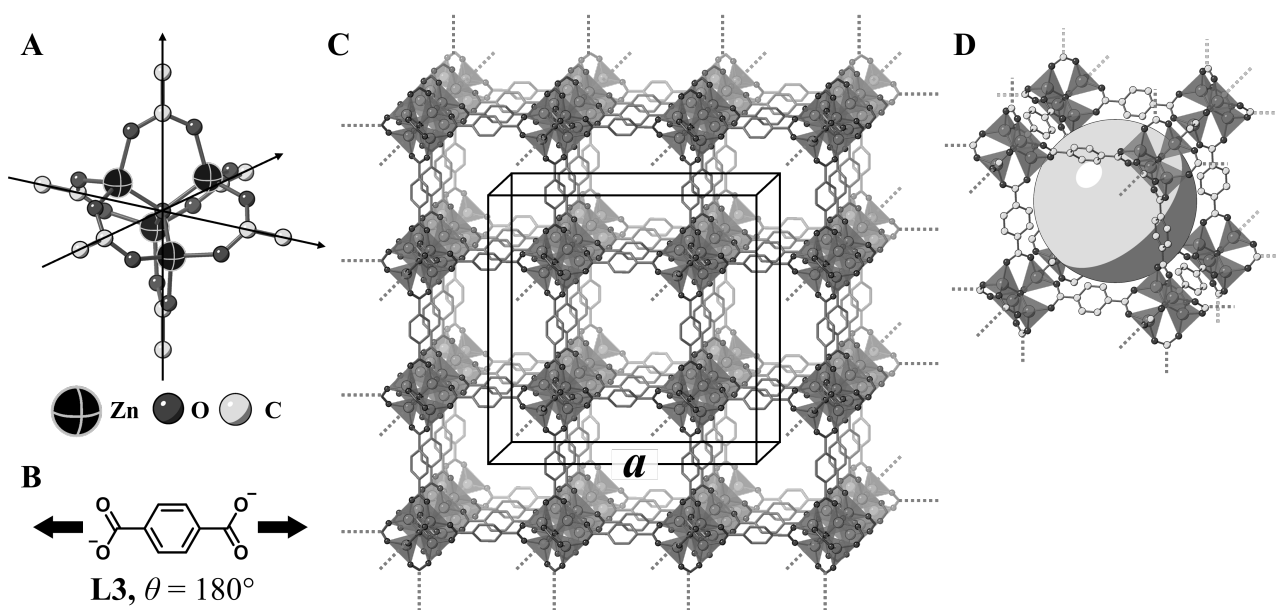


Obrázok 2

- C.1** V prípade planárneho dikarboxylátu **L2** je uhol θ rovný 90° . Zloženie kliečkového komplexu vytvoreného z **L2** a 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 Cu^{2+} len pomocou CO_2^- skupín. 5pt



Zinočnatý komplex $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ obsahuje štyri ióny Zn^{2+} , šesť iónov CH_3CO_2^- a jeden ión O^{2-} (Obrázok 3A). V tomto komplexe sa ión O^{2-} nachádza v strede a tri osi prechádzajúce atómami uhlíka CH_3CO_2^- skupín sú navzájom kolmé. Ak sa namiesto CH_3CO_2^- použije *p*-benzéndikarboxylát (obrázok 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$), klastre 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 nanopórmí. Na obrázku 3D je jeden nanopór znázornený ako guľa. Ióny 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 CO_2 pri tlaku 1 bar a teplote 25°C . **Vypočítajte** priemerný počet molekúl na jeden pór. 5pt



SVK-4 C-6 A-1

A6-1
Slovak (Slovakia)

Chémia prechodných kovov v tuhej fáze

Časť A

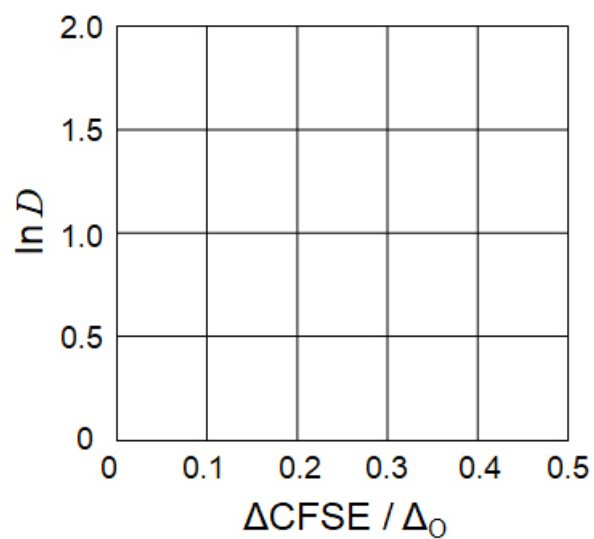
A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o

Mn^{2+} : _____ Δ_o

Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



SVK-4 C-6 A-3

A6-3
Slovak (Slovakia)

Časť B

B.1 (6 pt)

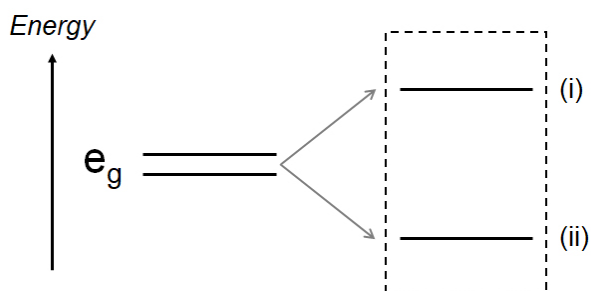
A : _____ B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



SVK-4 C-6 A-5

A6-5
Slovak (Slovakia)

Časť C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____ $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



SVK-4 C-6 A-6

A6-6
Slovak (Slovakia)

C.3 (5 pt)

SVK-4 C-7 C-1

SVK-4 C-7 C
Matúš Tomčo

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 | 36 |
| Získané pb | | | | | |

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



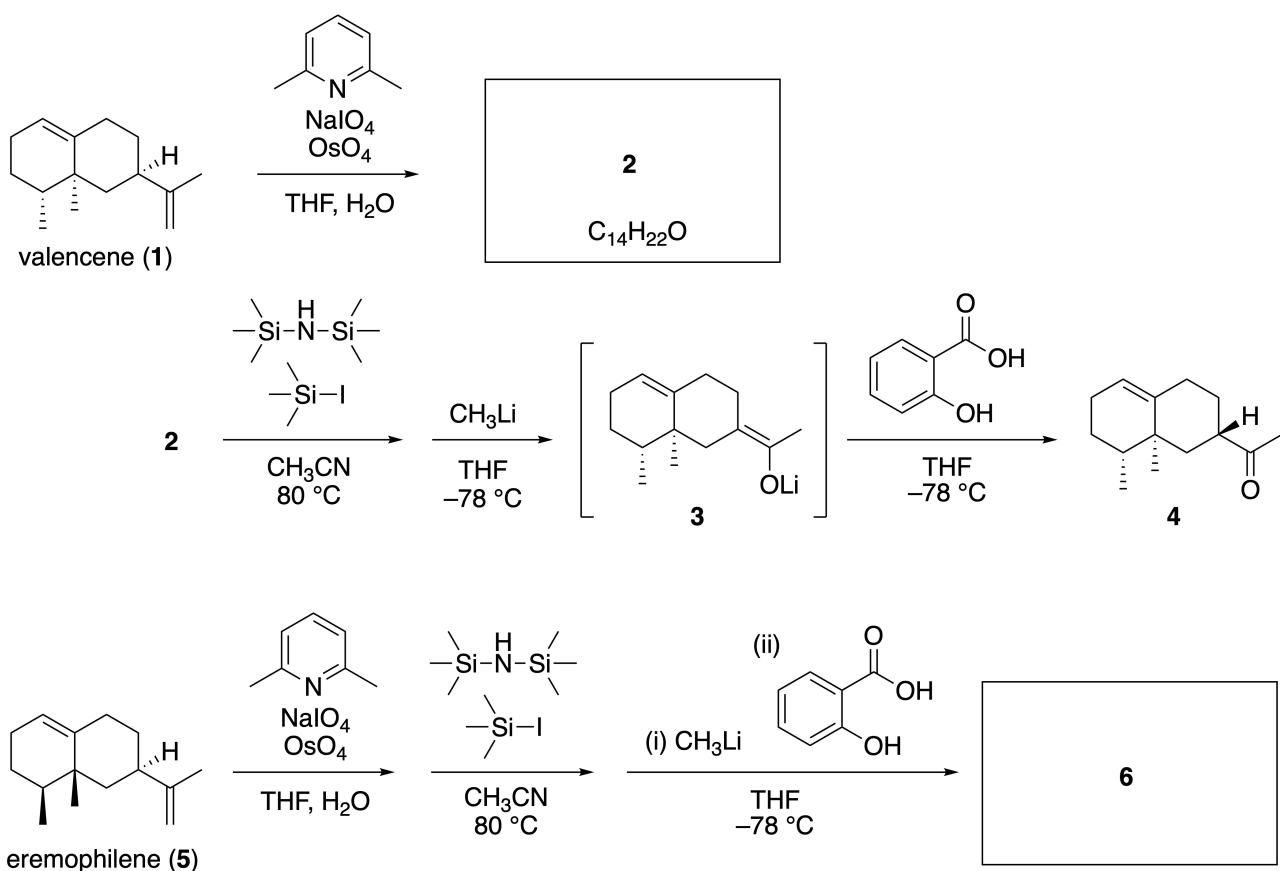
Fotografiu poskytla Tohoku Univ.

Časť A

Linearifolianón je prírodná látka izolovaná z *Inula linariifolia*. Z valencénu (**1**) poskytuje jednokroková 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**.



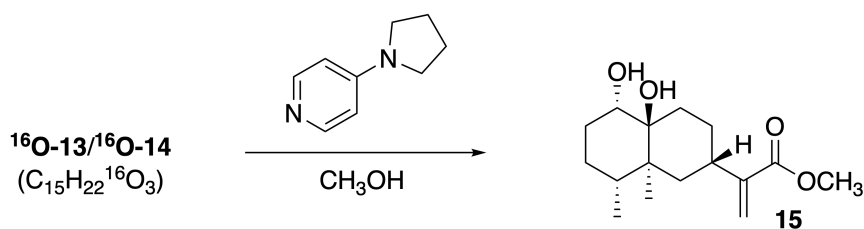
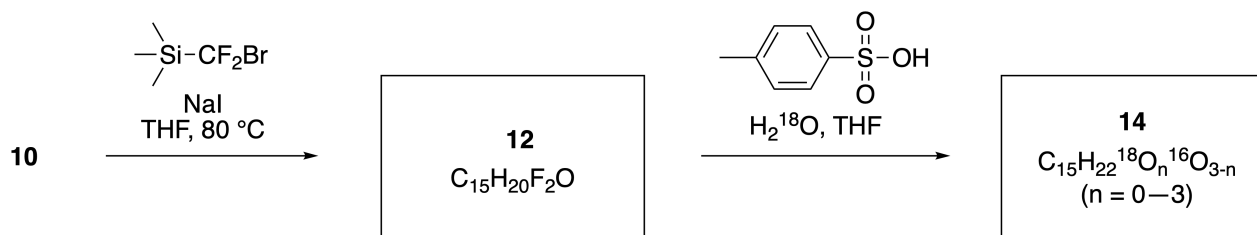
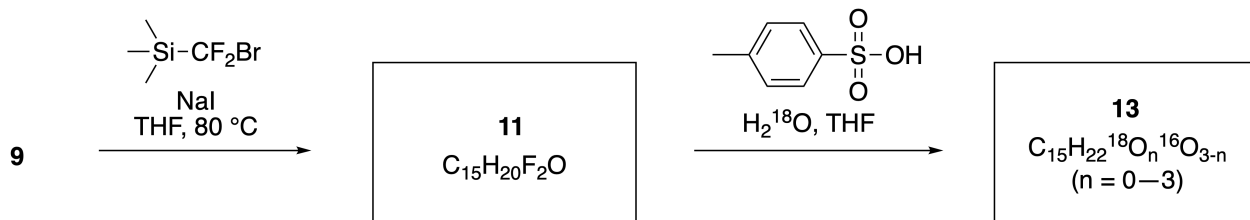
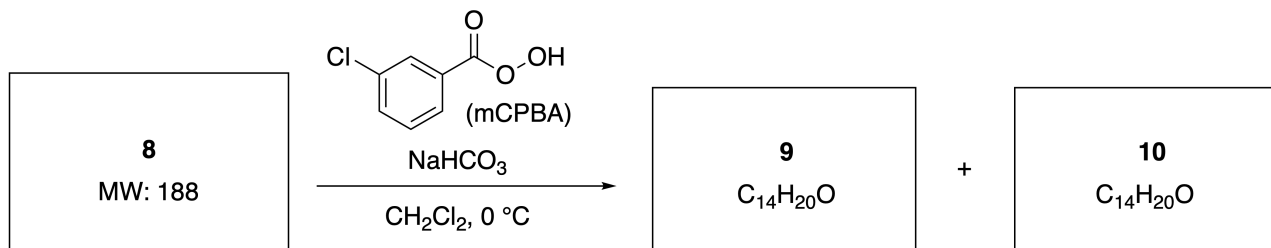
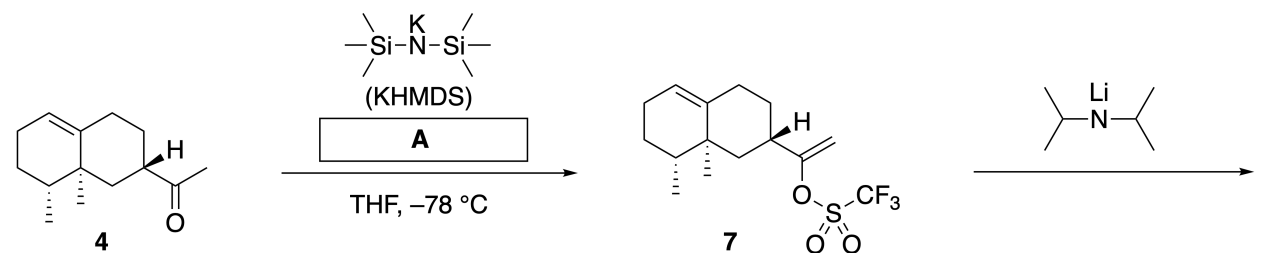
Inula linariifolia



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

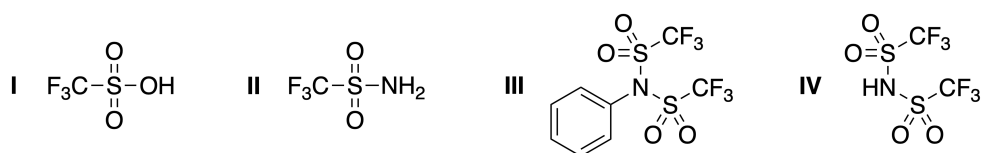
Ketón 4 sa následne premení na ester 15. Zlúčenina 8 (molekulová hmotnosť: 188) má zachované všetky stereogénne centrá z zlúčeniny 7. Zlúčeniny 9 a 10 majú päť stereogénnych centier a neobsahujú dvojitzú väzbu uhlík-uhlík. Ak sa vychádzajúc z zlúčenín 11 alebo 12 pri syntéze použije H_2^{18}O namiesto

H_2^{16}O , získa sa of ^{18}O -značený linearifolianón **13**, resp. **14**. Zlúčeniny **13** a **14** sú ^{18}O -značené izotopoméry. Ak zanedbáme izotopové značenie, zlúčeniny **13** a **14** poskytnú rovnaký produkt **15** s identickou stereochemiou.

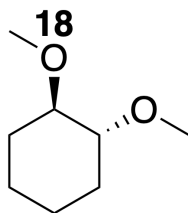


A.2 Vyberte štruktúru činidla **A**.

2pt

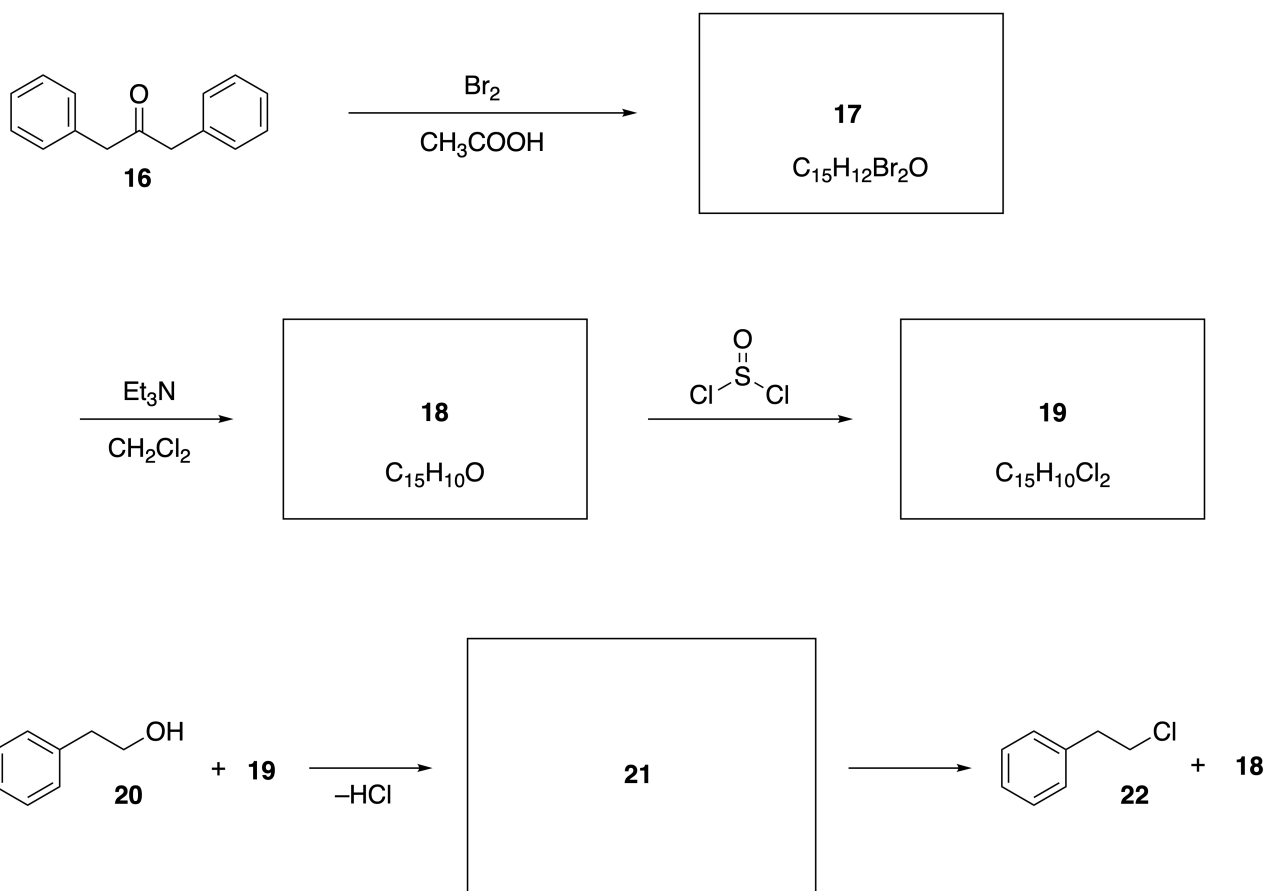


A.3 Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **8-14** s jasným znázornením stereochemie tam, kde je to relevantné. Tiež vyznačte atómy ^{18}O v zlúčeninách **13** a **14** podľa nižšie uvedeného príkladu. 19pt



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**.



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



SVK-4 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-4 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-4 C-8 C-1

SVK-4 C-8 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 8
Cover sheet

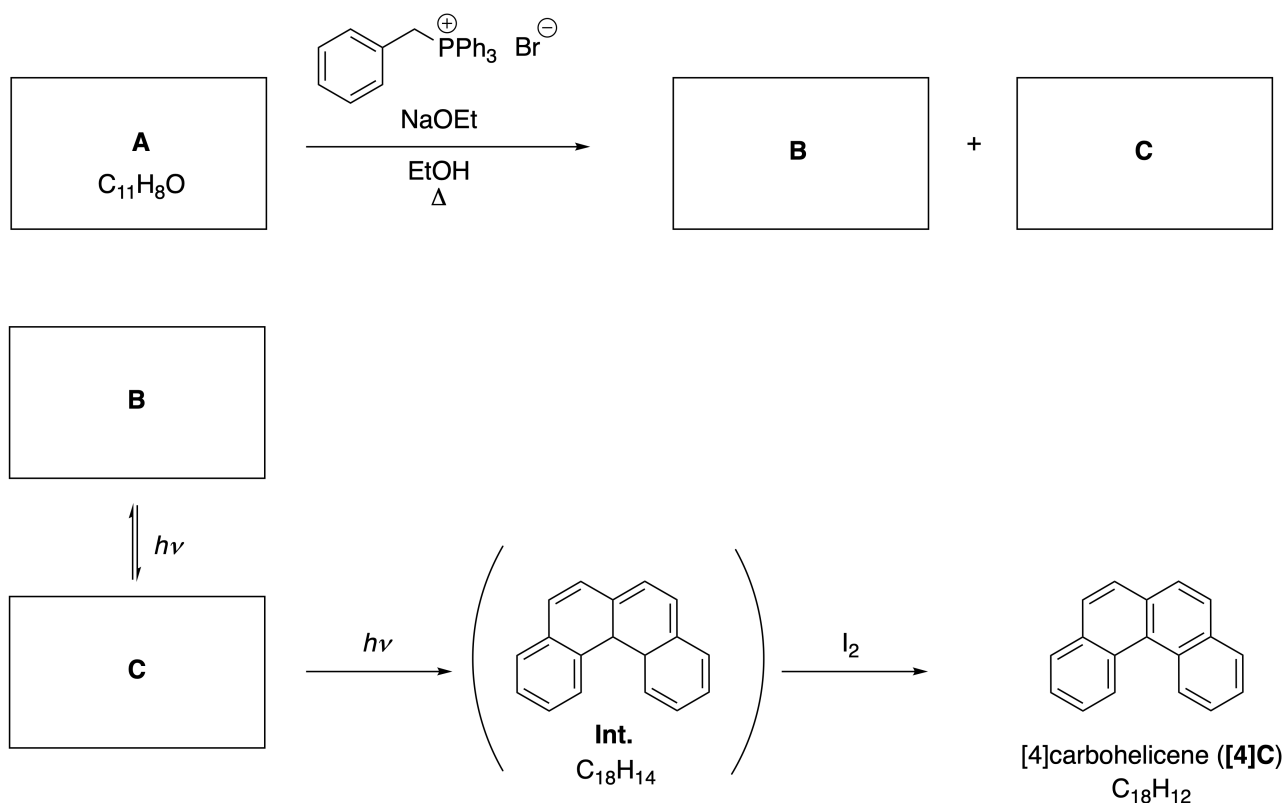
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamické organické molekuly a ich chiralita

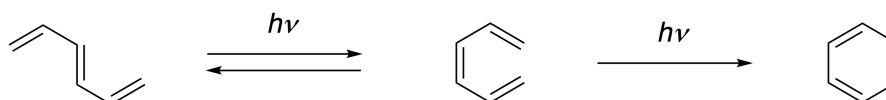
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Spolu |
| Pomocné body | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Získané pb | | | | | | |

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.

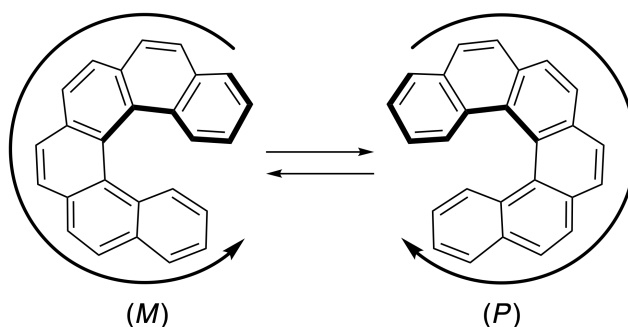


Poznámka: v celej Úlohe č. 8 kreslite aromatické kruhy ako striedajúce sa jednoduché a dvojité väzby tak, ako sú v zadaní nakreslené karbohelicény. Pre znázornenie π konjugovaných systémov nepoužívajte krúžky.

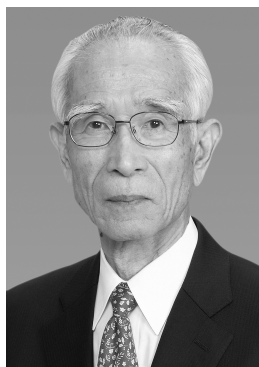
A.1 Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **A–C**. Stereoizoméry považujte za odlišné štruktúry. 9pt

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 ^1H NMR spektre: **D** (δ , ppm v 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.

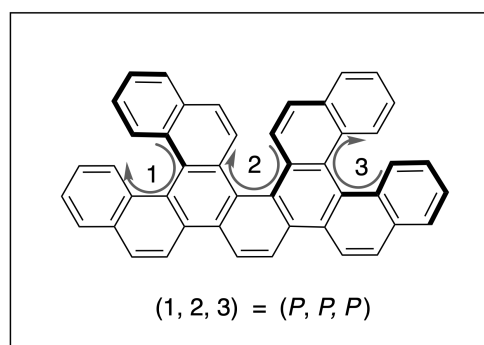
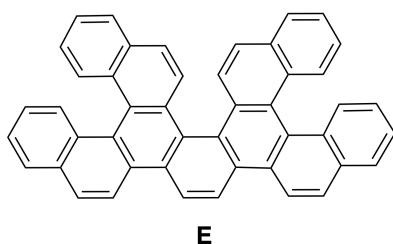


$[n]$ Karbohelicény s n vyšším ako 4 sa dajú rozdeliť na enantioméry pomocou chromatografie na chirálnej stacionárnej fáze, ktorú vyvinul profesor Yoshio Okamoto.

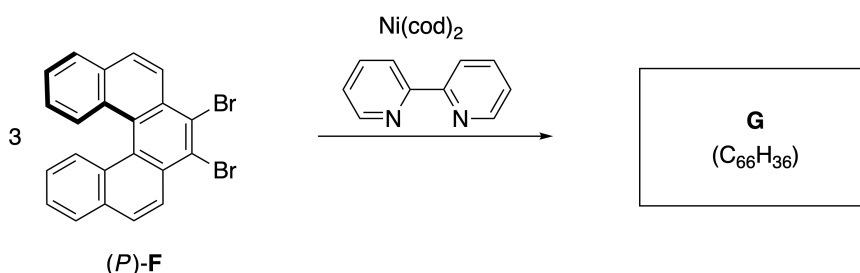
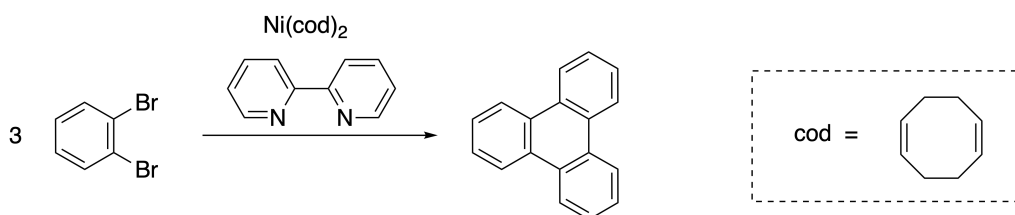


Fotografiu poskytla Japan Prize Foundation.

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.

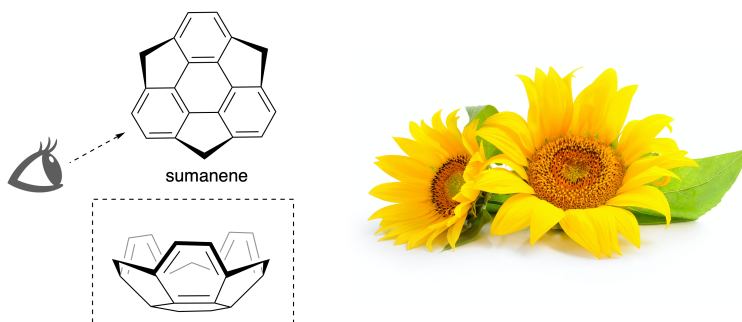


- A.3** Niklom katalyzovaná trimerizácia 1,2-dibrómbenzénu poskytuje trifenylyén. 7pt
Analogická reakcia uskutočnená s jedným enantiomérom zlúčeniny **F**, (P) -**F**, vedie k viacnásobnému helicénu **G** ($C_{66}H_{36}$). Za predpokladu, že počas reakcie nedochádza k interkonverzii medzi stereoizomérmi, **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) .

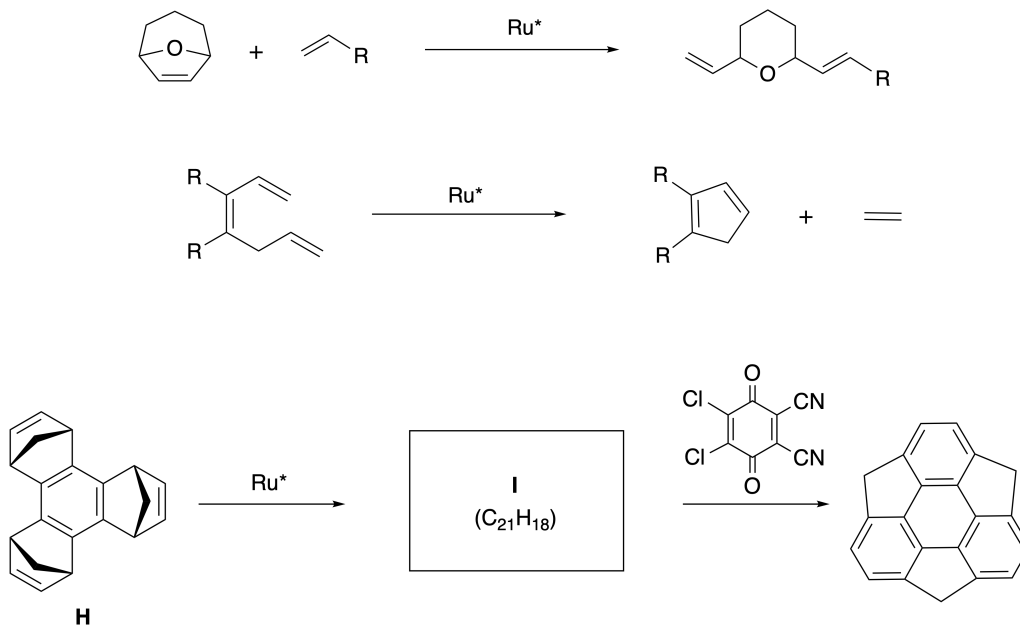


Časť B

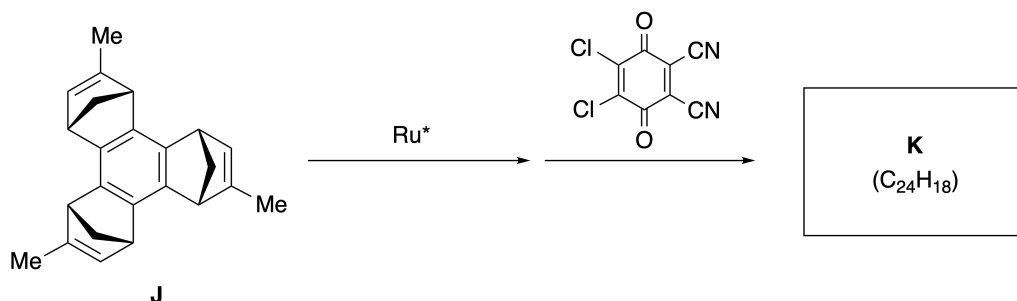
Sumanén je uhľovodík, ktorý má tvar misky. Prvý krát bol opísaný v Japonsku v roku 2003. Názov sumanén pochádza zo slova suman, ktoré v sanskrskej hindčine znamená slnečnica. Syntéza sumanénu využíva metatézu s otváraním kruhu a zatváraním kruhu.



Nasledujúca schéma zobrazuje príklady oboch typov metatézových reakcií, katalyzovaných ruténiovým katalyzátorom (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-4 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-4 C-8 A-2

A8-2
Slovak (Slovakia)

A.3 (7 pt)

G



SVK-4 C-8 A-3

A8-3
Slovak (Slovakia)

Časť B

B.1 (3 pt)

I

B.2 (4 pt)

K

SVK-4 C-9 C-1

SVK-4 C-9 C
Matúš Tomčo

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

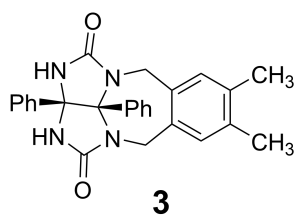
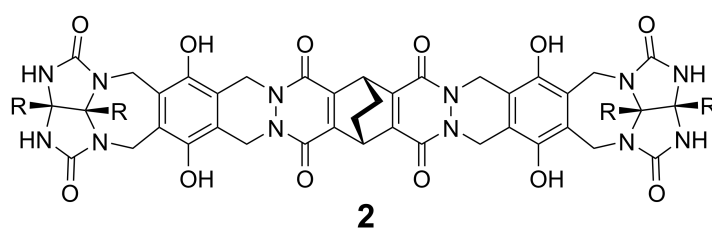
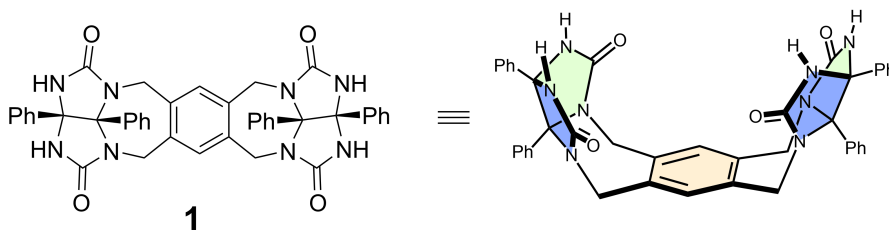
Čo sa kapsuli ráči a čo nie

| 10 % z celkového počtu bodov | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Spolu |
| Pomocné body | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Získané pb | | | | | | |

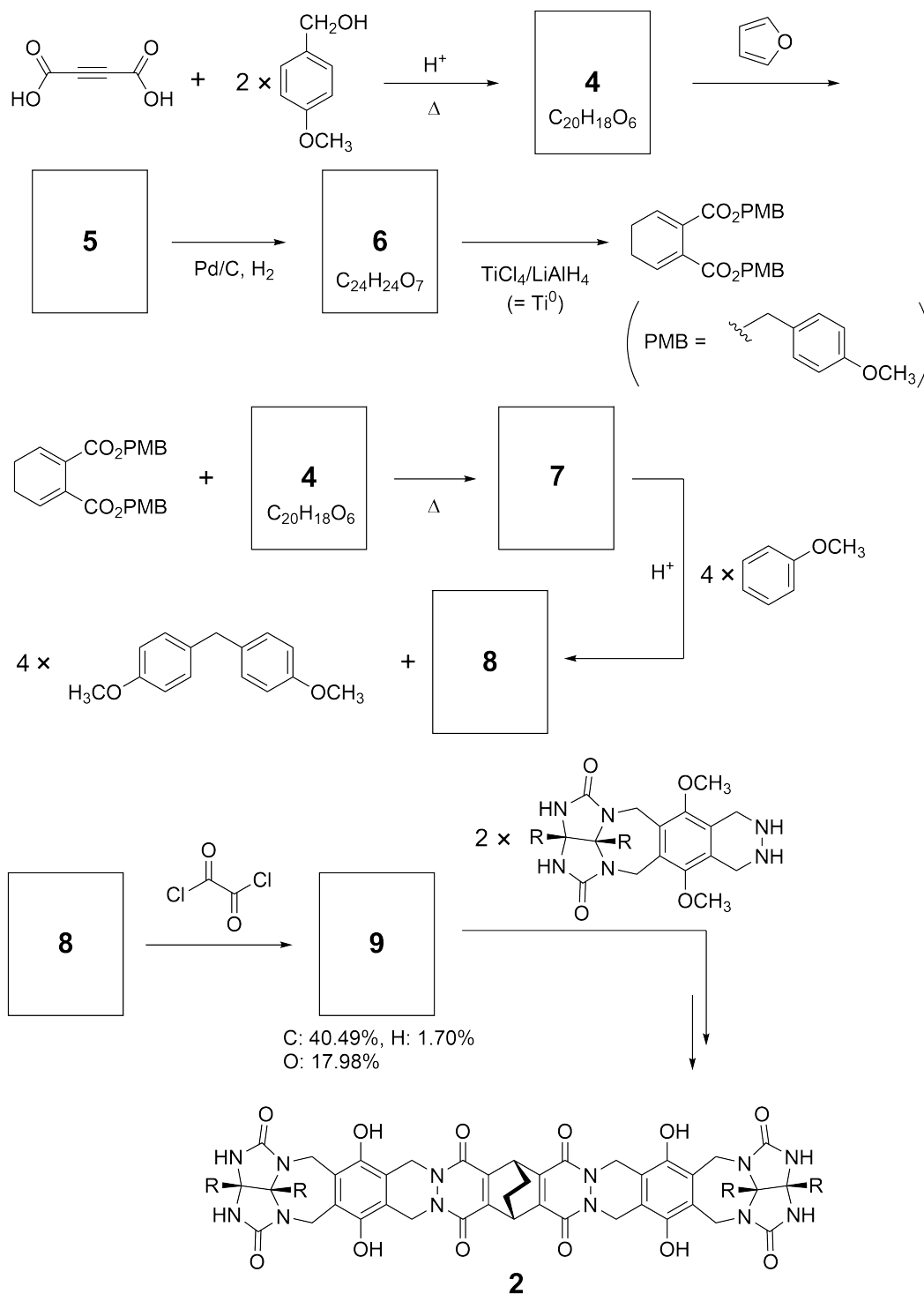
Tenisová loptička sa dá rozobrať na dva kusy v tvare písmena U.



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



SVK-4 C-9 Q-4

Q9-4

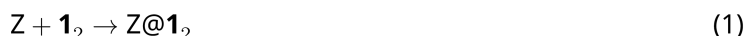
Slovak (Slovakia)

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 ^1H 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.

| | | |
|------------|---|-----|
| A.2 | Zakrúžkujte všetky tieto atóm(y) X v štruktúre 1 . | 2pt |
|------------|---|-----|

| | | |
|------------|---|-----|
| A.3 | Napíšte 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:

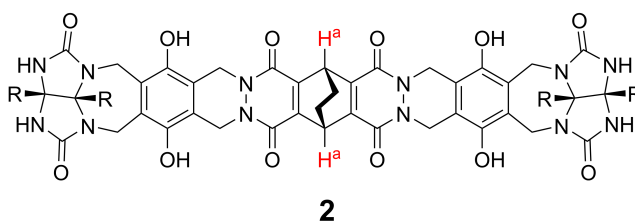


Rovnovážna konštanta pre enkapsuláciu **Z** do 1_2 je vyjadrená nasledovne:

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

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.



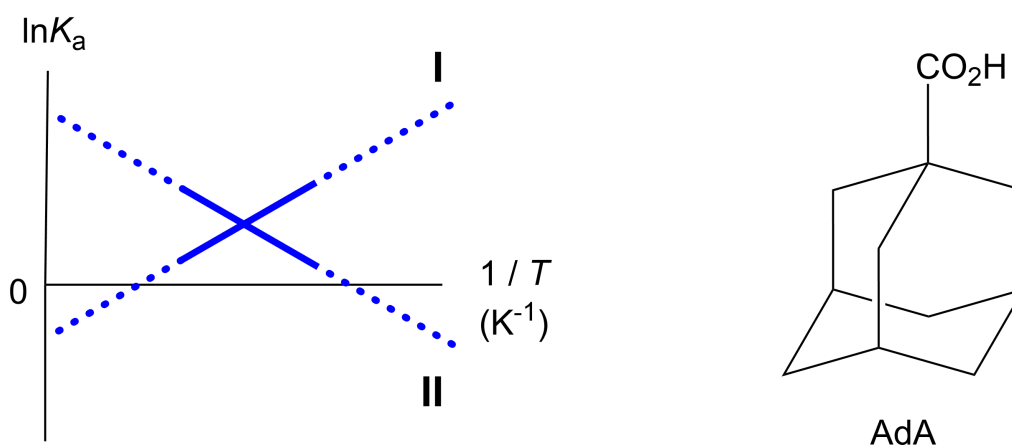
| rozpúšťadlo | δ (ppm) H^a |
|--------------------|----------------------|
| C_6D_6 | 4,60 |
| C_6D_5F | 4,71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4,60, 4,71, 4,82 |

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

^1H NMR štúdiom v C_6D_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 CH_4 do $\mathbf{1}_2$ vyjadrenej rovnicou (2) pomocou ^1H NMR v C_6D_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 C_6D_6 . V závislosti vyjadrenej priamkou **II** zmena entropie (ΔS) je (1) a zmena entalpie (ΔH) 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) | ΔS | ΔH |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ a CH_4 | $\mathbf{2}_2$ a AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ a CH_4 | $\mathbf{2}_2$ a AdA |



SVK-4 C-9 A-1

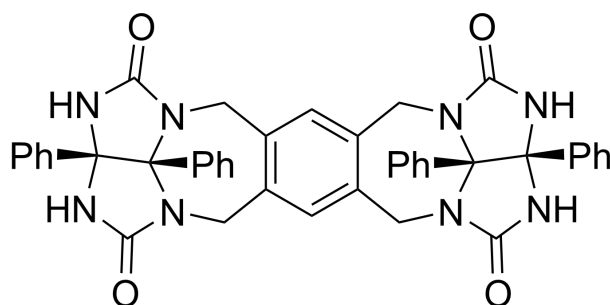
A9-1
Slovak (Slovakia)

Čo sa kapsuli ráči a čo nie

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) H ^a | počet molekúl C ₆ D ₆ | počet molekúl C ₆ D ₅ F |
|-------------------------------|---|---|
| 4,60 ppm | | |
| 4,71 ppm | | |
| 4,82 ppm | | |

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____