

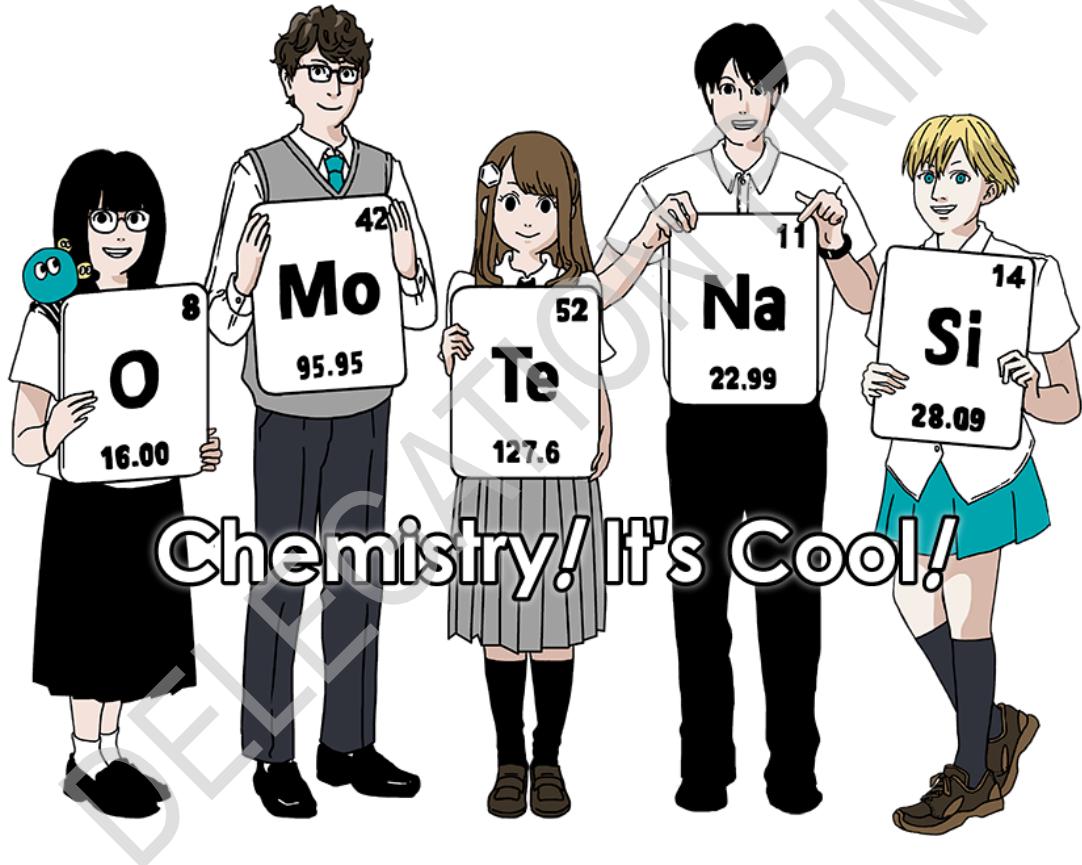
Medzinárodná chemická olympiáda 2021 Japonsko

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 písť len perom.
- Používajte len neprogramovateľnú kalkulačku.
- Teoretickú časť tvorí **9 úloh**.
- Úlohy môžete riešiť v ľubovoľnom poradí.
- Na riešenie úloh máte **5 hodín**.
- Pracovať začnite 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 píšte 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.

VEĽA 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 konštanta | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Náboj elektrónu | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Hmotnosť elektrónu | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Permitivita vakuua | $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ |
| Avogadrova konštanta | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Boltzmannova konštanta | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Faradayova konštanta | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Molárna plynová konštanta | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Atómová hmotnostná konštanta | $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| 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 | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| 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) | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| pí | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Základ prirodzených logaritmov (Eulerovo číslo) | $e = 2.718281828459045$ |

Rovnice

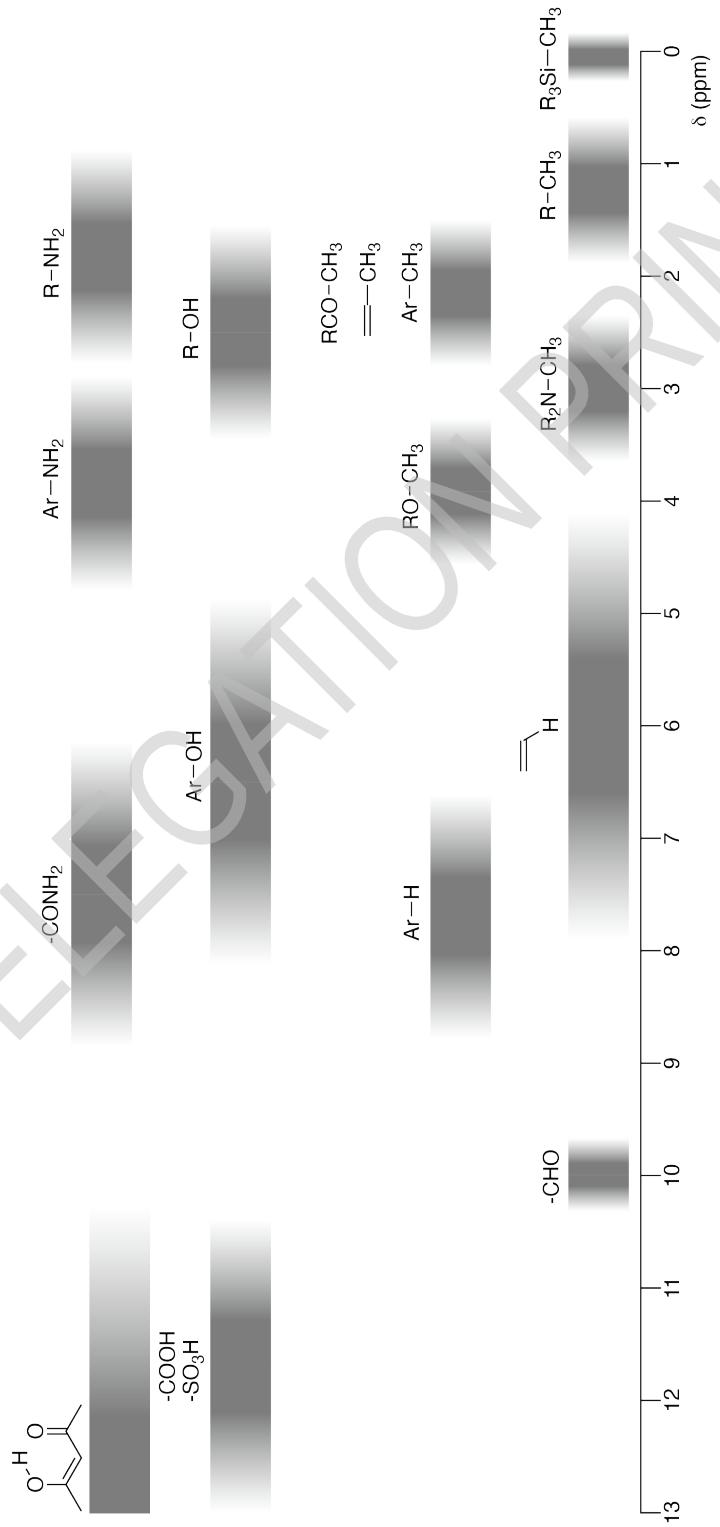
| | |
|---------------------------------------|--|
| Stavová rovnica ideálneho plynu | $PV = nRT$ kde P je tlak, V je objem, n je látkové množstvo, T je termodynamická teplota ideálneho plynu. |
| Coulombov zákon | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ kde F je elektrostatická sila, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ je Coulombova konšanta, 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 je 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 rýchlosťná konštanta, A je predexponenciálny faktor, E_a je aktívna energia. $\exp(x) = e^x$ |
| Lambertov-Beerov zákon | $A = \varepsilon lc$ kde A je absorbancia, ε je molárny absorpčný koeficient, l je optická dĺžka, c je koncentrácia roztoku. |
| Henderson-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 | Ked' $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Približná rovnica, ktorú je možné použiť pri riešení úloh: | Ked' $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

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 | ³ Li Lithium 6.968 | ⁴ Be Beryllium 9.012 | ¹¹ Na Sodium 22.990 | ¹² Mg Magnesium 24.306 | ¹⁹ K Potassium 39.098 | ²⁰ Ca Calcium 40.078 | ²¹ Sc Scandium 44.956 | ²² Ti Titanium 50.942 | ²³ V Vanadium 51.987 | 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 | ² He Helium 4.003 |
| Key: atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ¹¹³ Nh Nhonium [278] | ³⁸ Sr Strontium 87.62 | ³⁹ Y Yttrium 88.906 | ⁴⁰ Tc Technetium [99] | ⁴¹ Mo Molybdenum 95.95 | ⁴² Nb Niobium 92.906 | ⁴³ Ru Ruthenium 101.07 | ⁴⁴ Rh Rhodium 102.906 | ⁴⁵ Pd Palladium 106.42 | ⁴⁶ Ag Silver 107.868 | ⁴⁷ Cd Cadmium 112.414 | ⁴⁸ In Indium 114.818 | ⁴⁹ Tm Thallium 118.710 | ⁵⁰ Sn Tin 121.760 | ⁵¹ As Arsenic 127.60 | ⁵² Se Selenium 128.971 | ⁵³ Br Bromine 129.904 | ⁵⁴ Kr Krypton 131.798 | | |
| ³⁷ Rb Rubidium 85.468 | ⁵⁵ Cs Cæsium 132.905 | ⁵⁶ Ba Barium 137.327 | ⁵⁷⁻⁷¹ La-Lu Lanthanoids [226] | ⁵⁸ Ce Cerium 140.116 | ⁵⁹ Pr Praseodymium 144.242 | ⁶⁰ Nd Neodymium 140.908 | 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 | | | |
| ⁸⁷ Fr Francium [223] | ⁸⁸ Ra Radium [226] | ⁸⁹⁻¹⁰³ Ac-Lr Actinoids [227] | 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 Nhonium [278] | ¹¹⁴ Fl Flerovium [289] | ¹¹⁵ Mc Moscovium [293] | ¹¹⁶ Lv Livermorium [293] | ¹¹⁷ Ts Tennessine [293] | ¹¹⁸ Og Oganesson [294] | | |
| ⁵⁷⁻⁷¹ La-Lu Lanthanoids [226] | ⁹⁰ Th Thorium [230.038] | 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] | | | | | |

Chemické posuny v ^1H NMR spektrách





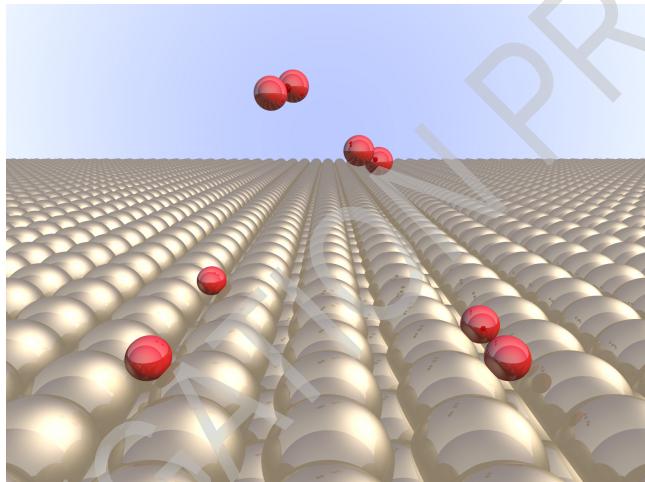
G0-8
Slovak (Slovakia)

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

DELEGATION PRINT

Vodík na kovovom povrchu

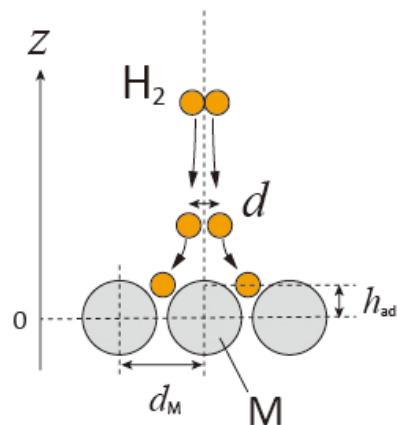
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Spolu |
| Pomocné body | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Získané pb | | | | | | | |



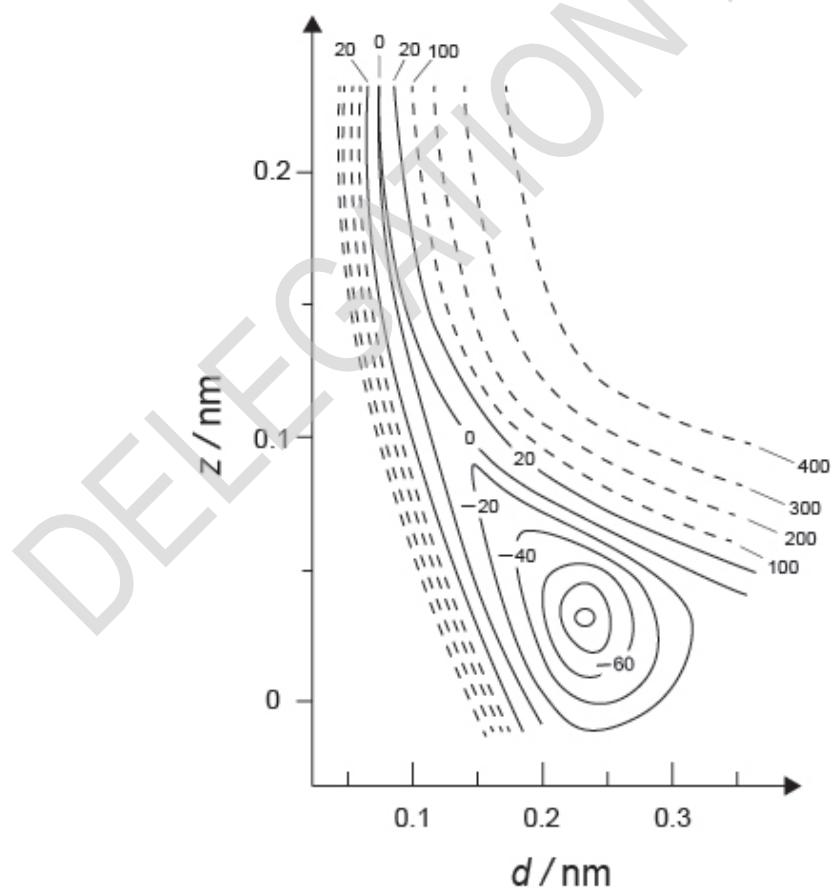
Vodík je považovaný za palivo budúcnosti, ktoré nie je závislé od fosílnych palív. V tejto úlohe sa budeme zaoberať uskladňovaním vodíka v kove.

Časť A

Pri absorpcii vodíka do vnútra kovu najprv uvažujeme o jeho adsorpcii na povrch: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, 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 vzdialenosť (d) a relatívnej vzdialenosťi od atómu kovu na povrchu (z). Predpokladáme, že os prechádzajúca oboma atómami H je rovnobežná s povrhom 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 mol 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 rýchlosťi 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 rýchlosťné konštanty a P_{H_2} je tlak vodíka. Zlomok pokrycia θ predstavuje pomer adsorpčných miest obsadených atómami H k celkovému počtu týchto miest ($0 \leq \theta \leq 1$). Predpokladáme, že rýchlosťi 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

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

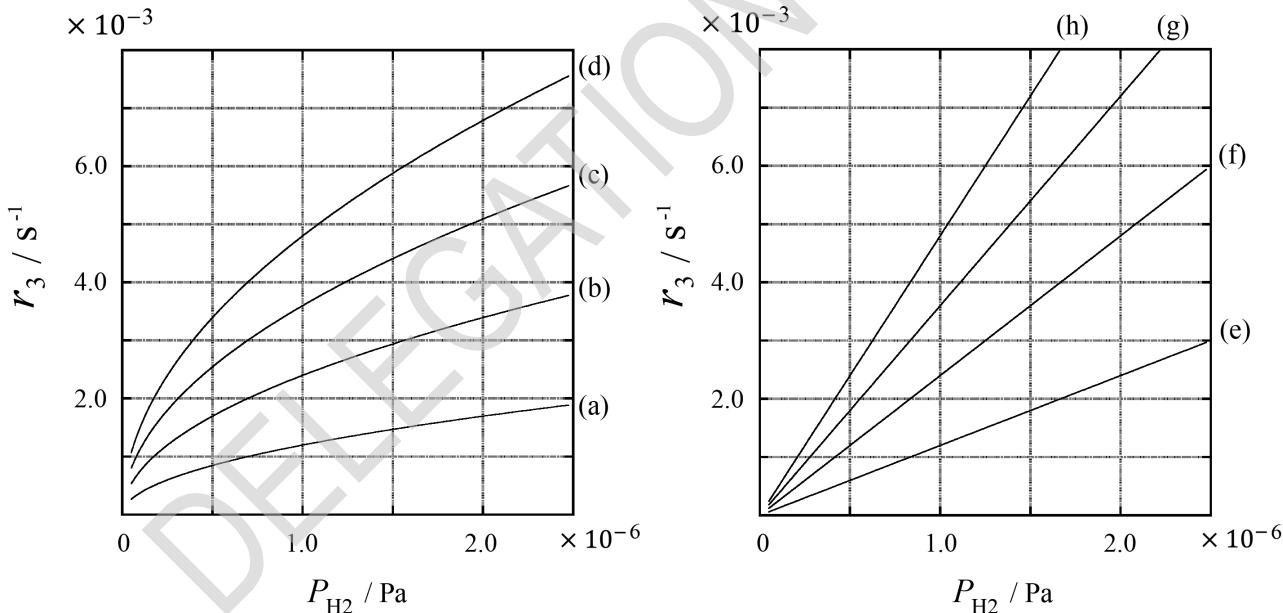
Vyjadrite C pomocou k_1 a k_2 .

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



Izotopová časová kapsuľa

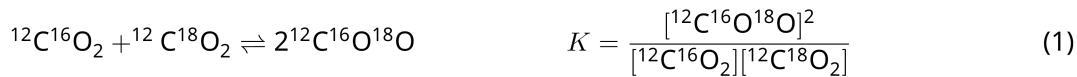
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Spolu |
| Pomocné body | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Získané pb | | | | | |



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):

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

$W = 1$ 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 rozlísiteľné. Kedže 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 vlnočet $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Vypočítajte** ΔH nasledujúcej reakcie pri $T = 0 \text{ K}$ 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 ľažie izotopy v molekule) zvyšuje so znižujúcou sa teplotou. Uvažujme mólový pomer molekúl CO_2 s relativnými molekulovým 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 absolútна teplota v kelvinoch:

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

- A.4** Vzorka fosílneho planktonu získaná z antarktického morského dna mala hodnotu R_{47} rovnú 4.50865×10^{-5} . **Vypočítajte** teplotu na základe R_{47} . Túto teplotu možno interpretovať ako teplotu vzduchu v období, kedy bol plankton živý. Pre výpočet uvažujte iba izotopológ $\text{CO}_2[47]$ s najvyšším prirodzeným zastúpením. 9pt

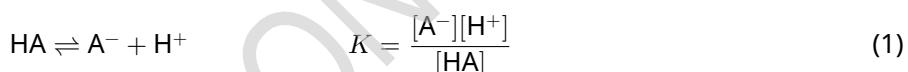
Lambertov-Beerov zákon

| 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 kyvety 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 $1,00 \times 10^{-2}$ mol L $^{-1}$, $1,00 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$. V roztoku prebieha nasledujúca acidobázická rovnováha:



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

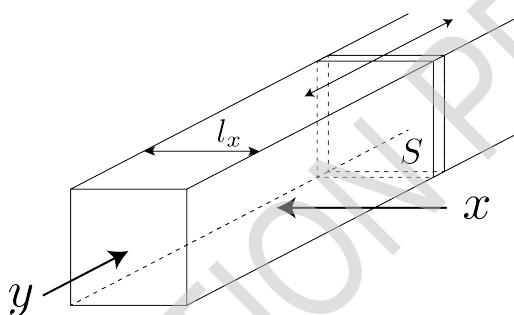
- A.1** Absorbancia **X** bola A_1 pri vlnovej dĺžke λ_1 . Potom sa roztok **X** zriedil pomocou kyseliny chlorovodíkovej s pH = 2,500 na dvojnásobok pôvodného objemu. Po zriedení bola absorbancia stále A_1 pri λ_1 . **Určte** pomer $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kde ε_{HA} a ε_{A^-} predstavujú absorpčné koeficienty HA a A^- pri λ_1 .

Časť B

Uvažujme o nasledujúcej rovnováhe v plynnej fáze.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

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 ($l = l_y$), ale aj v rovnovážnom stave ($l = l_y$) A_{B2} . **Určte** pomer $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ pri λ_{B2} . 6pt

Redoxná chémia zinku

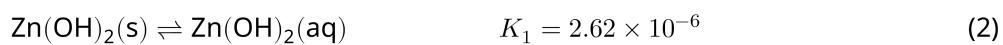
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Otázka | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Spolu |
| Pomocné body | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Získané pb | | | | | | | |



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

Časť A

Rovnováha rozpúšťania hydroxidu zinočnatého $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ pri 25°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

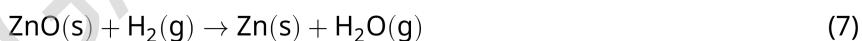
- A.2** Pripravil sa a prefiltroval nasýtený vodný roztok $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ s $\text{pH} = 7,00$. K tomuto filtrátu sa pridá NaOH , aby sa zvýšilo jeho pH na 12,00. **Vypočítajte** mоловý zlomok zinku v %, ktorý sa vyzráža pri zvýšení pH zo 7,00 na 12,00. Neuvažujeme zmeny objemu a teploty. 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 vytvorennej 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 (špecie) $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 napäťom (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



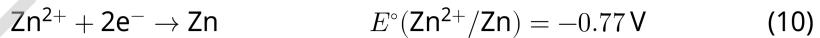
Hora Fudži

- B.3** Zvážte zmenu EMN zinkovo-vzduchovej batérie v závislosti od prostredia. Vy-
počítajte EMN na vrchole Fudži, kde je teplota -38°C (február) a výška 3776 m.
Atmosférický tlak je popísaný ako:

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

pri nadmorskej výške h [m] a teplote T [$^{\circ}\text{C}$]. Mólový zlomok kyslíka v atmosfé-
re 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°C a 1 bar.

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



Záhadný kremík

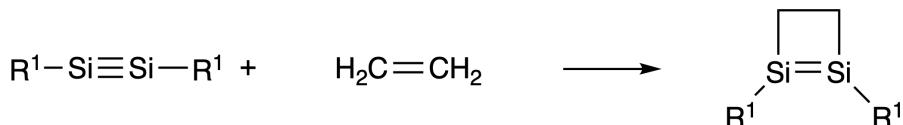
| 12 % z celkového počtu bodov | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Spolu |
| Pomocné body | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Získané pb | | | | | | | | |



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

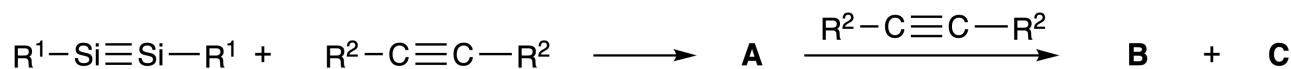
Časť A

Na rozdiel od trojitej väzby uhlík-uhlík, analogická trojité 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

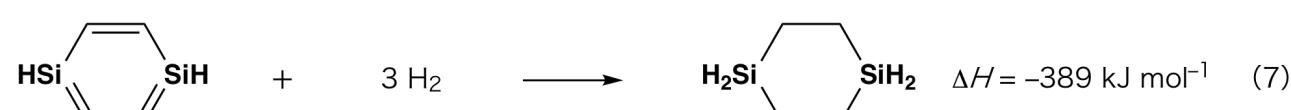
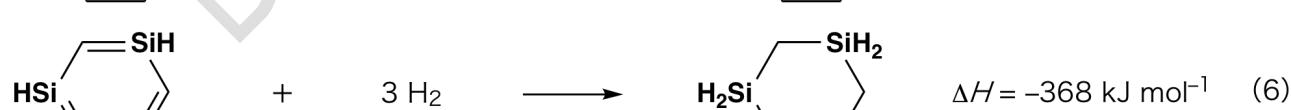
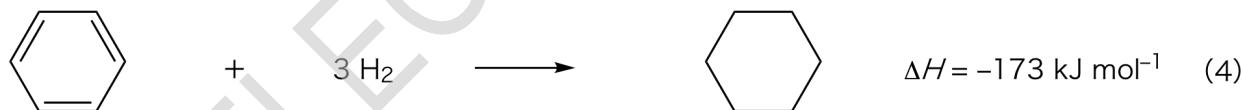
B a **C**, ktoré majú cyklickú konjugovanú štruktúru podobnú benzénu. Takéto zlúčeniny, nazývané disila-benzény, obsahujú šesťčlánkové cykly a ich zloženie je možné vyjadriť vzorcom $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



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 zlúčení **A**, **B** a **C** s použitím R^1 , R^2 , Si a C, vždy 9pt ako jednu z možných rezonančných štruktúr.

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



Obrázok 1

Zahriatím roztoku zlúčeniny **C** v xyléne prebehne izomerizácia a vznikne rovnovážna zmes zlúčení **D** a **E**. Mólový 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 zlúčení **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).

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$ sme pridali do CCl_4 (500,0 g) a zmes sme zahriali na 300 °C v uzavretej tlakovnej nádobe. Nezreagovaný 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 prislúchajúcemu 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 |

SiF_4 hydrolyzuje za vzniku H_2SiF_6 podľa nasledovnej rovnice:



Roztok **H** (10 mL) sme pridali do nadbytku vody, pričom prebehla úplná hydrolyza SiF_4 . Vodnú fázu, obsahujúcu H_2SiF_6 (produkt hydrolyzy) sme oddelili a úplne zneutralizovali za vzniku Na_2SiF_6 (vodný roztok **J**).

Zrazeninu obsahujúcu nezreagovaný Na_2SiF_6 a NaCl , ktorú sme získali filtriáciou na začiatku (viď podčiarknutú časť v pracovnom postepe), 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.

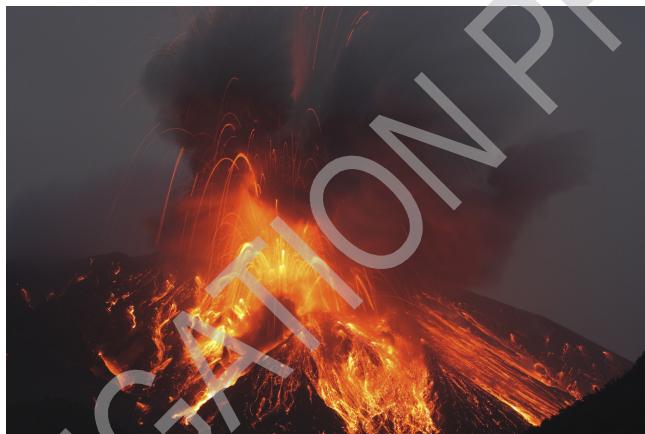
Poznámka: Prítomnosť NaCl a SiO_2 nemá vplyv na zrážaciu titráciu.

B.2 **Vypočítajte** hmotnosť NaCl , ktorý vznikol v reakčnej nádobe (podčiarknutá informácia) a **vypočítajte** hmotnosť východiskového Na_2SiF_6 (x [g]). 15pt

B.3 Nezreagovalo 77,8 % východiskového CCl_4 . **Vypočítajte** hmotnosť vzniknutého CF_3Cl . 8pt

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 magmom, 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+} .

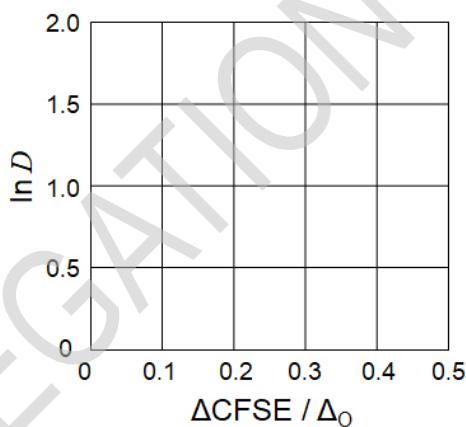
| | Cr^{2+} | Mn^{2+} |
|-----|------------------|------------------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Δ_0 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^0 .

Analogické veličiny pre T_d geometriu sú označené ako Δ_T a CFSE^T .

- A.1** **Vypočítajte** $\Delta\text{CFSE} = |\text{CFSE}^0 - \text{CFSE}^T|$ pre Cr^{2+} , Mn^{2+} a Co^{2+} ako násobky Δ_0 6pt
 Predpokladajte, že $\Delta_T = 4/9\Delta_0$.

- A.2** Pri znázornení závislosti $\ln D$ od podielu $\Delta\text{CFSE} / \Delta_0$ v karteziánskej súradnicovej sústave sa pozoruje lineárny vzťah.
Odhadnite D pre Co^{2+} . 3pt



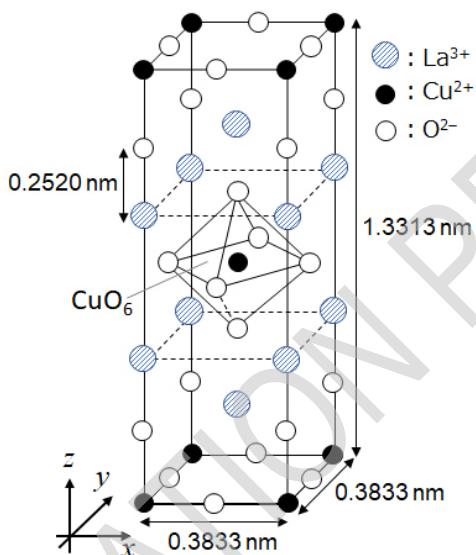
Oxidy kovov MO (M : Ca, Ti, V, Mn alebo Co) kryštalizujú v štruktúre kamennej soli, kde ióny M^{n+} nadbúdajú O_h geometriu s vysokospinovou elektrónovou konfiguráciou. Mriežková entalpia týchto oxidov závisí hlavne na Coulombických interakciách (závislých od polomerov a nábojov iónov) a čiastočne na 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 oktaétri $[\text{CuO}_6]$ sú vzdialenosťi 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

Látka **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°C stráca $29,1\%$ hmotnosti, čo zodpovedá uvoľneniu kryštálovej vody. Ďalším zahriatím na 700°C dochádza k strate hmotnosti kvôli uvoľneniu CO_2 . Celková strata hmotnosti pri vzniku látky **A** z **B** je $63,6\%$. Počas zahrevania 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 oktaétri $[\text{CuO}_6]$ v látke **A** na obrázku 1:
 - priradzte názvy rozštiepených orbitálov e_g ($d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2}) k označeniu (i) a (ii) v odpoveďovom hárku,
 - do čiarkovaného obdĺžnika v odpoveďovom hárku znázornite elektrónovú konfiguráciu.

4pt

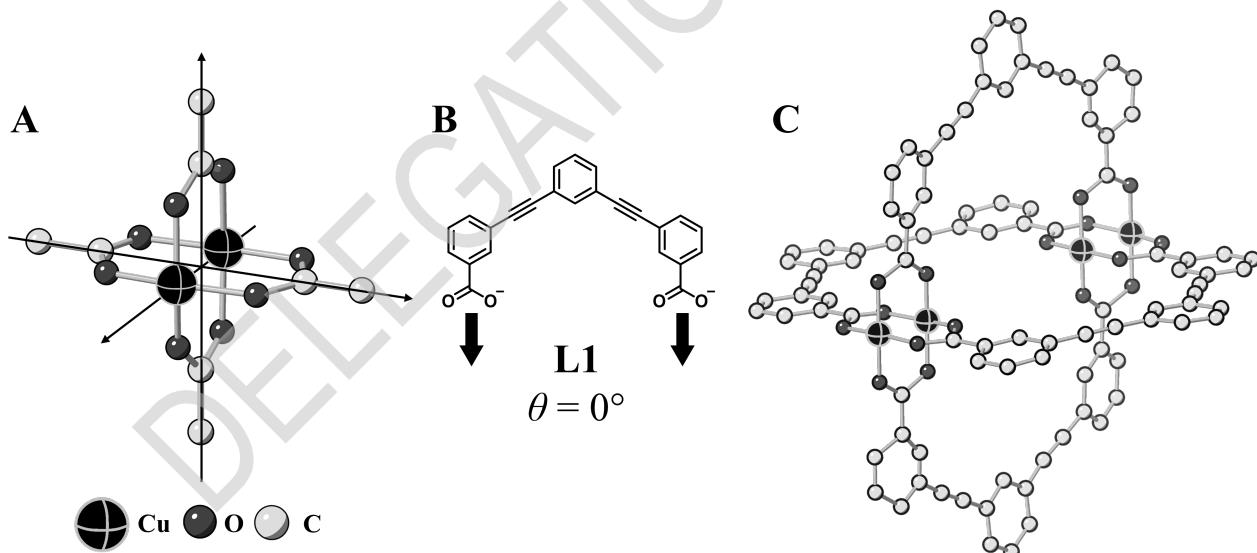
Látka **A** je izolant. Substitúciou jedného iónu La^{3+} za Sr^{2+} sa v kryštálovej mriežke vytvorí jedna diera, ktorá môže viesť elektrický prúd. Vďaka tomu je stronciom (Sr^{2+}) dopovaná látka **A** pri teplotách nižších ako 38 K supravodivá. Substitučnou reakciou v látke **A** vzniklo $2,05 \times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

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

Časť C

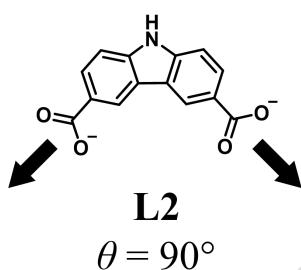
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ sa skladá zo štyroch iónov CH_3CO_2^- koordinovaných na dva ióny Cu^{2+} (Obrázok 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ má visokú simetriu: dve osy prechádzajú cez atómy uhlíka štyroch CH_3CO_2^- skupín, tretia osa prechádza cez dva ióny Cu^{2+} . Tieto osi sú navzájom kolmé. Ak sa namiesto iónov CH_3CO_2^- použije dikarboxylátový ligand, vznikne "klietkový komplex". Klietkový komplex $\text{Cu}_4(\text{L}1)_4$ 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.

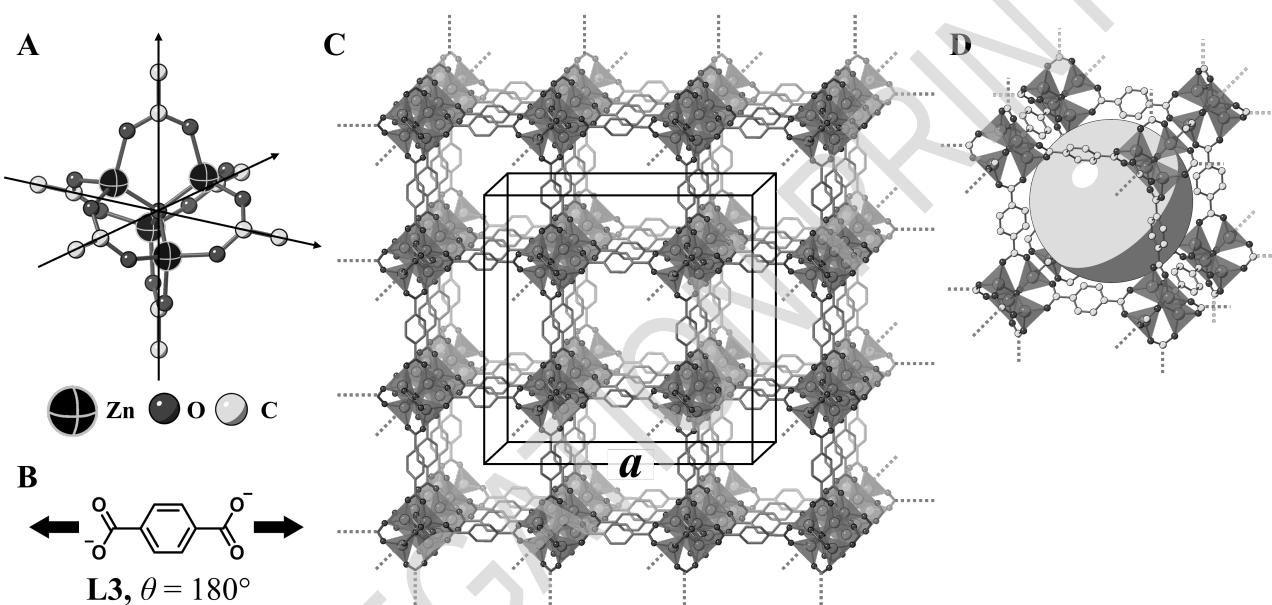


Obrázok 2

- C.1 V prípade planárneho dikarboxylátu **L2** je uhol θ rovný 90° . Zloženie klietkového 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 koordinačný polymér (obrázok 3C). Zloženie látky **X** je $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ a má kubickú kryštálovú štruktúru s nanopórmami. 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 Látka **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

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.



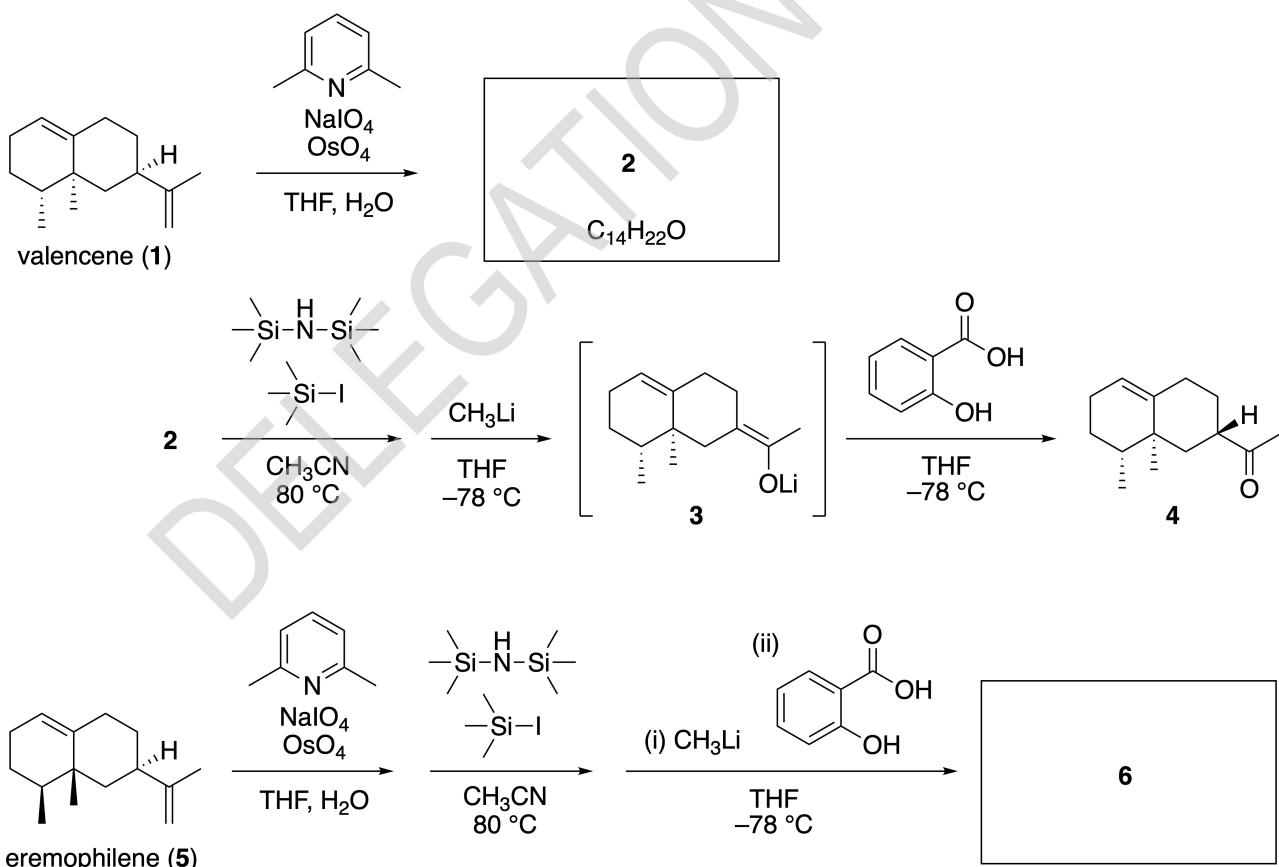
Fotografiu poskytla Tohoku Univ.

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**.



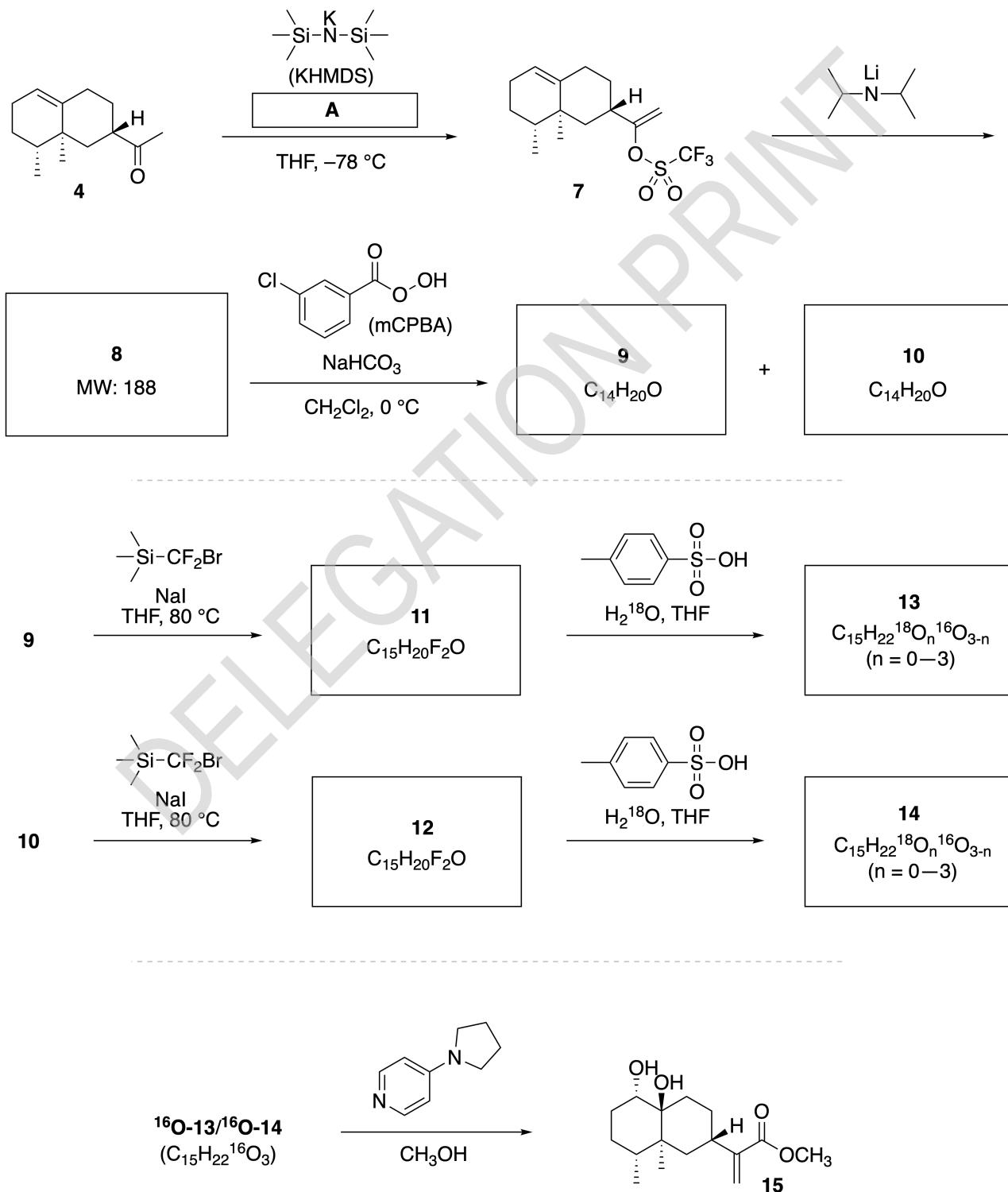
Inula linariifolia



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

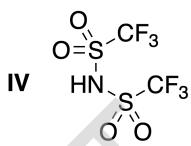
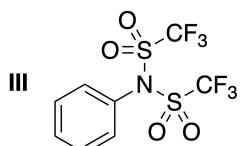
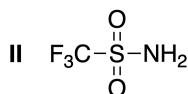
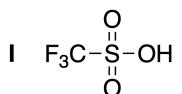
Ketón 4 sa následne premení na ester 15. Zlúčenina 8 (molekulová hmotnosť: 188) má zachované všetky stereogénne centrá zo zlúčeniny 7. Zlúčeniny 9 a 10 majú päť stereogénnych centier a neobsahujú dvojitú väzbu uhlík-uhlík. Ak sa vychádzajúc zo zlúčenín 11 alebo 12 pri syntéze použije H_2^{18}O namiesto

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.



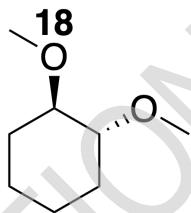
A.2 Vyberte štruktúru činidla A.

2pt



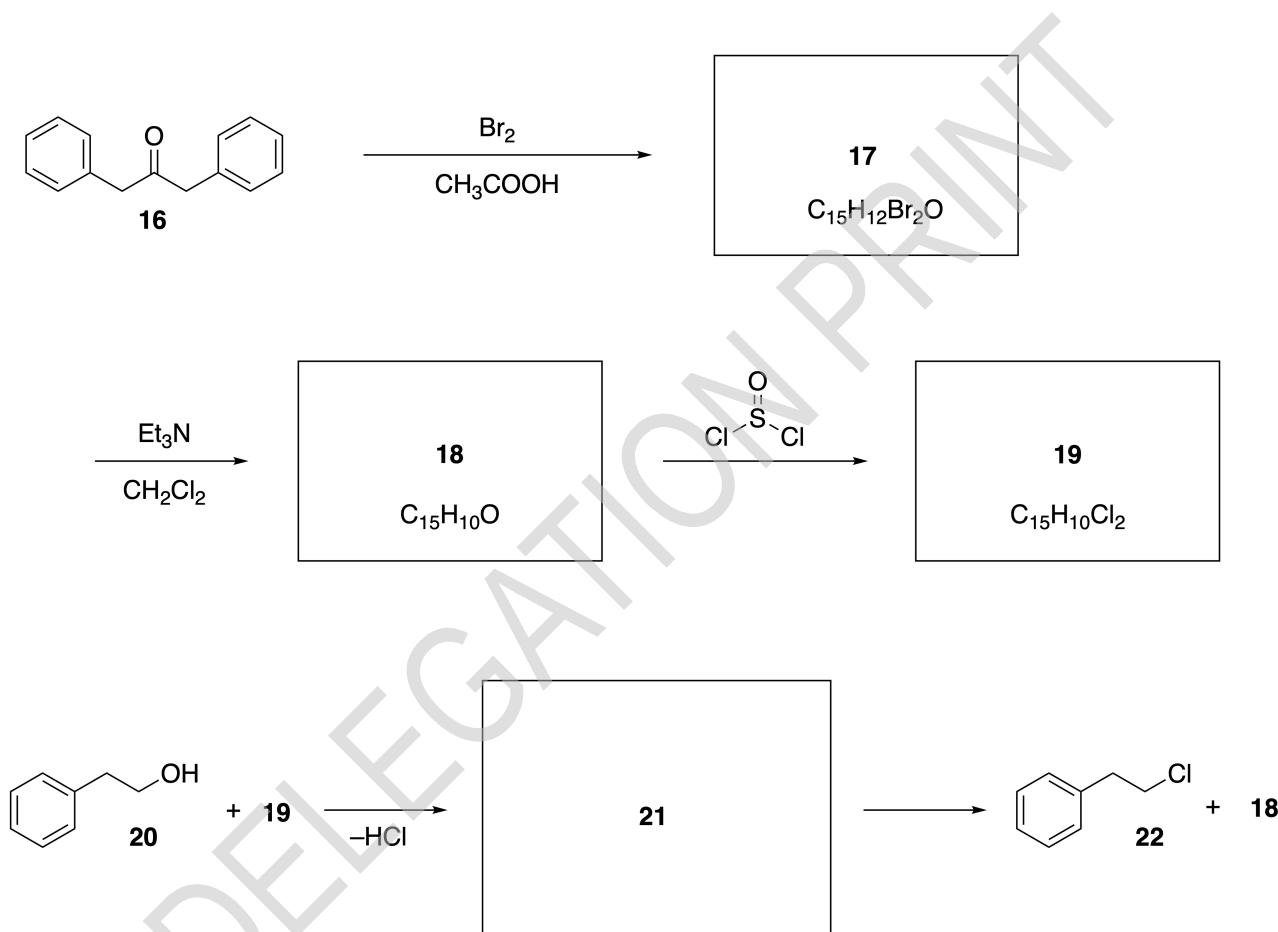
A.3 Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín 8-14 s jasným znázornením stereochémie tam, kde je to relevantné. Tiež vyznačte atómy ^{18}O v zlúčeninách 13 a 14 podľa nižšie uvedeného príkladu.

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 intermediatný 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)

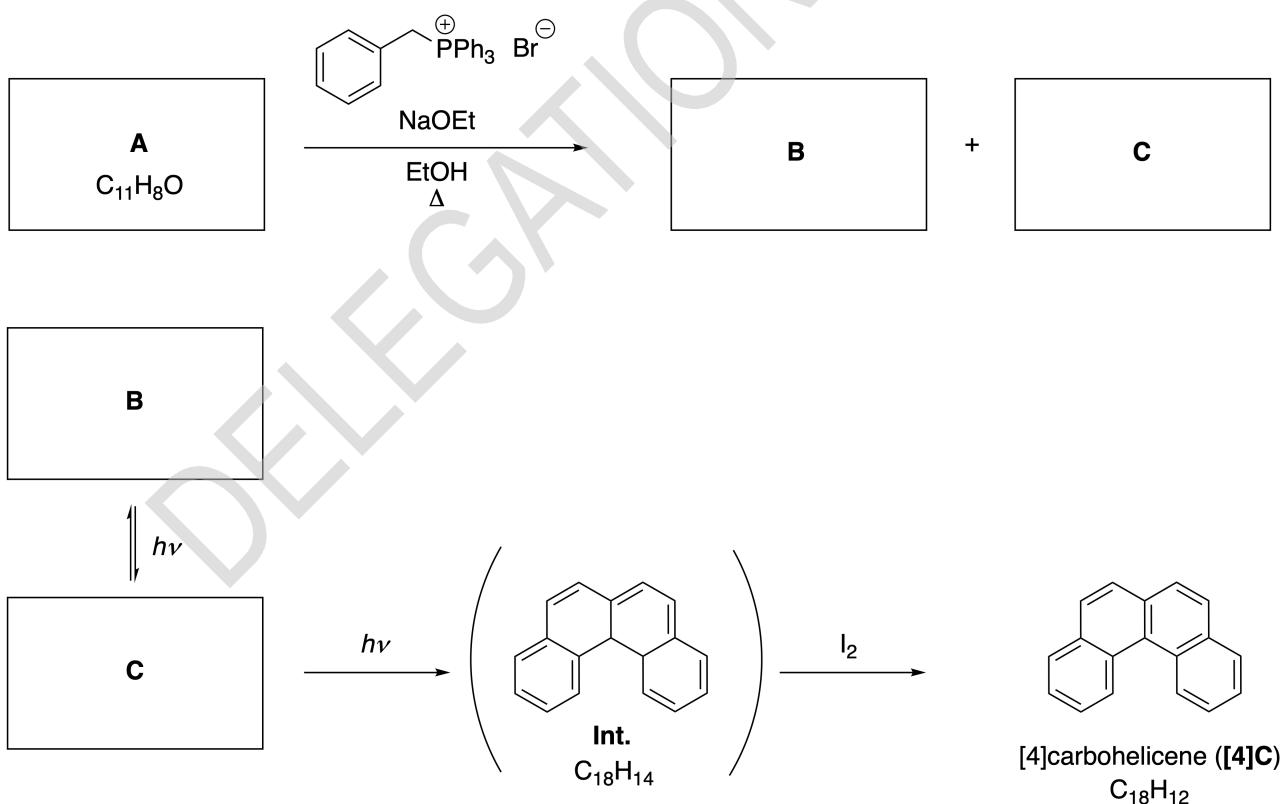
B.1 Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **17–19** a **21**. Nevyžaduje sa zobrazenie stereochémie. 10pt

Dynamické organické molekuly a ich chirality

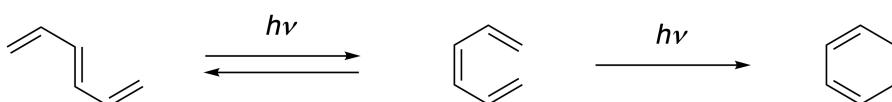
| 11 % z celkového počtu bodov | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Otázka | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Spolu |
| Pomocné body | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Získané pb | | | | | | |

Časť A

Polycylické aromatické uhľovodíky so sériou *ortho*-kondenzovaných aromatických kruhov sa nazývajú $[n]$ karbohelicény, kde n je počet šestčlánkových 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.

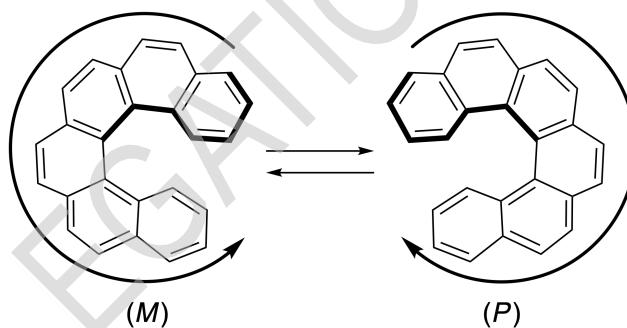


Poznámka: v celej Úlohe č. 8 kreslite aromatické kruhy ako striedajúce sa jednoduché a dvojité väzby tak, ako sú v zadaní nakreslené karbohelicény. Pre znázornenie π konjugovaných systémov nepoužívajte krúžky.

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

A.2 Pokus o syntézu [5]karbohelicénu z tej istej fosfóniovej soli a príslušnej druhej východiskovej látky poskytol iba stopové množstvo [5]karbohelicénu. Hlavným produkтом 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**.

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

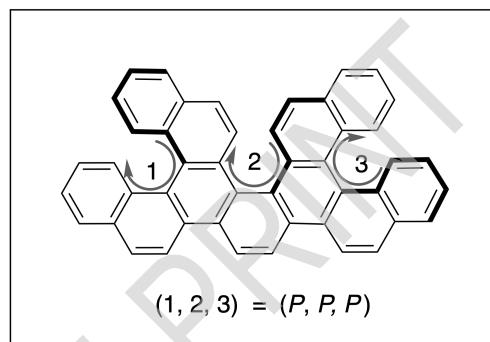
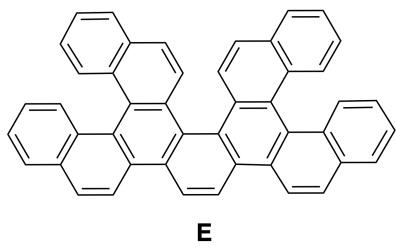


$[n]$ Karbohelicény s n vyšším ako 4 sa dajú rozdeliť na enantioméry pomocou chromatografie na chirálnej stacionárnej fáze, ktorú vyvinul profesor Yoshio Okamoto.

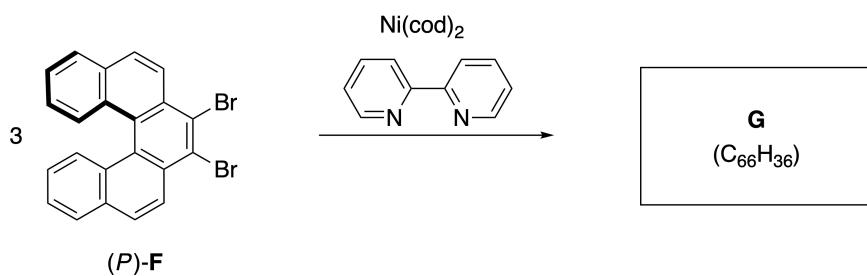
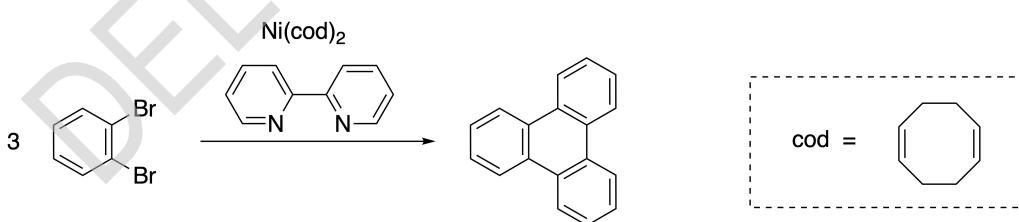


Fotografiu poskytla Japan Prize Foundation.

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 trifenylen. Analogická reakcia uskutočnená s jedným enantiomérom zlúčeniny **F**, (P) -**F**, vedie k viacnásobnému helicénu **G** ($C_{66}H_{36}$). Za predpoklad, že počas reakcie nedochádza k interkonverzii medzi stereoizomérami, **uveďte** všetky možné stereoizoméry zlúčeniny **G**, ktoré vznikajú v tejto reakcii; neuvažujte však duplicitné štruktúry. Vyberte si jeden stereoizomér, ten nakreslite celý s vyznačením chirality 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) .

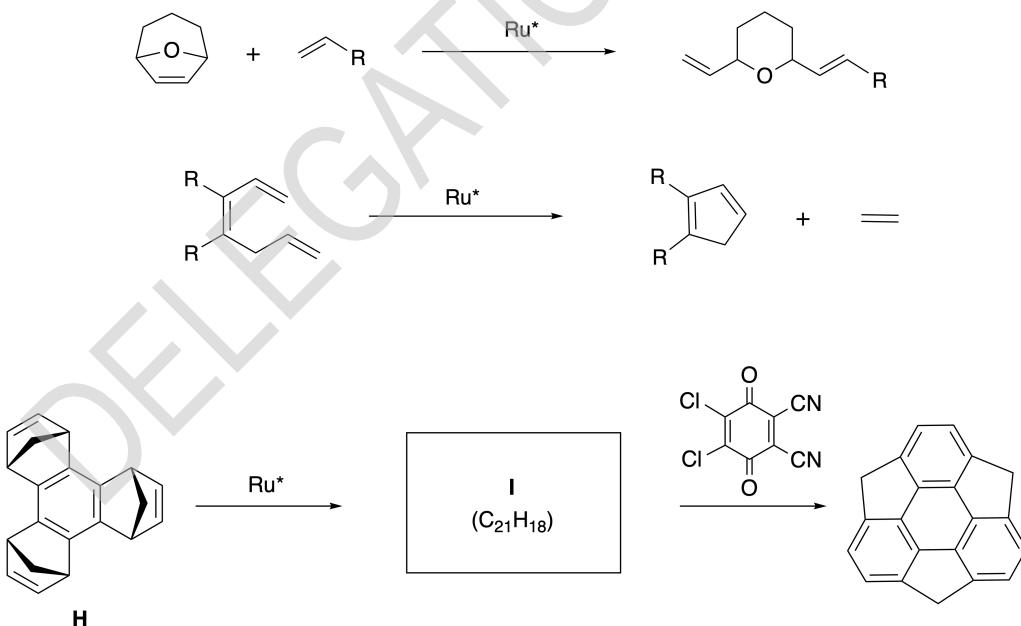


Časť B

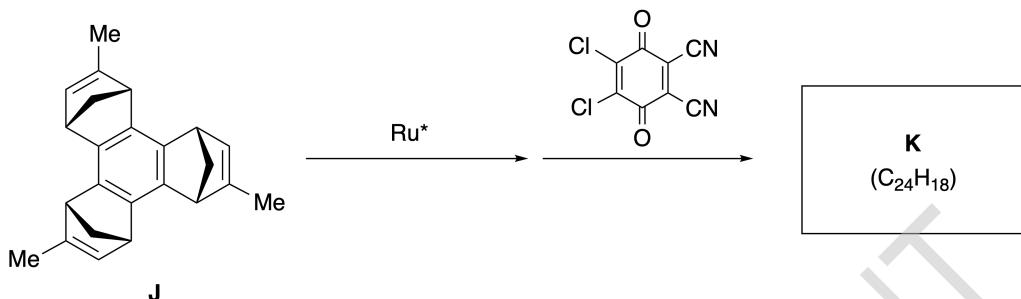
Sumanén je uhľovodík, ktorý má tvar misky. Prvý krát bol opísaný v Japonsku v roku 2003. Názov sumanén pochádza zo slova suman, ktoré v sanskrtskej hindčine znamená slnečnica. Syntéza sumanénu využíva metatézu s otváraním kruhu a zatváraním kruhu.



Nasledujúca schéma zobrazuje príklady oboch typov metatézových reakcií, katalyzovaných ruténiovým katalyzátorom (Ru^*).



- B.1** Nakreslite štruktúrny vzorec intermediátu **I** (nevýžaduje sa zobrazenie stereochémie). 3pt



B.2 Ak vychádzame z opticky aktívneho prekurzora **J**, analogickým siedom reakcií získame opticky aktívny derivát sumanénu **K**. Počas oboch metatézových reakcií nedochádza k inverzii na stereogénnych centrach zlúčeniny **J**. Nakreslite štrukturne vzorec zlúčeniny **K** vrátane stereochemie. 4pt

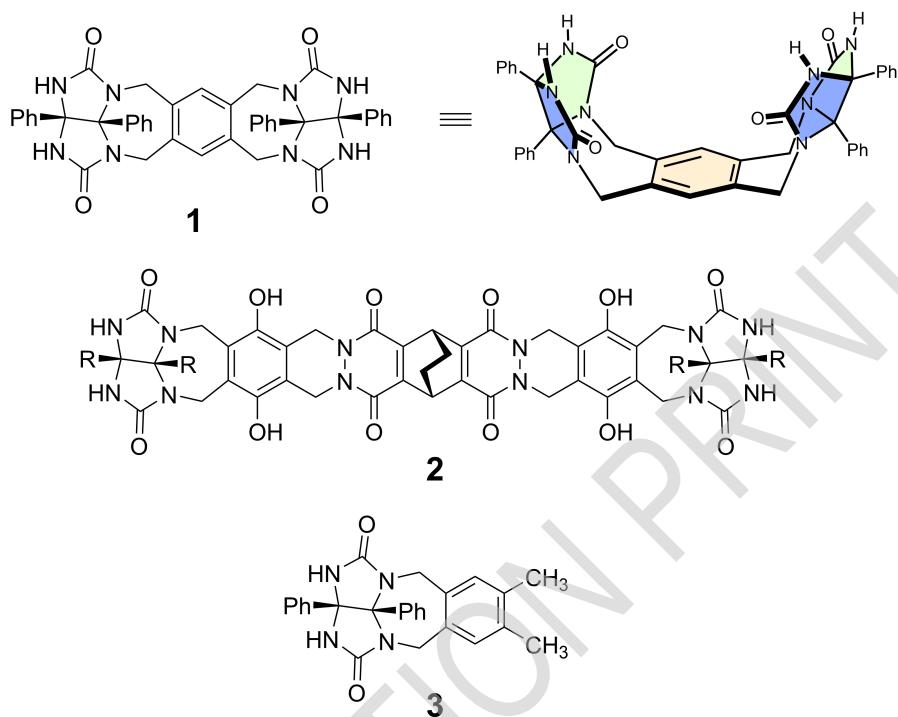
Čo sa kapsuli ráči a čo nie

| 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 | | | | | | |

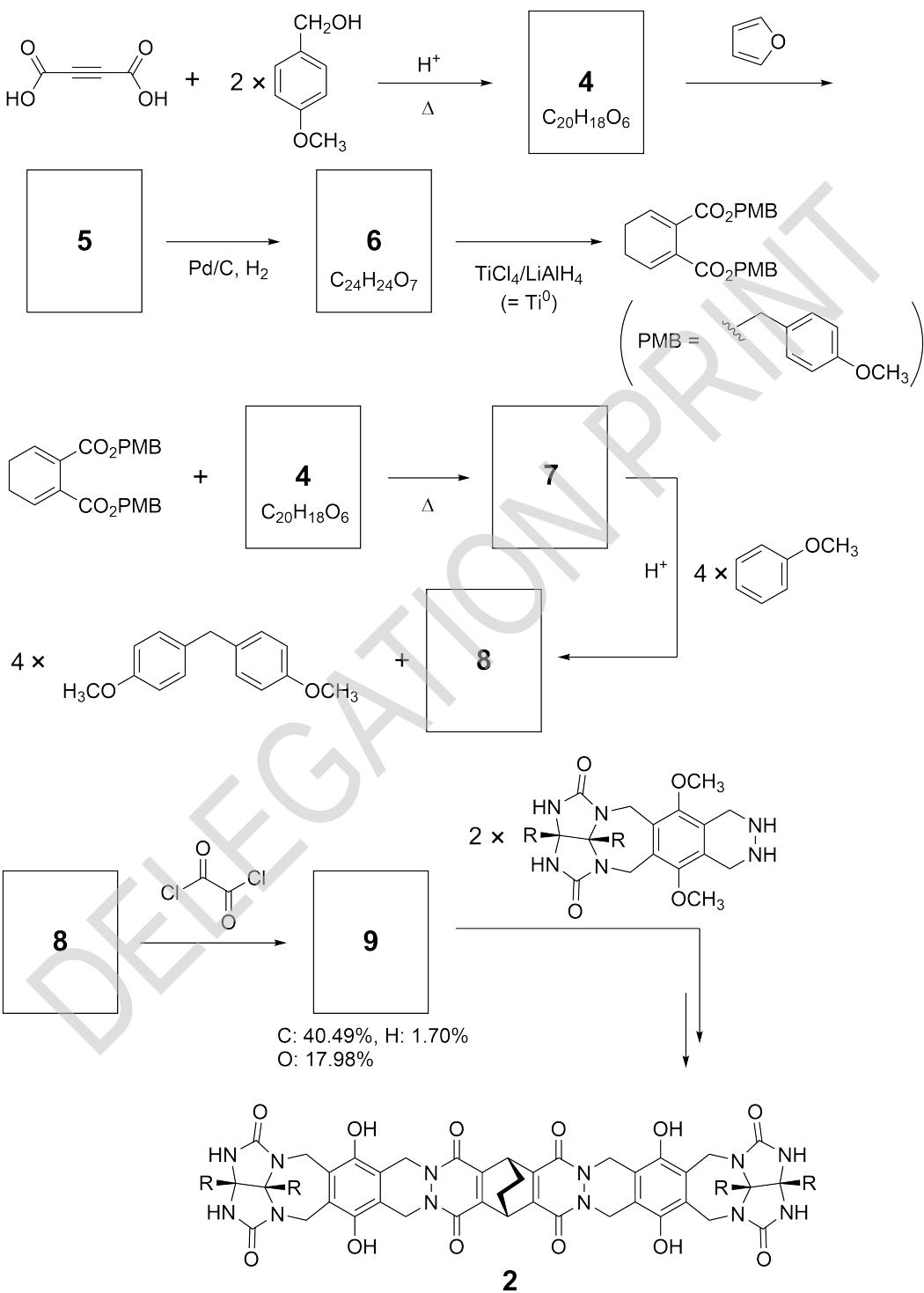
Tenisová loptička sa dá rozobrať na dva kusy v tvare písmena U.



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 zlúčení.



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**; stereocheámiu neznázorňujte. Na miesto rozkreslenia p-metoxybenzylovej skupiny použite symbol „PMB“ ako je to použité aj v schéme vyššie.

V hmotnostnom spektri **1** bol jasne pozorovaný iónový pík zodpovedajúci jej diméru 1_2 , zatiaľ čo iónový pík pre **3**₂ sa v spektri **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 Napište počet vodíkových väzieb v dimérnej kapsule 1_2 .

2pt

Dimérrna kapsula $\mathbf{1}_2$ má vnútorný priestor, do ktorého sa môže enkapsulovať len primerane malá molekula \mathbf{Z} . Tento jav je vyjadrený nasledujúcou rovnicou:

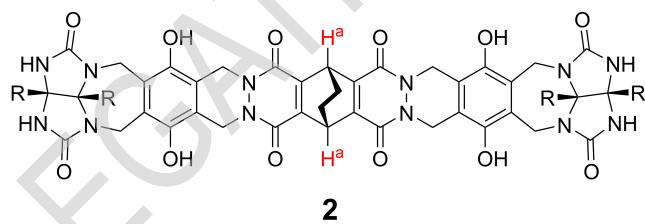


Rovnovážna konštanta pre enkapsuláciu \mathbf{Z} do $\mathbf{1}_2$ je vyjadrená nasledovne:

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

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

Aj zlúčenina $\mathbf{2}$ tvorí rigidnú, ale väčšiu dimérnu kapsulu $\mathbf{2}_2$. 1H NMR spektrum $\mathbf{2}_2$ 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 $\mathbf{2}$ vo vyššie uvedených rozpúšťadlach sú uvedené nižšie a okrem nich neboli pozorované žiadne ďalšie signály H^a z $\mathbf{2}$. Predpokladajte, že vnútro kapsuly je vždy zaplnené príslušným počtom molekúl rozpúšťadla a že každý signál zodpovedá jednému druhu naplnenej kapsuly.



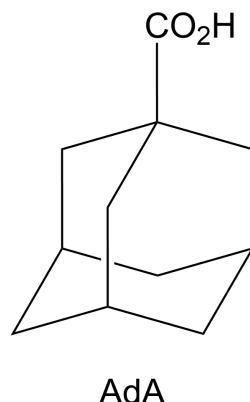
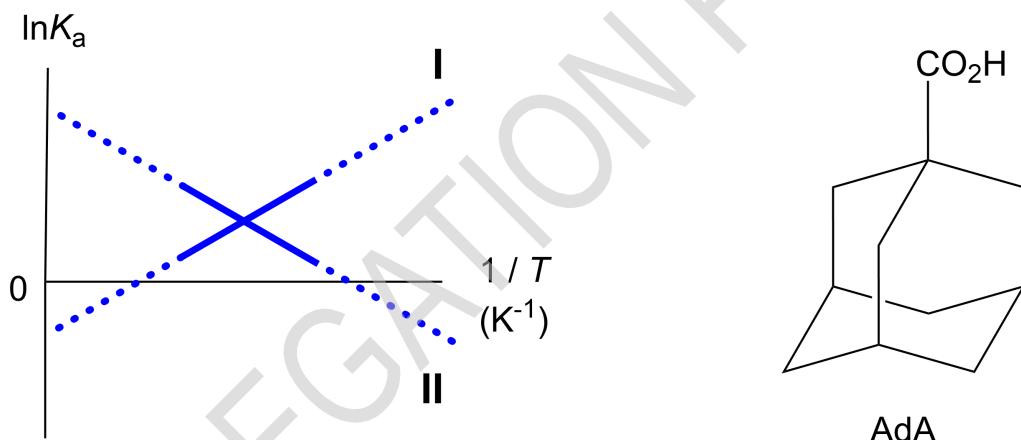
| rozpúšťadlo | δ (ppm) H^a |
|--------------------|----------------------|
| C_6D_6 | 4,60 |
| C_6D_5F | 4,71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4,60, 4,71, 4,82 |

A.4 Určte počet molekúl C_6D_6 a C_6D_5F enkapsulovaných do $\mathbf{2}_2$ 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 konštantá (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.

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

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 konštant (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 hnanou silou enkapsulácie vyjadrenej priamkou **II** je (3). A preto priamka **I** vyjadruje asociáciu (4) a priamka **II** asociáciu (5).

- A.5 Doplňte tvrdenia v predchádzajúcim odstavci: pre každé prázdne miesto označené (1)-(5) **priradte** 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 |