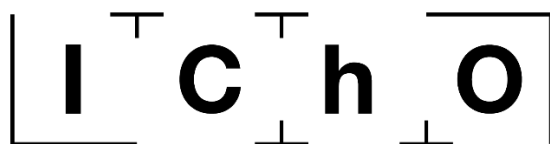


# TEORETICKÁ ČÁST



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26

2018  
ANNÉE DE  
LA CHIMIE  
de l'école à l'université  
2019

|                                                                                                                                               |                                                               |                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Liberté • Égalité • Fraternité<br>RÉPUBLIQUE FRANÇAISE | MINISTÈRE<br>DE L'ÉDUCATION<br>NATIONALE ET<br>DE LA JEUNESSE | MINISTÈRE<br>DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,<br>DE LA RECHERCHE<br>ET DE L'INNOVATION |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|

## Obecné pokyny

- Zadání teoretické části má 66 stran.
- Můžete začít psát, jakmile zazní pokyn **Start**.
- Na vypracování teoretické části máte **5 hodin**.
- Všechny výsledky a odpovědi musí být zřetelně napsány **propiskou v odpovídajících rámečcích**. Odpovědi zapsané mimo rámečky nebudou hodnoceny.
- Pokud potřebujete šmírák, použijte zadní stranu odpovědních archů. **Nic mimo označené oblasti nebude hodnoceno.**
- Je povoleno používat pouze propisku a kalkulačku.
- Oficiální anglická verze zadání je k dispozici na vyžádání a slouží pouze pro upřesnění pochopení.
- Pokud potřebujete opustit místnost (skočit si na záchod, nebo se napít či něco zakousnout), zvedněte příslušnou kartu. Dozorce vás přijde doprovodit.
- Otázky s výběrem správných odpovědí: chcete-li změnit vaši odpověď, zabarvěte odpovědní okénko a označte vaši novou odpověď.
- Budete upozorněni na čas 30 minut před vypršením časového limitu.
- Ihned po zaznění pokynu **Stop** musíte okamžitě ukončit práci. Psaní více než ½ minuty po pokynu Stop vede k anulování teoretické části.
- Po zaznění pokynu **Stop** vložte vaše odpovědní archy do obálky a zůstaňte na místě. Obálku si vyzvedne dozorce a před vámi ji zapečetí.

**Zlomte vaz!**

## Obsah

Teoretickou část tvoří 9 nezávislých úloh. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní váhy.

|                                                                              |      |         |
|------------------------------------------------------------------------------|------|---------|
| Úloha T1: Nekonečná potenciálová jáma a butadien                             | (6%) | str. 8  |
| Úloha T2: Výroba vodíku štěpením vody                                        | (7%) | str. 13 |
| Úloha T3: Chlorid stříbrný                                                   | (5%) | str. 19 |
| Úloha T4: Od střelného prachu po objev jódu                                  | (7%) | str. 24 |
| Úloha T5: Komplexy Azobenzen – $\beta$ -cyclodextrin pro přípravu nanostrojů | (8%) | str. 30 |
| Úloha T6: Charakterizace blokového kopolymeru                                | (8%) | str. 39 |
| Úloha T7: Prstencový pohyb v [2]katenanu                                     | (6%) | str. 49 |
| Úloha T8: Identifikace a syntéza inositolů                                   | (6%) | str. 56 |
| Úloha T9: Syntéza levobupivakainu                                            | (7%) | str. 62 |

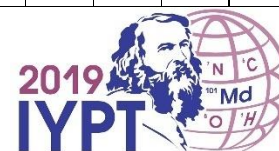
**Fyzikální konstanty a vztahy**

U následujících úloh předpokládejte, že aktivity všech částic vyskytujících se ve vodných roztocích jsou vhodně nahrazeny jejich příslušnými koncentracemi v mol L<sup>-1</sup>. Pro zjednodušení následujících vztahů a výrazů není standardní koncentrace c° = 1 mol L<sup>-1</sup> uvedena.

|                                                                                                              |                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Avogadrova konstanta:                                                                                        | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$                                       |
| Univerzální plynová konstanta:                                                                               | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$                                      |
| Standardní tlak:                                                                                             | $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                                        |
| Atmosférický tlak:                                                                                           | $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| Nula ve stupních Celsia:                                                                                     | 273.15 K                                                                           |
| Faradayova konstanta:                                                                                        | $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$                                         |
| Watt:                                                                                                        | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$                                                 |
| Kilowatthodina:                                                                                              | $1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$                                         |
| Planckova konstanta:                                                                                         | $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                            |
| Rychlost světla ve vakuu:                                                                                    | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$                                            |
| Elementární náboj:                                                                                           | $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                                              |
| Elektronvolt:                                                                                                | $1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$                                   |
| Elektrický výkon:                                                                                            | $P = \Delta E \times I$                                                            |
| Výkonová účinnost:                                                                                           | $\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$                                    |
| Planckova-Einsteinova rovnice:                                                                               | $E = hc/\lambda = h\nu$                                                            |
| Stavová rovnice ideálního plynu:                                                                             | $pV = nRT$                                                                         |
| Gibbsova energie:                                                                                            | $G = H - TS$                                                                       |
|                                                                                                              | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$                                               |
|                                                                                                              | $\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$                                    |
|                                                                                                              | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$                                         |
| Reakční kvocient $Q$ pro reakci<br>$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ : | $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$                  |
| Hendersonova–Hasselbachova rovnice:                                                                          | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$                  |
| Nernstova–Petersonova rovnice:                                                                               | $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$                                                |
| kde $Q$ je reakční kvocient pro<br>redukční poloreakci                                                       | at $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$             |
| Beerův–Lambertův zákon:                                                                                      | $A = \varepsilon l c$                                                              |
| Integrované rychlostní rovnice:                                                                              |                                                                                    |
| - nultý řád:                                                                                                 | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                   |
| - první řád:                                                                                                 | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                             |
| - druhý řád:                                                                                                 | $1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$                                               |
| Poločas pro procesy prvního řádu:                                                                            | $\frac{\ln 2}{k}$                                                                  |
| Číselně střední molekulová hmotnost<br>$M_n$ :                                                               | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$                                          |
| Hmotnostně střední molekulová<br>hmotnost $M_w$ :                                                            | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$                                    |
| Disperzita $I_p$ :                                                                                           | $I_p = \frac{M_w}{M_n}$                                                            |

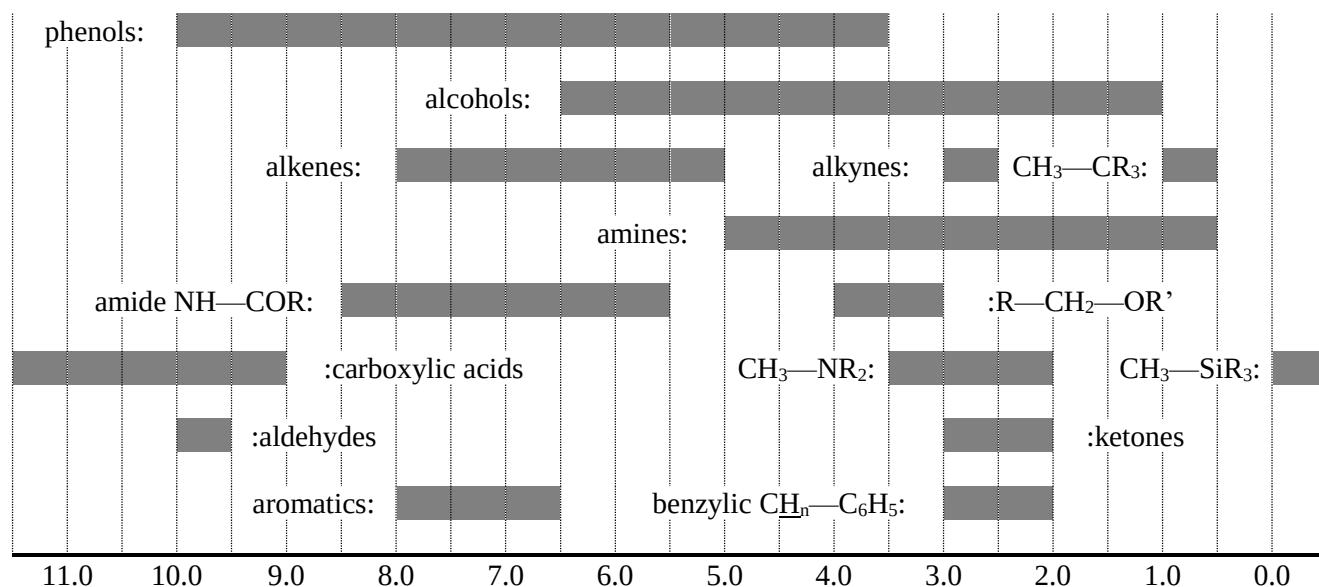
## Periodická tabulka

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18                |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |



<sup>1</sup>H NMR

## Chemické posuny vodíků (v ppm / TMS)



## Interakční konstanty H-H (v Hz)

| Typ vodíku                                                | $ J_{ab} $ (Hz)                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$                         | 4-20                                                                                              |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$             | 2-12<br>je-li volná rotace: 6-8<br>ax-ax (cyclohexan): 8-12<br>ax-eq nebo eq-eq (cyclohexan): 2-5 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$ | je-li volná rotace: < 0,1<br>v ostatních případech (rigidní): 1-8                                 |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | cis: 7-12<br>trans: 12-18                                                                         |
| $\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$                       | 0,5-3                                                                                             |
| $\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$             | 1-3                                                                                               |
| $\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$                   | 0,5-2,5                                                                                           |

eq = equatorialní, ax = axiální

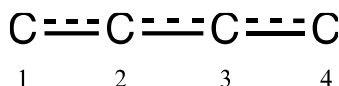
Tabulka pro IR spektroskopii

| Vibrační mód                        | $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | Intenzita    |
|-------------------------------------|------------------------------|--------------|
| alkoholy O—H (valenční)             | 3600-3200                    | strong       |
| karboxylové kyseliny O—H (valenční) | 3600-2500                    | strong       |
| N—H (valenční)                      | 3500-3350                    | strong       |
| $\equiv$ C—H (valenční)             | 3300                         | strong       |
| =C—H (valenční)                     | 3100-3000                    | weak         |
| C—H (valenční)                      | 2950-2840                    | weak         |
| —(CO)—H (valenční)                  | 2900-2800                    | weak         |
| C $\equiv$ N (valenční)             | 2250                         | strong       |
| C $\equiv$ C (valenční)             | 2260-2100                    | variable     |
| aldehydy C=O (valenční)             | 1740-1720                    | strong       |
| anhydridy C=O (valenční)            | 1840-1800; 1780-1740         | weak; strong |
| estery C=O (valenční)               | 1750-1720                    | strong       |
| ketony C=O (valenční)               | 1745-1715                    | strong       |
| amidy C=O (valenční)                | 1700-1500                    | strong       |
| alkeny C=C (valenční)               | 1680-1600                    | weak         |
| aromatické cykly C=C (valenční)     | 1600-1400                    | weak         |
| CH <sub>2</sub> (deformační)        | 1480-1440                    | medium       |
| CH <sub>3</sub> (deformační)        | 1465-1440; 1390-1365         | medium       |
| C—O—C (valenční)                    | 1250-1050                    | strong       |
| C—OH (valenční)                     | 1200-1020                    | strong       |
| NO <sub>2</sub> (valenční)          | 1600-1500; 1400-1300         | strong       |

| Problem   | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8   | 9   | 10 | 11 | Total |
|-----------|----------|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|----|----|-------|
| <b>T1</b> | Points   | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4.5 | 2.5 | 3  | 3  | 33    |
| <b>6%</b> | Score    |   |   |   |   |   |   |   |     |     |    |    |       |

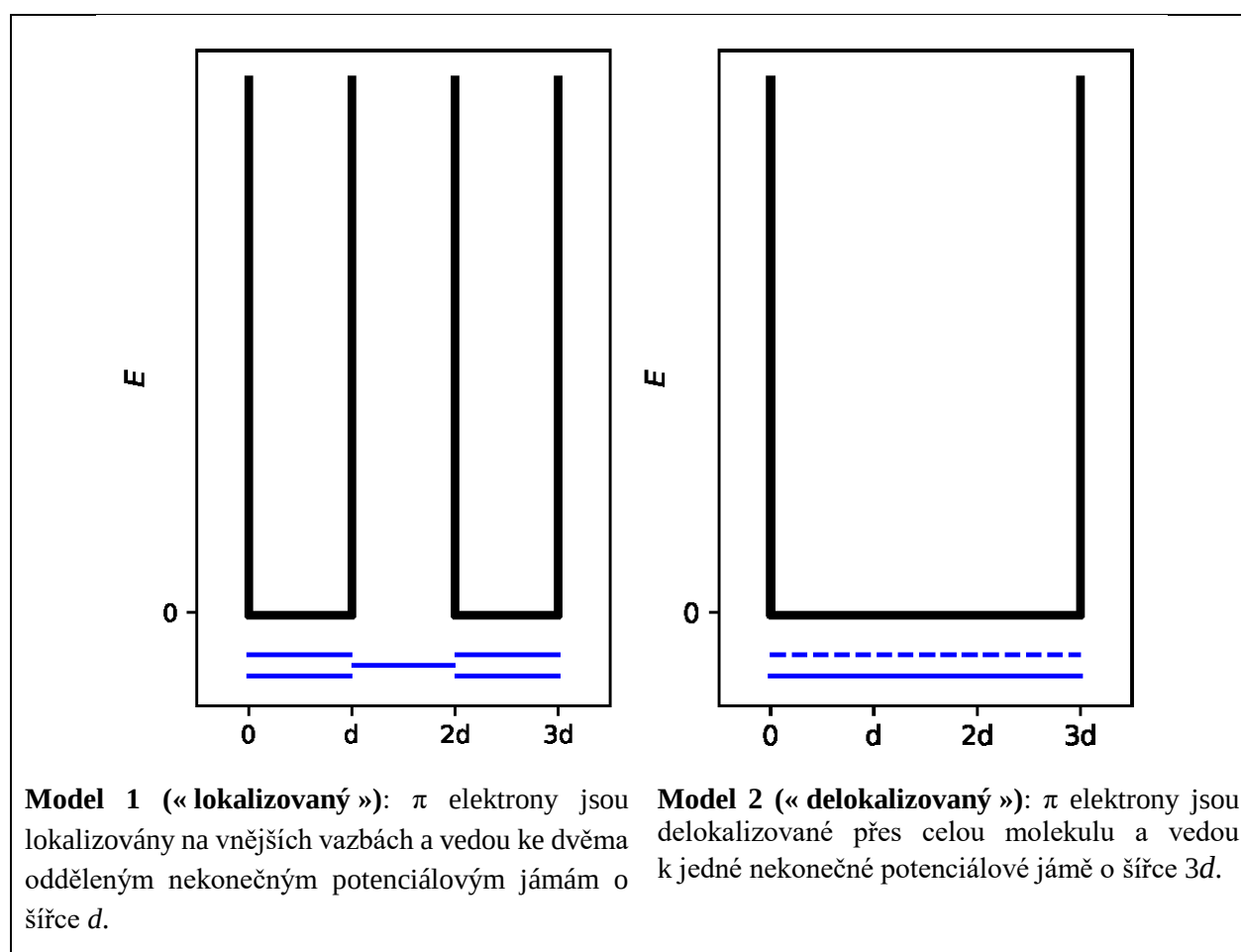
## Úloha T1: Nekonečná potenciálová jáma a butadien

Molekula buta-1,3-dienu se běžně zapisuje pomocí střídání jednoduché a dvojných vazeb jako  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Nicméně, tento popis není v souladu s jeho chemickou reaktivitou, a proto je lepší popis s delokalizací  $\pi$  elektronů přes všechny tři vazby:



Tento systém může být popsán pomocí nekonečně hluboké potenciálové jámy (1D krabice), kde jsou elektrony volné. Energie elektronu v nekonečně hluboké potenciálové jámě o šířce  $L$  je:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , kde  $n$  je **přírozené číslo**.

- Uvažujte dva různé modely. V následujících diagramech **načrtněte** alespoň tři nejnižší energetické hladiny  $E_n$  **pro každý model**, tak aby relativní energetické hladiny reflektovaly rozdíly v a mezi modely.



- Do obrázku modelu 1 v předchozím diagramu **umístěte**  $\pi$  elektrony a **vyjádřete** celkovou energii  $\pi$  systému v modelu 1 jako funkci  $h$ ,  $m_e$  a  $d$ .

$$E(1) =$$

3. Do obrázku modelu 2 v předchozím diagramu **umístěte**  $\pi$  elektrony a **vyjádřete** celkovou energii  $\pi$  systému v modelu 2 jako funkci  $h$ ,  $m_e$  a  $d$ .

$$E(2) =$$

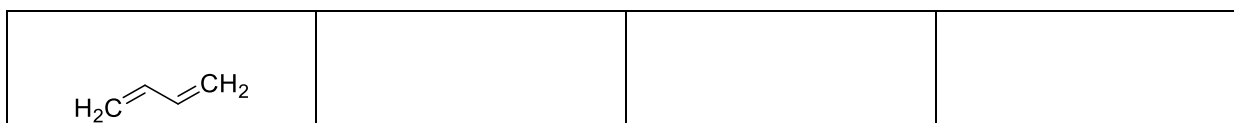
Delokalizační energie je celková energie  $\pi$  systému mínus součet energií molekul ethylenu se stejným počtem elektronů.

4. **Vyjádřete** delokalizační energii  $\Delta E_c$  butadienu jako funkci  $h$ ,  $m_e$  a  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

Modely 1 a 2 jsou příliš zjednodušené. Lepší model bude přiblížen v následující části.

5. Pomocí Lewisovských vzorců **nakreslete** tři další rezonanční struktury butadienu.



S přihlédnutím k velikosti atomů uhlíku je model 2 upraven na model 3 následovně:

- potenciálové jáma (0 až  $L$ ) má šířku  $L$
- atomy uhlíku leží v pozicích  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  a  $7L/8$ .

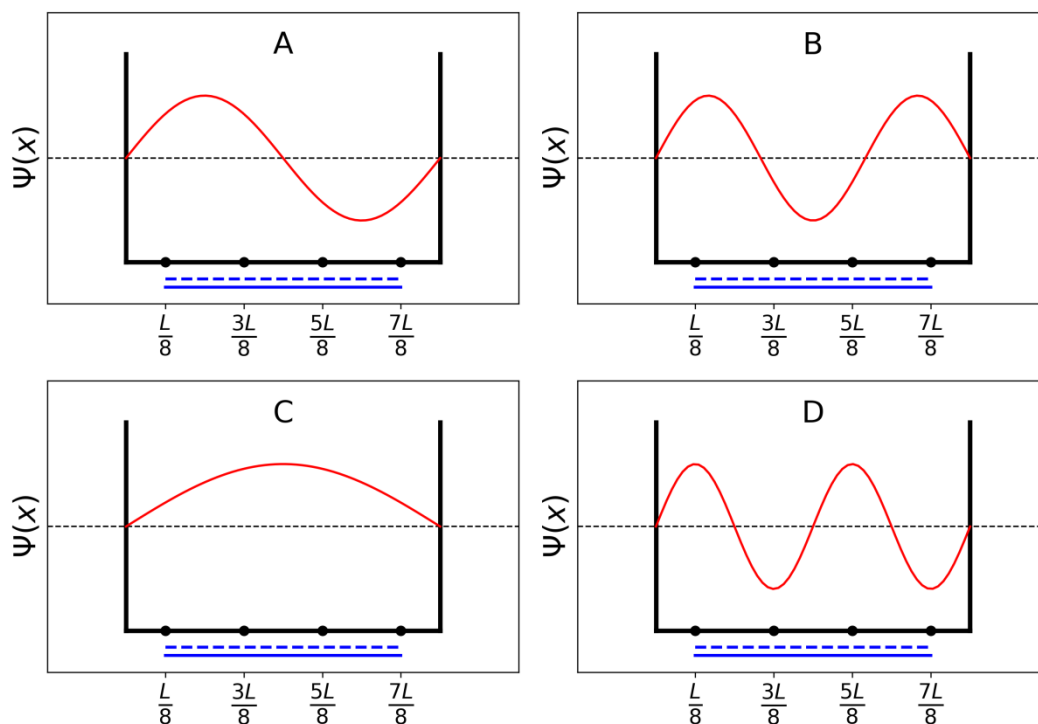
Pro každou hladinu  $n$  je vlnová funkce  $\pi$  elektronů:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

a elektronová hustota  $\pi$  elektronů pro systém s  $N$   $\pi$  elektrony je:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

V následujícím schématu jsou v **náhodném pořadí** zobrazeny čtyři vlnové funkce  $\pi$  elektronů odpovídající molekulovým orbitalům  $\pi$  systému.



6. **Seřad'te** energie čtyř vlnových funkcí  $\pi$  elektronů ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  and  $E_D$ ).

< < <

7. **Napište** označení (A, B, C nebo D) orbitalů, které jsou v butadienu obsazeny elektrony.

8. S využitím modelu 3, **uved'te** hodnoty vlnových funkcí  $\pi$  elektronů  $\psi_n$  pro obsazené hladiny v pozicích 0,  $L/4$  a  $L/2$ , pro  $n = 1$  and  $n = 2$ , jako funkce  $L$ .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

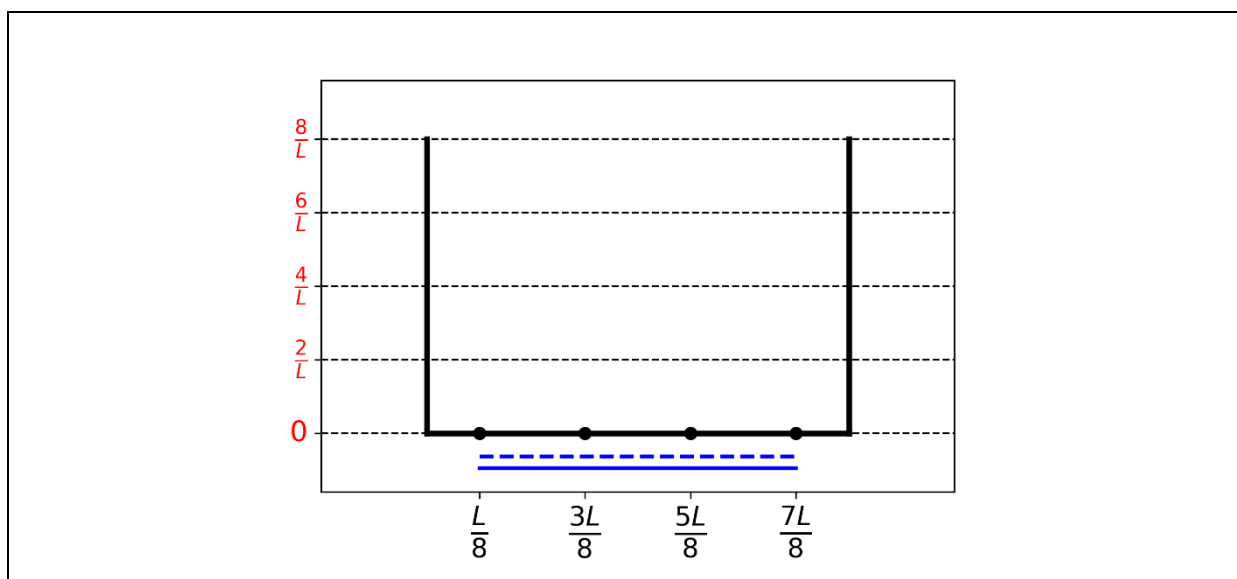
9. S využitím modelu 3 **uved'te** hodnoty elektronové hustoty  $\pi$  elektronů v pozicích 0,  $L/4$  a  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Nakreslete** elektronovou hustotu  $\pi$  elektronů mezi 0 a  $L$ .



11. **Seřad'te** následující CC vazby (B1, B2, ..., B5) podle vzrůstající délky. Použijte symboly = nebo <:

- B1: C1C2 v molekule butadienu
- B2 : C2C3 v molekule butadienu
- B3 : C3C4 v molekule butadienu
- B4 : CC v molekule ethanu
- B5 : CC v molekule ethenu

| Problem | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Total |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|-------|
| T2      | Points   | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34    |
| 7%      | Score    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |       |

## Úloha T2: Výroba vodíku štěpením vody

Data:

| Látka                                              | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285,8              | -241,8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130,6              | 69,9                | 188,7               | 205,2              |

Molekulový vodík (H<sub>2</sub>) může být alternativou k palivům uvolňujícím oxid uhličitý. Proto je hlavní výzvou snížení jeho ceny a dopadu výroby na životní prostředí. V tomto kontextu se štěpení vody jeví jako slibná technologie.

1. **Zapište** vyčíslenou rovnici chemické reakce štěpení kapalně vody tak, že voda má stechiometrický koeficient 1.

2. Pouze pomocí poskytnutých termodynamických dat, **vypočítejte a rozhodněte**, jestli je tato reakce termodynamicky výhodná při 298 K.

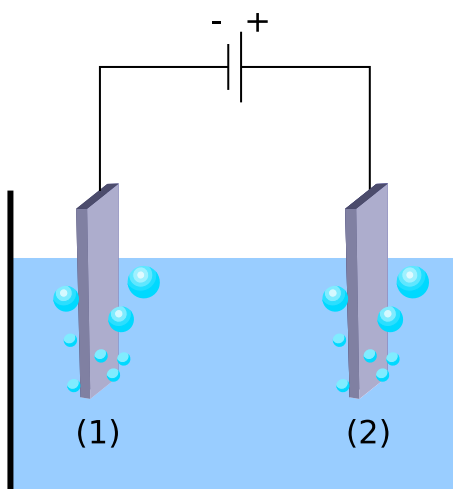
Výpočty:

Je reakce termodynamicky výhodná?

☐ Ano

☐ Ne

Štěpení vody může být provedeno elektrochemicky v kyselé vodní lázni pomocí dvou elektrod s připojeným zdrojem (Obr. 1). Na obou elektrodách vznikají bublinky plynu.



Obrázek 1 – Elektrochemická cela na štěpení vody.

3. **Zapište** vyčíslené elektrochemické poloreakce probíhající na příslušných elektrodách.

Na elektrodě (1):

Na elektrodě (2):

4. Pouze s využitím termodynamických dat (nebo otázky 2) **vypočítejte** teoretické napětí  $\Delta E_{th}$  štěpení vody při 298 K (všechny reaktanty a produkty jsou v jejich standardních stavech) a **uved'te** numerickou hodnotu na 3 desetinná místa. **Zaškrtněte** správnou podmínku pro vložené napětí mezi elektrodami  $\Delta E_{vlož}$  tak, aby byl proces termodynamicky výhodný.

Výpočet:

- ☐  $\Delta E_{vlož} = \Delta E_{th}$   
☐  $\Delta E_{vlož} > \Delta E_{th}$        $\Delta E_{th} = \dots\dots\dots$  V (uved'te výsledek na 3 desetinná místa)  
☐  $\Delta E_{vlož} < \Delta E_{th}$

*Pokud jste nevypočítali  $\Delta E_{th}$ , v následujících otázkách počítejte s hodnotou 1,200 V.*

V praxi je pro štěpení vody potřeba vyšší napětí. Pro Pt katodu závisí minimální napětí potřebné pro štěpení vody  $\Delta E_{min}$  na typu anody:

| Anoda                          | $\Delta E_{min}$ (V) |
|--------------------------------|----------------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1,6                  |
| NiO <sub>x</sub>               | 1,7                  |
| CoO <sub>x</sub>               | 1,7                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9                  |

Rozdíl mezi  $\Delta E_{\min}$  a  $\Delta E_{\text{th}}$  odpovídá ztrátám v zařízení.

5. **Vyjádřete** výkonovou účinnost  $\eta_{\text{elec}}$  (zlomek výkonu použitý pro štěpení vody) jako funkci  $\Delta E_{\text{th}}$  a  $\Delta E_{\min}$ . **Vypočtete** výkonovou účinnost elektrolýzy vody, jestliže jsou použity Pt katoda a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anoda. **Uved'te** anodu s nejvyšší účinností.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

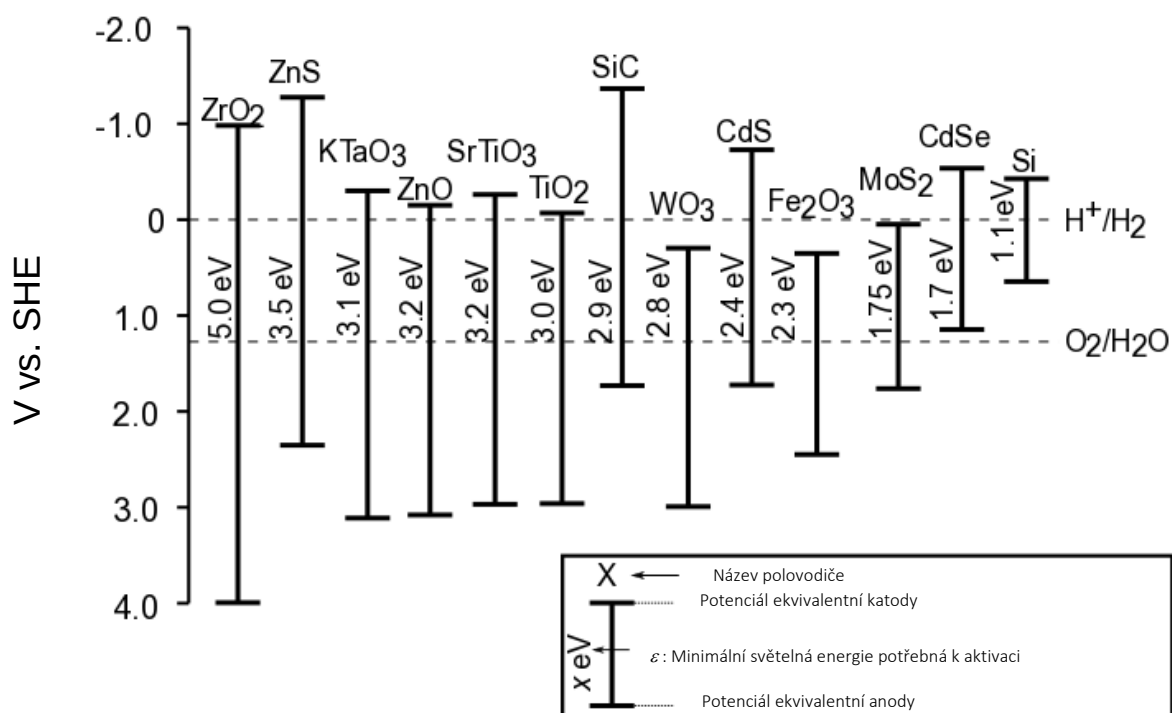
Výkonová účinnost při použití Pt a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektrod:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

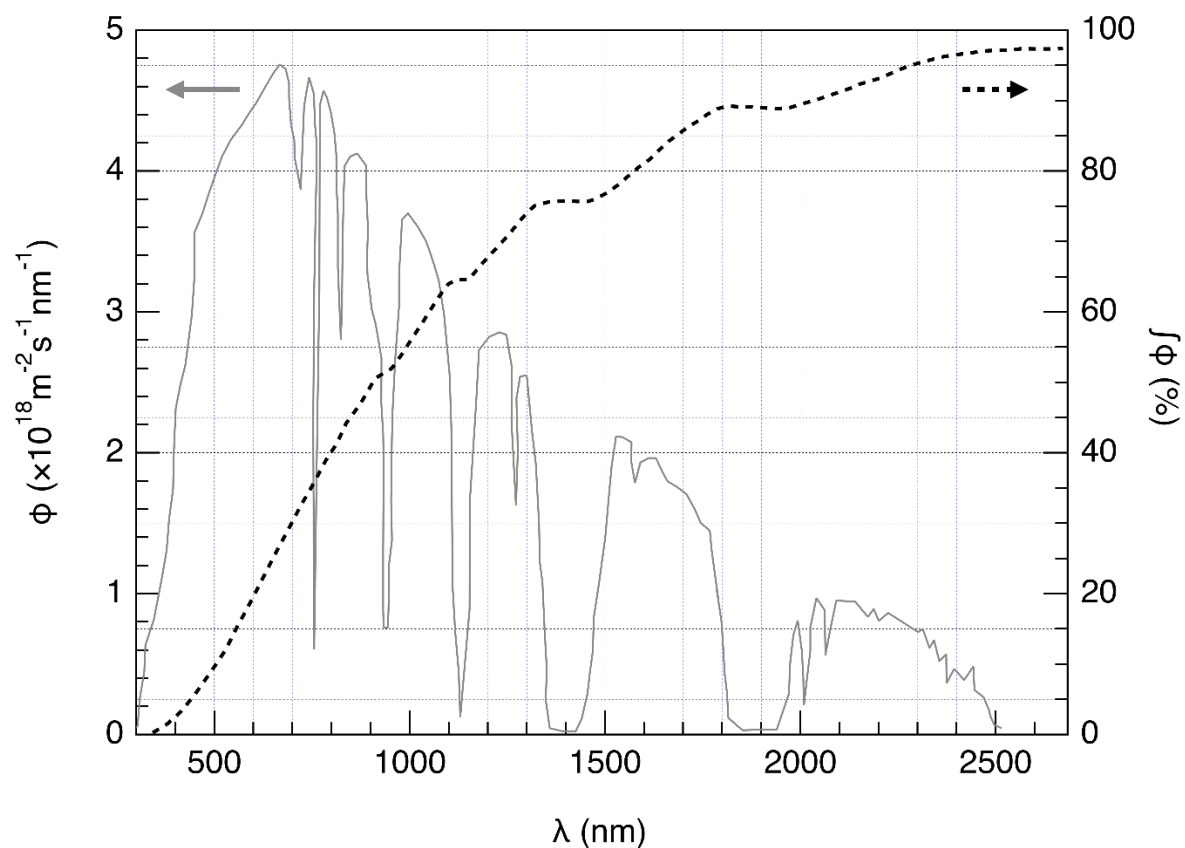
Anoda s nejvyšší účinností:

*Pokud jste nevypočítali  $\eta_{\text{elec}}$ , v následujících otázkách použijte hodnotu  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ .*

Alternativou k elektrolýze vody je její přímé fotokatalytické štěpení. Při tomto štěpení vody se používají polovodiče aktivované absorpcí světla.



Obrázek 2 – Aktivační podmínky a ekvivalentní elektrodové potenciály různých polovodičů. Čárkované čáry odpovídají oxidačnímu a redukčnímu potenciálu vody. SHE = Standard hydrogen electrode



Obrázek 3 – Levá osa: Spektrální distribuce toku slunečních fotonů  $\phi$ . Tok fotonů je definován jako počet fotonů dopadajících na jednotkovou plochu polovodiče za jednotku času. Pravá osa a čárkovaná křivka: kumulativní tok fotonů (podíl celkového toku fotonů do dané vlnové délky).

6. **Stanovte** podíl celkového toku slunečních fotonů, který dokáže aktivovat následující polovodiče:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . **Uved'te** explicitně rovnice a jednotky použité při výpočtu.

Vysvětlení / výpočet:

|                  | Přibližný podíl |
|------------------|-----------------|
| TiO <sub>2</sub> | %               |
| CdS              | %               |
| Si               | %               |

Aktivace polovodiče vede k modifikaci povrchových potenciálů, důsledkem čehož se polovodič chová jako dvě elektrody o různých potenciálech.

7. S využitím dat z obr. 2, **vyberte** kter(ý)é z následujících polovodičů mohou po aktivaci sloužit jako anoda i katoda pro reakci štěpení vody.

|                                           |                                                         |                                           |                                          |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ZrO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> ZnO                            | <input type="checkbox"/> TiO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> WO <sub>3</sub> |
| <input type="checkbox"/> CdS              | <input type="checkbox"/> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> CdSe             | <input type="checkbox"/> Si              |

8. **Uved'te** polovodič, u kterého se při využití jako katoda i anoda očekává nejvyšší účinnost pro štěpení vody za předpokladu uvedeného slunečního záření.

Vývoj H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> byl studován po ozáření polovodiče umělým slunečním světlem při  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $p_{\text{atm}}$ . Při plošném výkonu dopadajícího světla  $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$  a s fotoelektrodou s povrchem  $S = 16\text{ mm}^2$ , bylo připraveno  $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$  za  $\Delta t = 1\text{ h}$  reakce.

9. **Vypočítejte** výkonovou účinnost  $\eta_{\text{direct}}$  konverze.

Výpočet:

$\eta_{\text{direct}} =$  %

*Pokud jste nevypočítali  $\eta_{\text{direct}}$ , v následujících otázkách použijte hodnotu  $\eta_{\text{direct}} = 10\text{ }\%$ .*

Dva modely převodu sluneční energie do vodíku mohou být porovnány: přímá (direct) fotokatalýza a nepřímá (indirect) fotoelektrolýza kombinující fotovoltaické panely s elektrolyzérem. Účinnost fotovoltaických panelů na trhu je přibližně  $\eta_{\text{panel}} = 20 \%$ .

10. **Porovnejte** výkonové účinnosti těchto dvou modelů,  $\eta_{\text{direct}}$  a  $\eta_{\text{indirect}}$ , využijte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a Pt elektrod pro elektrolýzu.

Výpočet:

☐  $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐  $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐  $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

| Problem | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Total |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-------|
| T3      | Points   | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 7 | 2 | 2 | 3  | 4  | 6  | 40    |
| 5%      | Score    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |       |

## Úloha T3: Chlorid stříbrný

### Údaje pro 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7$ ;  $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Konstanta stability komplexu:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ :  $\beta_n = 10^{7,2}$

Potenciály (proti standardní vodíkové elektrodě):

Standardní potenciál systému  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = +0,80 \text{ V}$

Formální potenciál  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})$  (v mořské vodě):  $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = +0,75 \text{ V}$

### Část A: Citáty z hodiny chemie Louise Josepha gaye Lussaca

Následující citáty z hodiny chemie Louise Josepha gaye Lussaca (francouzský chemik a fyzik, 1778–1850) se týkají některých vlastností chloridu stříbrného.

**Citát A:** „Nyní budu mluvit o chloridu stříbrném, mléčně bílé pevné látce. Snadno se získá nalitím kyseliny chlorovodíkové do vodného roztoku dusičnanu stříbrného.“

**Citát B:** „Tato sůl nemá žádnou chuť, protože je nerozpustná.“

**Citát C:** „Tato sloučenina je zcela nerozpustná v alkoholu, a dokonce i v kyselinách, s výjimkou koncentrované kyseliny chlorovodíkové, která jej snadno rozpouští.“

**Citát D:** „Na druhou stranu, chlorid stříbrný je velmi dobře rozpustný ve vodném roztoku amoniaku.“

**Citát E:** „Následně můžeme chlorid stříbrný opět vysrážet přidáním kyseliny, která reaguje s amoniakem.“

**Citát F:** „Pokud vezmete misku ze stříbra k odpařování slané mořské vody, dostanete znečištěný chlorid sodný smíchaný s mléčně bílou pevnou látkou.“

1. **Citát A:** Zapište vyčíslenou chemickou rovnici přípravy  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Citát B:** Vypočítejte rozpustnost  $s$  pro  $\text{AgCl(s)}$  ve vodě při 298 K v  $\text{mol L}^{-1}$ .

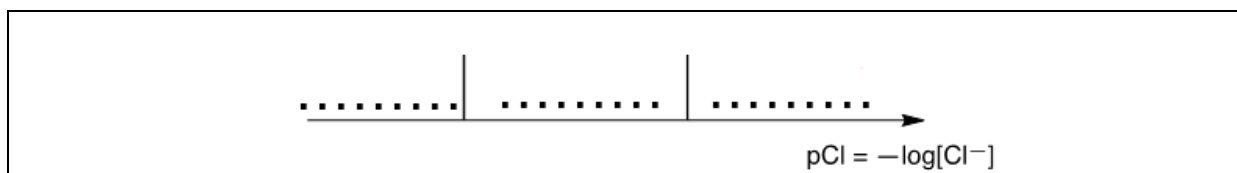
Výpočet:

$s =$

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

3. **Citát C:** Ve velmi koncentrovaném roztoku chloridových iontů se vytvoří dobře definovaný komplex se stechiometrií 1:2. Na následující kvalitativní ose ( $s$  rostoucím  $p\text{Cl}$  zleva doprava)

**vepište** do tří buněk vzorec chemické formy obsahující stříbro, která převládá (nebo existuje, pro pevné látky). Konkrétní číselné hodnoty  $pCl$  neuvádějte.



**Citát D:** Když se k chloridu stříbrnému přidá amoniak, vytvoří se dobře definovaný komplex o stechiometrii  $n$ .

4. **Napište** vyčíslenou rovnici odpovídající syntéze komplexu  $[Ag(NH_3)_n]^+$  z chloridu stříbrného a **vypočtete** odpovídající rovnovážnou konstantu.

Rovnice:

Výpočet:

$$K =$$

*Pokud nejste schopni vypočítat hodnotu rovnovážné konstanty  $K$ , v další části úkolu použijte hodnotu  $K = 10^{-3}$ .*

5. K 0,1 mol chloridu stříbrného v 1 litru vody se přidává amoniak, dokud právě nezmizí poslední zrno pevné látky. V tuto chvíli je  $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$ . Neuvažujte vliv naředění amoniakem a **určete** stechiometrii komplexu.

Výpočet:

$$n =$$

6. **Napište** vyčíslenou chemickou rovnici odpovídající **citátu E**.

7. Za předpokladu, že mořská voda je mírně bazická a bohatá na kyslík, který může být redukován za těchto podmínek kovovým stříbrem, **napište** vyčíslenou chemickou rovnici odpovídající tvorbě pevné látky uvedené v **citátu F**. Kyslíku přiřaďte stechiometrický koeficient 1. **Vypočítejte** příslušnou rovnovážnou konstantu při 298 K.

Rovnice:

Výpočet:

$K =$

### Část B: Mohrova metoda

Mohrova metoda je založena na kolorimetrické titraci  $\text{Cl}^-$  pomocí  $\text{Ag}^+$  v přítomnosti chromanu draselného ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). K roztoku chloridu sodného o objemu  $V_0 = 20,00 \text{ mL}$  a neznámé koncentraci  $C_{\text{Cl}}$  jsou přidány tři kapky ( $\sim 0,5 \text{ mL}$ ) roztoku  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  o koncentraci  $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Tento roztok se poté titruje dusičnanem stříbrným ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) o koncentraci  $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ , což okamžitě vede k tvorbě pevné látky **A**. Červená sraženina (pevná látka **B**) se objeví při  $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$ .

8. **Napište** vyčíslené chemické rovnice obou reakcí, ke kterým dochází během experimentu. **Vypočítejte** odpovídající rovnovážné konstanty.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identifikujte** pevné látky.

Pevná látka **A**:

Pevná látka **B**:

10. **Vypočítejte** neznámou koncentraci  $C_{\text{Cl}}$  chloridových iontů v roztoku chloridu sodného.

Výpočet:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

*Pokud nejste schopni vypočítat hodnotu  $C_{\text{Cl}}$ , v další části úkolu použijte hodnotu  $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .*

11. **Vypočítejte** minimální objem  $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ , kdy se začne srážet  $\text{AgCl(s)}$ .

Výpočet:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Vypočítejte** zbytkovou koncentraci  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$  chloridových iontů v okamžiku, kdy se začne srážet chroman stříbrný. Porovnáním dvou hodnot **zduvodněte**, proč je  $\text{CrO}_4^{2-}$  vhodným indikátorem koncového bodu titrace.

Výpočet:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  je vhodným indikátorem konce titrace, protože (porovnání dvou hodnot):

| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|---|---|---|----|-------|
| T4<br>7% | Points   | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50    |
|          | Score    |   |   |   |   |   |   |   |    |       |

## Úloha T4: Od střelného prachu po objev jódu

V 19. století se francouzský podnikatel B. Courtois specializoval na výrobu dusičnanu **A** ( $\mathbf{M_A(NO_3)_m}$ ), používaného při výrobě střelného prachu. Dusičnan A, původně dovážený z Asie, byl později vyroben z dusičnanu B ( $\mathbf{M_B(NO_3)_n}$ ) pomocí výměnné reakce se sloučeninou C, získanou z vodních řas.

1. **Napište** vzorce dusičnanů A a B s vědomím, že se jedná o bezvodé soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ( $\mathbf{M_A}$  a  $\mathbf{M_B}$ ). Jeden z dusičnanů obsahuje ne více než 1 hm. % nekovových nečistot, zatímco druhý obsahuje  $9 \pm 3$  hm. % nečistot. Obsah kovů  $\mathbf{M_A}$  a  $\mathbf{M_B}$  ve vzorcích je 38,4 hm. % a 22,4 hm. %, v tomto pořadí. **Podpořte** svou odpověď výpočty.

**A:**

**a B:**

K získání látky **A** bylo 262,2 g pevné sloučeniny **C** přidáno k roztoku obsahujícímu 442,8 g látky **B**. Látka **B** je v nadbytku. Při reakci vzniklo 190,0 g bílé sraženiny látky **D**, která byla odfiltrována. Filtrát byl odpařen a získaná pevná směs **E** byla zahřívána, dokud nebyla hmotnost vzorku (obsahující pouze dusitany,  $\text{NO}_2^-$ ) konstantní. Jediným plynným produktem byl kyslík: 60,48 L při 0 °C při 1 atm (kyslík lze považovat za ideální plyn).

2. **Vypočítejte** složení (v hm. %) směsi **E** s tím, že obsahuje pouze sloučeniny **A** a **B** a žádné další nečistoty, a že látka **C** byla odebrána v čistém bezvodém stavu.

w hm.% pro **A**:

a pro **B**:

3. **Určete** vzorce sloučenin **C** a **D** a **napište** vyčíslenou rovnici reakce mezi látkami **B** a **C**.

**C:**

a **D:**

Reakce mezi **B** a **C**:

V roce 1811 Courtois při práci s popelem z řas pozoroval, že měděné nádoby byly opotřebovány rychleji než obvykle. Když studoval tento jev, jeho kočka se nenápadně vplížila do laboratoře, mňoukla a vylila

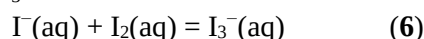
roztok koncentrované kyseliny sírové na popel ze suchých řas: z nádoby okamžitě vyšly fialové páry (**1**), kyselina sírová je oxidační činidlo): právě byl objeven jód ( $I_2$ )! Tento jód byl onou příčinou koroze mědi (**2**). Vzhledem k léčebným aplikacím jódu zavedl Courtois novou výrobu jódu, založenou na reakci řas s chlorem (**3**).

V současné době se jód připravuje ze sady reakčních složek ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) nebo ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

4. **Napište** vyčíslené rovnice reakcí **1–5**.

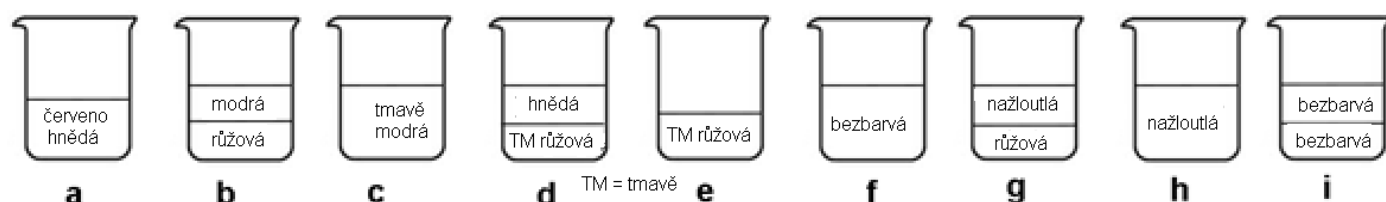
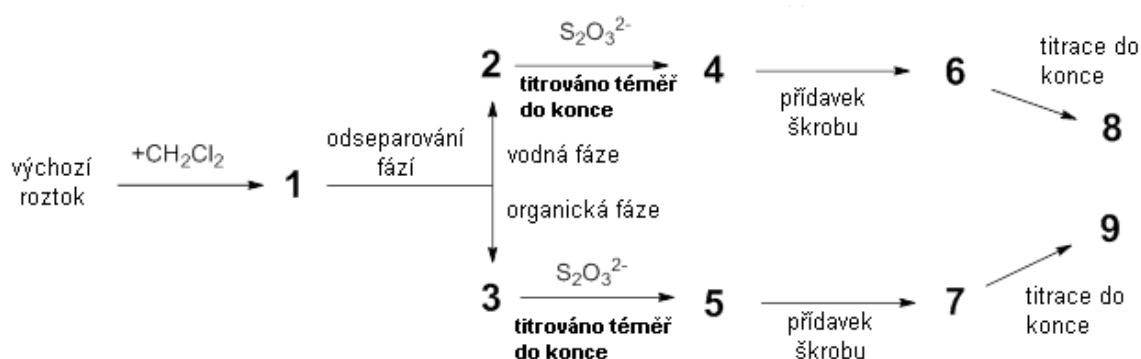
|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

Rozpustnost jódu ve vodě je velmi nízká, ale významně vzroste, pokud jsou přidány jodidové ionty. Společně tvoří trijodidové ionty,  $I_3^-$ :



Rovnováhu (6) lze studovat extrakcí  $I_2$  dichlormethanem. Ve skutečnosti se ionty  $I^-$  a  $I_3^-$  nerozpouštějí v organických rozpouštědlech, ale  $I_2$  ano. Po extrakci je pak jeho koncentrace v dichlormethanu 15krát vyšší než ve vodě.

Byl proveden následující experiment. K přípravě výchozího roztoku bylo několik krystalků pevného jódu rozpuštěno v 50,0 ml vodného roztoku jodidu draselného (0,1112 g). Poté bylo přidáno 50,0 ml dichlormethanu a směs byla intenzivně protřepávána až do dosažení rovnováhy. Po oddělení fází byla každá fáze titrována 16,20 ml (organická fáze) a 8,00 ml (vodná fáze) standardního vodného roztoku pentahydrátu thiosíranu sodného (14,9080 g v 1,000 L roztoku) za přítomnosti škrobu. Proces je schematicky znázorněn níže:



5. **Přiřadte** obrázky kádinek (a – i) jednotlivým stavům ve schématu (1 – 9).

| Stav ve schématu | Obrázek kádinky |
|------------------|-----------------|
| <b>1</b>         |                 |
| <b>2</b>         |                 |
| <b>3</b>         |                 |
| <b>4</b>         |                 |
| <b>5</b>         |                 |
| <b>6</b>         |                 |
| <b>7</b>         |                 |
| <b>8</b>         |                 |
| <b>9</b>         |                 |

6. **Napište** vyčíslené rovnice pro dvě možné chemické reakce ve vodné fázi během titrace zahrnující formy jódu a thiosíran sodný

7. **Vypočítejte** hmotnost jódu použitého k přípravě výchozího roztoku.

$m(\text{I}_2) =$

g

8. **Vypočítejte** rovnovážnou konstantu  $K^\circ$  pro rovnováhu (6).

$$K^\circ =$$

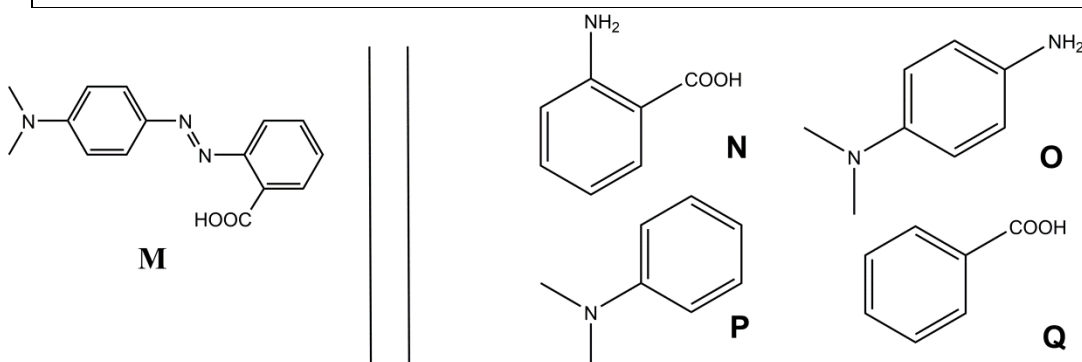
| Problem | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Total |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-------|
| T5      | Points   | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41    |
| 8%      | Score    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |       |

## Úloha T5: Komplexy Azobenzen – $\beta$ -cyclodextrin pro přípravu nanostrojů

Nanostrojky jsou molekulární systémy, které umožňují transformaci zdrojů energie na tzv. nano-pohyb, využívaný např. při cíleném dávkování léčiva. Četné nanostrojky využívají izomerizaci azosloučenin ( $R-N=N-R'$ ) po jejich ozáření.

1. **Nakreslete** stereoisomery azobenzenu ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) and **vyznačte** čáru spojující dva nejbližší atomy uhlíku. **Porovnejte** tyto vzdálenosti u obou forem ( $d_{trans}$  a  $d_{cis}$ ).

|              |                       |
|--------------|-----------------------|
| <i>trans</i> | <i>cis</i>            |
| Porovnání:   | $d_{trans}$ $d_{cis}$ |



Obrázek 1 – Možné reaktanty pro syntézu M.

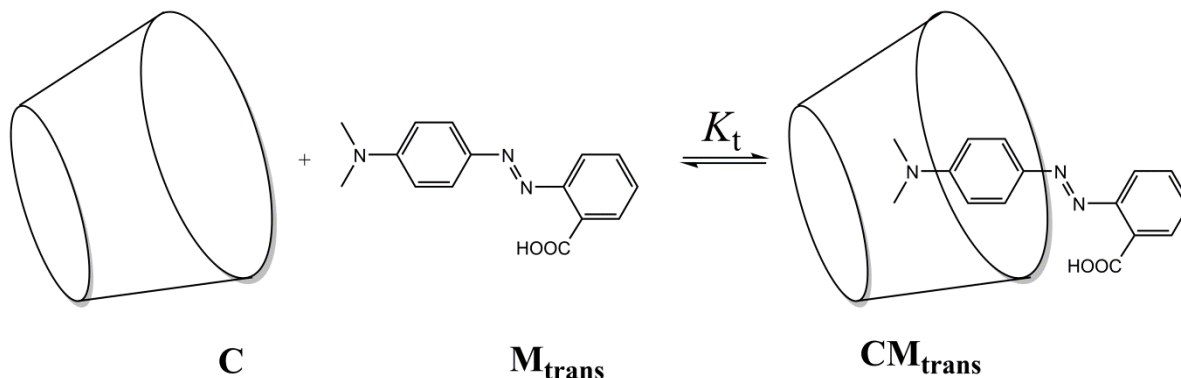
2. M lze syntetizovat ve dvou krocích z jednoduchých reaktantů (obr. 1). **Vyberte** mezi navrhanými reaktanty (N až Q) ty, které mohou poskytnout M s velmi vysokou regioselektivitou. Jako činidlo pro první krok syntézy se používá dusitan sodný ( $NaNO_2$ ) ve studeném vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Reaktanty:

a

**Stanovení asociační konstanty  $K_t$** 

$\beta$ -cyclodextrin (**C**, obr. 2) je cyklický heptamer glukózy, který může tvořit inkluzní komplexy s azosloučeninami. V úkolech 3 až 6 určíme pomocí spektroskopie asociační konstantu  $K_t$ , odpovídající vytvoření inkluzního komplexu  $\text{CM}_{\text{trans}}$ , jak je znázorněno na obr. 2.



Obrázek 2 – Vznik inkluzního komplexu  $\text{CM}_{\text{trans}}$ .

Několik roztoků se připraví smícháním **C** a  $\text{M}_{\text{trans}}$  v různých poměrech pro dosažení počátečních koncentrací  $[\text{C}]_0$  a  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ . Zatímco  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$  je pro všechny roztoky identická,  $[\text{C}]_0$  se liší. Při pevně zvolené vlnové délce sledujeme vývoj rozdílu v absorbanci  $\Delta A$  mezi absorbancí každého roztoku a čistého roztoku  $\text{M}_{\text{trans}}$ . Zaznamenali jsme molární absorpční koeficienty  $\text{CM}_{\text{trans}}$  a  $\text{M}_{\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$  a  $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ , v tomto pořadí.  $L$  je délka dráhy paprsku vzorkem. Absorbance **C** ( $\epsilon_{\text{C}}$ ) je zanedbatelná.

3. **Dokažte**, že  $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$  a **vyjádřete**  $\alpha$  s využitím známých konstant (konstanty).

Důkaz:

$$\alpha =$$

4. **Dokažte**, že pokud je  $C$  ve velkém nadbytku vzhledem k  $M_{trans}$  (tj.  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), může být koncentrace  $C$  považována za konstantní, tj.  $[C] \simeq [C]_0$ .

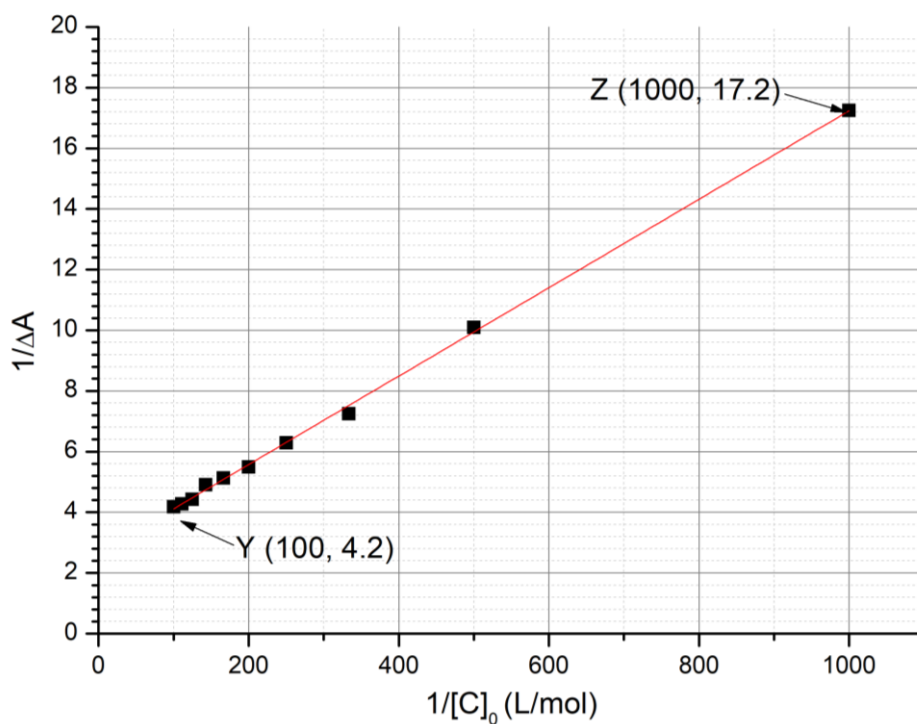
Důkaz:

5. **Dokažte**, že pokud je  $C$  ve velkém nadbytku vzhledem k  $M_{trans}$  (tj.  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), pak  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$  a **vyjádřete**  $\beta$  s využitím známých konstant (konstanty) a počátečních koncentrací (koncentrace).

Důkaz:

$$\beta =$$

6. **Stanovte**  $K_t$  pomocí následující experimentální křivky (Obr. 3).



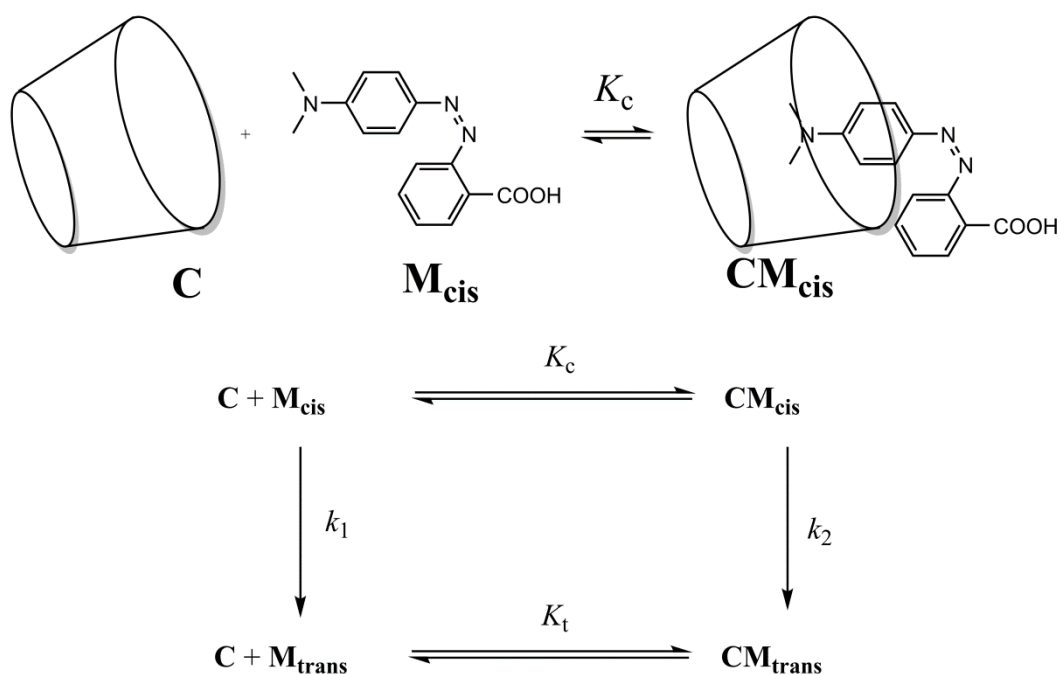
Obrázek 3 – Závislost  $1/\Delta A$  jako funkce  $1/[C]_0$ .

Výpočty:

$$K_t =$$

## Stanovení asociační konstanty $K_c$

V úkolech 7 až 9 určíme kinetickými studiemi asociační konstantu  $K_c$  odpovídající vytvoření inkluzního komplexu s  $M_{cis}$ ,  $CM_{cis}$ . Vzorek obsahující pouze  $M_{trans}$  je ozářen, čímž se získá známé množství  $M_{cis}$ ,  $[M_{cis}]_0$ .  $M_{cis}$  (volný nebo uvnitř inkluzního komplexu) pak tepelně izomerizuje na  $M_{trans}$ . V nepřítomnosti **C** izomerizace probíhá podle kinetiky prvního řádu s rychlostní konstantou  $k_1$ . Všechny rovnovážné komplexace jsou rychlejší než izomerizační procesy. Kinetické schéma odpovídající tomuto experimentu je na obr. 4.



Obrázek 4 – Kinetické schéma izomerizace  $M_{cis}$  v přítomnosti **C**.

Rychlost úbytku  $r$  pro celkové množství  $M_{cis}$  (volný a vázaný) je definována jako

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimentálně zjištěno,  $r$  odpovídá kinetice prvního řádu se zdánlivou rychlostní konstantou  $k_{obs}$ :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Dokažte**, že  $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$  a **vyjádřete**  $\gamma$  a  $\delta$  s využitím známých konstant (konstanty).

Důkaz:

$$\gamma =$$

a

$$\delta =$$

8. **Zvolte**, za kterých podmínek (podmínky) může být poločas rozpadu  $t_{1/2}$  odpovídající  $k_{\text{obs}}$  vyjádřen jako:

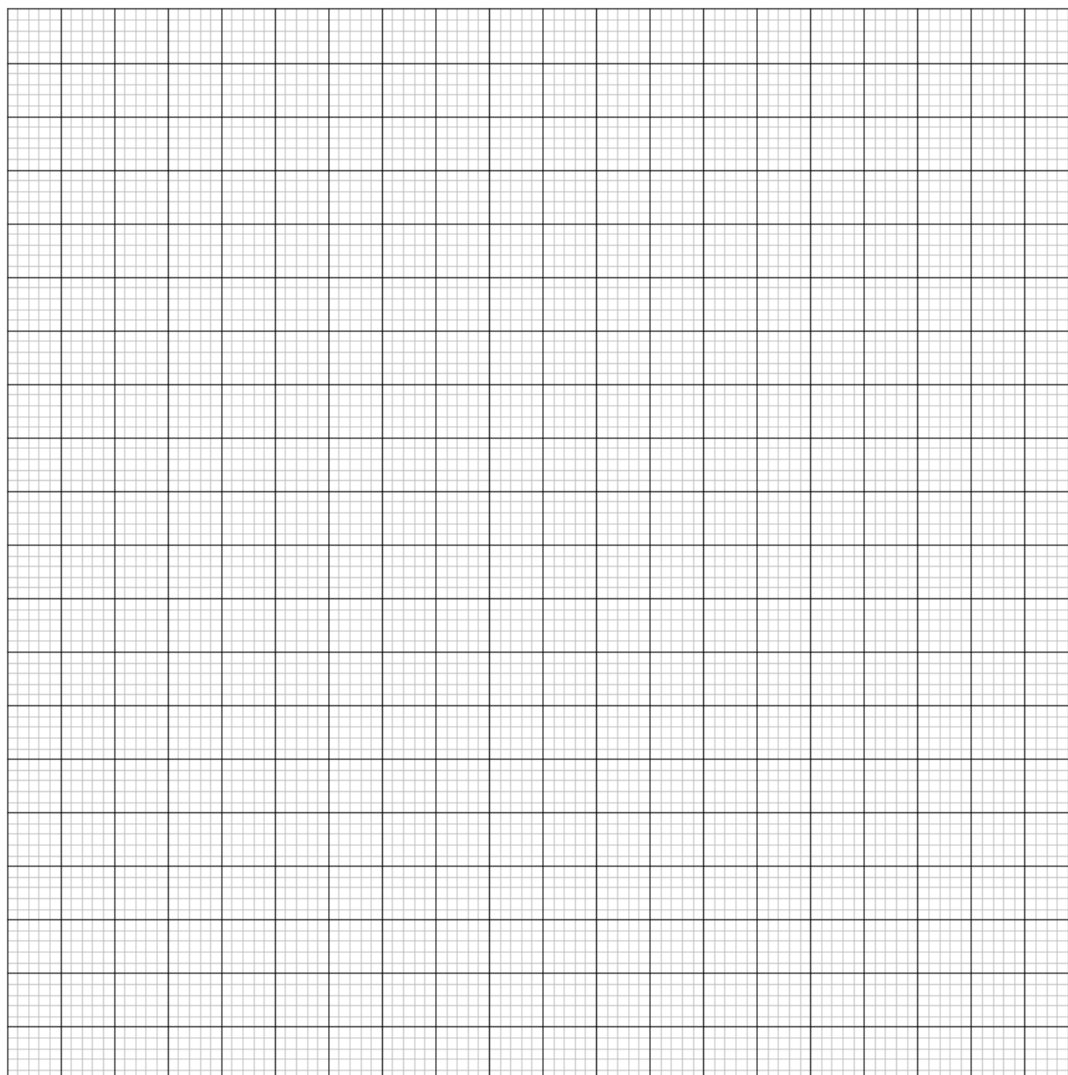
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\mathbf{C}]_0) \text{ pokud } [\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0. \text{ Matematicky } \underline{\text{zdůvodněte}} \text{ vaši odpověď.}$$

- ☐ Velmi pomalá izomerizace  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  uvnitř cyklodextrínu
- ☐ Velmi pomalá izomerizace volného  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
- ☐  $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$  je velmi stabilní
- ☐  $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$  je velmi stabilní

Zdůvodnění:

9. Za předpokladu, že je splněna podmínka(y) z úkolu 8, **určete**  $K_c$  pomocí lineární regrese pomocí níže uvedených údajů. Můžete použít kalkulačku nebo graf.

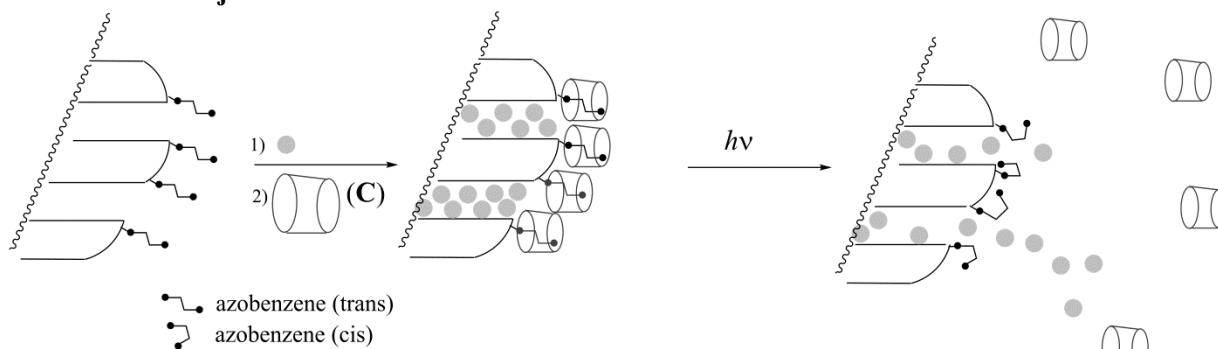
| $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) |
|-----------------------------------------|---------------|-----------------------------------------|---------------|
| 0                                       | 3,0           | $3,0 \cdot 10^{-3}$                     | 5,9           |
| $1,0 \cdot 10^{-4}$                     | 3,2           | $5,0 \cdot 10^{-3}$                     | 7,7           |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$                     | 3,6           | $7,5 \cdot 10^{-3}$                     | 9,9           |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$                     | 4,1           | $1,0 \cdot 10^{-2}$                     | 12,6          |



Rovnice lineární regrese:

$$K_c =$$

### Tvorba nanostrojů



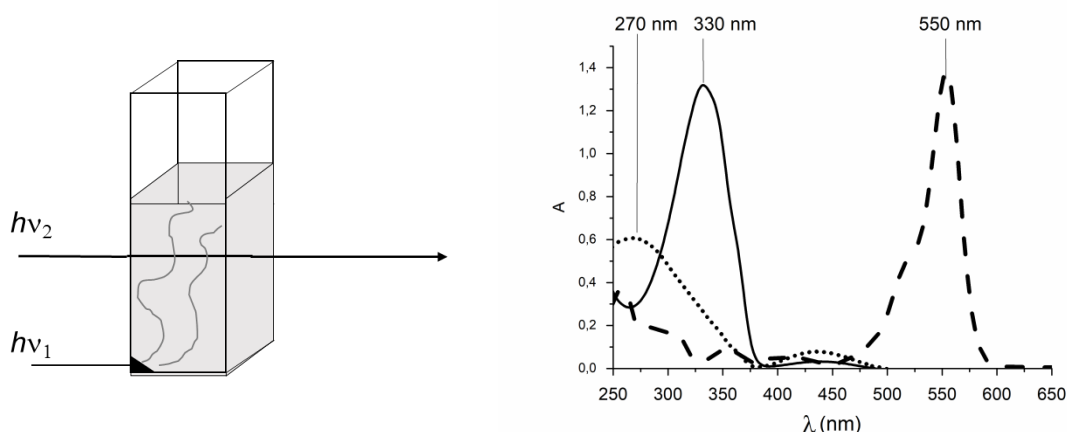
Obrázek 5 – Štěpení inkluzního komplexu azobenzen–cyclodextrin indukovaného izomerizací vyvolanou zářením, což umožňuje uvolnění barviva (šedá kolečka).

Další azobenzenová sloučenina (pro kterou  $K_c \ll K_t$ ), původně v *trans* formě, se kovalentně roubuje na oxid křemičitý (obr. 5). Póry oxidu křemičitého jsou naplněny barvivem (rhodamin B, šedá kolečka na obr. 5). Po přidání C se vytvoří inkluzní komplex, který blokuje póry a zabraňuje uvolňování barviva.

**Vyberte** nejvhodnější podmínku (pouze jednu) tak, že póry jsou zpočátku blokovány v přítomnosti C a barvivo může být uvolněno po ozáření.

- ☐  $K_t \gg 1$
- ☐  $K_t \gg 1$  a  $K_c \ll 1$
- ☐  $K_t / K_c \ll 1$
- ☐  $K_t \gg 1$  a  $K_c \gg 1$
- ☐  $K_c \ll 1$

Tento prášek (azobenzen-oxid křemičitý) naplněný barvivem je umístěn do rohu kyvety (obr. 6) tak, že se prášek nemůže pohybovat v roztoku. Prášek je ozářen vlnovou délkou  $\lambda_1$ , aby se spustilo uvolňování barviva z pórů (obr. 5). Pro sledování tohoto uvolňování pomocí absorpční spektroskopie měříme absorbanci roztoku na vlnové délce  $\lambda_2$ .



Obrázek 6 – Vlevo: experimentální uspořádání použité pro sledování uvolňování barviva; Vpravo: Absorpční spektra *trans*-azobenzenu (plná čára), *cis*-azobenzenu (tečkovaná čára) a rhodaminu B (čárkovaná čára).

10. **Určete**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

11. **Určete**  $\lambda_2$ .

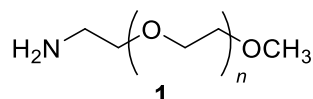
$\lambda_2 =$                   nm

| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|-------|
| T6<br>8% | Points   | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48    |
|          | Score    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |       |

## Úloha T6: Charakterizace blokového kopolymery

Blokové kopolymery vzniklé spojením různých polymerů (bloků) mají unikátní vlastnosti, např. samoskladnost. Tato úloha je věnována syntéze a charakterizaci takové makromolekuly.

### Studium prvního bloku

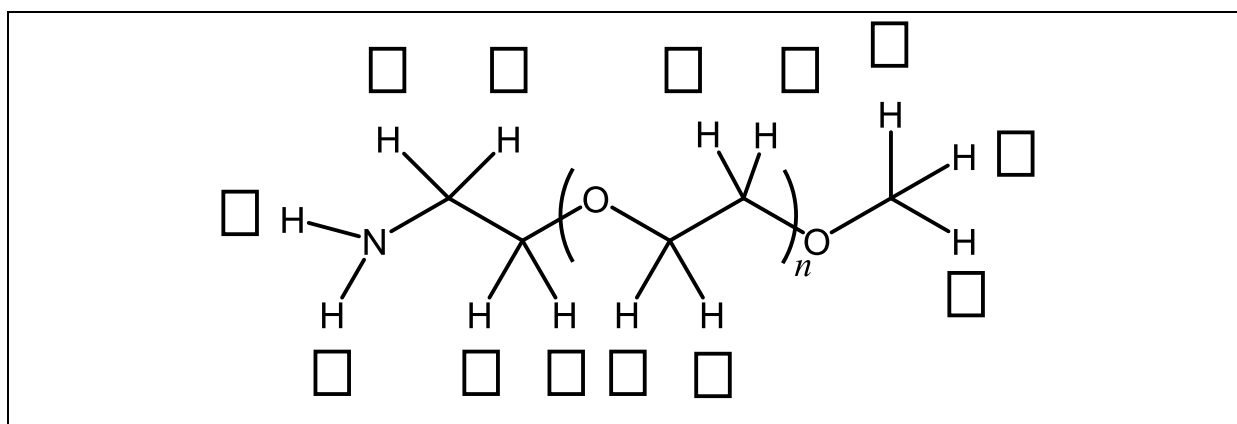


V této části studujeme homopolymer **1** ( $\alpha$ -methoxy- $\omega$ -aminopolyethylenglykol) rozpustný ve vodě.  $^1\text{H}$  NMR spektrum látky **1** ( $\text{DMSO}-d_6$ , 60 °C, 500 MHz) obsahuje následující signály:

| Index | $\delta$ (ppm) | Plocha píku |
|-------|----------------|-------------|
| a     | 2.7*           | 0.6         |
| b     | 3.3            | 0.9         |
| c     | 3.4            | 0.6         |
| d     | $\sim 3.5$     | 133.7       |

Tabulka 1, \*v  $\text{D}_2\text{O}$  signál při 2.7 ppm vymizí.

1. Protonům **přiřad'te**  $^1\text{H}$  NMR signály (**a**, **b**, **c**, **d**) z Tab. 1.



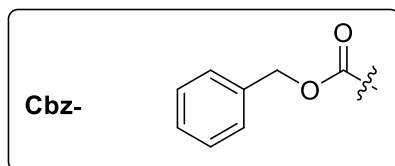
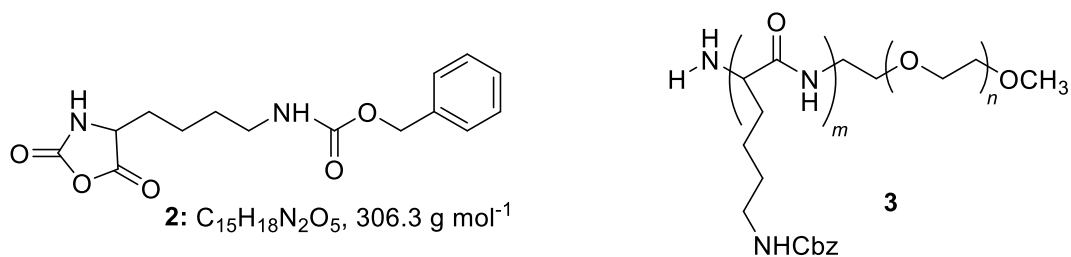
2. **Vyjádřete** střední hodnotu polymeračního stupně  $n$  jako funkci plochy  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  NMR píku opakující se jednotky a plochy  $A_{\text{OCH}_3}$  NMR píku koncového methylu. **Vypočítejte**  $n$ .

$$n =$$

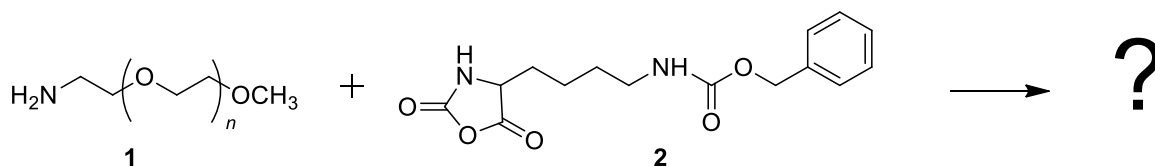
*Pokud jste nevypočítali  $n$ , počítejte dál s hodnotou  $n = 100$ .*

### Studium dvojblokového kopolymeru

Dvojblokový kopolymer **3** se syntetizuje reakcí látek **1** a **2** ( $\epsilon$ -(benzyloxykarbonyl)-lysine-*N*-karboxyanhydrid).

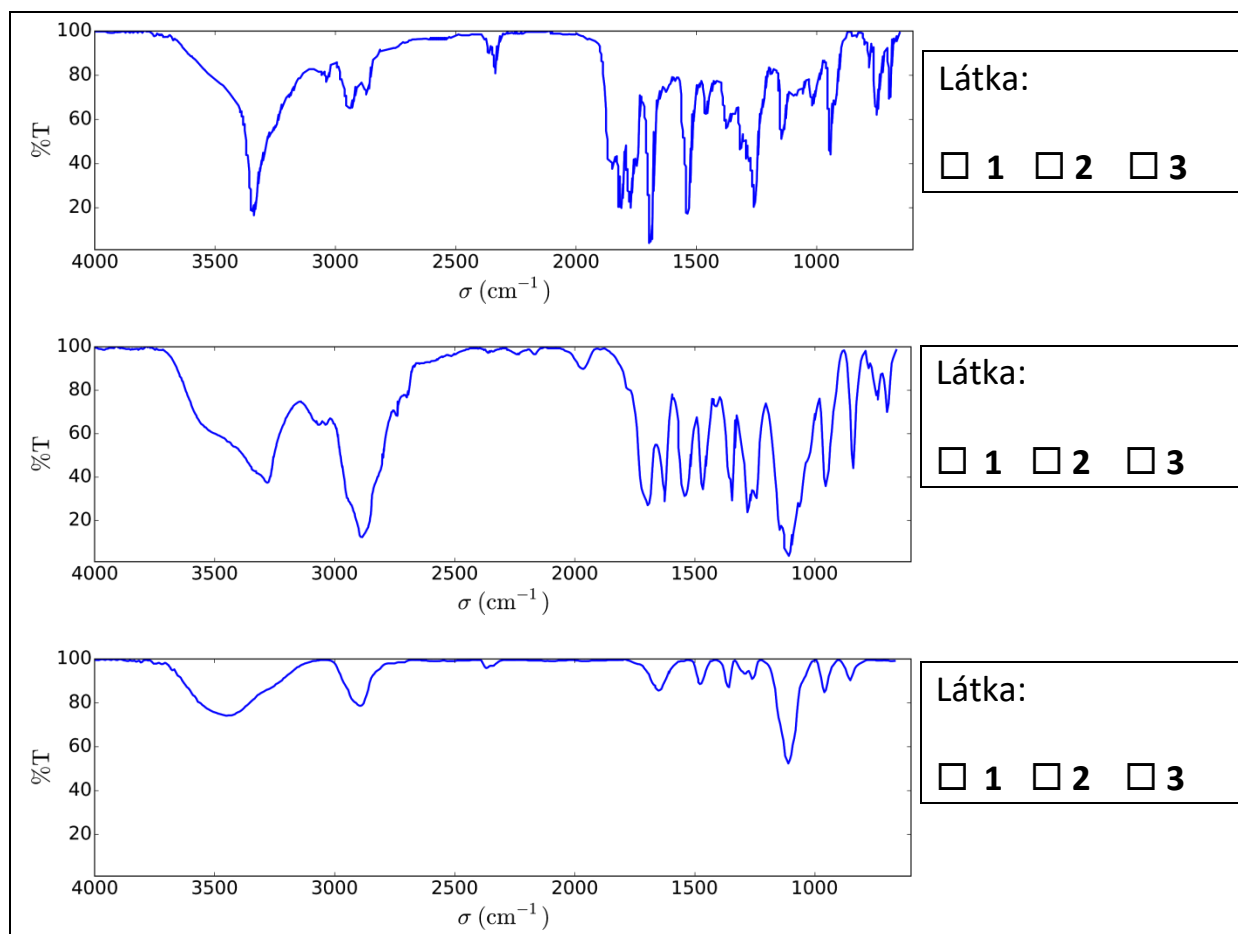


3. **Nakreslete** vzorec reakčního intermediátu, který vzniká v prvním kroku adice látky **1** na **2**. V druhém kroku mechanismu vzniká molekula plynu **G**. **Nakreslete** jeho strukturní vzorec.

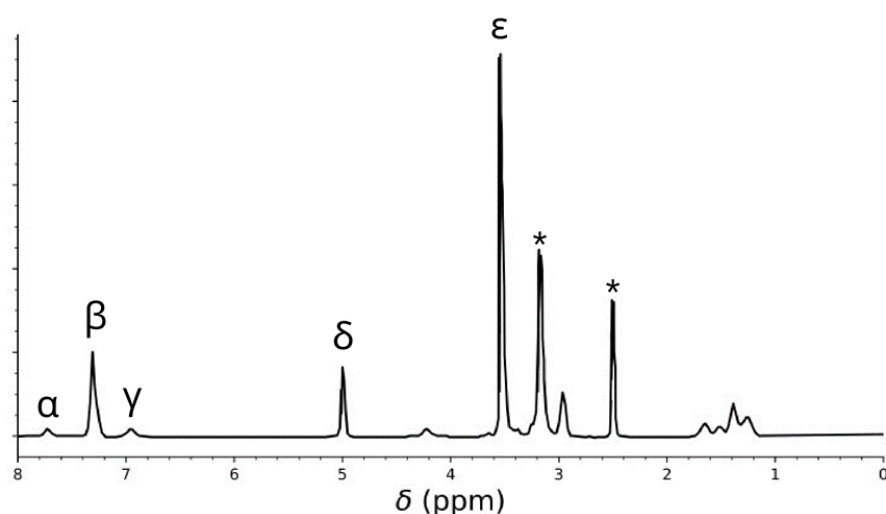


**G:**

4. Přiřaďte následující infračervená (IR) spektra, **přiřaďte** sloučeninám **1**, **2** a **3**.



5.  $^1\text{H}$  NMR spektrum kopolymernu **3** (v DMSO- $d_6$ , při 60 °C, 500 MHz) uvádí Obr. 1. S využitím některých nebo všech NMR signálů, jejichž plochy uvádí Tab. 2, **vypočítejte** číselně střední molekulovou hmotnost  $M_n$ ; použijte hodnotu  $n$  z otázky 2. **Zakroužkujte** skupinu/skupiny atomů použitých pro výpočet a **označte** je příslušnými symboly ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).



Tabulka 2

| Pík        | Plocha |
|------------|--------|
| $\alpha$   | 22.4   |
| $\beta$    | 119    |
| $\gamma$   | 23.8   |
| $\delta$   | 47.6   |
| $\epsilon$ | 622    |

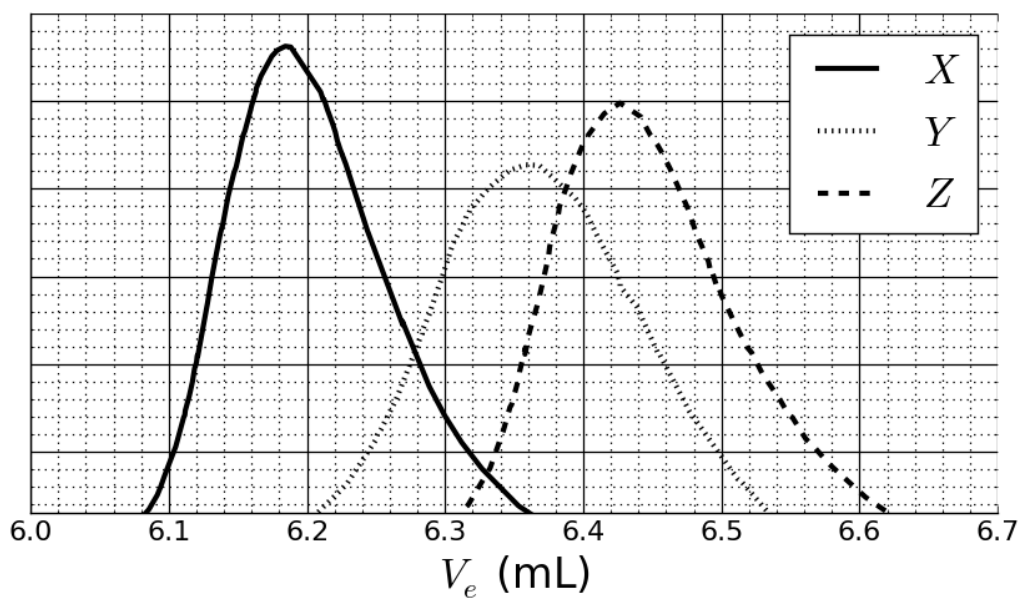
Obrázek 1 – signály označené \* odpovídají rozpouštědлу a vodě.



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Výsledek uveďte na dvě desetinná místa.

Reakce **1** s **2** poskytuje kopolymery **3a** po 20 h, **3b** po 25 h a **3c** po 30 h při 40 °C. Výsledky size-exclusion chromatografie (SEC) uvádí Obr. 2.



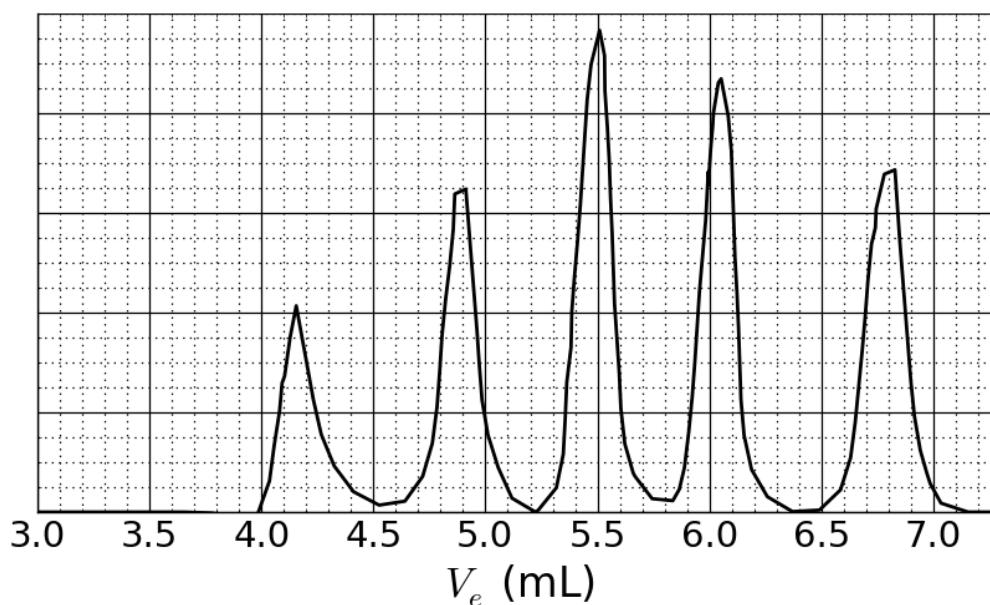
Obrázek 2 – SEC chromatogramy **3a**, **3b** a **3c** jako funkce elučního objemu  $V_e$ .

6. **Přiřaďte** signály z Obr. 2 kopolymérům **3a**, **3b** a **3c**.

|            |                            |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>3a:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3b:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3c:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

Kalibrace chromatogramu byla provedena pomocí směsi standardních polymerů známých molárních hmotností (3, 30, 130, 700 a 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (Obr. 3).

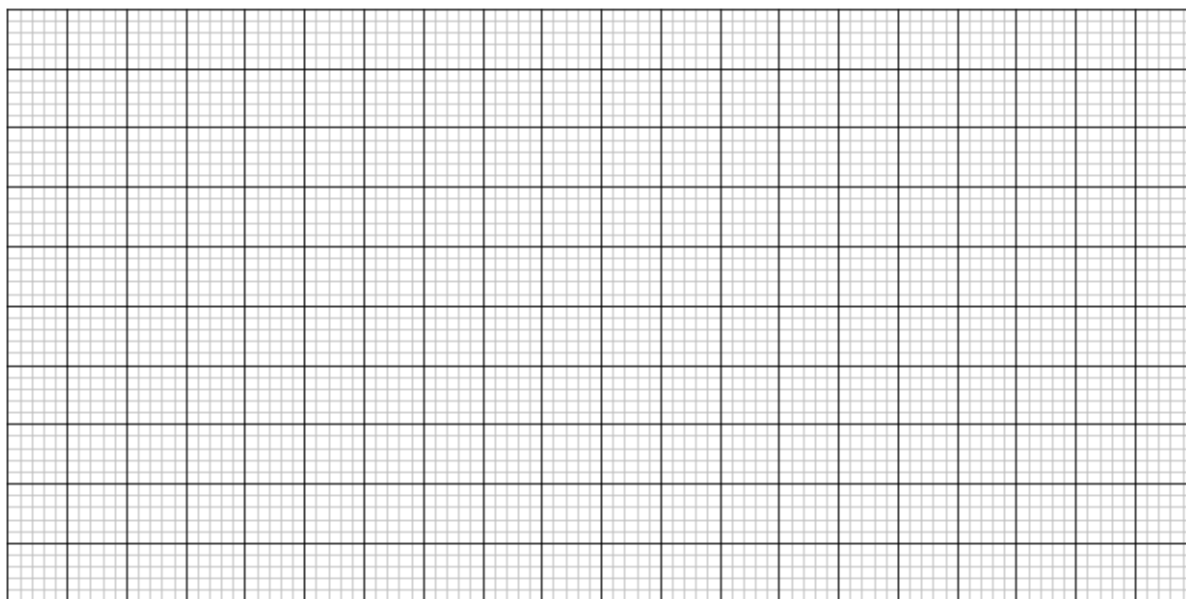
Logaritmus molární hmotnosti je lineární funkcí elučního objemu  $V_e$ .



Obrázek 3 – SEC chromatogram směsi standardů.

7. S pomocí SEC křivek na Obr. 2 a 3 **určete**  $V_e$  polymeru, který odpovídá křivce X a **použijte** ho k odhadu stupně polymerace  $m$  druhého bloku. **Uved'te** postup výpočtu; pro první část výpočtu můžete použít kalkulačku nebo nakreslit graf.

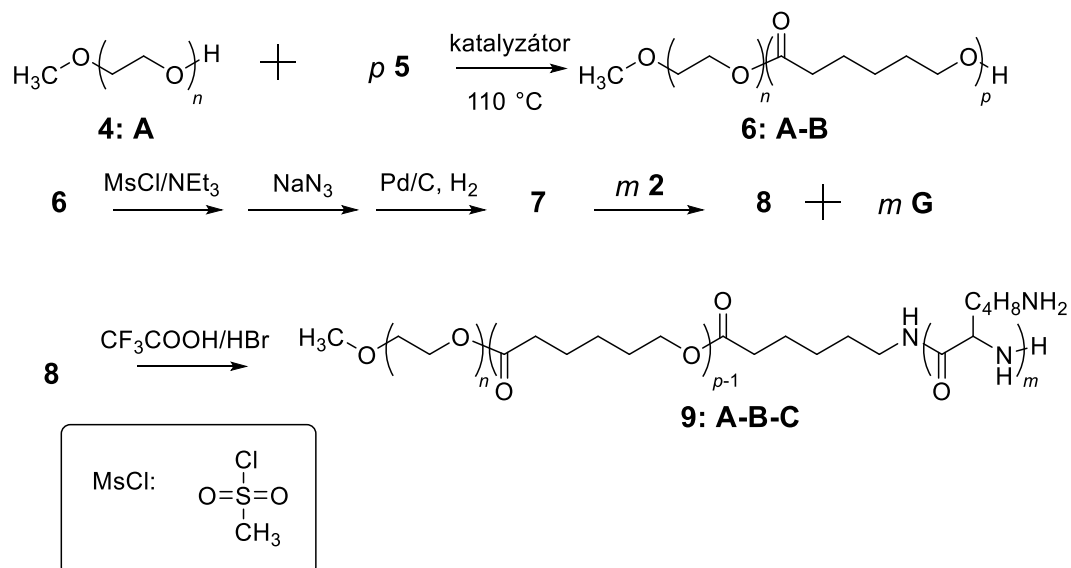
$V_e =$                       mL



$$m =$$

## Syntéza trojblokového kopolymeru

Pro biologické aplikace včetně tvorby micel se trojblokový kopolymer **9** syntetizuje zavedením středního bloku **B** s využitím monomeru **5**.



8. Nakreslete struktury **5**, **7** a **8**.

**5** (žádné další produkty kromě **6:A-B** nevznikají)

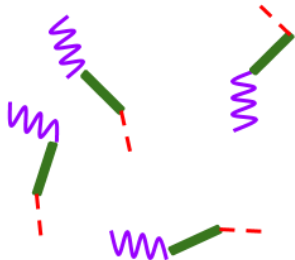
**7** (v posledním kroku vzniká plyn)

**8**

9. Amfifilní blokový kopolymer jako je **9: A-B-C**, může být použit pro medicínální aplikace, neboť ve vodě ( $\text{pH} = 7$ ) samoskladně vytváří micely, které mohou nést léčivo. Přiřadte každému bloku vlastnost. Nakreslete schematicky micely tvořené 4 polymerními řetězci.

|           |                                     |                                     |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofobní | <input type="checkbox"/> hydrofilní |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofobní | <input type="checkbox"/> hydrofilní |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofobní | <input type="checkbox"/> hydrofilní |

**A**         **B**         **C**   

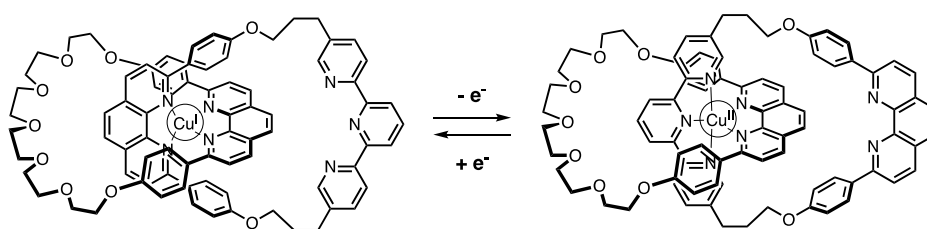


$\rightleftharpoons$

## Úloha T7: Prstencový pohyb v [2]katenanu

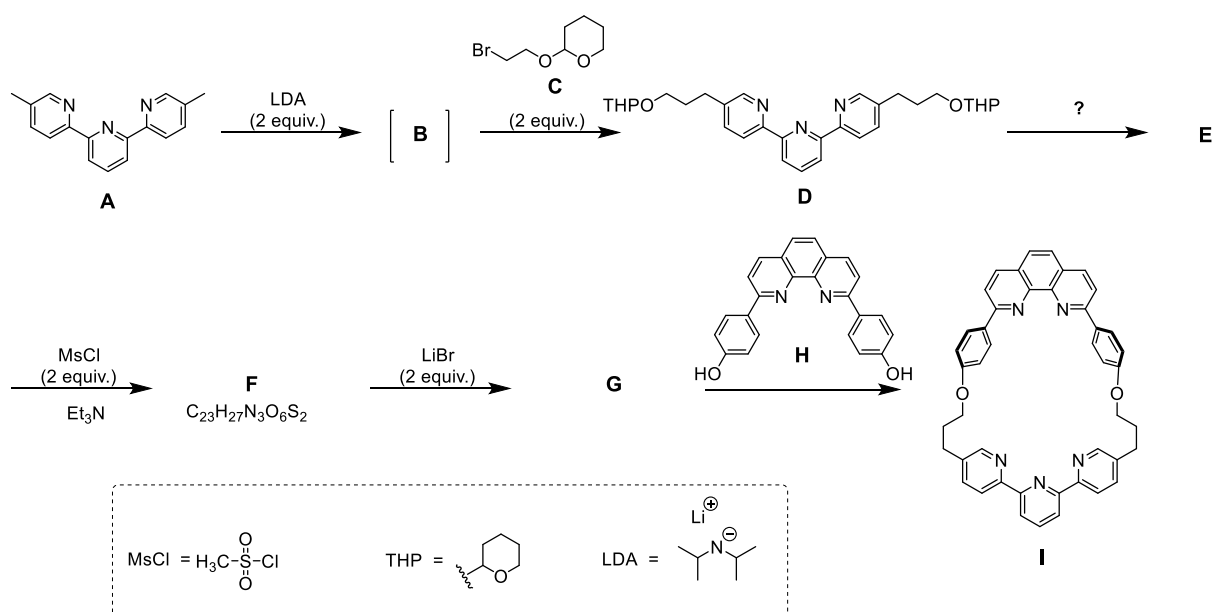
| Problem   | Question | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Total |
|-----------|----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|-------|
| <b>T7</b> | Points   | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54    |
| <b>6%</b> | Score    |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |    |       |

V roce 2016 byla nobelovka udělena J.-P. Sauvagovi, Siru J. F. Stoddartovi a B. L. Feringovi "za design a syntézu molekulových strojů". Příkladem je [2]katenan složený ze dvou prstenců. V tomto systému jeden makrocyclus obsahuje jeden fenantrolin (bidentátní) a druhý obsahuje dva ligandy: fenantrolin a terpyridin (tridentátní). Ion mědi je koordinován jedním ligandem z každého makrocyclu. V závislosti na oxidačním stavu mědi (+I nebo +II) jsou možné dvě konfigurace (Obr. 1).



Obrázek 1 – Multi-stabilita prstence v [2]katenanu.

Syntéza makrocyclu je následující:



1. **Nakreslete** strukturu **B**.

**B**

2. **Nakreslete** struktury **E**, **F** a **G**.

**E**

**F**

**G**

3. Z následujících reakčních podmínek **vyberte** ty, které povedou k přeměně **D** na **E**.

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. V rámci syntézy je  $\text{MsCl}$  použit k zavedení:

- ☐ odstupující skupiny
- ☐ chránicí skupiny
- ☐ deaktivující skupiny
- ☐ dirigující skupiny

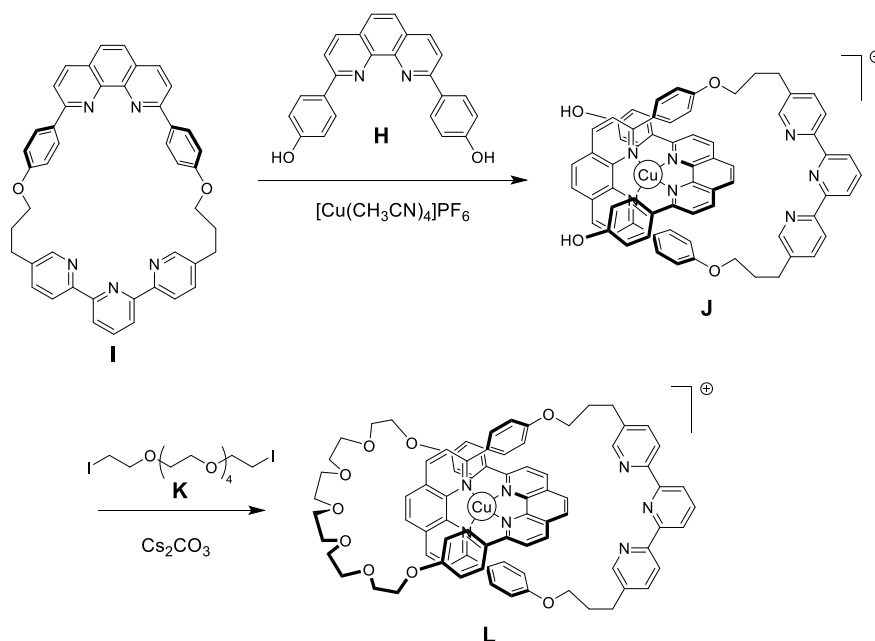
5. **G** se získá reakcí **F** a  $\text{LiBr}$  v acetonu. Tato reakce je:

- ☐ elektrofilní aromatická substituce
- ☐ nukleofilní aromatická substituce
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Nakreslete** tranzitní stav (aktivovaný komplex) rychlost určujícího kroku reakce **F**  $\rightarrow$  **G** s vyznačením 3D geometrie. Znázorněte pouze jedno reakční centrum. Hlavní uhlíkatý řetězec uveďte jako R.

Tranzitní stav:

Syntéza [2]katenanu **L** využívá templátový efekt komplexu s iontem mědi:



7. **Napište** úplnou elektronovou konfiguraci Cu(0) v základním stavu. **Napište** oxidační stav Cu v komplexu **J** a **zapište** elektronovou konfiguraci Cu ve volném iontu odpovídajícím **J**.

Elektronová konfigurace Cu(0):

Oxidační stav Cu v **J**:

Elektronová konfigurace Cu v **J**:

8. **Vyberte** geometrii okolí iontu mědi v **L**. Za předpokladu ideální geometrie ligandů v okolí centrálního atomu **nakreslete** diagram štěpení d-orbitalů krystalovým polem. Diagram **obsad'te** elektrony. **Uved'te** hodnotu spinu (*S*) tohoto komplexu.

Geometrie okolí Cu v **L** je:

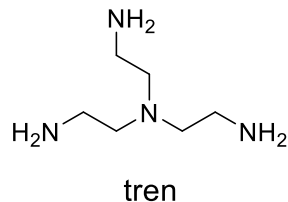
- ☐ oktaedrická  
☐ tetraedrická  
☐ čtvercově-planární  
☐ trigonálně-pyramidální

Diagram štěpení a obsazení d-orbitalů:

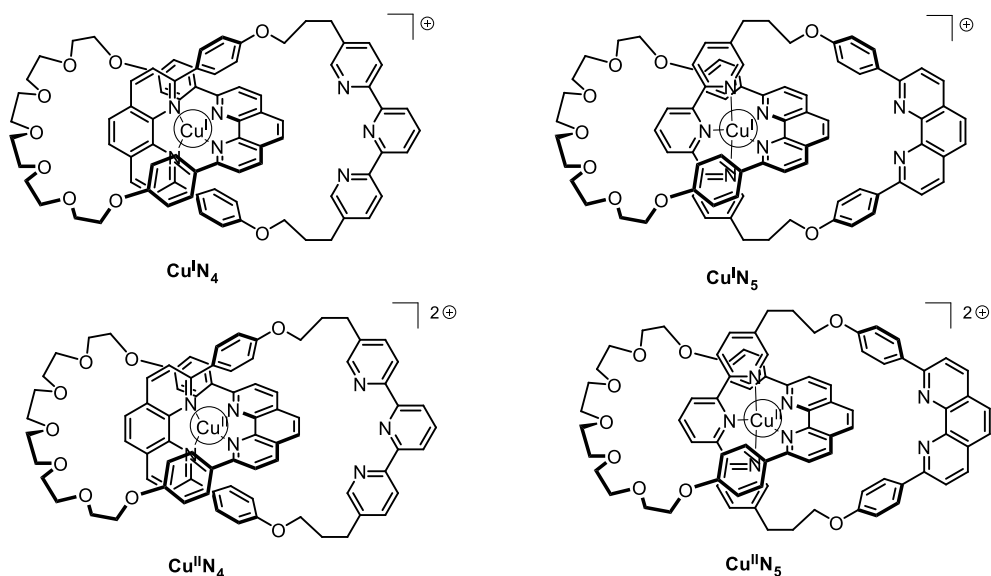
*S* =

9. Z následujících sloučenin vyberte tu/ty, které dokážou vyvázat Cu ion z **L** za vzniku volného [2]katenanu:

- ☐ CH<sub>3</sub>CN  
☐ NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>  
☐ KCN  
☐ tren



Ve [2]katenanu **L** může být centrální atom ve dvou oxidačních stavech (+I) nebo (+II), každý z nich má jiné koordinační okolí (tetra- resp. penta-koordinovaný).



Stabilita Cu(I) komplexů může být vyvozena porovnáním jejich elektronových konfigurací vzhledem ke konfiguraci vzácného plynu.

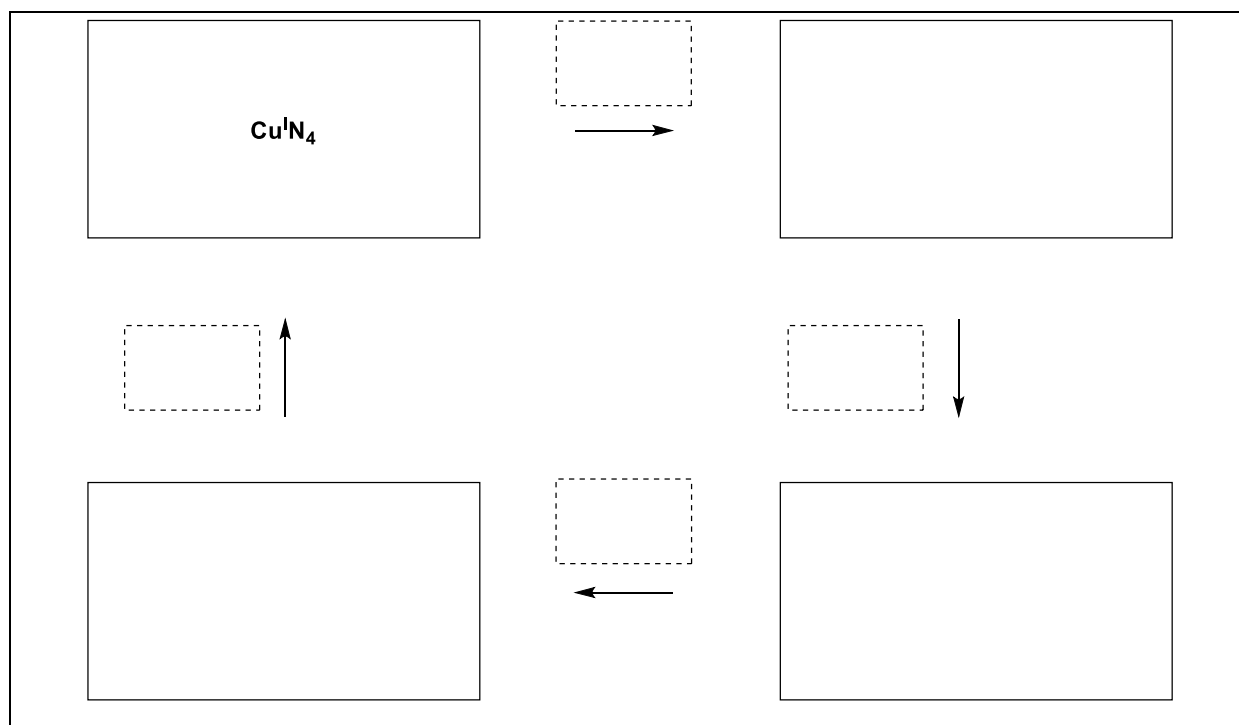
10. **Doplňte** čísla a zaškrtněte:

Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  má v koordinační sféře centrálního atomu ..... elektronů.

Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$  má v koordinační sféře centrálního atomu ..... elektronů.

Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  je ☐ více / ☐ méně stabilní než komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ .

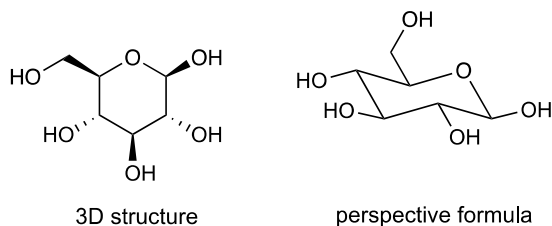
11. Do velkých rámečků **doplňte** zkratky příslušných komplexů z Obr. 2, do čárkovaných rámečků doplňte symboly (  (rotace);  $+e^-$ ;  $-e^-$ ) tak, aby cyklus vyjadřoval elektrochemickou kontrolu systému.



| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|-------|
| T8<br>6% | Points   | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2  | 6  | 8  | 2  | 6  | 4  | 64    |
|          | Score    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |       |

## Úloha T8: Identifikace a syntéza inositolů

V této úloze definujeme “3D strukturu” a “perspektivní vzorec” tak, jak je ukázáno na příkladu  $\beta$ -glukosy:



Inositoly jsou cyklohexan-1,2,3,4,5,6-hexoly. Některé z těchto 6-členných karbocyklů, např. *myo*-inositol, se podílí na řadě biologických procesů.

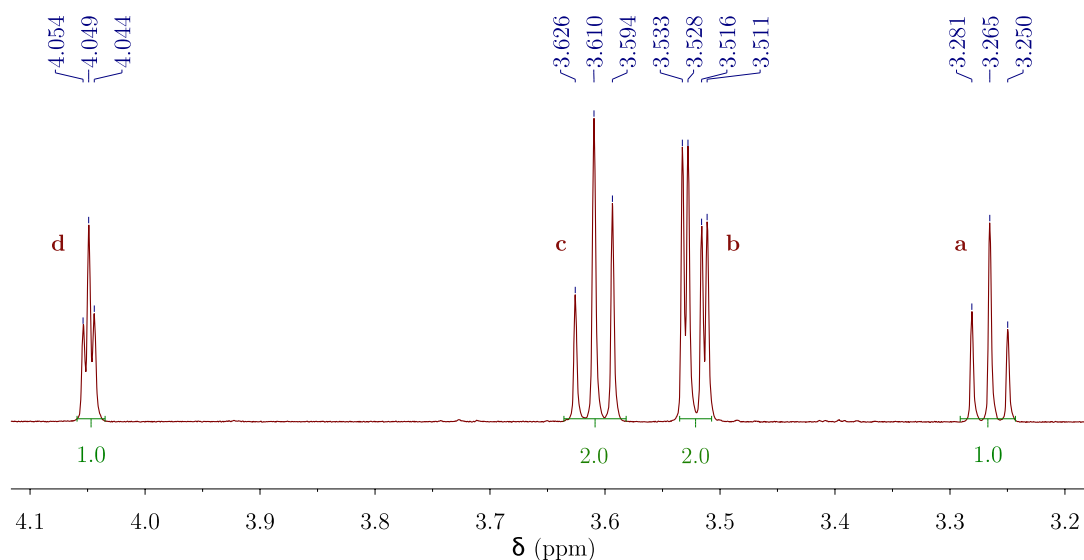
### Struktura *myo*-inositolu

1. **Nakreslete** strukturní vzorec inositolů bez uvedení stereochemie.

Tato skupina molekul je tvořena 9 různými stereoizomery, včetně enantiomerů.

2. **Nakreslete** 3D struktury všech stereoisomerů, které jsou opticky aktivní.

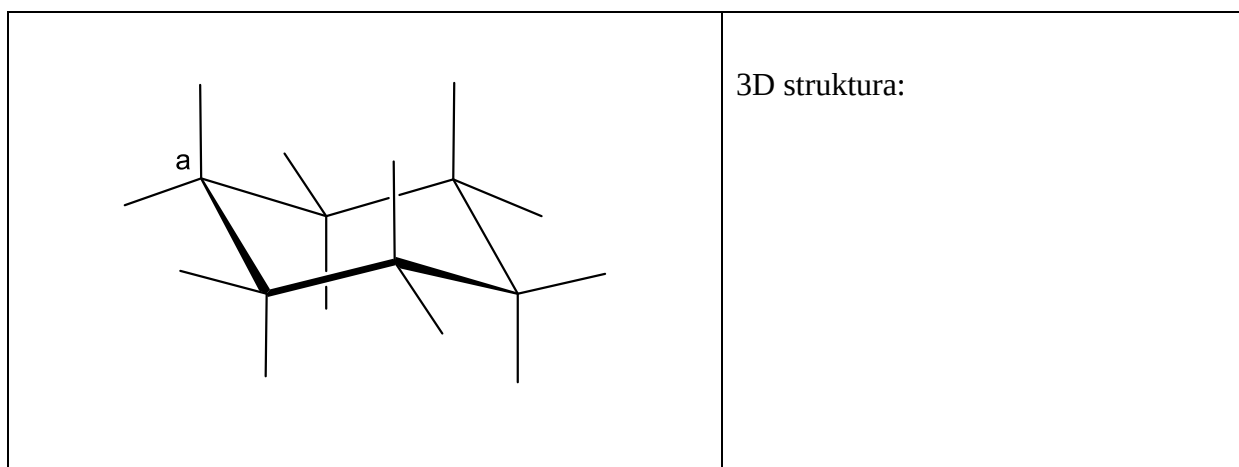
Dále se budeme věnovat struktuře *myo*-inositolu. Jeden z jeho židlíčkových konformerů je predominantní a jeho strukturu lze odvodit z  $^1\text{H}$  NMR spektra. Uvedené spektrum bylo změřeno v  $\text{D}_2\text{O}$  při 600 MHz. Žádný další signál sloučeniny nebyl ve spektru pozorován. Integrály jsou ve spektru uvedeny vždy pod příslušným signálem.



3. **Uved'te** molekulový vzorec predominantní formy sloučeniny odvozené od *myo*-inositolu přítomné ve vzorku, který je konzistentní s počtem protonů pozorovaných v  $^1\text{H}$  NMR spektru.

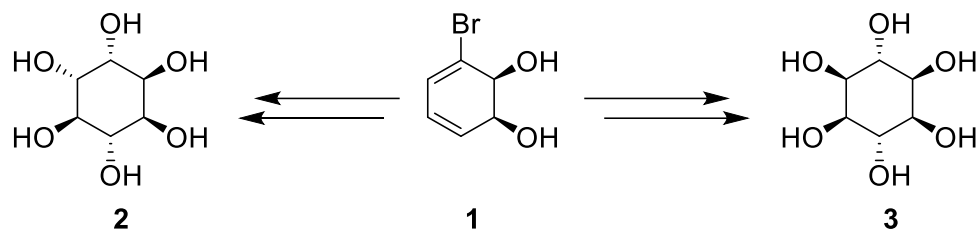
4. Na základě počtu a integrálů signálů vodíků **uved'te** počet rovin symetrie přítomných v této molekule.

5. **Doplňte** následující perspektivní vzorec nejstabilnější konformace *myo*-inositolu. Pak **označte** každý vodík písmenem (**a**, **b**, **c** nebo **d**) odpovídajícím výše uvedenému NMR spektru. V tomto vzorci musí být proton **a** na uhlíku **a**. **Nakreslete** odpovídající 3D strukturu.



## Syntéza inositolů

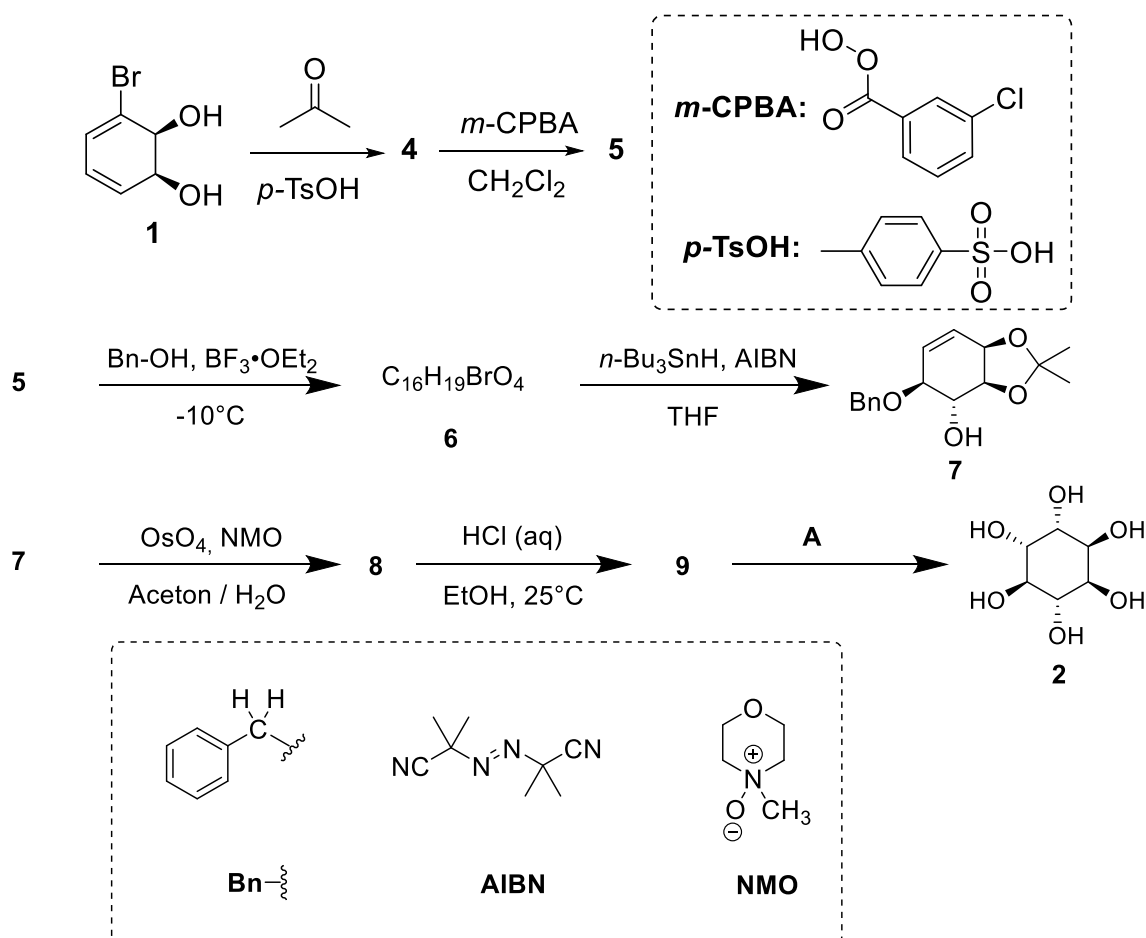
Pro lékařské účely se některé inositol-fosfáty vyrábí ve velkém množství. Budeme se věnovat syntéze inositolu **2** z bromdiolu **1**.



6. **Vyberte** správný/é strukturní vztah/y mezi **2** a **3**.

- ☐ enantiomery  
☐ epimery  
☐ diastereomery  
☐ atropoisomery

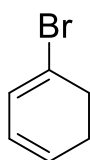
Inositol **2** lze připravit ze sloučeniny **1** v 7 krocích.



7. **Nakreslete** 3D strukturu **4**.

**4**

8. Reakce vzniku **5** probíhá na dvojně vazbě s vyšší elektronovou hustotou. Uvažte 1-bromcyklohexa-1,3-dien, který je modelovou strukturou látky **4**. **Zakroužkujte** dvojnou vazbu s vyšší elektronovou hustotou. Do samostatných vzorců **zakreslete** všechny typy elektronových efektů způsobených atomem bromu.



9. **Nakreslete** 3D strukturu majoritního diastereomeru **5**.

**5**

10. **Uved'te** celkový počet stereoisomerů látky **5**, které mohou vzniknout uvedenou syntézou z enantiomerně čisté látky **1**.

11. V kroku **5**  $\rightarrow$  **6** může vzniknout další produkt **6'** se stejným molekulovým vzorcem. **Nakreslete** 3D struktury **6** a **6'**.

|          |           |
|----------|-----------|
| <b>6</b> | <b>6'</b> |
|----------|-----------|

12. **Nakreslete** 3D struktury majoritních diastereomerů **8** and **9**.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

13. **Vyberte** správné činidlo **A** pro získání **2**.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> H<sub>2</sub>, Pd/C</li><li><input type="checkbox"/> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF</li><li><input type="checkbox"/> HCOOH, H<sub>2</sub>O</li><li><input type="checkbox"/> BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub></li></ul> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

14. Pokud by ve sloučenině **1** nebyl atom bromu, vznikl by kromě **2** další stereoisomer. Předpokládejte, že stereoselektivita reakcí probíhajících při syntéze zůstala stejná a že v následujících krocích byl použit stejný počet ekvivalentů činidel jako pro **2**. **Nakreslete** 3D strukturu tohoto stereoisomeru a **uved'te** jeho vztah k **2**.

- 
- ☐ enantiomer
  - ☐ epimer
  - ☐ diastereoisomer
  - ☐ atropoisomer

15. **Vyberte** krok/y syntézy **2** z **1**, kdy dochází k odstranění chránících nebo dirigujících skupin.

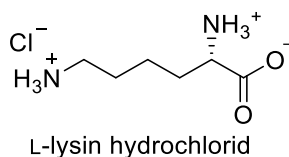
- ☐ **1** → **4**
  - ☐ **4** → **5**
  - ☐ **5** → **6**
  - ☐ **6** → **7**
  - ☐ **7** → **8**
  - ☐ **8** → **9**
  - ☐ **9** → **2**

| Problem   | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Total |
|-----------|----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|-------|
| <b>T9</b> | Points   | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44    |
| <b>7%</b> | Score    |   |   |   |   |   |    |   |   |   |    |    |    |    |       |

## Úloha T9: Syntéza levobupivakainu

### Část I.

Lokální anestetikum bupivakain, prodávané pod obchodním názvem Marcaine, je zapsané na WHO seznamu esenciálních léčiv. I když se v současné době používá jako racemát, studie ukázaly, že jeden z enantiomerů, levobupivakain, je méně kardiotoxický, a tudíž bezpečnější než racemát. Levobupivakain může být syntetizován z přírodní aminokyseliny L-lysinu.



1. **Určete** absolutní konfiguraci na stereogenním centru v L-lysin hydrochloridu a **podložte** svou odpověď seřazením substituentů podle jejich priority.

|                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Konfigurace:<br><input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S | Priorita 1 > 2 > 3 > 4:<br><div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <br/> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/> </div> <div style="text-align: center;"> <br/> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/> </div> <div style="text-align: center;"> <br/> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/> </div> <div style="text-align: center;"> <br/> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/> </div> </div> |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

2. Předpona L v L-lysinu se vztahuje k relativní konfiguraci. **Vyberte** všechna správná tvrzení:

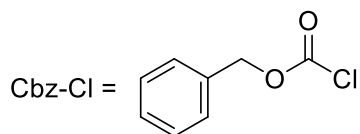
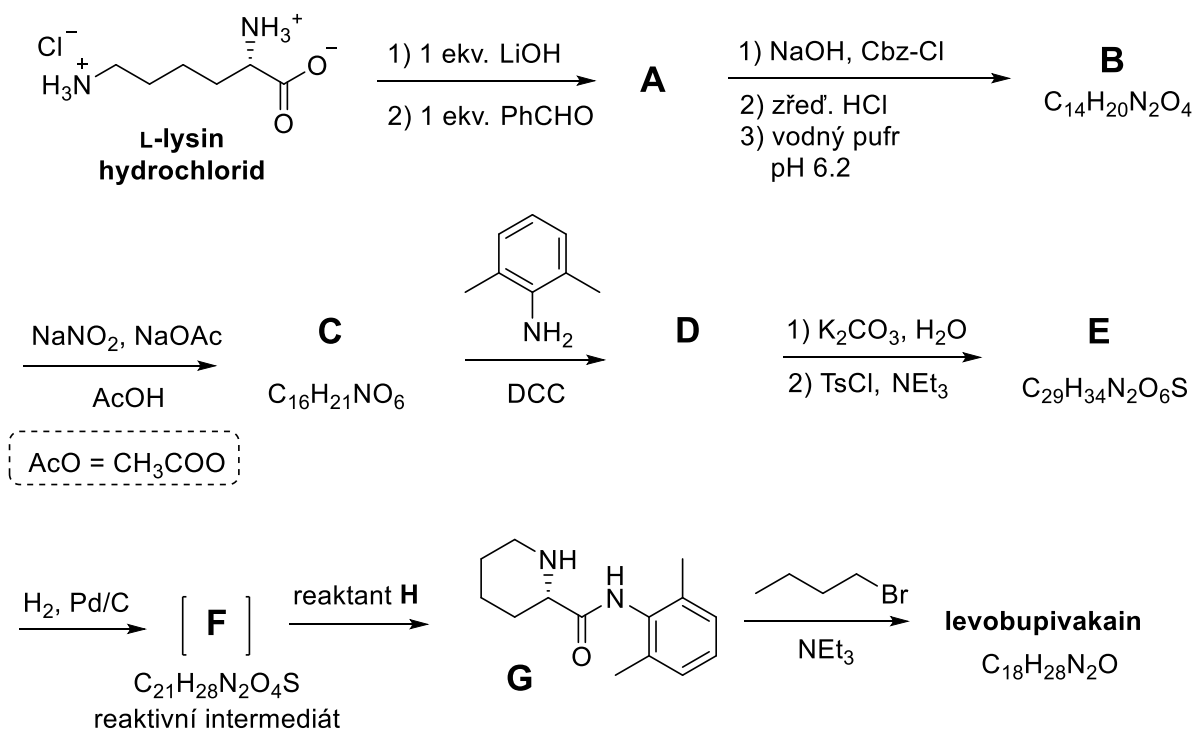
- ☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou levotočivé.  
☐ Přírodní L-aminokyseliny mohou být levo- i pravotočivé.  
☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou (S).  
☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou (R).

Často je naším cílem provést reakci pouze na jedné aminoskupině v L-lysinu. K maskování reaktivity jedné z aminoskupin se často používá měďnatá ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sůl v nadbytku vodného roztoku hydroxidu. Po vzniku komplexu se může pouze nekomplexovaná  $\text{NH}_2$  skupina účastnit reakce.

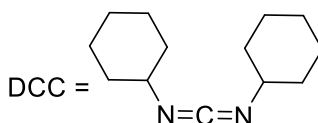
3. **Nakreslete** strukturu vzniklého komplexu. Předpokládejte, že L-lysin vystupuje jako bidentátní ligand a že se k jednomu iontu  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodném hydroxidu koordinují dva L-lysinu.

Komplex

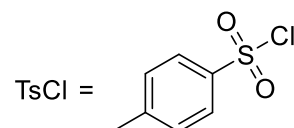
Při syntéze levobupivakainu, zobrazené na následujícím schématu, reaguje ta samá aminoskupina i bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  soli.



(benzyloxykarbonyl chlorid)



(*N,N'*-dicyklohexylkarbodiimid)



(*p*-toluensulfonyl chlorid)

V následujících otázkách můžete užívat zkratky použité ve výše uvedeném schématu.

4. **Nakreslete** strukturu látky **A**, včetně stereochemie.

**A**

5. Přeměna L-lysinu na **A** je (**vyberte** správnou odpověď/správné odpovědi):

- ☐ enantioselektivní reakce.  
☐ enantiospecifická reakce.  
☐ regioselektivní reakce.

6. **Nakreslete** struktury látek **B–F**, včetně stereochemie.

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

7. Jaká je role DCC v kroku **C**  $\rightarrow$  **D**?

- |                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Chránicí skupina pro aminoskupinu.<br><input type="checkbox"/> Chránicí skupina pro hydroxyskupinu.<br><input type="checkbox"/> Aktivační činidlo pro tvorbu amidické vazby. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

8. Použití TsCl při syntéze umožňuje:

- ☐ Nukleofilní substituci aminoskupiny.
- ☐ Elektrofilní substituci aminoskupiny.
- ☐ Nukleofilní substituci hydroxyskupiny.
- ☐ Elektrofilní substituci hydroxyskupiny.

9. **Vyberte** všechna činidla, která mohou být použita jako reaktant **H**:

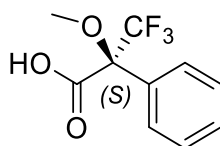
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> zředěná HCl                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> zředěný KMnO <sub>4</sub>      | <input type="checkbox"/> zředěný NaOH                   |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. **Nakreslete** strukturu levobupivakainu, včetně stereochemie.

levobupivakain C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Část II.

Syntéza levobupivakainu vyžaduje použití enantiomerně čistého L-lysinu. Jednou z běžně používaných metod pro potvrzení enantiomerní čistoty aminokyselin je jejich přeměna na amidy reakcí s Mosherovou kyselinou (struktura (S) isomeru je zobrazena níže).



(S)-Mosherova kyselina

11. **Nakreslete** strukturu amidu vznikajícího reakcí  $\alpha$ -amino skupiny L-lysinu s (S)-Mosherovou kyselinou. Zřetelně vyznačte stereochemii na každém stereogenním centru.

12. **Kolik produktů** vznikne reakcí racemického lysinu s (S)-Mosherovou kyselinou (uvažujte, že je derivatizována pouze jedna  $\alpha$ -amino skupina lysinu)?

- ☐ Dva diastereoismery.  
☐ Čtyři diastereoismery.  
☐ Racemická směs dvou enantiomerů.  
☐ Čtyři sloučeniny: dva enantiomery a dva diastereoismery.

13. **Vyberte** metodu/metody, která/které mohou být použity ke kvantifikaci enantiomerní čistoty lysinu po jeho derivatizaci (S)-Mosherovou kyselinou:

- ☐ NMR spektroskopie.  
☐ Kapalinová chromatografie.  
☐ Hmotnostní spektrometrie.  
☐ UV-VIS spektroskopie.