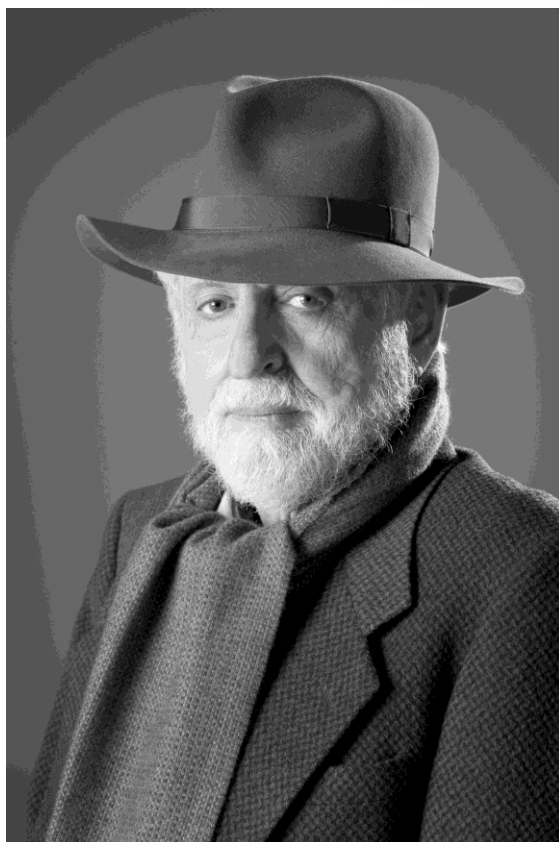


# Korešpondenčný seminár z chémie



Carl Djerassi (1923, Viedeň)

Nositeľ Perkinovej Ceny, 1972 – najvyššej ceny za priemyselnú chémiu: Za vynález hormonálnej antikoncepcie

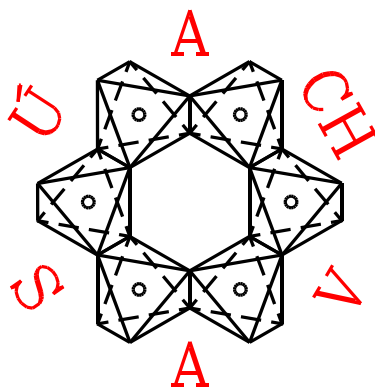
Autor prvého programu využívajúceho umelú inteligenciu na riešenie štruktúr látok z hmotnostných spektier

Ne(známy) fakt: Djerassi sa dnes okrem svojej profesúry na Princetone venuje písaniu divadelných hier

2013/2014

2

# Korešpondenčný seminár z chémie organizujú:



Prírodovedecká fakulta  
Univerzity Komenského v Bratislave

Ústav anorganickej chémie  
Slovenskej akadémie vied

## **Slovo na začiatok:**

Milí študenti, učitelia, priatelia chémie.

Vo svojich rukách držíte druhú sériu úloh 21. ročníka korešpondenčného seminára z chémie. Dúfame, že sa vám úlohy prvého kola páčili a s rovnakou vervou sa pustíte do riešenia druhého kola. Vzorové riešenia, ako aj výsledkové listiny sa objavia na stránkach seminára: <http://chem.korsemin.sk/>. Ak máte nejaké návrhy alebo pripomienky na zlepšenie, neváhajte nás kontaktovať na našej e-mailovej adrese. Takže – hor sa do riešenia!

Vaši autori.

## **Kto vlastne sme?**

Korešpondenčný seminár je súťaž študentov stredných škôl, ktorí majú záujem o chémiu. História seminára siaha až do 80-tych rokov, pričom za týchto vyše dvadsať rokov sa počet riešiteľov vyšplhal k jednému tisícu. Takmer všetci účastníci slovenských delegácií na Medzinárodnej olympiáde z chémie v posledných rokoch (Rusko, USA, Turecko, Japonsko, UK, Maďarsko, J. Kórea, či Taiwan) boli zároveň riešitelia seminára. Autormi aktuálnych úloh sú jeho bývalí riešitelia - študenti a doktorandi na univerzitách v Bratislave, Banskej Bystrici, ale aj Prahe, Brne, Regensburgu, či Cambridge.

## **A načo mi to bude dobré?**

Prinajhoršom sa len naučíš niečo nové! Z dlhodobej skúsenosti vieme, že vedomosti získané na seminári ti môžu veľmi pomôcť – či už v postupe na vyššie kolo chemickej olympiády, na prijímačkách na vysokú školu, alebo hoci aj počas prvých rokov na vysokej škole. Úlohy robíme zo všetkých „kútov“ chémie – takže si určite rozšíriš obzory. Navyše, úlohy korešpondenčného seminára si vyžadujú viac logického myslenia, než nejakých encyklopedických znalostí. Zoznámiš sa s ľuďmi, ktorí majú podobné záujmy ako ty. Slovensko je malá krajina – ľudia, ktorých takto spoznáš, budú pravdepodobne tvoji budúci kolegovia a dlhoroční kamaráti. Čerešnička nakoniec – **najlepší riešitelia získavajú certifikát, ktorý ich oprávňuje ku štúdiu na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave, odbor chémie, bez prijímacích skúšok.**

## **Ej, ale tie úlohy sú voľáke ťažké...**

Úlohy rozhodne presahujú rozsah toho, čo sa učí na strednej škole. Často sa dokonca týkajú tém, ktoré sa na SŠ vôbec ani nespomenú. Netreba si ale zúfať. Sú väčšinou stavané tak, aby sa dali aplikáciou „chemického myslenia“ rozlúsknuť. Nebojte sa nám poslať aj neúplné riešenia – každá úloha má podotázky a na niektoré z nich určite poznáte odpoveď.

## **To je ono, toto chcem vyskúšať!**

Prečítaj si pravidlá na nasledovnej strane a hurá do toho!

## Pravidlá (trocha paragrafov a strašenia na začiatok)

- § Súťaž má dve kategórie: juniorskú a seniorskú. Seniorská kategória je určená hlavne pre študentov posledných dvoch ročníkov stredných škôl, ale môžu ju riešiť aj mladší študenti. Juniorská kategória je určená pre mladších študentov (napr. študenti prvého a druhého ročníka štvorročného gymnázia).
- § V každej kategórii riešite štyri úlohy: J1-J4 alebo S1-S4. Maximálny počet bodov za úlohu je 10 – tj. celkovo 40 za sériu.
- § Každú úlohu píš na **osobitný papier** formátu A4. Ak potrebuješ na riešenie jednej úlohy viac papierov, zopni ich spolu sponkou a očísľuj ich.
- § Každý papier označ svojim menom, kategóriou, číslom úlohy, triedou a školou, ktorú navštevuješ. Tvoje riešenia posielame na opravu autorom úloh – takže ak svoj papier nesprávne označíš, môže sa stať, že odcestuje nesprávnemu autorovi do Anglicka alebo Nemecka!
- § Pred zaslaním riešení prvého kola sa **zaregistrujte**. Registrácia prebieha elektronicky na webovej adrese: <http://chem.korsemsk/>
  
- § Vyriešené úlohy zabaľ do obálky a pošli na adresu:  
**Korešpondenčný seminár z chémie**  
**Ústav anorganickej chémie SAV**  
**Dúbravská cesta 9**  
**845 36 Bratislava IV**
  
- § **Termín odovzdania úloh tohto kola je: 14.2.2014.** Rozhodujúci je dátum na pečiatke, ktorou na pošte opečiatkujú tvoju obálku.
- § Hodnotíme celý postup, nie len samotný výsledok. Ak v riešení neuvediete svoj postup, neočakávajte plný počet bodov.
- § Korešpondenčný seminár je súťažou jednotlivcov. **Opisovanie sa trestá delením bodov počtom ľudí, ktorí danú úlohu odpísali.**
- § **Výsledky a ďalšie kolo** bude zverejnené na webovej adrese: <http://chem.korsemsk/>
- § Ak ste našli v úlohách nejasnosti, chyby, alebo sa chcete reklamovať opravu vašich úloh, neváhajte nás kontaktovať na Facebookovej stránke (KORSEM – Korešpondenčný seminár z chémie a biológie), prípadne na e-mailovej adrese [chemia@korsemsk](mailto:chemia@korsemsk).

### Zopár rád na záver:

Nevzdávajte to, ak neviete prísť na riešenie úlohy hneď na prvý šup. Možno stačí, ak sa do úlohy pustíte z opačného konca. Ak s úlohou ozaj nevieš pohnúť, tak to môže značiť, že je naozaj ťažká – a že aj ostatní s ňou budú mať problémy. Ak si myslíte, že je vaše riešenie nesprávne, napíšte nám ho aj tak – za prázdny papier je totiž vždy nula bodov. Konzultujte svoje nápady so spolužiakmi, kamarátmi. Korsem je síce súťaž jednotlivcov, ale to vám nebráni sadnúť si nad úlohy spoločne – ak potom napíšete vlastné riešenie. A nie – neopisujte. Na opisovanie reagujeme podráždene – už nebrešeme, ale hryzieme (viď odstavec vyššie v pravidlách)! Nemýľte sa – po rokoch opravovania máme už toľko skúseností s opisovaním, že na to vždy prídeme. Empirické pozorovania ukazujú, že ideálne riešenie má 1-4 strany na jednu oblasť úloh (podľa hustoty písma daného človeka a rozsiahlosti úlohy). Rozhodne ale nemá strán 18 (aj takého riešiteľa sme už mali)! Využite obidve strany papiera – lesy máme len jedny.

**Veľa šťastia pri riešení úloh!**

# Juniori

## J1: Anorganická chémia (Marek Vician)

### Úloha 1: Neznáma látka a chemik Emil

Chemik Emil našiel v sklade chemikálií fľaštičku s bielou kryštalickou látkou, na ktorej chýbal štítok, o akú látku sa jedná. Preto sa rozhodol pomocou experimentov zistiť, aká látka sa nachádza vo fľaštičke.

Biela kryštalická látka **A** sa výborne rozpúšťala vo vode, pričom lakmusový papierik sa po ponorení do tohto roztoku sfarbil na modro. Chemik Emil zmiešal v skúmavke látku **A** s pevným hydroxidom sodným a zmes zahrial nad kahanom. Dochádzalo k úniku horľavého plynu **B**, ktorý bol ľahší ako vzduch (reakcia 1). Pevný podiel **C**, ktorý mu ostal po reakcii s hydroxidom sodným, reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za úniku plynu **D**, ktorý má vyššiu hustotu ako vzduch (reakcia 2). Chemik Emil analyzoval horľavý plyn **B** a zistil, že ide o uhľovodík, ktorý obsahuje 75 hm. % uhlíka a 25 hm. % vodíka. Keď Emil zavádzal plyn **D** do nasýteného vodného roztoku hydroxidu vápenatého, dochádzalo k vzniku zrazeniny **E** (reakcia 3). Všimol si taktiež, že po prebublání väčšieho množstva plynu **D** dochádzalo postupne k rozpúšťaniu zrazeniny **E** na látku **F**, čím dostal nakoniec číry roztok (reakcia 4). Keď látku **A** zmiešal so 40 % kyselinou sírovou a mierne zahrial, vznikol charakteristický zápach, s ktorým sa často stretáva v kuchyni (reakcia 5).

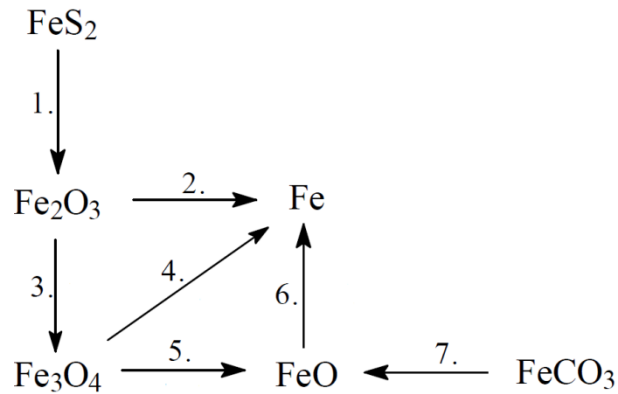
Taktiež zistil, že látka **A** sfarbuje bezfarebný plameň plynového kahanu na intenzívne žlté. Rovnako sa správajú aj látky **C**.

Vyriešte nasledovné úlohy:

- Napíšte vzorec alebo názov látok **A** – **F**.
- Napíšte chemické rovnice pre reakciu 1 až 5.
- Ako sa nazýva reakcia, ktorou bol pripravený uhľovodík **B**?
- Vysvetlite, prečo vodný roztok látky **A** sfarbuje lakmusový papierik na modro. Napíšte aj príslušnú chemickú rovnicu.
- Aké javy v prírode spôsobuje reakcia 4, resp. jej spätná reakcia (premena **E** na **F**, resp. **F** na **E**)?

## Úloha 2: Železo a jeho zlúčeniny v prírode

Železo sa vďaka svojej veľkej afinite ku chalkogénom nevyskytuje v prírode rýdže, ale tvorí s nimi rozmanité rudy. Reakcie ich vzájomných premien a redukcie na elementárne železo sú zhrnuté v nasledujúcej schéme:



a) Napíšte chemické rovnice reakcií 1 až 7.

b) Ktoré prvky periodickej tabuľky prvkov označujeme ako chalkogény?

c) Doplňte nasledujúcu tabuľku, ktorá podáva prehľad o najdôležitejších rudách železa, ich zložení a mineralogických názvoch.

Ruda	Vzorec	Obsah železa v %
pyrit		
		69,5
siderit		
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
goethit		

d) Máte 15 ton rudy, zloženej z oxidu železitého, pričom ruda obsahuje aj 12 % hlušiny.

Vypočítajte, koľko kilogramov železa sa získa z takejto rudy, ak účinnosť výrobného procesu je 78 %.

## J2: Fyzikálna chémia (Lubica Krausková)

V minulom kole korešpondenčného seminára sme sa venovali pH a jednoduchým výpočtom  $pK_a$ . V tomto kole stanovíme konštantu kyslosti a disociačný stupeň kyseliny octovej meraním vodivosti roztoku. Na začiatok tu je čosi z teórie.

Vodivosť (konduktivita) je prevrátenou hodnotou odporu. Jej jednotkou je siemens (S), no táto jednotka je príliš veľká, preto sa skôr používajú milisiemens alebo mikrosiemens. Vodivosť meriame konduktometrom, ten meria schopnosť roztoku viesť elektrický prúd medzi dvoma elektródami, na ktoré je privádzané napätie. Keďže celková vodivosť roztoku je závislá na ploche a vzdialenosti elektród konduktometra, v praxi sa udáva tzv. špecifická vodivosť  $\kappa$  (jej jednotka je  $S\text{ cm}^{-1}$ ), ktorá už nie je na rozmeroch a vzdialenosti elektród závislá. Molárna vodivosť  $\Lambda_m$  je vodivosť vzťahovaná na koncentráciu  $1\text{ mol dm}^{-3}$ . Dostaneme ju jednoducho, stačí špecifickú vodivosť  $\kappa$  predeliť koncentráciou látky. Ešte poznáme tzv. limitnú molárnu vodivosť  $\Lambda_0$ . Označujeme ňou molárnu vodivosť extrapolovanú k nulovej koncentrácii, teda molárnu vodivosť nekonečne zriedeného roztoku. Táto limitná molárnovodivosť je pre danú látku konštantná.

Konštantu kyslosti kyseliny ( $K_a$ ) môžeme zistiť meraním vodivosti roztoku. Predsa platí, že čím väčšie je  $K_a$ , tým viac je kyselina s danou koncentráciou disociovaná, a tým viac iónov sa v roztoku nachádza. A ióny sú nositeľmi elektrického prúdu v roztoku.

Kyselina octová je slabá kyselina, preto je vo vodnom roztoku len čiastočne disociovaná:



Celkovú koncentráciu kyseliny octovej (v disociovej aj nedisociovej forme) v roztoku označíme ako  $c_0$ . Disociačný stupeň  $\alpha$  vyjadruje, aká časť molekúl kyseliny octovej je v disociovej forme:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_0} = \alpha, \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c_0} = 1 - \alpha \quad (2, 3)$$

Pri vyšších koncentráciách kyseliny môžeme zanedbať vplyv autoprotolýzy vody a predpokladať, že všetky protóny v roztoku pochádzajú len z disociácie kyseliny. Preto

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-], \quad \frac{[\text{H}^+]}{c_0} = \alpha \quad (4, 5)$$

Dosadením týchto vzťahov do rovnice pre výpočet konštanty kyslosti dostávame:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0 \quad (6)$$

Pre slabé elektrolyty (a teda aj pre slabé kyseliny) platí:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \quad (7)$$

Kombináciou rovníc 6 a 7 dostaneme teda nový vzťah pre  $K_a$ :

$$K_a = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_m)} \cdot c_0 \quad (8)$$

Žofka si pripravila roztok kyseliny octovej s koncentráciou  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Z tohto roztoku si pripravila všetky ostatné roztoky tak, že vždy riedila predchádzajúci roztok vodou v pomere 1:1. Tak získala 7 roztokov, ktorým zmerala vodivosť (pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Konduktometer, s ktorým pracovala, jej na displeji ukázal špecifickú vodivosť  $\kappa$ . Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke.

Roztok č.	$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$
1	$5,00 \times 10^{-2}$	362
2	$2,50 \times 10^{-2}$	255
3	$1,25 \times 10^{-2}$	179
4	$6,25 \times 10^{-3}$	126
5	$3,13 \times 10^{-3}$	89
6	$1,56 \times 10^{-3}$	61
7	$7,81 \times 10^{-4}$	42

**Úloha 1:** Pre každý z roztokov vypočítaj jeho molárnu vodivosť  $\Lambda_m$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Hodnoty  $K_a$  a  $\Lambda_0$  zistíme tak, že si zostrojíme graf závislosti vodivosti na koncentrácii. Na to sa nám bude viac hodiť linearizovaný tvar rovnice 8:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{c_0 \cdot \Lambda_m}{K_a \cdot \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (9)$$

**Úloha 2:** Napiš celé odvedenie rovnice 9 z rovnice 8.

Z rovnice 9 môžeme vidieť, že hodnota  $1/\Lambda_m$  je priamo úmerná koncentrácii, resp. súčinu  $c_0 \cdot \Lambda_m$ .

**Úloha 3:** Pre každý z roztokov vypočítaj hodnotu  $1/\Lambda_m$  a súčinu  $c_0 \cdot \Lambda_m$ . Výsledky uveď prehľadne v tabuľke. Zostroj graf závislosti  $1/\Lambda_m$  na súčine  $c_0 \cdot \Lambda_m$  (využi Excel alebo iný softvér na tvorbu grafov, použi typ grafu XY bodový). Jednotlivé body nespájaj čiarami, ale zostroj jednu regresnú (trendovú) priamku. Z parametrov regresnej priamky zisti hodnoty smernice a úseku priamky.

**Úloha 4:** Z hodnôt smernice a úseku priamky vypočítaj hodnoty  $\Lambda_0$  a  $K_a$  pre kyselinu octovú. Vypočítanú hodnotu  $K_a$  porovnaj s hodnotou, ktorú nájdeš v tabuľkách.

**Úloha 5:** Pre každú z koncentrácií kyseliny octovej (roztoky 1-7) vypočítaj hodnotu  $\alpha$ .

**Úloha 6:** Na základe výsledku z úlohy 5 vyber správne tvrdenie. Stupeň disociácie slabej kyseliny sa s narastajúcou koncentráciou kyseliny:

- a) zvyšuje      b) znižuje      c) nemení

Ako sa volá tento zákon?

**Úloha 7:** Aké napätie asi použila Žofka pri meraní vodivosti, jednosmerné alebo striedavé? Svoju odpoveď zdôvodni.



**Úloha 8:** Konduktometria sa dá s výhodou použiť pri zrážacích titráciách. Predstavte si, že stanovujeme koncentráciu  $\text{AgNO}_3$  v roztoku. Titrujeme odmerným roztokom  $\text{NaCl}$ . Nakreslite a vysvetlite priebeh titračnej krivky (závislosť vodivosti roztoku na pridanom objeme  $\text{NaCl}$ ).

**Úloha 9:** Zoradte nasledujúce vodné roztoky podľa ich vodivosti (od najmenej po najväčšiu):

0,01 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$       0,01 M  $\text{HCl}$       0,01 M sacharóza      0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Poznámka:** Pri riešení úloh dávaj pozor na prevody jednotiek! K číselným výsledkom vždy uveď postup výpočtu a jednotku.

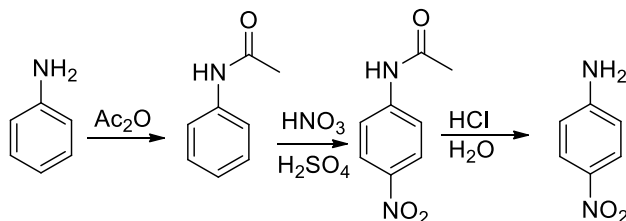
## J3: Organická chémia (Juraj Malinčík)

Slovo úvodom: Toto kolo bude mierne náročnejšie, preto sa úloh hneď neľakajte, väčšina sa dá vyriešiť s pomocou internetu alebo nejakej lepšej učebnice organickej chémie. Výborným zdrojom informácií je anglická Wikipédia alebo portál [www.organic-chemistry.org](http://www.organic-chemistry.org). Kreslenie mechanizmu môže byť náročné aj pre „ostrieľaných organikov“, preto neváhajte napísať riešenie, ktorým si nie ste istí. Hodnotí sa hlavne zdravé chemické uvažovanie. Spomeňte si na minulé kolo, ako sa mechanizmy kreslia. Nezapúdajte na to, že v organickej chémii máme veľa možností ako niečo urobiť.

**Úlohy 2b a 4b riešia len druháci.** (t.j. prváci to nemusia riešiť, ale mohli by skúsiť ☺)

Každú chvíľu sa v médiách vyskytujú pojmy ako ochrana životného prostredia, ochrana autorstva či spotrebiteľa, ochrana pred chorobami a rôzne iné druhy ochrany. Chemik sa prvý krát stretne s ochranou asi v chemickom laboratóriu, kde po ňom požadujú si chrániť oči okuliarmi. Mnohí ľudia vďačia za to, že ešte vidia (alebo že nevyzerajú ako piráti), práve ochranným okuliárom, mňa nevynímajúc - takže noste ochranné okuliare, nikdy neviete, kedy vám môže odfrknúť kvapka žieravej látky do oka.

My sa ale ideme venovať inému druhu ochrany. Na konci prvého kola riešil Juraj dôležitosť „ochrany“ v organickej chémii. Ako bolo spomínané, jedná sa o premeny funkčných skupín na skupiny s odlišnou reaktivitou. V angličtine sa tomuto pojmu hovorí „protecting group“ (chrániaca skupina). Toto sme využili v prvej reakcii poslednej syntézy z prvého kola. Išlo o chránenie amínu acetanhydridom.



Produkt prvej reakcie má veľkú výhodu oproti anilínu, že v následnej nitrácii poskytuje takmer výlučne *para*-produkt.

1: Z akého je to dôvodu? Vysvetlite to pomocou mechanizmu elektrofilnej aromatickej substitúcie. Vplýva na selektivitu aj niečo iné?

Pozrime sa teda bližšie na chránenie v organickej chémii – na to, aké to má výhody a aké nevýhody.

2a: Napíšte všeobecné tri prípady, v akých by bolo výhodné použiť chrániacu skupinu. (Např. v predchádzajúcej úlohe sme ju použili na selektívnu prípravu *para*-produktu). Svoje tvrdenia doložte aj príslušnými syntézami.

2b: Napíšte mechanizmy reakcií chránenia z úlohy 2a.

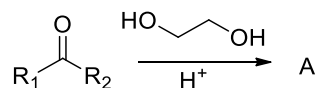
2c: Napíšte po dva príklady, akými činidlami sa dajú ochrániť tieto funkčné skupiny: -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH. Svoje tvrdenia doložte aj príslušnými reakciami chránenia (čiže 6 reakcií, ak dobre počítam).

Po využití chrániacej skupiny ju väčšinou potrebujeme „odchrániť“, t.j. urobiť z nej pôvodnú funkčnú skupinu. Pri tomto treba byť veľmi opatrný, aby som si nepoškodil iné funkčné skupiny, tým sa ale v tomto kole zaoberať nebudeme (chvalabohu, pre niekoho možno aj žiaľbohu).

3a: Mnohé funkčné skupiny sa odchraňujú rovnakým princípom – kyslou hydrolyzou. Prídete na to, aké z úlohy 2c by to mohli byť?

3b: Napíšte reakcie odchránenia funkčných skupín z úlohy 2c. (opäť 6 reakcií)

Tak zatiaľ to bolo iba také všeobecné hrajkanie, pôjdeme na skutočnú chémiu. Veľmi zaujímavou reakciou je chránenie karbonylovej funkčnej skupiny etán-1,2-diolom.



Pozn.:  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  sú nedefinované alkyly.

4a: Napíšte štruktúru produktu **A**.

4b: Napíšte mechanizmus reakcie.

4c: Išla by táto reakcia v bázickom prostredí? Vysvetlite prečo áno, resp. prečo nie.

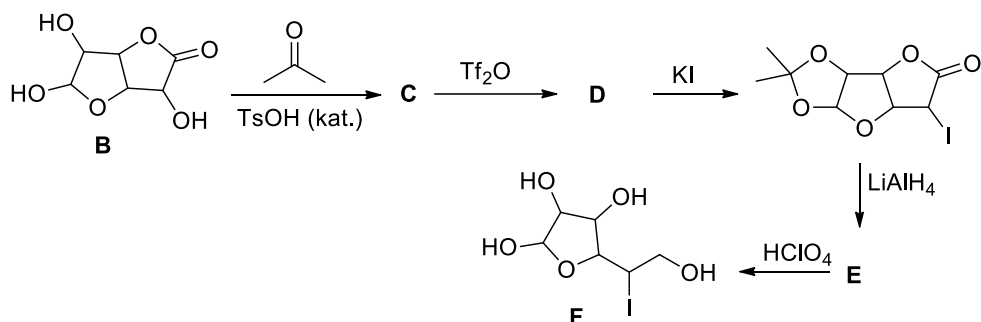
4d: Ako by ste to odchránili? T.j. ako by ste z látky A dostali naspäť východiskovú?

4e: Prečo je výhodnejšie použiť etán-1,2-diol oproti etanolu? (v zásade akýkoľvek iný alkohol obsahujúci len jednu OH skupinu) Skúste sa zamyslieť nad štruktúrami produktov.

Použitie chrániacej skupiny má samozrejme aj svoje nevýhody. Budeme sa chvíľu venovať matematike, ktorú by mal chemik ovládať.

5: Predstavte si modelovú situáciu, kedy z látky X potrebujem pripraviť látku Y, vedľa ktorej mi ale vzniká aj látka Z. Môžem to urobiť priamo v jednom kroku s výťažkom látky Y 75%, alebo použitím chrániacej skupiny dokážem selektívne pripraviť látku Y bez vzniku Z. Pričom mi ale pribudnú dve reakcie navyše: ochránenie a odchránenie. Predpokladajte že v každej reakcii bude výťažok 90%. Čo bude teda výhodnejšie? Pripraviť látku Y priamo v jednom kroku a oddeliť od nej vedľajší produkt Z alebo použiť chrániacu skupinu?

A na záver nejaká pekná syntéza s využitím toho čo sme sa doteraz naučili:



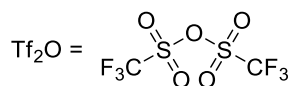
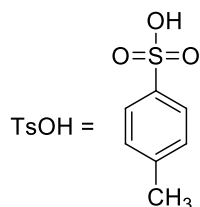
6a: Napíšte štruktúry látok **C**, **D** a **E**.

6b: Aké iné činidlá by sa dali použiť v prvých dvoch krokoch syntézy namiesto TsOH a Tf<sub>2</sub>O?

6c: Vypočítajte teoretický výťažok (v gramoch) látky **F** ak začínam z 10 gramov látky **B**.

6d: Vypočítajte, koľko gramov látky **F** dostanem (z 10 g látky **B**) a vypočítajte aj celkový skutočný výťažok látky **F** (v %), ak každý krok urobíme s výťažkom 85%. Pre porovnanie ešte vypočítajte, koľko gramov látky **F** by som získal, keby sme jednotlivé reakcie dokázali urobiť s výťažkami 98%, 99% a 99,9%.

Vysvetlivky: TsOH (kat.) = katalytické množstvo TsOH



Tak ešte nejaké nepovinné otázky...

7a: Venujete sa aj iným vedám, ako je chémia? Napíšte akým.

7b: Baví vás organická chémia?

Otázky sú len anketové, samozrejme nebudú hodnotené. Výsledky ankety nebudú zverejnené, ide iba o záujem autora.

## J4: Štruktúra a reaktivita (Jela Nociarová)

I was captured for life by chemistry and by crystals.

Dorothy CrowfootHodgkin

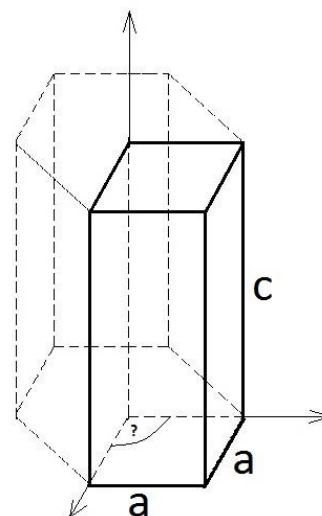
Chemik Ivo si krátil svoju každodennú cestu zo školy čítaním knihy, ktorú si potajomky „požičal“ z chemického laboratória (aj tak tam nikomu nechýbala). Z ulíc sa však pomaly už vytrácalo \*\*\* (*viditeľné elektromagnetické žiarenie s vlnovou dĺžkou od 380 do 780 nm*), čo ho prinútilo prestať. Pozrel cez \*\*\* (*metastabilnú tuhú látku vzniknutú rýchlym ochladením taveniny kremeňa, páleného vápna, sódy a iných prísad*) na upršané ulice a snažil sa aspoň na chvíľu odohnať myšlienku, že o chvíľu bude musieť čeliť \*\*\* (*skondenzovaným časticiam DHMO pohybujúcim sa v smere zemskej tiaže*). Veru - na to, že máme január, veľa \*\*\* (*oxidánu<sup>1</sup> v tuhom skupenstve*) sme si neužili, pomyslel si, a rozmýšľal, čo bude robiť cez víkend, keďže počasie vôbec neprialo jeho tradičným aktivitám. Ešte že má internet! A už aj myslel na stránku venovanú **Medzinárodnému roku kryštalografie 2014<sup>2</sup>**.

Vašou úlohou nebude doplniť slová skryté za \*\*\*, ale vydať sa spolu s Ivom na výlet do fascinujúceho sveta kryštálov, ktoré učarovali mnohým chemikom, vrátane Dorothy Crowfoot Hodgkinovej, nositeľke Nobelovej ceny za určenie štruktúry biochemicky významných látok metódou röntgenovej kryštalografie.

Hoci látky v chemickom laboratóriu majú väčšinou práškový vzhľad, určite ste sa už stretli s kryštálmi kuchynskej soli, možno ste videli modrú skalicu, ktorú používajú napr. ovocinári proti škodcom. Kryštálom nazývame tuhú látku, v ktorej sú stavebné častice pravidelne usporiadané v celom objeme, ktorý látka zaberá. Vzhľad kryštálu je určený jeho vnútornou štruktúrou, na ktorú vplýva: kryštalografická sústava – daná geometrickou symetriou opakujúceho sa vzoru – a typ základnej bunky.

**1. úloha:** Koľko kryštalografických sústav poznáme? Napíšte ich názvy. Vyberte najpravidelnejšiu (v tejto kryštalovej sústave kryštalizuje napr. NaCl), najmenej pravidelnú (napr.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) a napíšte, ktoré uhly a hrany sú v daných kryštalových sústavách zhodné.

**2. úloha:** Nielen iónové látky, ale aj kovy vytvárajú kryštály, len sú príliš malé na to, aby sme ich rozoznali voľným okom. Polónium má primitívnu základnú bunku, železo (teda jedna z jeho modifikácií – austenit) priestorovo centrovanú a zlato plošne centrovanú. Nakreslite tieto základné bunky a podľa obrázka určite, koľko atómov kovu pripadá na jednu základnú bunku.



<sup>1</sup>Systematický názov vody podľa IUPAC

<sup>2</sup><http://www.iycr2014.org/>

Na akej vode sa dá porezať? Predsa na zamrznutej...

Iva zaujíma štruktúra ľadu, na ktorom vlani hral hokej. Za podmienok v januári 2013 (teplota okolo  $-5^{\circ}\text{C}$  a tlak cca  $10^5\text{Pa}$ ) sa ľad vyskytuje v modifikácii  $I_h$ , ktorá kryštalizuje v hexagonálnej kryštálovej sústave (základná bunka – pozri obrázok). Ivo našiel v literatúre takéto údaje:  $a = 4,51 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,35 \text{ \AA}$ . Každý, kto videl film Titanic, vie, že ľad na vode pláva, teda jeho hustota je menšia ako hustota vody (hoci pri väčšine ostatných látok je to opačne<sup>3</sup>). Kedysi dávno Ivo experimentom zistil, že hustota ľadu je  $920 \text{ kg/m}^3$ .

**3. úloha:** Pomôžte Ivovi vypočítať, koľko molekúl vody pripadá na základnú bunku v štruktúre ľadu  $I_h$ .  $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ , atómová hmotnostná konštanta  $u = 1.660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Je tu však ešte jedna vec, ktorá Ivovi nedala pokoj: Ako určiť veľkosť základných buniek? Odpoveďou na túto otázku je **röntgenová difrakcia** – metóda, na ktorú prišli otec a syn Braggovci: Kryštál sa ožiari röntgenovým žiarením, ktoré na rovinách tvorených atómami interferuje. Maximá žiarenia prejdeho kryštálom sú odchylené od priameho smeru o určitý uhol, čo matematicky vyjadruje Braggov zákon:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde  $n$  je rád pozorovaného maxima difrakcie,  $\lambda$  je vlnová dĺžka použitého röntgenového žiarenia,  $d$  je vzdialenosť rovín, na ktorých dochádza ku difrakcii a  $\theta$  je pozorovaný uhol, pod ktorým vychádza difraktované žiarenie zo vzorky.

Prvá látka, ktorej štruktúra bola vyriešená pomocou röntgenovej kryštalografie, je stará známa kuchynská soľ. V literatúre sa môžeme dočítať, že podobnú štruktúru má aj minerál wustit, ktorý je z chemického hľadiska tvorený oxidom železnatým. V jeho kryštálovej štruktúre sa však vyskytuje množstvo porúch, spôsobených nahradením časti katiónov  $\text{Fe}^{2+}$  katiónmi  $\text{Fe}^{3+}$  kvôli ľahkej oxidovateľnosti  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Niektoré miesta, kde by atómy mali byť, sú neobsadené – v kryštále sa teda vyskytujú vakencie.

**4. úloha:** Napíšte, či sú poruchy – vakencie – v štruktúre wustitu tvorené chýbajúcimi katiónmi alebo aniónmi. Prečo?

**5. úloha:** Železo patrí k najrozšírenejším prvkom na Zemi. Čo však môžeme povedať o výskyte wustitu? Pomôcka: v atmosfére je veľa kyslíka.

**6. úloha:** Oxid železnatý môžeme zaradiť medzi bertolidy, látky s premenlivým chemickým zložením, pretože jeho zloženie zodpovedá vzorcu  $\text{Fe}_x\text{O}$ . Ak vzorka obsahuje len katióny železa (90% železa vo forme  $\text{Fe}^{2+}$  a 10% vo forme  $\text{Fe}^{3+}$ ) a anióny kyslíka  $\text{O}^{2-}$ , určte  $x$  vo vzorci.

---

<sup>3</sup>Voda má celý rad zaujímavých vlastností: pravdepodobne ste už počuli o anomálii vody (najvyššiu hustotu nedosahuje tesne pred zamrznutím, ale pri  $4^{\circ}\text{C}$ , vďaka čomu v zime má najhustejšia voda – na dne jazier – teplotu vhodnú pre vodné živočíchy). Počuli ste však aj o dodnes nie celkom uspokojivo objasnenom fakte, že teplá voda zmrzne skôr ako studená? – Mpembov efekt: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Mpemb%CS%AFv\\_jev](http://cs.wikipedia.org/wiki/Mpemb%CS%AFv_jev)

Nakoniec, vráťme sa ešte raz k vode: Ivo ostal poriadne prekvapený, pretože na wikipedii zistil, že síce ľad  $I_h$  je najbežnejšia forma výskytu tuhej vody, zďaleka však nie je jediná<sup>4</sup>. Pri vysokých (skutočne vysokých...) tlakoch sa vyskytujú aj iné formy ľadu. Ľad VII kryštalizuje v kubickej sústave, pričom na jednu základnú bunku pripadajú 2 molekuly vody. Pri röntgenovej difrakcii sa pozorovalo difrakčné maximum 1. rádu pri uhle  $19,3^\circ$ . V tomto experimente bola použitá röntgenka vydávajúca žiarenie s vlnovou dĺžkou 221,5 pm. Predpokladajte, že vzdialenosť rovín, na ktorých nastáva difrakcia, je rovná dĺžke hrany elementárnej bunky. Iva zaujíma, či by ľad VII mohol plávať na vode (s hustotou  $999.8 \text{ kg/m}^3$ ).

**7. úloha:** Ako sa nazýva schopnosť zlúčenín vyskytovať sa vo viacerých kryštálových modifikáciách? Ako sa nazýva analogická vlastnosť prvkov? Uvedte príklad prvku, ktorý má túto vlastnosť.

**8. úloha:** Plával by ľad VII na vode? Svoj názor odôvodnite výpočtom. Pomôcka: Najprv vypočítajte dĺžku hrany základnej bunky.

---

<sup>4</sup>Pre záujemcov: pozrite si fázový diagram:

[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Phase\\_diagram\\_of\\_water.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Phase_diagram_of_water.svg)

# Seniori

## S1: Anorganická chémia (Marek Vician)

### Úloha 1: Uhlík a kremík

Uhlík a kremík sa nachádzajú v rovnakej skupine v periodickej sústave prvkov, vzhľadom na čo majú tieto dva prvky podobné vlastnosti. Napriek tomu medzi vlastnosťami zlúčenín týchto dvoch prvkov nachádzame skôr rozdiely ako zhody, čo je spôsobené najmä rozdielnou elektrónovou štruktúrou kremíka a uhlíka.

a) Napíšte úplnú elektrónovú konfiguráciu atómov uhlíka a kremíka v základnom stave.

Na základe elektrónovej štruktúry atómov uhlíka a kremíka sa pokúste vyriešiť nasledujúce úlohy.

b) Vysvetlite, ako sa bude líšiť reakcia chloridu uhličitého a chloridu kremičitého s vodou za laboratórnej teploty.

c) Zdôvodnite, čím je odlišné správanie spôsobené, a nakreslite schému ataku chloridu kremičitého molekulou vody.

d) Zdôvodnite na základe vyššie uvedených skutočností, či je možné nahradiť zlúčeninu  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , ktorá je hlavnou súčasťou freónov, za zlúčeninu  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ .

e) Ako reaguje fluorid kremičitý a fluorid uhličitý s kyselinou fluorovodíkovou?

f) Myslíte si, že zlúčeniny germánia, ktoré je v skupine pod uhlíkom a kremíkom, sa budú skôr svojou reaktivitou podobať na zlúčeniny uhlíka, alebo kremíka? Tvrdenie odôvodnite.

Kremík je druhým najviac zastúpeným prvkom v zemskej kôre. Vyskytuje sa výlučne vo forme zlúčenín, a to v horninách a mineráloch. Mineralogicky je bezpochyby najvýznamnejším zástupcom kremeň, chemicky oxid kremičitý  $\text{SiO}_2$ . Minerály s týmto zložením sa farebne líšia podľa prítomnosti malého množstva cudzích prvkov, ktoré spôsobujú charakteristické sfarbenie kryštalického oxidu kremičitého.

Takmer čistý oxid kremičitý je označovaný ako krištál, do fialova je sfarbený ametyst, žltý je citrín, ružový ruženín, hnedý záhnedá a napr. jaspis sa vyskytuje v niekoľkých farebných odtieňoch. Zvláštny prípad minerálu na báze oxidu kremičitého je amorfná forma tejto zlúčeniny – opál.

g) Ktorý prvok je najviac zastúpeným prvkom v zemskej kôre?

h) Nakreslite štruktúru monokryštálu kremeňa. Zdôvodnite na základe tejto štruktúry prečo existujú ľavotočivé a pravotočivé monokryštály kremeňa, i napriek tomu, že ich stavebná jednotka  $\text{SiO}_4$  nemôže byť chirálna.

i) Veľké množstvo oxidu kremičitého, resp. kremeňa sa využíva pri výrobe skla, ktorého je základnou súčasťou. Prídavkom rôznych ďalších látok môžeme ovplyvniť fyzikálne i chemické vlastnosti skla. Sklo



vyrobené iba z čistého  $\text{SiO}_2$  sa označuje ako kremenné sklo. Zdôvodnite, prečo laboratórne sklo vyrobené z kremenného skla môže byť vyhriate do červeného žiaru a bezprostredne potom prudko schladené na  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bez rizika prasknutia. Je možné rovnako zaobchádzať i s laboratórnym sklom vyrobeného z klasického boritokremičitého skla?

## Úloha 2: Silikóny a medziprodukty ich výroby

Pri reakcii kremíka s chlórmetánom bola získaná reakčná zmes, pričom jej frakčná destilácia poskytla kvapalné produkty **A** – **E** ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101\,325\text{ Pa}$ ). Látky **A** – **D** reagujú búrlivo s vodou, produkt **E** však s vodou nereaguje.

Ďalej je známe, že:

1. Hydrolýzou látky **A** a následným spracovaním produktu hydrolýzy sa pripraví významná látka, slúžiaca ako stacionárna fáza pre chromatografiu. Úpravou tohto produktu hydrolýzy získame obľúbený sušiaci materiál.
2. Látka **B** má ako jediná z uvedenej série silné redukčné účinky, je vysoko horľavá a chemicky silne reaktívna. Obsahuje 20,7 hm. % kremíka, 78,5 hm. % chlóru a 0,8 hm. % vodíka.
3. Látka **C** je najdôležitejším produktom tejto syntézy. Reaguje s vodou za zvýšenej teploty na zmes viacerých produktov, pričom však žiadny z produktov neobsahuje rozvetvený reťazec z Si-O väzieb, a konečným produktom tejto hydrolýzy je látka polymérnej povahy.
4. Produkty hydrolýzy látky **D** za zvýšenej teploty nie sú polymérnej povahy a netvoria gély. Jeden z nich sa so svojimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami podobá éterom.
5. Produkt **E** je chemicky veľmi inertný a svojimi vlastnosťami pripomína alkány.

Vyriešte nasledujúce úlohy:

- a) Identifikujte látky **A** – **E** a stručne zdôvodnite, ako ste pri identifikácii postupovali.
- b) Ako sa nazýva produkt hydrolýzy látky **A**, ktorý je po spracovaní používaný v chromatografii a ako sušiaci materiál.
- c) Napíšte rovnicu pôsobenia hydridu sodného na látku **B**.
- d) Napíšte rovnicu hydrolýzy látky **D** za zvýšenej teploty a vzorec konečného produktu, ktorý sa podobá svojimi vlastnosťami éterom.
- e) Produkt **E** má veľký význam v jednej veľmi využívannej spektroskopicknej metóde. Ako sa táto metóda nazýva a k akému účelu v nej látka **E** slúži?

f) Navrhните všeobecnú reakciu, ktorou sa dá získať látka **E** z látok **A**, **C** i **D**. Aká látka by vznikla za podmienok tejto reakcie z látky **B**? (Napíšte rovnice vzniku látky **E** z látok **A**, **C**, **D** a rovnicu, v ktorej látka **B** bude vystavená pôsobeniu rovnakého reaktantu).

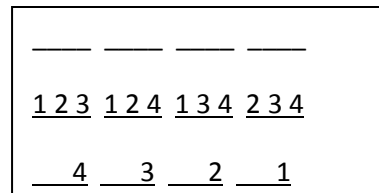
g) Napíšte, ktorý z produktov **A** – **E** by mal mať najnižší bod varu a svoj predpoklad zdôvodnite.

h) Napíšte 2 chemické rovnice procesov, ktoré prebiehajú pri výrobe silikónového kaučuku z látky **C**.

## S2: Fyzikálna chémia (Ladislav Hovan)

Fero opäť raz sedel a premýšľal nad fyzikálnou chémiou, tentoraz nad termodynamikou. Teda ona samotná mu neprišla až tak problematická, ale niekedy mal pocit, že niektorým veciam proste nerozumie, lebo si ich nevie predstaviť. Predovšetkým sa jednalo o záhadnú veličinu zvanú entropia. Myslím, že o žiadnej inej veličine používanej v termodynamike sa nepovie toľko ako práve o entropii. A predsa väčšina ľudí, vrátane Fera, by ju kľudne stotožnila s „bordelom“ a využila ju na to, aby ospravedlnila narastajúci neporiadok vo svojej izbe (veď entropia počas samovoľného deja stúpa, nie?) a tým pádom aj odmietla akékoľvek upratovanie, veď proti zákonom fyziky nič nezmôžeme. Isto chápete, že takto to nefunguje!<sup>5</sup> A tak sa spolu s Ferom môžeme zamyslieť nad tým, ako to vlastne s tou entropiou je.

Entropia ako veličina predovšetkým súvisí s množstvom ciest, ako sa dá dosiahnuť istá distribúcia molekúl medzi energetickými hladinami. 9 z 10 Fero si myslí, že to, čo som tu napísal, nie je veľmi intuitívne. Tak to skúsime s príkladom. Majme tri energetické hladiny s hodnotami energie 0, 1 a 2 (nejakých arbitrárnych jednotiek). K tomu štyri molekuly a tri jednotky energie (celková energia, ktorú má mať náš systém je 3). Môžeme dať dve molekuly do hladiny 0 a po jednej do ostatných dvoch hladín. Alternatívne by sme mohli dať jednu do hladiny 0 a tri do hladiny 1. No a tým sme alternatívy vyčerpali. Ak si teraz predstavíme, že tie molekuly vieme nejako rozlíšiť, tak prvá z týchto distribúcií sa dá dosiahnuť dvanástimi spôsobmi, zatiaľ čo druhá len štyrmi (na poradí v rámci jednej hladiny nezáleží). Tieto štyri spôsoby vidíte zobrazené napravo – molekuly sú reprezentované číslami. Keďže naša prvá distribúcia má viac spôsobov, ako sa dá dosiahnuť, bude mať väčšiu pravdepodobnosť, že sa v nej systém nachádza (základná hypotéza je, že systém má rovnakú pravdepodobnosť, že častice budú usporiadané ľubovoľným spôsobom – takže čím viac spôsobmi sa dajú distribúcie dosiahnuť, tým väčšia je ich pravdepodobnosť) a aj väčšiu entropiu. To nám hovorí slávny Boltzmannov vzorec:  $S = k_B \ln \Omega$ , kde  $\Omega$  je práve počet našich spôsobov a  $k_B$  je konštanta, nie prekvapujúco nazývaná Boltzmannova<sup>6</sup>.



**1. Úloha:** Predchádzajúci odstavec bol možno trochu dlhý, ale snažil som sa ho napísať tak, aby bol zrozumiteľný. Dokážte, že mu rozumiete aspoň tak ako Fero (ktorý zhotovil prvý obrázok)!

a) Nakreslite, podobným spôsobom ako na prvom obrázku, 12 rôznych verzií prislúchajúcich prvej distribúcii.

b) Ak máme štyri rozlíšiteľné častice, pre zmenu v hladinách s energiou 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 a k tomu celkovú energiu šesť (výsledný systém by mal mať energiu rovnú šiestim jednotkám energie), koľkými spôsobmi môžeme dosiahnuť všetky dostupné distribúcie? Tieto sa tiež nazývajú mikrostavy, napríklad náš prvý systém mal 16 mikrostavov.

<sup>5</sup>Ale vaši rodičia možno nie – môžete to skúsiť ☺

<sup>6</sup>Kto uhádne, ako sa volá distribúcia, ktorá bude najpravdepodobnejšia? Ak je tvoja odpoveď Boltzmannova, nevyhrávaš nič! Ale máš pravdu.

c) Aký vplyv budú mať podľa vás na počet mikrostavov tieto zmeny: zvýšenie celkovej energie systému, zvýšenie počtu častíc, zníženie rozdielu medzi hladinami (t.j. nové hladiny s energiou 0,5 atď.).

d) Tretí zákon termodynamiky nám hovorí, že entropia systému pri absolútnej nule je nulová. Viete to odvodiť s použitím Boltzmannovho vzorca?

Fero si uvedomil, že reálne systémy majú oveľa väčší počet častíc aj viac energie ako naše jednoduché príklady. Aký to bude mať dôsledok? Počet mikrostavov porastie, ale počet mikrostavov prislúchajúcich najpravdepodobnejšej distribúcii porastie ešte viac a bude úplne dominovať všetkým ostatným distribúciám. V rovnováhe tak bude systém prakticky len v jednej distribúcii.

V prvom odseku som voľne citoval druhý zákon termodynamiky. Ferro mi povedal, že v podobe, v akej je napísaný, je mätúci. Ak entropia počas samovoľného deja stúpa, prečo sa potom môžu diať deje, kde entropia systému klesá? Dobrým príkladom môže byť napríklad mrznutie vody.

**2. Úloha:** Ferro má pravdu, tá voľná definícia je zlá. Správne by malo byť: „Entropia vesmíru sa v samovoľnom deji zväčšuje.“. Takže entropia sa môže znižovať, ale nie v izolovanom systéme. Na to, aby sme si ukázali, ako môže voda mrznúť, využijeme termodynamickú definíciu zmeny entropie:  $\Delta S = \Delta q_{\text{rev}} / T$ , kde  $\Delta q_{\text{rev}}$  je teplo prijaté pri vratnom deji a  $T$  je termodynamická teplota. Ďalej je dobré rozdeliť si zmenu entropie vesmíru na zmeny entropie systému a zvyšku vesmíru a tiež si uvedomiť, že z pohľadu zvyšku vesmíru sú všetky výmeny tepla vratné<sup>7</sup>.

a) Na základe týchto poznatkov by ste mali byť schopní vyrátať zmenu entropie vesmíru, ak voda mrzne pri teplote +5 °C a -5 °C. Ešte by sa vám hodili nejaké konštanty:  $\Delta H_{\text{fus}} = 6020 \text{ J mol}^{-1}$  a  $\Delta S_{\text{fus}} = - 22,04 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (index <sub>fus</sub> (fusion) znamená, že sa jedná o topenie). Všimnite si, že zmena entropie systému je nezávislá od teploty, ale tá zvyšku vesmíru nie. Ktorý z týchto procesov je samovoľný? Zhoduje sa výsledok s vašimi očakávaniami?

b) Vyrátajte aj teplotu, pri ktorej je zmena entropie vesmíru pri mrznutí vody nulová. Dal sa výsledok očakávať?

c) V chémii poznáme exotermické aj endotermické procesy. Tiež ich môžeme rozdeliť na tie, ktoré majú zápornú a kladnú zmenu entropie. Procesy s ktorými z kombinácií týchto vlastností môžu existovať a s ktorými nie? Ak existujú, uveďte aj príklad.

A teraz, keď už snád' entropii celkom rozumiete, si môžeme dať príklad s normálnymi výpočtami entropie! Teda, normálnymi ako normálnymi...

**3. Úloha:** Prestavte si, že máme krabicu, kde sa vojdú presne štyri atómy. V strede máme deliacu prepážku, ktorá ju delí na dve rovnaké časti. V každej časti sa nachádza jeden atóm hélia. Medzi atómami hélia v krabici nie je žiadna vzájomná interakcia (t.j. je to ako ideálny plyn, ktorý zaberá polovicu priestoru ☺).

a) Čo sa stane, keď odstránime prepážku?

---

<sup>7</sup>Zvyšok vesmíru je obrovský, takže si ani nevšimne, že sme mu nejaké teplo dodali. Mohli sme ho tak isto aj zobrať!

b) Ako sa zmení po odstránení prepážky entropia systému? Boltzmannov vzorec a vedomosti z počítania počtu distribúcií vám isto pomôžu!

c) Predpokladám, že poslednú časť ste ráтали s predpokladom, že atómy hélia sú rozlíšiteľné (a ak nie, tak to urobte teraz). Čo ak by neboli, teda rozlíšiteľné sú len miesta v krabici (ak prehodíte dva atómy hélia, nič sa nezmení)? Skúste vyrátať zmenu entropie znovu. Je jej znamienko rovnaké? Zmenila sa jej veľkosť?

d) Ak máte jeden mol takýchto krabíc a odstránite z nich prepážky naraz, ako sa zmení teplota systému – ohreje sa alebo ochladí? O koľko?

V predošlej úlohe ste počítali zmenu entropie tak, že ste od seba odpočítali entropie začiatočného a konečného stavu. Tieto entropie sa nazývajú absolútne entropie, a pre množstvo prvkov a zlúčenín sú experimentálne určené a dajú sa nájsť v tabuľkách (samozrejme pre štandardný stav, nie pre kvantové škatule).

**4. Úloha:** Absolútna entropia sa dá aj počítať. Nie vždy sa zhoduje s experimentálnou hodnotou (ktorej získanie je ale aj tak dosť problematické), ale pre jednoduché plynné látky to funguje dobre. My ju tu počítať nebudeme, ale využijeme isté princípy, aby sme vyvodili nejaké jednoduché závery.

a) Už viete, že entropia systému súvisí s počtom možných distribúcií častíc a energie. Ako sa podľa vás vo všeobecnosti mení entropia v rade pevná látka, kvapalina, plyn?

Pri počítaní entropie sa dajú príspevky k nej rozdeliť na štyri časti: translačnú, rotačnú, vibračnú a elektrónovú. V prípade jednoduchých plynov je jeden z nich oveľa väčší ako ostatné.

b) Aby bol príspevok k entropii významný, musí sa tepelná energia (určená vzorcom  $E = k_B T$ ) aspoň približne rovnať rozdielu medzi príslušnými energetickými hladinami. Keď je totiž tepelná energia príliš malá, všetky látky budú vo svojej základnej energetickej hladine, a teda podľa Boltzmannu je príspevok nulový! Ak je rozdiel medzi základným elektrónovým stavom a najbližším excitovaným rádovo 1 eV, bude elektrónový príspevok k entropii významný (pri laboratórnej teplote)?

c) Absolútna entropia argónu je  $154,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , zatiaľ čo tá pre oxid uhličitý je  $213,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Ich hmotnosť, ktorá určuje translačný príspevok k entropii, je veľmi podobná. Odkiaľ teda pochádza rozdiel? Viete niektoré príspevky určiť presne? Ktorý príspevok k entropii je najvýznamnejší?

d) Keďže jeden z týchto príspevkov je väčší ako ostatné a nemení sa až tak veľmi podľa povahy plynu, často sa dá zmena entropie odhadnúť podľa počtu molekúl na ľavej a pravej strane reakcie. Určite znamienko zmeny entropie (alebo či je blízka nule) pre tieto reakcie: Haber-Boschov proces, spaľovanie metánu pri 25 a 100 °C, výroba syntézneho plynu.

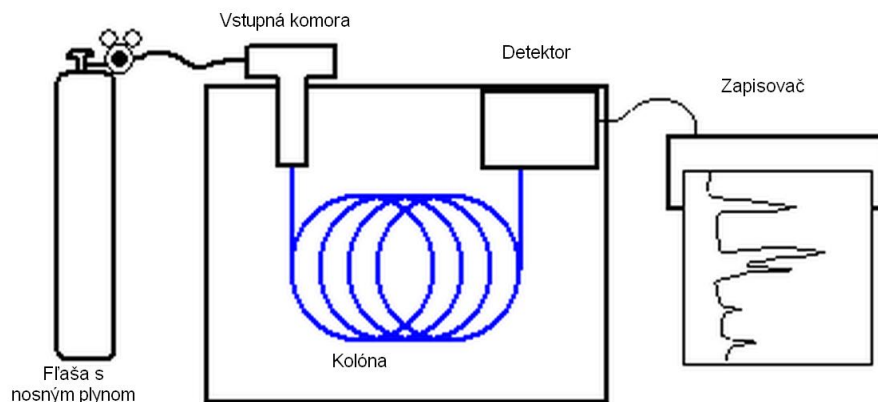
e) Pre väčšinu jednoduchých plynných látok sa experimentálne a vypočítané hodnoty pomerne dobre zhodujú. Pozitívnymi príkladmi môžu byť napríklad  $\text{N}_2$  a  $\text{HCl}$ . Existuje ale pár výnimiek, keď sú vypočítané hodnoty znateľne väčšie. Ako príklad si môžeme zobrať molekulu  $\text{CO}$ . Vedeli by ste vysvetliť, prečo sa hodnoty nezhodujú? Rada: Pri absolútnej nule musí byť kryštál úplne usporiadaný, aby bola entropia nulová.

Tak a to už by aj stačilo! Teda aspoň to si povedal Fero, pretože po zamýšľaní sa nad týmto všetkým mu, ako by sme mohli povedať, vzrástla entropia v hlave. Ale nemôže povedať, že to nebolo na nič dobré,

pretože keď sa na to vyspí, bude tomu všetkému určite rozumieť lepšie. A možno si bude aj niečo pamätať.

## S3: Organická chémia (Michal Májek)

V minulom kole ste sa v jednej úlohe stretli s modernou kombináciou plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom – GC-MS. V tomto kole si bližšie posvietime na oba diely tohto prístroja. Plynová chromatografia sa objavila už na prelome 40-tych a 50-tych rokov. Znamenala revolúciu v oblasti analýzy organických látok – až do jej vynálezu boli jediné rozumné metódy na stanovenie čistoty kvapalných látok meranie bodu varu a meranie indexu lomu. Často sa však stávalo, že okrem očakávaného produktu naraz destilovalo viacero látok (nečistôt) a výrobca to ani nezbadal a tak špinavý produkt predával ako čistú látku... Po objavení „plyňáku“ (ako sa plynovému chromatografu familiárne hovorí) mnohých čakalo nemilé prekvapenie, keď zistili, že čo to vlastne vyrábajú, predávajú – ale aj kupujú! Prvou oblasťou, kde sa plyňáky uplatnili, bola výroba palív – kde rafinérie vedeli po prvý raz garantovať zloženie benzínov (čo bolo dôležité pri palivách pre vtedy vynájdený prúdový letecký motor). Ako vlastne ten plyňák funguje? Najprv sa do vstupnej komory vstrekuje malé množstvo látky, ktorú chceme analyzovať. Potom sa začne postupne zvyšovať teplota vstupnej komory. Látky, ktoré sa tak odparia, sú unášané nosným plynom do kolóny (úzka, dlhá trúbka) naplnenej silikagélom. Takto dokážeme rozdeliť aj látky s podobnou štruktúrou. Na koniec kolóny môže byť zaradený detektor FID, alebo hmotnostný spektrometer.



Detektor FID (flame ionisation detector) atomizuje (rozbije na nabité atómy) vychádzajúce látky v prúde vodíkového plameňa. Vzniknuté ióny zvyšujú elektrickú vodivosť medzi platňami detektora – takže dokážeme detekovať množstvo látky, ktoré z chromatografu vyšlo. Platí, že intenzita signálu (integrál) je priamo úmerný látkovému množstvu analyzovanej látky:

$$I = k_A \cdot c_A$$

Pozor: konštanta  $k_A$  je materiálovou konštantou látky A – závisí na jej zložení, tj. na tom, koľko a akých iónov vznikne po spálení látky A vo vodíkovom plameni. A teraz k praktickej aplikácii:

Zvýšené počty zubných kazov a znížené kvóty na cukor spôsobili, že na Slovensku sa začalo menej sladiť (ak neveríte – tak sa len pozrite na kyslé tváre ľudí okolo vás). Ale kam s prebytočným cukrom? Novootvorená rafinéria „Nezábudka“ v Suchej nad Parnou sa rozhodla ho využiť na výrobu ekologických palív! Cukor najprv premenia kvasným procesom na etanol, ktorý potom dehydratujú na etylén, ktorý potom oligomerizujú na dlhšie alkény, ktoré nakoniec hydrogenujú na alkány:





ktorá sa dá použiť ako motorové palivo. Povedzte, či je takéto palivo vhodné skôr do zážihových, alebo vznetrových motorov.

**2b:** Na oddelenie *n*-hexánu zo zmesi produktov použili chemici z Nezábudky destilačnú kolónu – tam oddestilovali čistý *n*-hexán a zbytok sa expedoval z rafinérie ako palivo. Ako ste asi už vytušili, proces, ktorý chemici z Nezábudky používajú, nie je dokonalý. Pri oligomerácii etylénu im vznikajú okrem hexénu, okténu a decénu aj vyššie izoméry – dodecén, tetradecén, atď... Tie sú v ďalšom kroku hydrogenované na alkány a po oddestilovaní hexánu skončia v palive. Vysoký obsah tetradekánu v motorovom palive môže byť problematický – pretože mrzne pri 5 °C – takže by sa mohlo stať, že v zime proste nenaštartujete. Benzínové pumpy si preto vyžiadali od chemikov z Nezábudky, aby zanalyzovali obsah tetradekánu v dodávanom palive (pumpári verili, že obsah hexadekánu a vyšších alkánov je zanedbateľný). Chemici využili pri analýze plynovú chromatografiu s FID detekciou. Ako tzv. vnútorný štandard použili toluén. Všetky vzorky sa rozpúšťali v dichlórmetáne, ako v inertnom rozpúšťadle.

- Najprv do odmernej banky X dali 10.0 mg toluénu a nariadili ho 10.0 ml rozpúšťadla
- Potom do odmernej banky Y dali 10.0 mg čistého tetradekánu a nariadili ho 10.0 ml rozpúšťadla.
- Potom si pripravili tri vzorky, ktoré im budú slúžiť na zostrojenie kalibračnej krivky:
- Vzorku V1 pripravili z 0.25 ml roztoku X, 0.75 ml roztoku Y a nariadili na približne 2ml.
- Vzorku V2 pripravili z 0.5 ml roztoku X, 0.5 ml roztoku Ya nariadili na približne 2ml.
- Vzorku V3 pripravili z 0.75 ml roztoku X, 0.25 ml roztoku Y a nariadili na približne 2ml.
- Z každej zo vzoriek V1, V2, V3 bolo následne analyzované presne 10 µl na plynovom chromatografe.
- Potom si chemici pripravili vzorku paliva z rafinérie (označenú VPAL): do 1.00 g paliva pridali 10.0 mg toluénu. Zmes potom nariadili na približne 10 ml. Na plynovom chromatografe analyzovali presne 10 µl vzorky VPAL.

Výsledky analýz sú uvedené v nasledovnej tabuľke (toluén z kolóny vychádzal v čase 5.2 minúty, tetradekán v čase 8.9 minúty. V tabuľke sú uvedené intenzity jednotlivých signálov (ich integrály)):

	t = 5.2	t = 8.9
	min	min
V1	36	126
V2	97	113
V3	251	98
VPAL	22	31

Podľa normy je dovolený obsah tetradekánu v motorovom palive 2.5 hmotnostných percent. Vypočítajte, koľko tetradekánu obsahuje palivo z rafinérie Nezábudka a rozhodnite, či palivo vyhovuje norme. (Rada: Na spracovanie dát z kalibrácie využite softvér MS Excel, ktorý umožňuje kreslenie a výpočet regresnej priamky. Ak do detektora neprichádza žiadna látka, signál je rovný nule – kalibračná priamka preto musí prechádzať nulou.)

Koncom 60-tych rokov sa začína objavovať kombinácia plynového chromatografu a hmotnostného spektrometra – GC-MS. Výstup z kolóny plynového chromatografu je v takomto prístroji privedený do ionizačnej komory, kde sa ionizuje. Najjednoduchšia metóda ionizácie je elektrónová ionizácia – látka je bombardovaná rýchlymi elektrónmi, ktoré z nej vyrazia niektorý z valenčných elektrónov. Vzniknutý

katión radikál je potom urýchlený elektrickým poľom a detekovaný v detektore – takto môžeme zistiť molekulovú hmotnosť analyzovanej látky.

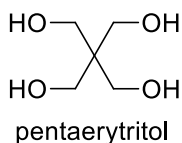
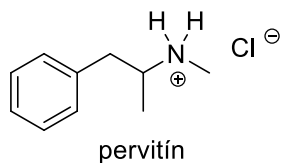
**3a:** Pri takejto metóde ionizácie sa väčšinou používajú na ionizáciu elektróny s veľmi vysokou energiou – 90 eV. Ak by sme postupne znižovali energiu bombardujúcich elektrónov, v jednom okamihu by do detektora prestali prichádzať ióny – nevideli by sme už žiaden signál. Napíšte aká je maximálna energia bombardujúcich elektrónov, pri ktorej by sme už nevideli signál hexánu. Viete, že v UV spektre hexán neabsorbuje žiarenie pri vlnových dĺžkach menších než 150 nm.

**3b:** Katión radikály, ktoré vznikajú v ionizačnej komore nie sú veľmi stabilné – môžu podliehať rôznym rozkladným reakciám. Ak sa stihnú rozložiť ešte pred tým, než vstúpia do detektora, neuvidíme ich na GC-MS spektre. Viete, že ióny sú v spektrometri urýchlené potenciálom 3 kV. Dĺžka dráhy od zdroja iónov po detektor, ktorú musia ióny prekonať, je 20 cm. Vypočítajte, akú životnosť musia aspoň mať ióny, aby sme ich dokázali v takomto usporiadaní detekovať.

V posledných desaťročiach sa metóda GC-MS používa hlavne vo forenznej analýze. Ak si pozriete ktorúkoľvek epizódu zo seriálov CSI či Bones, vždy sa tam objaví metóda GC-MS. Či už ide o analýzu drog z vlasov obete, či zvyškov výbušnej pumy, alebo hoci aj chilli omáčky, ktorou sa pokyckal páchatel' na mieste činu, GC-MS vždy zachráni deň a „zlí chlapani“ (alebo dievčatá) putujú za mreže. V skutočnosti situácia nebýva však zďaleka tak idylická. Mnohé z látok sa takto vôbec analyzovať nedajú, inokedy sú zasa výsledky analýz nepriekazné...

Do centrálnych laboratórií federálnej kriminálnej ústredne nastúpil nováčik – kapitánka Novotná. Hneď v prvý deň ju čakajú tri ťažké prípady – a pri ich riešení potrebuje vašu pomoc!

**4a:** Prvý prípad. V tomto týždni bola nahlásená krádež veľkého množstva ťažkej vody z odstavenej elektrárne A1 v Jaslovských Bohuniciach. Takýto materiál by mohol slúžiť pri výrobe atómovej zbrane. Na hraniciach vo Vyšnom Nemeckom bola o deň po krádeži zadržaná podozrivá cisterna – podľa dokladov naplnená čistou vodou... Vzorku vody zaslali do laboratória kpt. Novotnej. Tá chce využiť na analýzu vzorky GC-MS. Má to ale malý háčik – kolóna plynového chromatografu nemôže prísť do styku s vodou – došlo by k absorpcii vody a deštrukcii kolóny. Poradte kpt. Novotnej ako pomocou GC-MS zistiť či vzorka obsahuje ťažkú, alebo obyčajnú vodu.



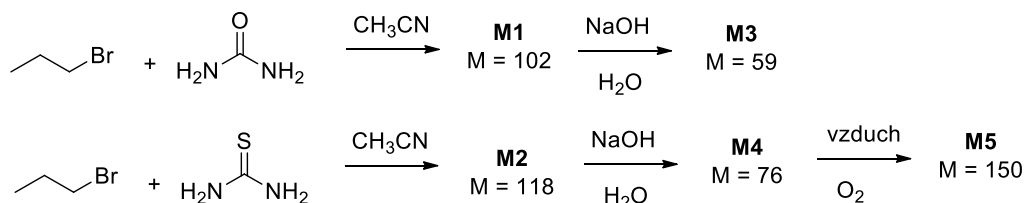
**4b:** Druhý prípad. V chatovej oblasti „Ahoj“ v Bratislave sa dlhšie okolo jednej chatky vznášal podivný zápach. Privolaná policajná hliadka pri domovej prehliadke našla väčšie množstvo chemického skla a niekoľko vriec plných bieleho prášku. Majiteľ chaty tvrdí, že sa jedná o hnojivo NPK na prihnojovanie jahodového záhonu. Polícia si skôr myslí, že sa jedná o pervitín. Kpt. Novotná by na analýzu prášku chcela použiť GC-MS. Problémom ale je, že pervitín sa vôbec neodparuje. Navrhните, čo má kapitánka urobiť, aby pomocou GC-MS zistila, či je v prášku pervitín.

**4c:** Tretí prípad. Pomocou veľmi tajného informátora sa polícia dozvedela o teroristickej skupine „Jiříkovo vidění“, ktorá plánuje pumový útok na metro v Prahe. Pri zásahu v tajnom bunkri teroristov sa našlo

veľké množstvo neznámeho bieleho prášku (ako obvykle ☺). Policajti si myslia, že by sa mohlo jednať o pentaerytritol – prekursor pre výrobu plastickej trhaviny Semtex. Kapitánka Novotná by ho tiež chcela zanalyzovať pomocou GC-MS. Pentaerytritol sa síce odparuje – ale až pri teplote vyše 400 °C. Najvyššia pracovná teplota kapitánkinho plynového chromatografu je ale len 300 °C. Navrhnete, ako má kapitánka postupovať v tomto prípade.

Technika GC-MS však nepomáha len policajtom pri odhaľovaní kriminality – je to aj nenahraditeľný pomocník organického chemika pri štúdiu mechanizmov a reaktivity látok. Umožňuje nám totiž urobiť analýzu reakčnej zmesi aj počas reakcie – a tak môžeme zachytiť aj nestabilné medziprodukty.

Aby sme mohli porovnať reaktivitu dvoch podobných zlúčenín – močoviny a tiomočoviny – nechali sme ich reagovať s propylbromidom v acetonitrile za zvýšenej teploty. Izolovali sme medziprodukty **M1** s **M2**. Tie sa v zásaditej vode transformovali na produkty **M3** a **M4**. Zatiaľčo produkt **M3** bol na vzduchu stály, produkt **M4** sa pri dlhšom stáťí na vzduchu menil na produkt **M5**.



**5a:** Všetky produkty **M1-M5** sme analyzovali pomocou GC-MS. Zistené molekulárne hmotnosti sú uvedené v schéme. Látku **M5** sme navyše podrobili elementárnej analýze a zistili sme, že obsahuje len prvky C,S,H. Navrhnete štruktúry **M1-M5**.

**5b:** Zo zistených dát je jasné, že reaktivita močoviny a tiomočoviny s elektrofilom sa podstatne líši. Pokúste sa vysvetliť prečo.

**5c:** Navrhnete, akou inou metódou by ste vedeli pripraviť látky **M3** a **M5**. Navrhnete tiež nejakú metódu, ktorou by ste získali *n*-propylbromid z nejakého nehalogenovaného prekursoru.

Ako sme sa dozvedeli v predchádzajúcich úlohách, metóda GC-MS je vhodná, ak potrebujeme zistiť, aké látky máme v nejakej neznámej zmesi. Metóda GC-FID je naopak vhodná, ak chceme zistiť, aké množstvo tej-ktorej látky máme v zmesi. Nevýhodou GC-FID je fakt, že si pred samotným meraním musíme zostrojiť kalibračnú krivku – takže na začiatok potrebujeme určité množstvo čistého štandardu, ktorý potom chceme stanovovať.

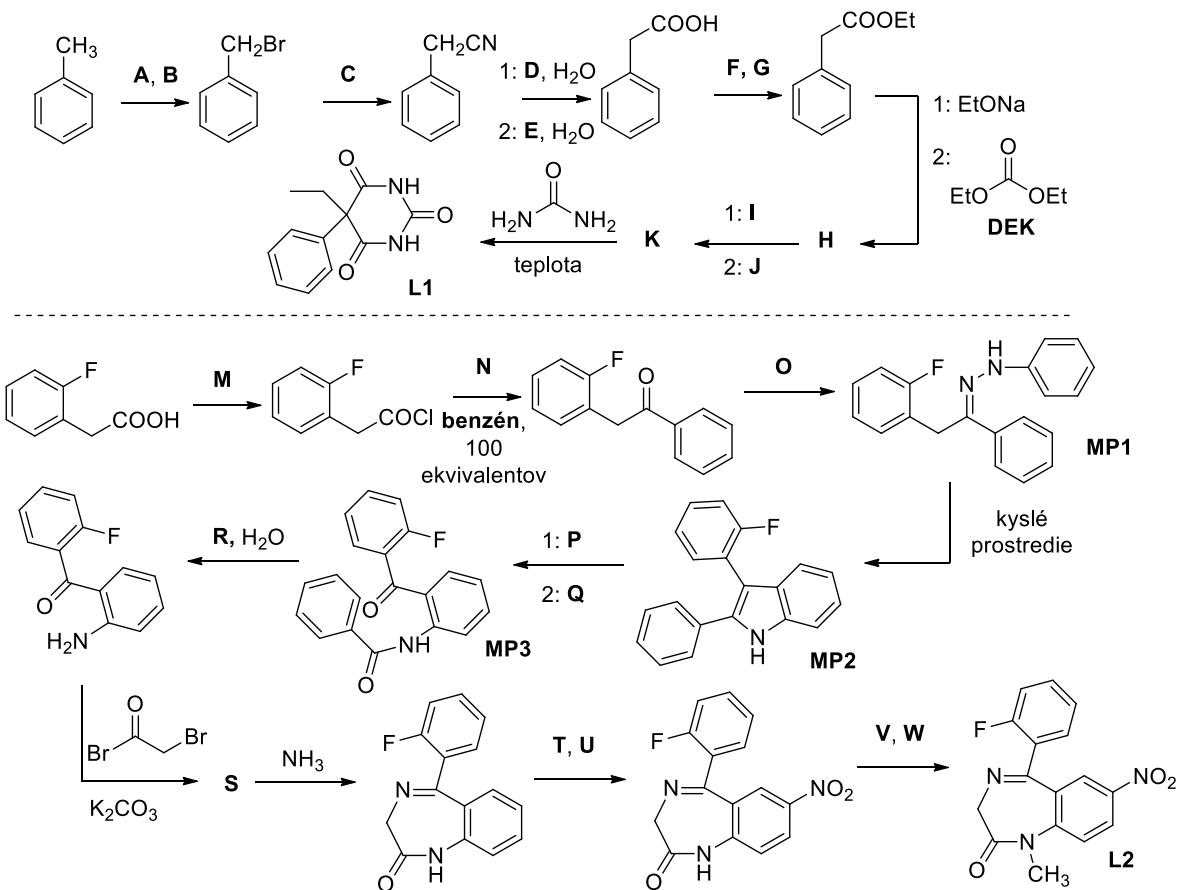
Naša známa – kapitánka Novotná – dostala na starosť novú haldu prípadov. Po celej republike šarapatí gang pod názvom „Uspávači hadov“. Ich *modus operandi* je nasledovný – najprv sa so svojou obeťou zoznámia v krčme, hostinci, bare, pajzli, putike..., skamarátia sa s ňou a kúpia jej niekoľko pohárikov. Obeť sa následne zobúdzda v priekope, nič si nepamätá a chýbajú jej peniaze, doklady, spodné prádlo, ľudská dôstojnosť, atď... Kpt. Novotná si myslí, že uspávači obetiam niektorý z drinkov vylepšia o prostriedok na spanie. Aby mohla stanoviť množstvo drogy v pohároch, ktoré sa zaistili pri obhliadke

miesta činu, potrebuje si najprv nasyntetizovať štandardy uspávacích látok. Kapitánka si myslí, že uspávači by mohli používať komerčne dostupné lieky na spanie **L1** a **L2** (schéma je na nasledovnej strane).

**6a:** Doplňte činidlá/medziprodukty **A-K** a **M-W**. (Rada pre premenu medziproduktu **MP2** na **MP3**: dvojitá väzba v takomto indole sa chová ako izolovaná dvojitá väzba)

**6b:** Navrhnite, ako by ste pripravili dietylkarbonát **DEK**.

**6c** (len štvrtáci): Navrhnite mechanizmus premeny medziproduktu **MP1** na **MP2**. (Rady: Kyslé prostredie podporuje tautomerizáciu, ako aj odštiepenie amoniaku v poslednom kroku. Jedným z krokov je elektrocyklizácia)



## S4: Biochémia (Michal Pozník)

Ružena bola odjakživa smoliarka. Ako dieťa zažila veľa roztopašných pádov a detských vylomenín. Každý sme si tým prešli. Na univerzite zažila veľa dobrých večierok s kamarátmi, aj sa pilo, aj sa zabávalo, sem tam zlý úsudok a alkohol viedli k rozhodnutiam, ktoré neskôr ľutovala. Vždy bola ale veľmi zvedavé dievča a aj keď čelila nepríjemným veciam, aby sa ukludnila, vždy si o nich čo to naštuovala.

1. Na akom princípe funguje tehotenský test? Čo sa využíva pri tomto teste, ktorá látka sa analyzuje a ako to prebieha?
2. Tento typ stanovenia má istý názov. Aký? Pri určení gravidity ide o kvalitatívny test. Uveďte príklad, ako by ste touto metódou stanovili kvantitatívne obsah (nejakého) analytu.
3. Existuje veľa liečiv, ktoré boli objavené najprv v prírode (aspirín z vrbovej kôry), ale pre bežné použitie sú vyrábané plne synteticky „z ropy“. Naopak niektoré látky ako steroidy, vrátane látok pre hormonálnu antikoncepciu, sa vyrábajú semisynteticky (používa sa prírodný prekurzor, ktorý sa potom chemicky upraví). Uveďte príklad a štruktúru dvoch typov (dve plne syntetické a dve semisyntetické látky) takýchto biologicky aktívnych látok (liečiv, alebo drog), a z čoho sa pôvodne získali (odkiaľ pochádza prekurzor na ich prípravu). Skúste vysvetliť prečo sa nevyplatí pripravovať steroidy totálnou syntézou, ale aspirín áno.

V posledných rokoch sa ochorenie AIDS rozšírilo po celom svete. Už dávno nie je doménou rozvojových krajín, ale môžeme sa s ním stretnúť aj u nás – v Európe...

4. Kedy sa môže robiť test na HIV a prečo, aké sú prvé príznaky retrovirálnej nákazy? Aké látky sa stanovujú pri tomto teste?

Pre Ruženku našťastie všetko dobre dopadlo a bola vždy zdravá a netehotná. Časom si nechala predpísať hormonálnu antikoncepciu. Je všeobecná predstava, že hormonálna antikoncepcia je bezproblémová, ale môže napríklad zvýšiť pravdepodobnosť trombózy, a našej Ruženke smoliarke sa to samozrejme stalo<sup>8</sup>. Našťastie sa z toho všetkého dostala, ale efekt zrážania krvi ju fascinoval natoľko, že ho trochu podrobnejšie študovala.

5. Vznik zrazeniny v krvi je veľmi sofistikovaný proces, ktorý umožňuje veľmi rýchlu reakciu na poškodenie tkaniva a vznik rany. Stručne popíšte, ako tento proces vyzerá a hlavne ako príroda zariadila, že prebieha takou bleskovou rýchlosťou.
6. Ktorý proteín je finálne zodpovedný za tvorenie zrazeniny, ktorá zaceluje ranu? Z ktorého proteínu je produkovaný a odkiaľ sa berie pri poranení?
7. Jeden dôležitý vitamín je nevyhnutný pri štiepení protrombínu, ktorý? Istý typ liekov proti zrážanlivosti krvi je odvodený od tohto vitamínu. Napíšte príklad takéhoto liečiva a jeho účinok. Fun fact: Jedna podobná látka sa používa ako jed na myši, ktorá?
8. Ako môže byť vlastne štruktúra lieku proti zrážanlivosti odvodená od vitamínu, ktorý ju podporuje? Vysvetlite tento typ interakcie.

---

<sup>8</sup> [European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology](#) Volume 95, Issue 2, Pages 193-197, April 2001

9. Keď protrombín reaguje za asistencie spomínaného vitamínu, dochádza k jeho modifikácii a to na C- zakončeníach glutámových aminokyselín. K akej modifikácii dochádza a ku ktorému iónu má takéto zoskupenie afinitu a prečo?
10. Tak ako ľudské telo môže zrazeniny vytvárať, môže ich aj rozkladať. Ktorý enzým je za to zodpovedný?
11. Niektorí ľudia majú opačný problém - a to taký, že sa im nedostatočne zráža krv. Ako sa táto choroba volá a ako vlastne z biochemického hľadiska funguje?

Ruženka má v živote pech - o tom po tom, ale už je slušná a striedma, nepije a nefajčí. Ale aj tak jedného dňa na ňu došiel sužujúci smäd, ktorý neuhasiť žiadne množstvo vody - až došla k doktorovi, ktorý jej diagnostikoval cukrovku.

12. Prečo sa cukrovka prejavuje ukrutným smädom?
13. Podľa čoho sa zisťuje u cukrovkárov, či dodržiavali diétu odporúčanú doktorom, či mali veľké výkyvy v hladine cukru v krvi? Napíšte chemickú reakciu, ktorá je zodpovedná za tento jav.
14. Akým spôsobom sa (nie až tak dávno) určoval obsah glukózy v moči?

Ruženka nakoniec vyštudovala biochémiu, správa sa slušne, je vydaná, žije zdravo, svoje deti necháva očkovať, pravidelne chodí do divadla na Novú Scénu, pozerá Panelák a už žiadne veľké zdravotné komplikácie nikdy nemala.

Bonusová otázka: Poznáte meno českého vedca, ktorého lieky sú jedny z najúčinnějších v liečbe HIV (pozn: liečba neznamena, že chorobu naozaj vyliečia!).

Korešpondenčný seminár z chémie 2013/2014  
21. ročník, 2. séria

Autori: Ladislav Hovan, Ľubica Krausková, Michal Májek, Juraj Malinčík, Jela Nociarová, Michal Pozník,  
Marek Vician

Recenzenti: Ladislav Hovan, Stanislav Kedžuch, Ľubica Krausková, Michal Májek, Juraj Malinčík, Jela  
Nociarová, Michal Pozník, Marek Vician

Editor: Michal Májek

Táto publikácia prešla odbornou recenziou, ale neprešla jazykovou úpravou.

<http://chem.korsemsk>

Vyšlo 15.1.2014

© 2014