

osvrti

Međunarodna kemijska olimpijada 2009.

Sveučilište u Cambridgeu, Cambridge, 18. – 27. srpnja 2009.

Tomislav Cvitaš^a i Branka Zorc^b

^a Kemijski odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb

^b Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, Zagreb

Svake se godine u srpnju održava natjecanje najboljih učenika općih srednjih škola iz kemije na međunarodnoj razini. To je tzv. Međunarodna kemijska olimpijada (IChO, *International Chemistry Olympiad*). Po četiri odabrana učenika predstavlja svaku zemlju sudionicu tog natjecanja, a njih danas ima 67 sa svih kontinenta (slika 1).



Slika 1 – Natjecatelji iz 67 zemalja

Kemijske olimpijade počele su 1968. godine, kao što smo već ranije opširnije opisali,¹ a ovogodišnja je olimpijada bila 41. po redu. Hrvatska punopravno sudjeluje od 2000. godine, dakle nama je to jubilarno 10. natjecanje. Učenici koji su predstavljali Hrvatsku bili su **Petra Vizjak**, učenica 4. razreda Varaždinske Prve gimnazije, **Filip Vranješević**, učenik 2. razreda i **Igor Marković**, učenik 3. razreda, obojica iz Pete gimnazije u Zagrebu te **Kristina Kučanda**, učenica 3. razreda Prve gimnazije u Zagrebu. Oni su svi već više godina sudjelovali na državnim natjecanjima iz kemije, zatim na pripremama za olimpijadu i krajem travnja odabrani su na temelju izlučnog testa. U tim su pripremama uz nas sudjelovali prof. dr. sc. Valerije Vrčec (FBF), dr. sc. Tomislav Portada (IRB), kao i naši bivši olimpijci Marko Košiček (IChO 2003), Mijo Šimunović (IChO 2005), Matea Vlatković i Filip Topić (oboje IChO 2006), danas studenti doktorskog, diplomskog i preddiplomskog studija kemije na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu. Drugi dio priprema za odabranu četvorku sastojao se u eksperimentalnom radu u laboratorijima Kemijskog odsjeka PMF-a, pod voditeljstvom dr. sc. Vlaste Allegretti-Živčić, dr. sc. Vesne Petrović Peroković (obje PMF) i dr. sc. Tomislava Portade.

Kalendar natjecanja

Organizacija IChO već godinama teče prema uhdanom rasporedu. **Prvi je dan** predviđen za dolaske i registraciju brojnih timova – ove ih je godine bilo 67. **Drugi dan** na Svečanom otvaranju domaćini su nam zaželjeli dobrodošlicu, prije svega profesorica Alison Richard, čelnica Sveučilišta u Cambridgeu (*Vice-Chancellor*, ekvivalentno našem rektoru), 344. osoba i prva žena na tom položaju te profesor C. David Garner, predsjednik Kraljevskog kemijskog društva (RSC, *Royal Society of Chemistry*). Profesorica Richard ukratko je spomenula dugogodišnju povijest Sveučilišta, koje ovu godinu slavi kao 800. od osnutka, i koje se stalno zalaže za izvrsnost u znanstvenom istraživanju i u poučavanju. Dokazi o tome nisu spominjani, no svi smo ih bili svjesni.

Impresivna je to ustanova, pogotovo za nas koji dolazimo iz deklariranog društva znanja, koja je kroz dugu povijest od osam stoljeća neprestano u vrhu svjetske znanosti i visokoškolske nastave. Istaknuta je otvorenost prema idejama, u razmjeni i kritičnom vrednovanju i nadopunjavanju tih ideja. Trenutačno se u Cambridgeu školuju studenti iz 102 zemlje svijeta, a vrlo je vjerojatno da će i neki od ovogodišnjih olimpijaca dio svog studija i usavršavanja obaviti u Cambridgeu. Prvi profesor kemije bio je ovdje imenovan 1702. godine: Giovanni Francesco Vigani, apotekar iz Verone, dok je kemija bila više vezana uz magiju nego uz sustavno znanstveno istraživanje. To je najstarija kontinuirano zaposjednuta profesura iz kemije na Britanskom otočju. No kemija se silno razvila od onog vremena i mnogi su znanstvenici baš ovdje tome pridonijeli. Ovdje su u Cavendish-laboratoriju postavljeni temelji našeg shvaćanja strukture atoma (J. J. Thomson, E. Rutherford, N. Bohr, F. W. Aston, G. P. Thomson, P. A. M. Dirac, J. Chadwick) pa i strukture kristala i molekula (W. H. Bragg i L. W. Bragg) te velikih bioloških molekula (F. Sanger, F. Crick, J. D. Watson, J. C. Kendrew, M. Perutz, W. Gilbert, A. Klug, J. E. Walker), odnosno temelji danas najpropulzivnije znanosti molekularne biologije. Sveučilište u Cambridgeu vodeće je u svijetu po broju nobelovaca koji su ovdje boravili kao studenti, istraživači ili nastavnici – njih 83. No i prije Nobelovih nagrada tu su bili vodeći svjetski znanstvenici koji se spominju u svim udžbenicima kao utemeljitelji znanstvenih disciplina, npr. Isaac Newton za klasičnu fiziku, Charles Darwin za biološku evoluciju, James C. Maxwell za elektromagnetizam. I sada su u mnogim područjima u samom vrhu istraživanja, a isto tako u nastavi. Oxford i Cambridge, zajednički zvani Oxbridge, su sustavom koledža u bliskoj suradnji sa sveučilištem postigli izvanredne uspjehe i ne pada im na pamet mijenjati to za bolonjski sustav. Dapače, cilj je bolonjskog sustava pokušati barem djelomice kopirati taj stoljećima najkvalitetniji model visokoškolske nastave s manje frontalnih predavanja i mnoštvom gotovo individualnih vježbi u koledžima. Grupa studenata u tim vježbama u Cambridgeu ne smije prelaziti tri! Usporedite to s grupa-

ma studenata na vježbama na Sveučilištu u Zagrebu. Ovdje se od prve godine studija studiraju zajednički prirodne znanosti, a svaki si student bira predavanja s težištem u kemiji, biologiji, geologiji, fizici ili matematici. Studenti su odabrani po izvrsnosti među najboljima na temelju uspjeha u školi i usmenog razgovora, neposrednije su vođeni, a oni rijetki, koji su se upisali, ali nisu baš ambiciozni, nemaju šanse eskivirati svoje obveze. O svakom se satu vježbi za svakog studenta vodi točna evidencija, što nije ni teško ako ih je najviše tri na nastavnika po satu.

Profesor Garner, predsjednik najstarijeg i po članstvu najbrojnijeg udruženja kemičara u Europi (45 000 članova), opisao je kemiju kao znanost koja danas ima jednu od vodećih uloga u razvoju čovječanstva i koja će to nesumnjivo zadržati u budućnosti. Istaknuo je da toliko ovdje okupljenih mladih ljudi s talentom i entuzijazmom pokazuje da će kemija i dalje doprinisiti dobrobiti čovječanstva kao što piše u samom grbu RSC (*pro scientia et humanitate*).

Nakon tih kratkih pozdravnih govora bez ijednog političara, predsjedavajući upravnog odbora IChO, profesor Duckhwan Lee iz Koreje, oslovio je skup ističući da 41-godišnja povijest IChO djeluje bljedilo u odnosu na Cambridge ili Kraljevsko kemijsko društvo, ali je ipak za mnoge poticaj u daljnjem usavršavanju u kemiji i da glavna vrijednost, koja se tim natjecanjima stječe, nisu rangovi i medalje te njihova boja, nego činjenica da mladi i marljivi ljudi s entuzijazmom istražuju, upoznaju se i stječu prijateljstva koja mogu ponekad potrajati i cijeli život. A naglasiti treba da će u njihovim glavama i rukama u nedalekoj budućnosti ležati dobar dio razvoja kemije.

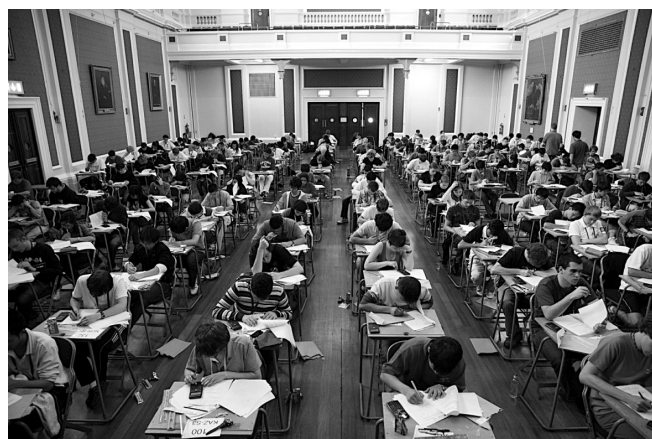
Nakon tih ozbiljnih, lijepih i toplih riječi ulogu je preuzeo profesionalni voditelj predstave. Uobičajeno je da se pri otvorenju IChO sve zemlje članice prozivaju i predstavljaju i da se to popratni glazbenim ili sličnim kulturnim prilogom tipičnim za zemlju domaćina i tamošnju kulturu, no ovaj puta su to Britanci željeli izmijeniti uz tipičan britanski izgovor da nemaju svoje kulture. Izveli su duhovitu pantomimsku predstavu u kojoj su sve zemlje spominjane, iako je to katkad bilo teško pratiti onima koji nisu toliko vični engleskom jeziku i humoru.

Poslije otvaranja bili smo na domjenku gdje su mentori, ali i poneki učenici, susretali i pozdravljali svoje poznanike od ranijih susreta. Potom se krenulo na posao. Mentori su morali pregledati radne stolove i pripremljene kemikalije svojih učenika u kemijskom i zoološkom odjelu Sveučilišta. Omogućiti laboratorijska radna mjesta za 250 učenika zahtjevno je i za velika sveučilišta, a po broju studenata Cambridge je ipak znatno manji od Zagreba. Zatim smo dobili tekstove o praktičnim zadacima i odvezeni smo autobusima u Oxford kako bi se izbjegla mogućnost kontakta s učenicima. U Oxfordu, gdje smo bili smješteni u koledžu St. Anne's, nakon večere imali smo zajedničku raspravu o zadacima koja je trajala do pola noći i u kojoj su razmatrane sve primjedbe te je dogovoren revidiran tekst zadataka.

Treći je dan za mentore namijenjen prevodenju zadataka s engleskog na materinji jezik učenika kako bi svi imali podjednake uvjete na natjecanju. To smo radili u zgradi za ispite Oxfordskog sveučilišta, gdje je jedna velika dvorana bila opremljena računalima, po jedno za svaku zemlju članicu. Većina mentora imala je još i svoja prijenosna računala, tako da se posao mogao podijeliti između dva mentora i relativno brzo prevesti sav tekst, umnožiti za četiri učenika i na vrijeme predati. Jasno, prevodenje nije jednako opterećenje za sve mentore. Mnogima je prvi jezik engleski (Amerika, Kanada, Australija, Singapur, Novi Zeland, itd.), Nijemci, Švicarci i Austrijanci dijele međusobno taj posao, tako čine i predstavnici Latinske Amerike sa Španjalcima pa Portugalci s Brazilcima. Prevodenja na arapski, kineski i neke istočnoeuropske jezike obično dulje traje. Navečer su kuverte za pojedine učenike prevezene u Cambridge, gdje se četvrti dan održavao praktični dio ispita. Dok su mentori bili zaposleni prevodenjem, učenici su imali priliku posjetiti dvorac Belvoir u Leicestershireu, možda i za vježbu neobičnog engleskog izgovora ([Bi:və] i [Lestɔʃɪə]), i tamo sudjelovati u viteškim igrama.



Slika 2 – Rješavanje praktičnih zadataka



Slika 3 – Rješavanje teorijskih zadataka

Mentori su **četvrti dan**, dok su učenici bili pet sati zauzeti rješavanjem tri eksperimentalna zadatka (slika 2), razgledavali Oxford – još starije (osnovano 1167. godine) i podjednako poznato sveučilište sa sličnim načinom održavanja nastave i sličnim odnosom sveučilišta i koledža. Rekli bismo da je u društvenim i humanističkim znanostima Oxford još istaknutiji od Cambridgea. Tu je školovan 21 britanski premijer (od Drugog svjetskog rata samo dva nisu školovana u Oxfordu), no i mnogi vodeći državnici iz svijeta (npr. Bill Clinton, Indira Gandhi). Popodne smo dobili prijedloge teorijskih zadataka, a večer smo proveli u diskusiji o bodovanju i revidiranju zadataka dok na kraju nije prihvaćena konačna verzija. Ta se rasprava redovito vodi u dvije skupine: jedna je više vezana uz opću i fizikalnu kemiju, a druga uz organsku i biokemiju. Zato je dobro da i mentori što kompetentnije pokrivaju oba područja tako da svaki sudjeluje u odgovarajućoj skupini.

Ta konačna verzija se **peti dan** prevodila, a učenici su imali dan za odmor i upoznavanje Cambridgea. Tu je bilo razgledavanje koledža, igre *cricketa*, vožnje čamcima pomoću motke (*punting*), nogometa i sl.

Šesti dan je opet ozbiljan za učenike. Pet je sati, od 9:00 do 14:00, bilo predviđeno za rješavanje šest teorijskih zadataka (slika 3). U svakom od njih ima dosta potpitanja i svi se odgovori kasnije boduju. Velikoj većini učenika pomoglo bi više vremena. No nakon zadaća i ručka krenuli su iz Cambridgea za London na večernji susret s mentorima. Mentori su, naime, već ujutro, nakon što su svoju prtljagu predali u kamion za Cambridge, autobusima iz Oxforda krenuli za London. Uz zanimljive priče vodiča o znamenitostima Londona doveli su nas na ručak u zgradu Kraljevskog društva

(*Royal Society of London for Improving Natural Knowledge*), što je kao naša HAZU, s time da je umjetnost u Ujedinjenom kraljevstvu izdvojena u Royal Academy of Arts. Povijest te akademije u suštini je povijest znanosti. Osnovana je 28. studenoga 1660. godine (priprema se za obilježavanje 350. godišnjice osnutka) kao bezimeno društvo ugledne skupine znanstvenika, među kojima su bili npr. Robert Boyle i Christopher Wren, koje je dobilo povelju kralja Charlesa II. Prvu su zgradu u srcu Londona dobili za predsjedništva Isaaca Newtona 1710. (*Crane Court*), a od 1967. su sa 120 službenika u *Carlton House Terrace* uz *St. James' Park*. U zgradi su slike najvažnijih članova i impresivno je vidjeti taj velik broj ljudi koji su znatno pridonijeli našem razumijevanju prirode, medicine i tehnike.

Popodne je bilo slobodno za razgledavanje Kensingtona, a zajednička večera i druženje s učenicima organizirani su u Prirodoslovnom muzeju (*Museum of Science*) među kosturima dinosaura i mnogih drugih izumrlih i živućih vrsta. Od učenika smo čuli prve dojmove: da nam je bar bilo više vremena, trebali smo više učiti, u tom zadatku smo nešto previdjeli, ovo smo zaboravili, u eksperimentalnom dijelu nešto nije išlo, nije bio dobar reagens, na to sam izgubio dosta vremena, itd, itd. No ipak je veliko olakšanje kada su svi testovi prošli i kada se može bezbrižno uživati u zanimljivostima koje Engleska može pružati. Bila je to lijepa večera u zanimljivoj ambijentu i tek oko dva sata u noći vratili smo se u Cambridge: učenici u Trinity College (najslavniji u Velikoj Britaniji iz 1546. godine), mentori u Robinson College (najmlađi u Cambridgeu iz 1977.).

Mentorima posao time nije završen. **Sedmi se dan** ispravljaju zadatke: mentori ispravljaju kopije zadataka svojih učenika, a svaki autor zadatka taj zadatak za sve učenike – njih 250.

Osmi se dan onda uspoređuju i usklađuju ocjene mentora i autora, no mora se reći da su organizatori korektno ocjenjivali odgovore i u dilemama su uvijek bili u korist učenika. Pazilo se da nema dvostrukog kažnjavanja: da se zbog jednog pogrešnog rezultata koji se kasnije primjenjuje u drugom potpitanju ponovno ne oduzimaju bodovi. Bitno je da je postupak ispravan. Navečer tog dana na zajedničkoj se sjednici određuje kako će se podijeliti medalje. Najboljih (10 ± 2) % dobivaju zlatnu medalju, sljedećih (20 ± 2) % srebrnu i daljnjih (30 ± 2) % dobivaju brončanu medalju. Mnogo je to medalja, no te nisu ni bitne kao što su ugledni govornici već na otvorenju naglasili. Ti su učenici došli iz potpuno različitih školskih sustava, uz potpuno različite načine priprema za natjecanje u potpuno različitim uvjetima i sigurno je da se na temelju postignutih rezultata na IChO ne može objektivno vrednovati mlade kemičare. No nema sumnje da su svi ti brojni učenici vrlo sposobni, puni entuzijazma i s velikim zanimanjem za kemiju te da su osim toga marljivi i spremni uložiti dodatne napore. Uspjesi koje na taj način postižu u ranoj dobi jesu zadivljujući. Lijepo je vidjeti kako i dalje ostaju uvijek na vrhu tijekom preddiplomskih, diplomskih i doktorskih studija. Kemijska olimpijada im omogućuje da se upoznaju s vršnjacima sličnih interesa i sposobnosti iz svih krajeva svijeta, da upoznaju druge sustave i nauče ih poštivati, a da ne prestanu cijeniti svoje. Na ovoj su olimpijadi sigurno mnogo toga vidjeli i dijelom upoznali te dobili poticaj da se dalje usavršavaju i trude.

Zadnji dan IChO, **deveti dan** u našem kalendaru, obilježen je završnom ceremonijom dodjeljivanja medalja. Ceremonija je održana u kapelici King's Collegea, sakralnoj građevini iz 16. stoljeća vrhunske arhitektonske i kulturne vrijednosti (slika 4). Za nas je možda neobično da bi se u crkvi održalo dodjeljivanje medalja i slaba je strana toga bilo da se u zadnjim redovima zbog jeke usprkos razglasa nije moglo razumjeti što se naprijed govorilo. Prvo su abecednim redom prozivani učenici koji nisu osvojili medalje pa su dobivali svjedodžbe o sudjelovanju. Zatim je 10 % najviše rangiranih učenika bez medalja primilo pohvalnice, a onda su redom od najnižeg prema sve višem rangu prozivani oni koji su osvojili medalje. Tu su bili i naši Igor Marković te Filip Vranješević



Slika 4 – The Backs King's College uz rijeku Cam s postavljenim šatorom za završni banket



Slika 5 – Hrvatska ekipa sa zasluženim odličjem u kvadratnom dvorištu King's Collegea: Filip, Petra, Igor i Kristina

u brončanoj skupini te Petra Vizjak kao srebrna (slika 5). Još jednom svima iskrene čestitke. Zlatne je medalje osobno učenicima uručivao pokrovitelj ovogodišnje kemijske olimpijade Sir Harold Kroto, dobitnik Nobelove nagrade 1996. godine za otkriće buckminsterfullerena, C_{60} , i našim teorijskim kemičarima dugogodišnji dobar prijatelj koji redovito prisustvuje znanstvenim sastancima na Brijunima.

Zgodno je ovdje spomenuti i neke zanimljivosti. Ove je godine najuspješnija bila ekipa iz Tajvana s osvojena četiri zlata. Inače uvijek prvi, Kinezi i Rusi ovaj su se puta morali zadovoljiti sa "samo" po tri zlata i jednim srebrom. Ekipa SAD-a je nakon duljeg vremena uspjela osvojiti jedno zlato (i tri srebra). Japan, kao domaćin sljedeće IChO 2010, također se znatno popravio: osvojio je dva zlata, srebro i broncu. Zanimljivo je spomenuti da je najmlađi učenik trinaestogodišnji Dominik Stefanko iz Slovačke osvojio najviše srebro, a imat će pravo još četiri godine sudjelovati na IChO. Naša najbolja učenica Petra Vizjak već je lani kao učenica trećeg razreda sudjelovala na IChO u Budimpešti. Dodatno iskustvo i trud urodili su iznimnim uspjehom – srebrnom medaljom. Naš drugorangirani Filip Vranješević s osvojenom broncom učenik je drugog razreda i nadamo se da će sudjelovati još 2010. i 2011. godine na IChO, a i Igor Marković na sljedećoj olimpijadi u Japanu. Najveći broj bodova postigao je Ruibo Wang iz Kine (92,8 %).

Odmah iza apsolutnog prvaka bio je Assaf Mauda (91,3 %) iz Izraela koji je najbolje riješio eksperimentalni dio testa.

Završna svečana večera održana je na livadi King's Collegea u ogromnom šatoru (72 m × 36 m, slika 5). Možda to ovako djeluje neprikladno za svečanost, no taj je šator bio uljepšan zavjesama, imao je brojne lustere, lijepo uređene stolove za svaku pojedinu zemlju s odgovarajućom zastavicom i tapison preko trave na podu. Pokraj je bio mali šator bez bočnih stijenki za pušače (također vidljiv na slici 4 i, tipično za Engleze, dva luksuzna WC-a u kontejnerima, ali u stilu najboljih stogodišnjih hotela, s drvom obrubljenim pločicama, slikama, cvijećem, lijepim osvjetljenjem i zlatnim armaturama, a pritiskom na sklopku i uz klasičnu glazbu.

Catalyzer

Tijekom cijelog natjecanja svakodnevno izlazi Catalyzer, bilten na "međunarodnom" engleskom, prepun zanimljivosti iz kemije i događanja na IChO. Događaji od prethodnog dana popraćeni su brojnim fotografijama. Opisane su i znamenitosti koje će se prema programu posjetiti te njihova povijest, a i vremenska prognoza. Zatim su navedene još zgodne zagonetke te neke kulturne i jezične zanimljivosti. Prvi broj Catalyzer izlazi zadnji dan prethodne olimpijade. Tako smo već dobili Catalyzer broj 1 za IChO 2010 koja će se održati u Tokiju sljedećeg srpnja.² Tu su dobrodošlice čelnika ustanova domaćina, ministra obrazovanja, a onda još neke upute i zanimljivosti. Tako je navedeno kako se slažu ždralovi od papira (origami) i kako se na japanskom kaže dobro jutro, dobra večer, da, ne, molim, hvala i sl., pa i kako se to piše. Ove godine, kada je olimpijada održana u Engleskoj, nije bilo smisla navoditi te jednostavne riječi, jer ih svi učenici i mentori znaju. No zato su istaknute teškoće koje stranci imaju s engleskim izgovorom zbog nedosljednosti tog jezika u kojem je četvrtina riječi latinskog, četvrtina francuskog, a četvrtina germanskog podrijetla. Jedan smo primjer već vidjeli s Belvoir Castle u Leicestershireu. Evo tako nekoliko rečenica koje pokazuju kako se jednako pisane riječi različito izgovaraju:

The bandage was wound around the wound. [waund/wu:nd]

There was a row among the oarsmen about how to row. [rau/rəu]

They were too close to the door to close it. [kləus/kləuz]

The wind was too strong to wind the sail. [wind/waind]

After a number of injections my jaw got number. [nʌmbɜr/nʌmɜ]

Upon seeing the tear in the painting I shed a tear. [tɛə/tiə]

Kemija

Osvrnimo se još na same zadatke. Kakvo se to znanje očekuje od najboljih učenika srednjih škola? Kakvo je to znanje i kakve su to vještine u odnosu na prosjek u našim školama, kakvo je u odnosu na znanje studenata kemije, a kakvo u odnosu na nastavnike kemije u školama i na sveučilištima?

Zadaci su dani u prilogu: tri su bila eksperimentalnog tipa, a šest ih je bilo teorijskih.

Od eksperimentalnih zadataka prva su dva uobičajena i cilj im je bio ocijeniti kako učenici prema uputama mogu sintetizirati ili analizirati određene spojeve. Treći je malo drugačiji i temelji se na mjerenju fizikalnih svojstava. U tom se zadatku željela ispitati i vještina učenika u planiranju i sustavnom izvođenju pokusa. Nisu bile zadane koncentracije pri kojima treba izmjeriti provodnost elektrolitne otopine nego samo područje. Učenik je tako trebao sam odlučiti kako će izvesti mjerenja da utvrdi razliku u ponašanju otopina odnosno da utvrdi u kojem koncentracijskom području ne nastaju micelle, a u kojem su prisutne. Trebalo je naći najpovoljniji grafički prikaz i odrediti kritičnu micelarnu koncentraciju.

Teorijski zadaci u Dodatku govore sami za sebe. Rješenja koja su učenici trebali ispuniti dana su u okvirima ili na svojoj podlozi. Učenici su za grafove dobili milimetarski papir, dok su ovdje ti grafovi računalom nacrtani. Zadržavajući je da su neki učenici takav test znali riješiti više od 90 %, da je 13-godišnji Dominik iz Slovačke to riješio 76 % i naša Petra 67 %.

ZAHVALA

Odabir, pripremu i odlazak naše ekipe na Međunarodnu kemijsku olimpijadu organizira Državno povjerenstvo za provedbu natjecanja i susreta iz kemije koje djeluje pri Hrvatskom kemijskom društvu i Agenciji za odgoj i obrazovanje. Iako se samo sudjelovanje na olimpijadama iz kemije uglavnom temelji na entuzijazmu pojedinaца koje smo već spomenuli, sve zajedno ne bi bilo moguće bez značajne financijske pomoći koju nam redovito pruža Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa te brojne hvale vrijedne tvrtke i ustanove koje imaju razumijevanja za poticanje mladih kemičara: Anas d. o. o., Badel 1862 d. d., Biomax, DIOKI, GlaxoSmithKline istraživački centar Zagreb d. o. o., Hrvatski hidrografijski institut, INA d. d., Institut Ruđer Bošković, LaserPlus, Ljekarne Draženović, Ljekarne Iličić, Ljekarne Kalenić, Ljekarne Mandić, Ljekarne Radišić, Ljekarne Talan, Medical Intertrade d. o. o., PLIVA Hrvatska d. o. o. i Školska knjiga d. o. o. Svima srdačno zahvaljujemo.

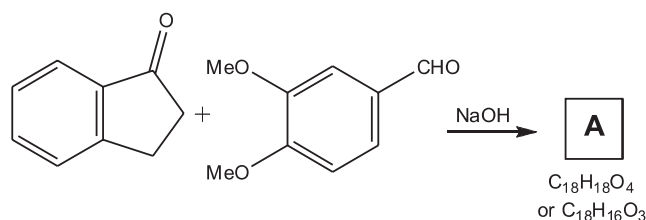
Literatura:

1. T. Cvitaš, B. Zorc, Kem. Ind. 57 (2008) 139-146.
2. <http://www.icho2010.org/en/image/catalyzer1.pdf>
3. Podaci o Olimpijadi (test, praktični zadaci, rezultati natjecanja, fotografije) dostupni su na internetskoj adresi: <http://www.icho2009.co.uk/articles/id/1>

Dodatak – Zadaci s 41. IChO

Eksperimentalni zadatak 1: Okolišu prijateljska aldolna kondenzacija

U nastojanjima da kemija što manje škodi okolišu, velika pažnja poklanja se smanjenju količina otapala u kemijskim reakcijama. U primjeru koji slijedi provest ćete aldolnu kondenzaciju bez otapala.



1. U čašu od 25 cm³ stavite 3,4-dimetoksibenzaldehid (DMBA 0,50 g; 3,0 mmol) i 1-indanon (0,40 g; 3,0 mmol). Pomoću metalne špatule sitnite, trljajte i dobro miješajte dvije krutine sve dok ne postanu bistro ulje.

2. U reakcijsku smjesu dodajte NaOH (0,1 g; 2,5 mmol) dobro usitnite svaku grudicu i nastavite miješati i trljati dok se smjesa ne skrutne.

3. Ostavite stajati 20 minuta uz povremeno miješanje. Dodajte 4 cm³ HCl (3 M otopina, $c = 3 \text{ mol L}^{-1}$) i trljajte te pokupite produkt sa stijenki čaše. Pomoću proširenog dijela staklenog štapića razbijte grudice.

a) Izmjerite i zabilježite pH otopine.

4. Sirovi produkt odsište upotrebljavajući Hirschov lijevak. Isperite čašu s 2 cm³ HCl (3 M otopina) i istom otopinom isperite produkt na lijevku. Pustite da zrak od vakuum-sisaljke prolazi preko produkta 10 minuta kako biste pospješili sušenje produkta.

b) Zabilježite masu sirovog produkta (koji još uvijek može biti malo vlažan) i stavite ga u bočicu s oznakom 'CPA'.

5. Pomoću tankoslojne kromatografije (TLC) provjerite da li je reakcija gotova. Kao razvijajući upotrijebite smjesu Et₂O : heptan (1 : 1). Na raspolaganju imate otopine oba reaktanta u etil-acetatu. Sirovi produkt je topljiv u etil-acetatu. [Opaska: na raspolaganju imate 3 TLC pločice. Možete ih upotrijebiti sve, ali u plastičnoj vrećici predajte samo jednu. Tu pločicu trebate nacrtati u obrascu za odgovore.]

c) Mrlje na kromatogramu učinite vidljivim pomoću UV svjetla, olovkom zaokružite položaj mrlja, precrtajte pločicu u obrasce za odgovore i stavite pločicu u plastičnu vrećicu s Vašim kodom. Odredite i zabilježite relevantne R_F-vrijednosti.

6. Upotrebljavajući Erlenmayerovu tikvicu od 100 cm³ i magnetsku mješalicu, prekrystalizirajte produkt iz smjese V(EtOH) : V(H₂O) = 9 : 1 (Opaska: Da bi se otklonile male količine netopljivih onečišćenja, trebate provesti vruću filtraciju i upotrijebiti stakleni lijevak). Grudice možete usitniti pomoću ravnog završetka staklenog štapića. Vrući filtrat ohladite na sobnu temperaturu i zatim hladite na ledenoj kupelji najmanje jedan sat prije odsisavanja produkta na Büchnerovom lijevku. Da biste osušili produkt, držite pod vakuumom 10 minuta (na vakuum-sisaljki). Stavite produkt u bočicu s Vašim kodom i oznakom 'RPA'.

d) Zabilježite masu pročišćenog produkta.

e) Koristeći podatke iz obrazaca za odgovore odredite moguće strukturne formule za produkt A.

f) ¹³C NMR spektar za spoj A dan je na sljedećoj stranici. Signali od otapala, CDCl₃, označeni su zvjezdicom. Pomoću spektra, odredite ispravnu formulu spoja A. Označite ispravan odgovor u obrascu za odgovore.

g) Izračunajte iskorištenje u postocima za pročišćeni produkt (na temelju strukturne formule).

Eksperimentalni zadatak 2: Analiza bakrova(II) kompleksa

Imate uzorak anorganskog bakrova(II) kompleksa, čiji se anion sastoji od bakra, klora i kisika. Protuion je tetrametilamonijev kation. Kompleks nema kristalne vode. Vi trebate odrediti udjele bakrovih(II) i kloridnih iona titracijom pa zatim odrediti sastav kompleksa.

Titracija za određivanje udjela iona bakra

1. Dobili ste tri točno odvagana uzorka kompleksa bakra, svaki približno 0,1 g, koji su označeni "Sample 1", "Sample 2", "Sample 3", zajedno s točnom masom kompleksa bakra. Uzmite prvi, zabilježite njegovu masu i kvantitativno prebacite sadržaj u Erlenmayerovu tikvicu od 250 cm³ pomoću približno 25 cm³ vode.

2. Dodajte otopinu amonijeva pufera (pH = 10) sve dok se prvotno stvoreni talog ponovno ne otopi (oko 10 kapi).

3. Dodajte 10 kapi mureksida (indikatora).

4. Titrirajte otopinom EDTA (0,0200 mol dm⁻³) dok otopina ne promijeni boju u ljubičastu i takva se održi najmanje 15 sekundi. Zabilježite upotrebljeni volumen otopine za titraciju.

5. Ponovite, ako je potrebno, s uzorcima 2 i 3.

Opaska: bit ćete ocijenjeni na temelju samo jedne vrijednosti koju unesete o obrazac za odgovore. To može biti ili prosječna vrijednost ili ona koju smatrate najpouzdanijom.

a) **Izračunajte** volumen otopine EDTA potrebne da u potpunosti reagira s 0,100 g kompleksa.

b) **Napišite jednadžbu** reakcije titracije.

c) **Izračunajte** maseni udjel bakra u uzorku u postocima.

Potrebno je isprati biretu prije početka titracije za određivanje kloridnih iona. Preostalu otopinu EDTA bacite u spremnik za otpadne otopine označen s 'EDTA'.

Titracija za određivanje udjela prisutnih kloridnih iona

1. Primili ste tri točno odvagana uzorka kompleksa bakra, svaki približno 0,2 g, koji su označeni "Sample 4", "Sample 5", "Sample 6", zajedno s točno navedenom masom. Uzmite prvi, zabilježite njegovu masu i kvantitativno prebacite sadržaj u Erlenmayerovu tikvicu od 250 cm³ pomoću vode (oko 25 cm³).

2. Dodajte 5 kapi octene kiseline, zatim 10 kapi diklorfluorescentnog indikatora i 5 cm³ dekstrina (2 %-tna suspenzija u vodi). Pazite: Dobro protresite bocu prije dodavanja suspenzije.

3. Titrirajte otopinom srebrova nitrata (0,1000 mol dm⁻³) uz stalno kružno miješanje dok bijela suspenzija ne postane ružičasta i boja ne nestane pri miješanju.

4. Ponovite ako je potrebno.

Opaska: bit ćete ocijenjeni na temelju samo jedne vrijednosti koju unesete o obrazac za odgovore. To može biti ili prosječna vrijednost ili ona koju smatrate najpouzdanijom.

d) **Izračunajte** volumen otopine srebrova nitrata potreban za reakciju sa 0,200 g kompleksa.

e) **Napišite jednadžbu** reakcije titracije.

f) **Izračunajte** maseni udjel kloridnih iona u uzorku u postocima.

Maseni su udjeli ugljika, vodika i dušika u kompleksu određeni spaljivanjem i dobiveni su sljedeći rezultati:

$$w_C = 20,87 \% \quad w_H = 5,17 \% \quad w_N = 5,96 \%$$

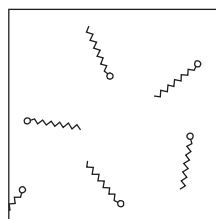
g) **Označite** u obrascu za odgovore kod kojeg je elementa u kompleksu najveća relativna nesigurnost (najveća relativna pogreška) u određivanju njegova udjela.

h) **Odredite** formulu bakrova kompleksa. **Prikažite** svoj izradak.

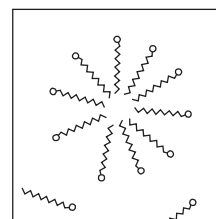
Eksperimentalni zadatak 3: Kritična micelarna koncentracija površinski aktivne tvari (surfaktanta)

Surfaktanti se upotrebljavaju svakodnevno u različitim sredstvima za čišćenje, kao što su šamponi i deterdženti. Jedan od takvih surfaktanata je SDS, natrijev *n*-dodecil-sulfat, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na (M_r = 288,37).

Vrlo razrijeđena vodena otopina sastoji se od solvatiranih pojedinačnih molekula SDS-a. Međutim, ako se koncentracija postupno povećava iznad određene koncentracije, koncentracija monomernih SDS se ne mijenja, a surfaktant počinje stvarati klustere koje nazivamo *micele*. Upravo te *micele* pomažu u uklanjanju masnoća i nečistoća. Koncentracija pri kojoj se stvaraju *micele* naziva se *kritična micelarna koncentracija*. Taj proces je shematski prikazan na donjoj slici.



niska koncentracija SDS-a:
samo slobodni monomeri



visoka koncentracija SDS-a:
micele i malo slobodnih monomera

U ovom pokusu odredit ćete kritičnu micelarnu koncentraciju SDS-a mjerenjem provodnosti otopina različitih koncentracija SDS-a.

1. Dobili ste približno 4,3 g SDS (točno izvagan u bočici), odmjerenu tikvicu od 250 cm³, biretu od 50 cm³, trbušastu pipetu od 50 cm³, konduktometar, konduktometrijsku otopinu (koju ćete upotrebljavati samo za kalibraciju) i visoku plastičnu posudu.

2. Trebate izmjeriti provodnost (s , u mS cm⁻¹) različitih koncentracija vodene otopine SDS-a (c , sve do 30 mmol dm⁻³). [Opaska: pretpostavite da su volumeni aditivni.]

a) **Napišite** koncentraciju osnovne (polazne) otopine SDS-a (*stock solution*).

b) Rezultate upišite u tablicu u obrascima za odgovore i **nacrtajte** odgovarajući graf na milimetarskom papiru.

c) **Odredite** koncentraciju kod koje se počinju stvarati micelle (CMC).

Opaske:

1) Ako se otopina SDS miješa, nastaju mjehurići.

2) Za pravilan rad konduktometra trebate najmanje 50 cm³ otopine u plastičnoj posudi.

3) Kalibracija konduktometra:

– Uključite konduktometar jednim pritiskom na sklopku ON/OFF.

– Ponovno pritisnite i držite sklopku ON/OFF oko 3 sekunde, dok se na zaslonu ne pojavi 'CAL', što označava da ste u modu za kalibraciju. Kada prestanete držati sklopku ON/OFF, na zaslonu će blinkati '1413'. Sljedeći korak napravite odmah, prije nego konduktometar pokaže '0' (što znači da ste napustili mod za kalibraciju).

– Uronite senzor konduktometra u vrećicu s otopinom za kalibraciju 'HI 70031', pazeći da ne prijeđete oznaku za maksimalni nivo.

– Blago miješajte i pričekajte 20 sekundi prije očitavanja.

– Kada zaslon prestane blinkati, konduktometar je kalibriran i spreman za upotrebu.

– Isperite konduktometar s destiliranom vodom i osušite prije mjerenja.

4) Bilježenje očitavanja:

– Uključite konduktometar pritiskom na sklopku ON/OFF.

– Uronite senzor u uzorak pazeći da ne prijeđete oznaku za maksimalni nivo.

– Blago miješajte i pričekajte da se očitavanje stabilizira. Konduktometar automatski kompenzira varijacije temperature.

– Vrijednosti provodnosti uzorka pojavit će se na LCD-zaslonu.

Teorijski zadatak 1:

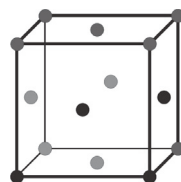
Određivanje Avogadrove konstante

Postoji više metoda kojima se određivala Avogadrova konstanta. Tri međusobno različite metode opisane su ovdje.

Metoda A – iz podataka rendgenske difrakcije (moderna)

Jedinična ćelija najmanja je jedinica koja se ponavlja u kristalnoj strukturi. Jedinična ćelija kristala zlata, kako je nađeno rendgenskom difrakcijom, plošno je centrirana kocka (tj. središta atoma nalaze se na vrhovima kocke i u središtima svih ploha). Duljina bridu ćelije je 0,408 nm.

a) **Skicirajte** jediničnu ćeliju i **izračunajte** koliko atoma Au je sadržano u njoj.



$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

b) Gustoća zlata je $1,93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. **Izračunajte** volumen i masu jedinične ćelije.

$$V = a^3 = (4,08 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 6,79 \times 10^{-29} \text{ m}^3;$$

$$m_1 = \rho V = 1,31 \times 10^{-24} \text{ kg}$$

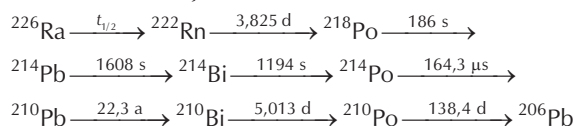
c) **Izračunajte** masu atoma zlata i Avogadrovu konstantu, uzimajući da je relativna atomska masa Au 196,97.

$$m_a = m_1 / 4 = 3,28 \times 10^{-25} \text{ kg};$$

$$L = \frac{M}{m_a} = \frac{196,97 \text{ g mol}^{-1}}{3,28 \times 10^{-22} \text{ g}} = 6,01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Metoda B – temeljena na radioaktivnosti (Rutherford, 1911)

Radioaktivni niz ²²⁶Ra je:



Naznačena su vremena poluraspada, jedinice su a = godina, d = dan. Prvi raspad, označen s $t_{1/2}$ u shemi, ima dulje vrijeme poluraspada od ostalih.

d) U donjoj tablici **označite** koji su raspadi tipa α a koji β .

	α -raspad	β -raspad
${}^{226}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}\text{Rn}$	<input checked="" type="checkbox"/>	
${}^{222}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}\text{Po}$	<input checked="" type="checkbox"/>	
${}^{218}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}\text{Pb}$	<input checked="" type="checkbox"/>	
${}^{214}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}\text{Bi}$		<input checked="" type="checkbox"/>
${}^{214}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}\text{Po}$		<input checked="" type="checkbox"/>
${}^{214}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}\text{Pb}$	<input checked="" type="checkbox"/>	
${}^{210}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}\text{Bi}$		<input checked="" type="checkbox"/>
${}^{210}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}\text{Po}$		<input checked="" type="checkbox"/>
${}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}\text{Pb}$	<input checked="" type="checkbox"/>	

e) Uzorak koji sadrži 192 mg ²²⁶Ra očišćen je i ostavljen stajati 40 dana. Identificirajte prvi izotop u nizu (izuzev Ra) koji nije postigao ustaljeno stanje.



f) Ukupna brzina α -raspada iz uzorka određena je kao 27,7 GBq (1 Bq = 1 raspad u sekundi). Uzorak je zatim pohranjen u zataljenoj posudi 163 dana. **Izračunajte** broj proizvedenih α -čestica.

$$\Delta N = \left(\frac{dN}{dt} \right) \cdot \Delta t = 2,77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 163 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s} = 3,90 \times 10^{17}$$

g) Nakon 163 dana nađeno je da posuda sadrži $10,4 \text{ mm}^3$ helija, pri tlaku od $101\,325 \text{ Pa}$ i 273 K . Iz tih podataka izračunajte Avogadrovu konstantu.

$$n = \frac{pV}{RT} = 4,64 \times 10^{-7} \text{ mol};$$

$$L = \frac{N}{n} = \frac{3,90 \times 10^{17}}{4,64 \times 10^{-7}} = 8,4 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

h) Uzevši da je masenom spektrometrijom određena relativna atomska masa ^{226}Ra $226,25$, a udžbenička vrijednost Avogadrove konstante ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) **izračunajte** broj atoma ^{226}Ra u početnom uzorku, $N_{\text{Ra},0}$, konstantu radioaktivnog raspada, λ , i vrijeme poluraspada, $t_{1/2}$, za ^{226}Ra (u godinama). Razmatrajte samo raspade do izotopa identificiranog u (e), ali ga nemojte uključiti.

$$N_{\text{Ra},0} = \frac{m_{\text{Ra}}}{M_{\text{Ra}}} \cdot L = \frac{0,192 \text{ g}}{226,25 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5,11 \times 10^{20}$$

$$\lambda = \frac{1}{4} \cdot \frac{(dN/dt)}{N} = 1,36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 1620 \text{ a}$$

Metoda C – disperzija čestica (Perrin, 1909)

Jedno od prvih preciznih mjerenja Avogadrove konstante temeljeno je na određivanju raspodjele koloidnih čestica suspendiranih u uspravnom stupcu vode pod utjecajem gravitacije. U jednom takvom pokusu čestice polumjera $2,12 \times 10^{-7} \text{ m}$ i gustoće $1,206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ bile su suspendirane u vodi pri $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon dovoljnog vremena za uravnoteženje određivana je prosječna relativna gustoća broja čestica (broj čestica po volumenu) na četiri visine vodenog stupca i dobivene su sljedeće vrijednosti:

visina/ 10^{-6} m	5	35	65	95
relativna gustoća broja čestica	4,00	1,88	0,90	0,48

i) Pretpostavivši da su čestice kuglice, **izračunajte**: masu, m , čestice; masu vode koju istiskuje, $m_{\text{H}_2\text{O}}$; i efektivnu (prividnu) masu, m^* , čestice u vodi uzimajući u obzir uzgon (tj. uzimajući u obzir uzgonsku silu prema gore zbog istisnutog volumena vode). Uzmite za gustoću vode vrijednost 999 kg m^{-3} .

$$V = \frac{4\pi}{3} r^3 = 3,99 \times 10^{-20} \text{ m}^3; \quad m = \rho V = 4,81 \times 10^{-17} \text{ kg};$$

$$m_v = \rho_v V = 3,99 \times 10^{-17} \text{ kg}; \quad m^* = m - m_v = 8,3 \times 10^{-18} \text{ kg}$$

U ravnoteži, gustoća broja čestica na različitim visinama dana je Boltzmannovim zakonom raspodjele:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

gdje je

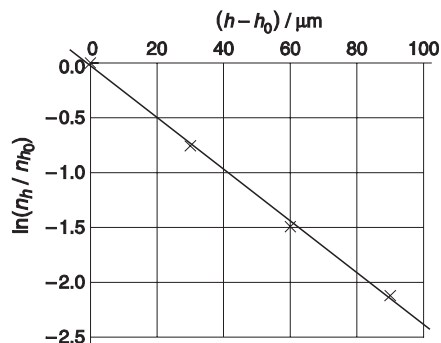
n_h – gustoća broja čestica na visini h ,

n_{h_0} – gustoća broja čestica na osnovnoj visini (pri dnu cijevi) h_0 ,

E_h – gravitacijska molarna potencijalna energija na visini h relativno prema onoj pri dnu cijevi,

R – plinska konstanta, $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Graf ovisnosti $\ln(n_h/n_{h_0})$ o $(h-h_0)$, temeljen na podacima u gornjoj tablici prikazan je dolje. Kao osnovna visina uzeta je vrijednost $5 \text{ } \mu\text{m}$ iznad dna cijevi.



j) **Izvedite** izraz za gradijent (nagib pravca) na crtežu.

$$\ln \frac{n_h}{n_{h_0}} = -\frac{m^* g L}{RT} (h - h_0); \quad \text{nagib} = -\frac{m^* g L}{RT}$$

k) Iz tih podataka **odredite** Avogadrovu konstantu.

$$\text{nagib} = -(0,0235 \pm 0,0005) \mu\text{m}^{-1};$$

$$L = (6,9 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Teorijski zadatak 2: Međuzvezdano nastajanje H_2

Ako se dva atoma sudare u prostoru, energija nastale molekule toliko je velika da se ista odmah raspadne. Atomi vodika mogu reakcijom dati stabilne molekule H_2 samo na površini čestica prašine. Čestice prašine apsorbiraju većinu suvišne energije i stvorene molekule H_2 brzo se desorbiraju. Ovaj zadatak ispituje dva kinetička modela nastajanja H_2 na površini čestica prašine.

U oba modela konstanta za adsorpciju H-atoma na površinu čestica prašine iznosi $k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Tipična brojna koncentracija H-atoma (broj H-atoma podijeljen volumenom) u među zvezdanom prostoru je $[\text{H}] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[Opaska: U narednom tekstu, možete s brojevima adsorbiranih atoma na površini i brojnim koncentracijama u plinskoj fazi barataati kao s množinskim koncentracijama u izrazima za brzine reakcija. Zbog toga vam jedinice konstanti brzina mogu djelovati neobično. Brzine reakcija imaju jedinice broja atoma ili molekula po jedinici vremena.]

a) **Izračunajte** brzinu kojom se atomi H adsorbiraju na površinu čestica. Možete pretpostaviti da je ta brzina stalna u cijelom zadanom.

$$v_a = k_a \cdot [\text{H}] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Desorpcija H-atoma je prvog reda s obzirom na broj adsorbiranih atoma. Konstanta desorpcijskog koraka je $k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

b) Uzimajući da se zbiva samo adsorpcija i desorpcija, **izračunajte** broj adsorbiranih H-atoma, N , na površini čestice u ustaljenom stanju.

$$v_a = v_d = k_d \cdot N; \quad N = \frac{v_a}{k_d} = 7,4 \times 10^{-2}$$

Atomi vodika na površini su pokretljivi. Kad se susretnu, oni reagiraju tvoreći molekule H_2 koje se tada desorbiraju. Dva razmatrana kinetička modela razlikuju se po načinu kako se reakcija modelira, ali koriste se istim, dolje navedenim vrijednostima za konstante brzina k_a , k_d , i k_r za adsorpciju, desorpciju, odnosno bimolekularnu reakciju:

$$k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Model A

Pretpostavite da je nastajanje H_2 reakcija drugog reda. Na čestici prašine brzina trošenja atoma H reakcijom je $k_r N^2$.

c) **Napišite jednadžbu** za brzinu promjene N , uključujući adsorpciju, desorpciju i reakciju. Uz pretpostavku uvjeta ustaljenog stanja **odredite** vrijednost N .

$$\frac{dN}{dt} = k_a [H] - k_d N - k_r N^2 = 0 ;$$

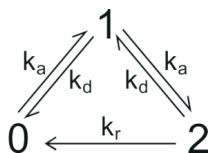
$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 - 4k_r k_a [H]}}{2k_r} = 5,2 \times 10^{-5}$$

d) **Izračunajte** brzinu nastajanja H_2 po čestici prašine

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Model B

Model B pokušava analizirati vjerojatnost da čestica prašine nosi 0, 1 ili 2 atoma H. Odgovarajuća tri stanja povezana su sljedećom reakcijskom shemom. Pretpostavljeno je da ne može biti više od 2 adsorbirana atoma istodobno.



x_0, x_1 i x_2 su brojevi udjela čestica u stanju 0, 1 odnosno 2. Ti se udjeli mogu rabiti na jednak način kao koncentracije u sljedećoj kinetičkoj analizi. Za sustav u stanju m s udjelom x_m , brzine triju mogućih procesa su

Adsorpcija ($m \rightarrow m + 1$): brzina = $k_a [H] x_m$

Desorpcija ($m \rightarrow m - 1$): brzina = $k_d m x_m$

Reakcija ($m \rightarrow m - 2$): brzina = $\frac{1}{2} k_r m (m - 1) x_m$

e) **Napišite** jednadžbe za brzine promjene udjela, dx_m/dt , za x_0, x_1 i x_2 .

$$\frac{dx_0}{dt} = -k_a [H] x_0 + k_d x_1 + k_r x_2$$

$$\frac{dx_1}{dt} = k_a [H] x_0 - (k_a [H] + k_d) x_1 + 2k_d x_2$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_a [H] x_1 - (2k_d + k_r) x_2$$

f) Primijenite gornje jednadžbe brzina uz pretpostavku ustaljenog stanja da izvedete izraze za omjere x_2/x_1 i x_1/x_0 zatim odredite te omjere.

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{k_a [H]}{2k_d + k_r} = \frac{k_a [H]}{k_r} = 2,7 \times 10^{-9}$$

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{k_a [H] (2k_d + k_r)}{k_d (2k_d + k_r) + k_r k_a [H]} = \frac{k_a [H]}{k_d + k_a [H]} = 6,9 \times 10^{-2}$$

g) Odredite vrijednosti x_0, x_1 i x_2 u ustaljenom stanju

$$x_0 = 0,94; x_1 = 0,064; x_2 = 1,8 \times 10^{-10}$$

h) Odredite brzinu nastajanja H_2 po čestici prašine u tom modelu

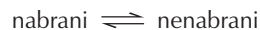
$$k_r x_2 = 9,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

i) Zasad nije moguće brzinu te reakcije mjeriti eksperimentalno, ali najnovije računalne simulacije brzine daju vrijednost $9,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Koje se od sljedećih tvrdnji odnose na svaki model pod danim uvjetima? Označite polje koje smatrate ispravnim.

Tvrdnja	Model A	Model B	Nijedan model
Ograničavajući korak je adsorpcija H-atoma.	<input checked="" type="checkbox"/>		
Ograničavajući korak je desorpcija molekula H_2 .			<input checked="" type="checkbox"/>
Ograničavajući korak je bimolekularna reakcija H-atoma na površini.			<input checked="" type="checkbox"/>
Ograničavajući korak je adsorpcija drugog atoma H.		<input checked="" type="checkbox"/>	
Implicitna pretpostavka da se reakcija može zbivati bez obzira na broj adsorbiranih atoma dovodi do znatne pogreške (barem za faktor dva).	<input checked="" type="checkbox"/>		
Ograničavanje broja adsorbiranih atoma na čestici na 2 dovodi do znatne pogreške (barem za faktor dva).			<input checked="" type="checkbox"/>

Teorijski zadatak 3: Nabiranje proteina

Reakcija prijelaza nabranog u nenabrani protein (*unfolding*) za mnoge male proteine može se prikazati sljedećom ravnotežom:



Možete pretpostaviti da se reakcija nabiranja zbiva u jednom koraku. Položaj te ravnoteže mijenja se s temperaturom; talište T_m se definira kao temperatura pri kojoj je pola molekula nabrano, a pola nenabrano.

Intenzitet fluorescencijskog signala pri valnoj duljini od 356 nm za uzorak inhibitora kimotripsina 2 (protein CI2) koncentracije 1,0 mmol/L (1,0 mM) mjerena je kao funkcija temperature u rasponu od 58 do 66 °C:

Temperatura /°C	58	60	62	64	66
Relativni intenzitet fluorescencije	27	30	34	37	40

Uzorak (1,0 mM) u kome su sve molekule proteina nabrane daje relativni fluorescencijski signal 21 pri 356 nm. Uzorak (1,0 mM) u kome su sve molekule proteina nenabrane daje relativni fluorescencijski signal 43.

a) Uz pretpostavku da su relativni intenziteti fluorescencije izravno proporcionalni koncentraciji, **izračunajte** udjele, x , nenabranih molekula prisutnih pri svakoj temperaturi.

Temp/°C	58	60	62	64	66
x	0,27	0,41	0,59	0,73	0,86

b) **Napišite izraz** za konstantu ravnoteže, K , u ovisnosti o x , i **izračunajte** vrijednost K pri svakoj temperaturi.

Temp/°C	58	60	62	64	66
K	0,38	0,69	1,4	2,7	6,3

c) Procijenite vrijednosti za T_m tog proteina (do najbližeg 1 °C).

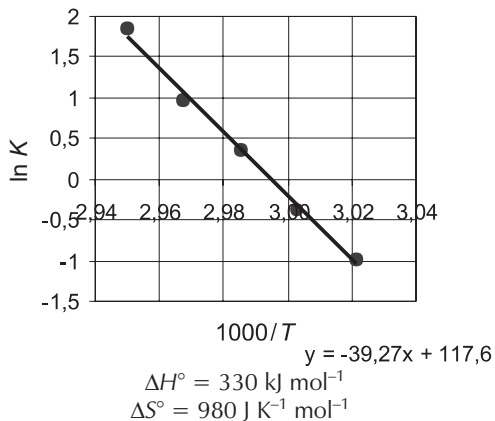
$$T_m = 61 \text{ °C}$$

Ako se pretpostavi da su vrijednosti ΔH° i ΔS° za reakciju prijelaza nabranog u nenabrani protein konstantne za sve temperature, onda je:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C,$$

gdje je C konstanta.

d) Nacrtajte odgovarajući graf i **odredite** vrijednosti ΔH° i ΔS° za reakciju prijelaza nabranog u nenabrani protein.



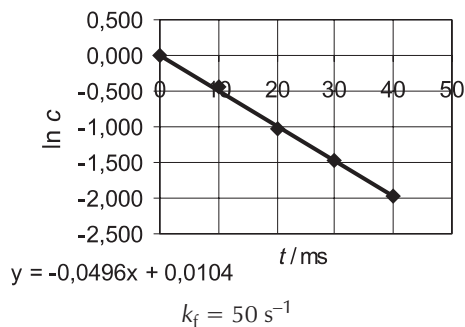
e) **Izračunajte** konstantu ravnoteže za reakciju prijelaza nabranog u nenabrani protein pri 25 °C.

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}\right) = 6,9 \times 10^{-7}$$

Konstanta prvog reda za nabiranje proteina Cl2 može se odrediti pomoću intenziteta fluorescencije kada se dopusti da se uzorak nenabranog proteina ponovno nabere (uobičajeno popraćeno s promjenom pH otopine). 1,0 mM otopina nenabranog Cl2 proteina ostavljena je pri temperaturi 25 °C da se spontano ponovno nabere. Mjerena je koncentracija nenabranog proteina.

Vrijeme/ms	0	10	20	30	40
Koncentracija/mM	1	0,64	0,36	0,23	0,14

f) **Nacrtajte odgovarajući graf** i iz njega **odredite** vrijednost konstante brzine za reakciju nabiranja proteina, k_f , pri 25 °C.



g) **Odredite** vrijednost konstante brzine za reakciju prijelaza iz nabranog u nenabrani protein, k_u , pri 25 °C.

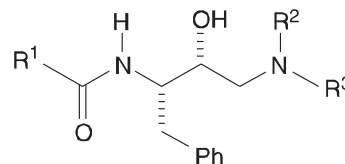
$$K = \frac{k_u}{k_f} \Rightarrow k_u = K k_f = 3,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

h) Pri 20 °C konstanta brzine za reakciju nabiranja proteina je 33 s⁻¹. **Izračunajte** energiju aktivacije za reakciju nabiranja proteina.

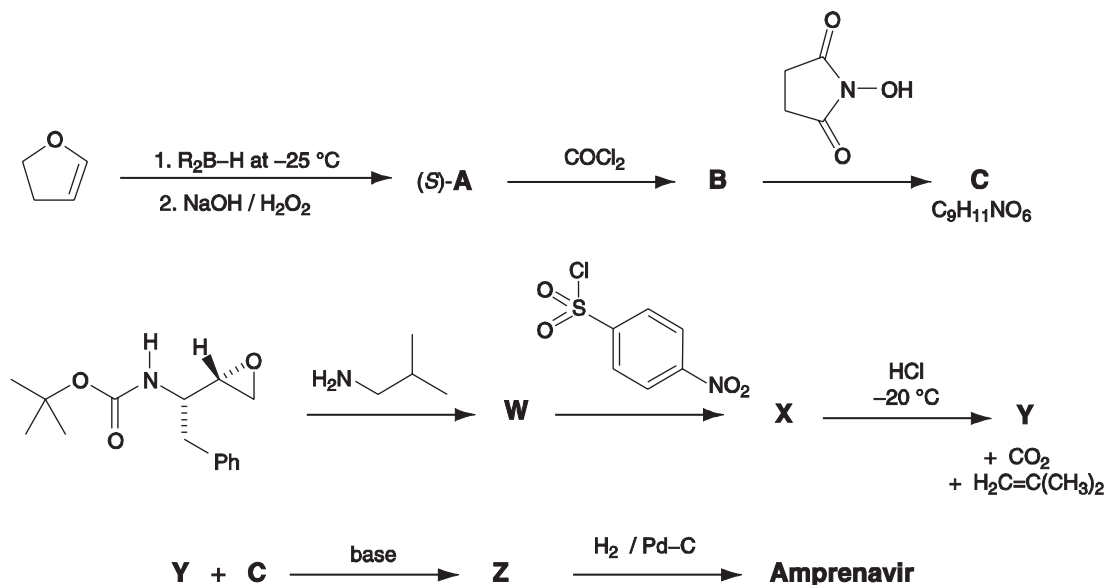
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \quad E_a = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Teorijski zadatak 4: Sinteza amprenavira

Jedna klasa anti-HIV lijekova, poznata kao inhibitori proteaze, djeluje tako da blokira aktivno mjesto jednog od enzima koji omogućava ulazak virusa u stanicu domaćina. Dva lijeka, *sakvinavir* i *amprenavir*, sadrže u strukturi fragment koji imitira prijelaznu strukturu unutar enzima. U donjoj strukturi R¹, R² i R³ može biti bilo koji atom ili skupina osim vodika.

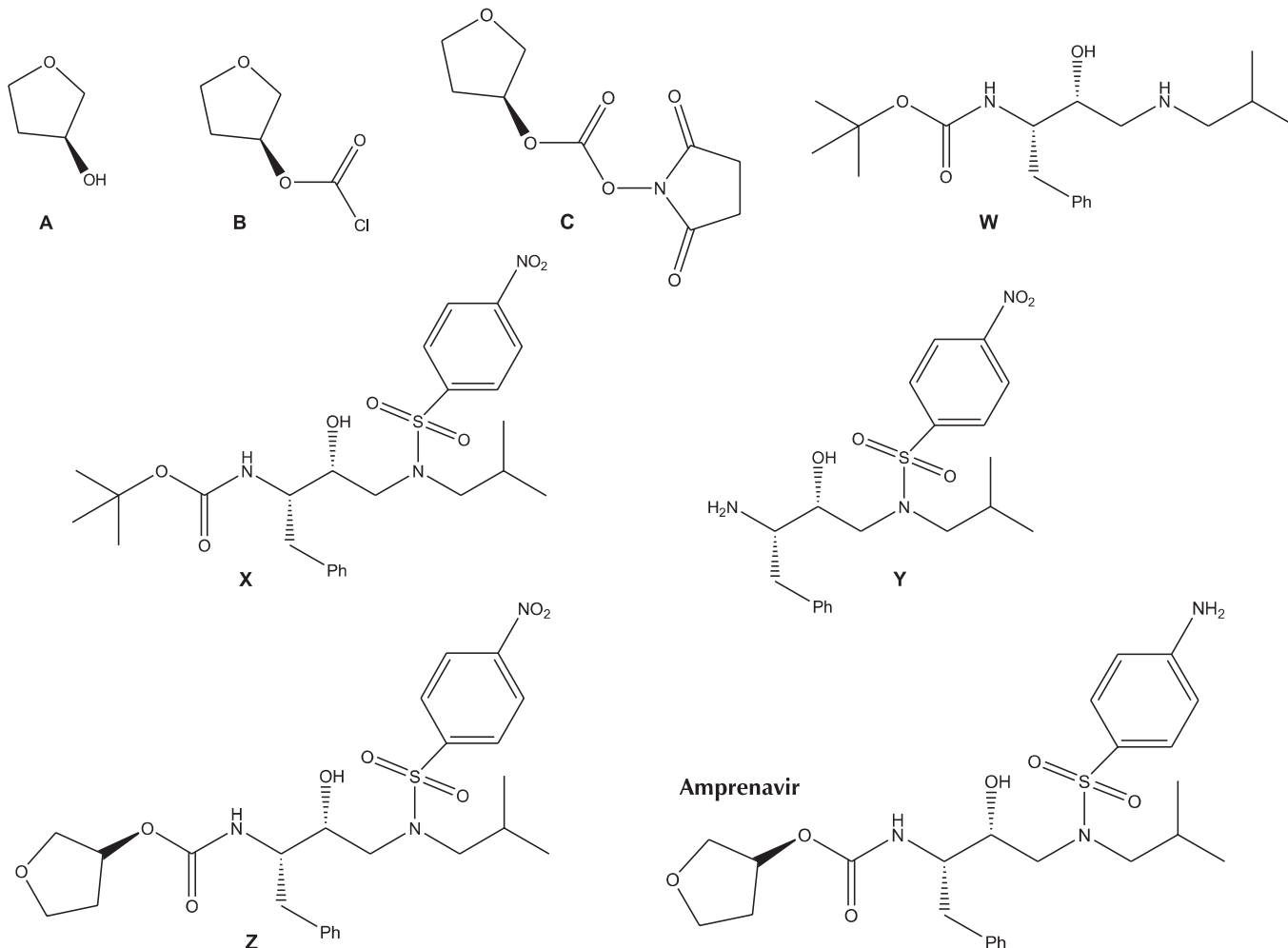


Amprenavir se može sintetizirati prema shemi.



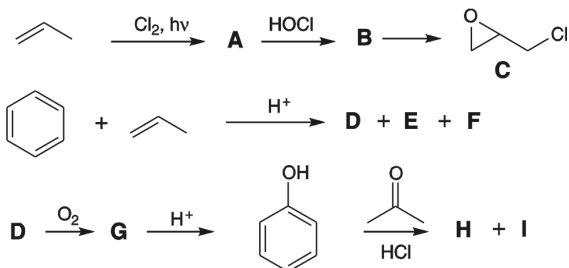
Reagens R_2B-H u prvom reakcijskom koraku je kiralan. Produkt **A** nastaje kao (*S*)-enantiomer.

3 signala u 1H NMR spektru amprenavira izmjenjuju se s D_2O : δ 4,2 (2H), δ 4,9 (1H) i δ 5,1 (1H).



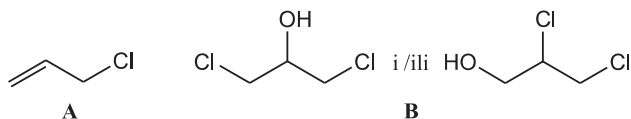
Teorijski zadatak 5: Epoksi smole

Epoksi smole su učinkoviti adhezivi a njihova proizvodnja je vrlo unosna grana industrije. Sintetiziraju se iz *bis*-epoksida i diamina. *Bis*-epoksid se sintetizira iz **H** i epiklorhidrina **C**. **C** i **H** se mogu sintetizirati prema donjoj shemi.



Sinteza epiklorhidrina **C** počinje reakcijom propena s klorom uz zračenje.

a) **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **A** i **B**:



Predložite strukturne formule za **a**) spojeve **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** i **Z**, i **b**) za amprenavir. Na strukturama mora biti jasno vidljiva konfiguracija svakog kiralnog atoma ugljika.

b) **Napišite** formulu pogodnog reagensa za pretvorbu **B** u epiklorhidrin **C**:



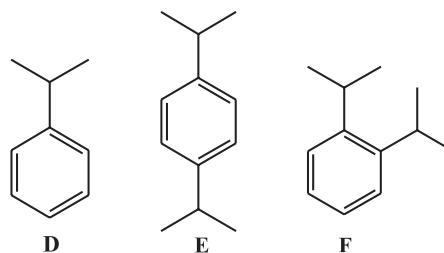
Sinteza spoja **H** započinje reakcijom benzena s propenom u prisutnosti kiseline kao katalizatora. Spoj **D** je glavni produkt, a spojevi **E** i **F** su nusprodukti.

c) **Nacrtajte** strukturne formule **D**, **E** i **F** primjenjujući sljedeće podatke:

D: Elementni sastav: C 89,94 %, H 10,06 %; 6 signala u ^{13}C NMR spektru

E: Elementni sastav: C 88,82 %, H 11,18 %; 4 signala u ^{13}C NMR spektru

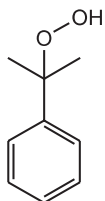
F: Elementni sastav: C 88,82 %, H 11,18 %; 5 signala u ^{13}C NMR spektru



Uvođenje kisika kroz vruću otopinu **D** daje **G** koji u kiselom mediju daje fenol (hidroksibenzen) i acetone (propanon).

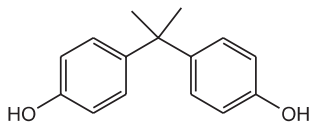
G: mijenja bijelu boju indikatora škrob-jodid u tamno plavu. **G** ima 6 signala u ^{13}C NMR spektru i sljedeće signale u ^1H NMR spektru: δ 7,78 (1H, s), 7,45-7,22 (5H, m), 1,56 (6H, s); dodatkom D_2O nestaje signal kod $\delta = 7,78$.

d) **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **G**.

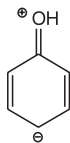


Ako se fenol i acetone izlože djelovanju klorovodične kiseline, nastaje **H**. ^{13}C NMR spektar spoja **H** prikazan je na slici 1. ^1H NMR spektar je prikazan na slici 2 zajedno s uvećanim signalom kod 6,5 – 7,1 ppm. ^1H NMR spektar nakon dodatka D_2O prikazan je na slici 3. Signali od otapala označeni su sa zvijezdicom (*).

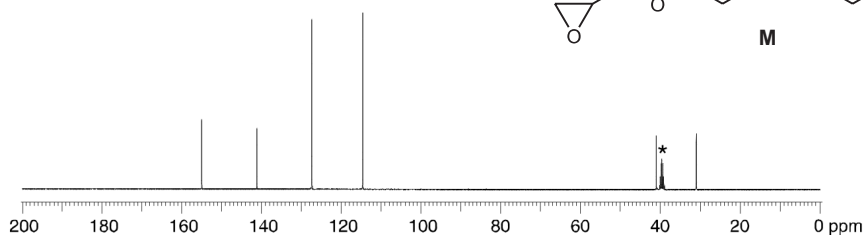
e) **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **H**.



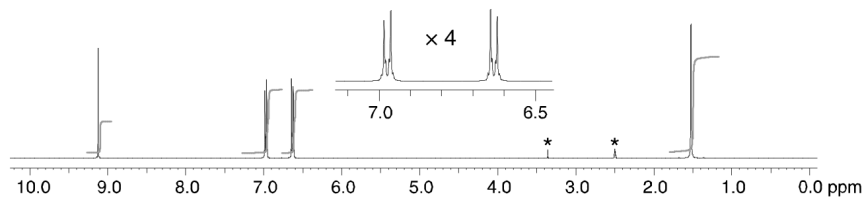
f) **Nacrtajte** jednu rezonantnu strukturu fenola koja objašnjava regioselektivno nastajanje spoja **H**.



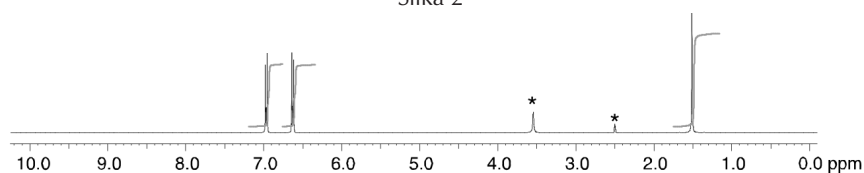
U reakciji fenola s acetonom nastaje i drugi spoj, **I**. ^{13}C NMR spektar spoja **I** ima 12 signala. ^1H NMR spektar ima sljedeće signale: δ 7,50-6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s); dodatkom D_2O nestaju signali kod $\delta = 5,19$ i 4,45.



Slika 1

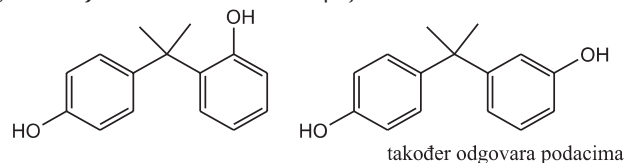


Slika 2

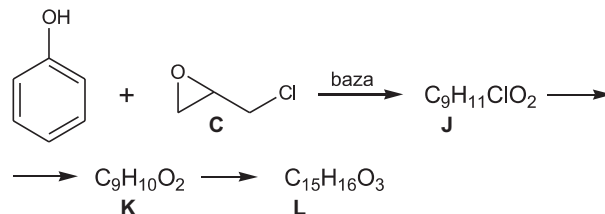


Slika 3

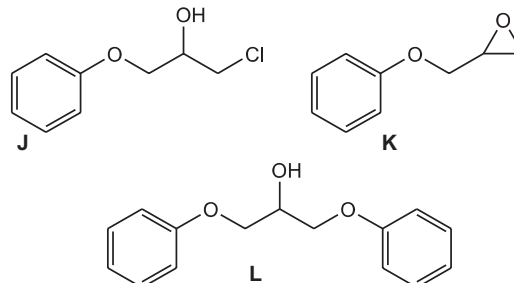
g) **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **I**.



Suvišak fenola reagira s epiklorhidrinom **C** u prisutnosti baze i daje spoj **L** koji ima 6 signala u ^{13}C NMR spektru. Ako se reakcija zaustavi prije kraja, moguće je izolirati i spojeve **J** i **K**. Spoj **L** nastaje iz spoja **K**, a spoj **K** nastaje iz **J**.

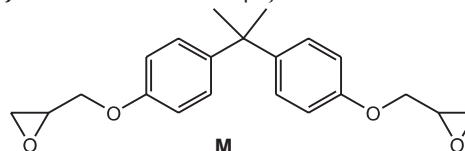


h) **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **J**, **K** i **L**.



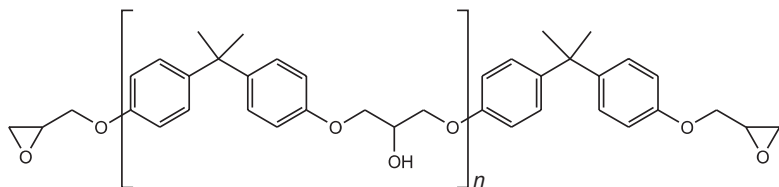
Reakcijom **H** s velikim suviškom epiklorhidrina **C** i baze nastaje monomerni bis-epoksid **M**. Spoj **M** ne sadrži atome kloro niti OH skupine.

i) **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **M**.

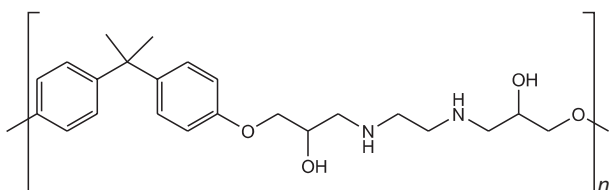


Spoj **H** s malim suviškom epiklorhidrina i baze daje spoj **N**. **N** ima sljedeću strukturu: **terminalna skupina 1-[ponavljajuća jedinica]_n-terminalna skupina 2**, gdje je n približno 10 – 15. **N** ima jednu hidroksilnu skupinu u jedinici koja se ponavlja i ne sadrži atome klora.

j) **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **N** kako je prethodno naznačeno (**terminalna skupina 1-[ponavljajuća jedinica]_n-terminalna skupina 2**).

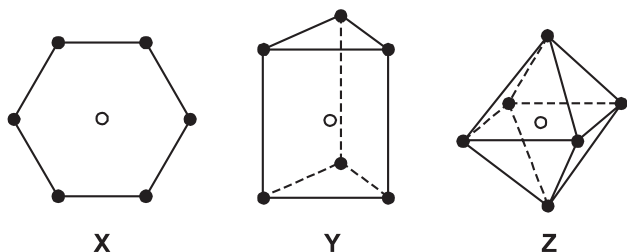


k) **Nacrtajte** ponavljajuću jedinicu polimerne epoksi smole **O** koja nastaje reakcijom *bis*-epoksida **M** s etan-1,2-diaminom.



Teorijski zadatak 6: Kompleksi prijelaznih metala

Alfred Werner primjenjivao je metodu 'brojanja izomera' za određivanje strukture kompleksa metala s koordinacijskim brojem šest. Tri oblika koje je razmatrao prikazana su na donjoj slici.



U svakoj strukturi, prazni kružić označava položaj središnjeg atoma metala, a ispunjeni kružić položaj liganda. Struktura **X** je planarni šesterokut, struktura **Y** je trigonska prizma, a struktura **Z** je oktaedar.

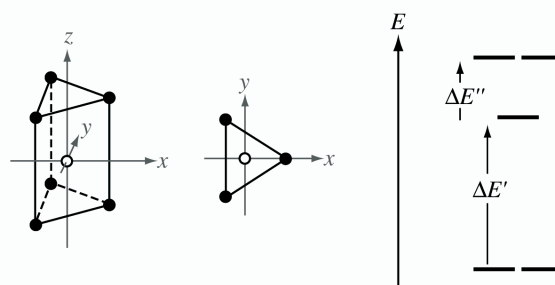
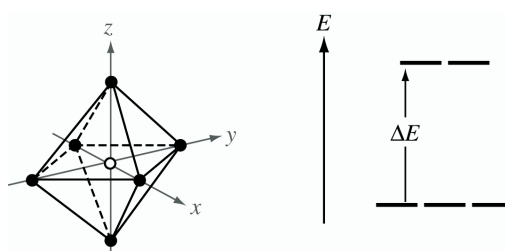
Za svaki od ta tri oblika postoji samo jedna struktura u kojoj su svi ligandi jednaki, tj. kada kompleks ima opću formulu MA_6 (A je ligand). Međutim, ako se akiralni ligandi A zamijene jednim ili više akiralnih liganada, za svaku strukturu postoje geometrijski izomeri. Moguće je da su jedan ili više geometrijskih izomera optički aktivni i postoje kao parovi enantiomera.

a) **Upišite u donjoj tablici** koliko geometrijskih izomera može nastati za svaku strukturu **X**, **Y** i **Z** ako se monodentatni ligandi A zamijene monodentatnim ligandom B ili simetričnim bidentatnim ligandom C–C. Bidentatni ligand C–C može biti samo na dva susjedna položaja, tj. na onima koji su povezani linijom u struktura **X**, **Y** i **Z**.

Napišite broj mogućih geometrijskih izomera u za to predviđeni prostor. Ako jedan od izomera postoji kao par enantiomera, stavite uz njega zvjezdicu *. Ako postoje dva para enantiomera, stavite dvije zvjezdice itd. Na primjer, ako smatrate da postoji pet geometrijskih izomera, od kojih tri postoje kao parovi enantiomera, napišite 5***.

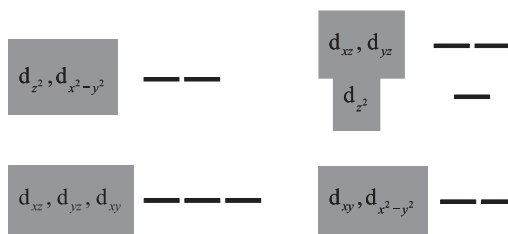
	Broj predviđenih geometrijskih izomera		
	planarni šesterokut X	trigonska prizma Y	oktaedar Z
MA_6	1	1	1
MA_5B	1	1	1
MA_4B_2	3	3*	2
MA_3B_3	3	3*	2
$MA_4(C-C)$	1	2	1
$MA_2(C-C)_2$	2	4*	2*
$M(C-C)_3$	1	2	1*

Kompleksi koji imaju heksagonsku planarnu geometriju **X** ne mogu tvoriti strukture **Y** i **Z**. U tim kompleksima orbitale nastale iz d-orbitala metala imaju različite energije, ovisno o geometriji kompleksa. Na donjoj slici prikazano je cijepanje d-orbitalnih nivoa u trigonskoj prizmi i oktaedru.



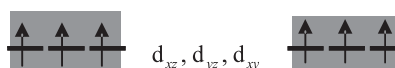
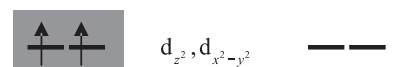
Cijepanje energije, ΔE , $\Delta E'$ and $\Delta E''$ ovisi o pojedinom kompleksu.

b) Na donjoj slici označite kojem nivou pripada koja orbitala.



$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ i $[Mn(CN)_6]^{2-}$ su oktaedarski kompleksi. Jedan ima magnetski moment 5,9, a drugi 3,8 μ_B , ali morate odrediti koji magnetski moment odgovara kojem kompleksu.

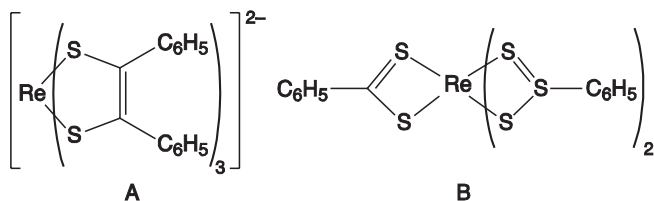
c) Na donjem dijagramu nacrtajte raspored d-elektrona za svaki kompleks.



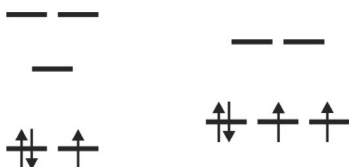
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$[Mn(CN)_6]^{2-}$

Izmjereni su magnetski momenti dolje prikazanih kompleksa **A** i **B** i iznose 1,9 i 2,7 μ_B (morate odrediti koji magnetski moment pripada kojem kompleksu).



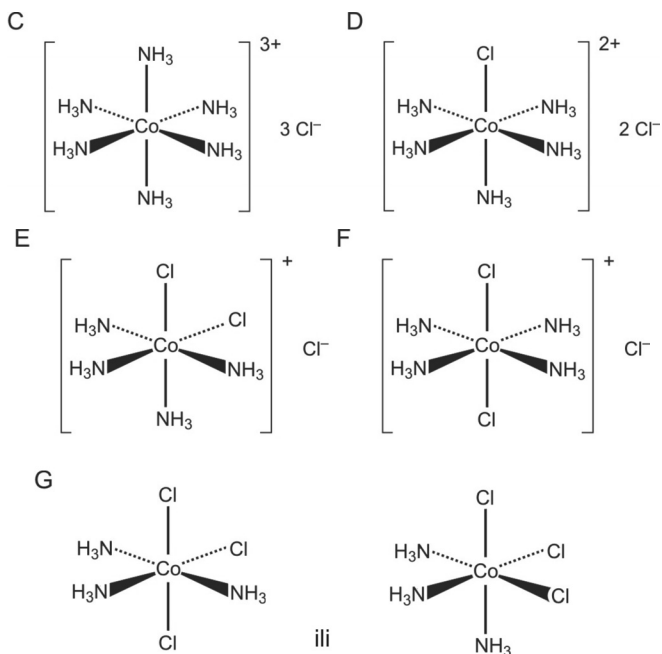
d) Nacrtajte dijagram cijepanja orbitala za ta dva kompleksa te raspored elektrona.



Oktaedarski kompleksi su znatno uobičajeniji nego trigonske prizme. Werner je izolirao pet spojeva **C** – **G** koji sadrže Co(III), Cl i NH₃, od kojih je svaki imao jedan oktaedarski kompleks (šesti spoj Werner nije mogao izolirati). U tablici koja slijedi dana je molarna provodnost za pet Wernerovih spojeva. Provodnosti su ekstrapolirane do beskonačnog razrjeđenja. Prikazane su relativne vrijednosti. Spoj **G** ne reagira s vodenom otopinom AgNO₃; spojevi **C**, **D** i **E** reagiraju s otopinom AgNO₃ u različitim stehiometrijskim omjerima; **E** i **F** reagiraju u istom stehiometrijskom omjeru s otopinom AgNO₃.

	C	D	E	F	G
Rel. molarna provodnost	510	372	249	249	~0

e) Predložite strukture spojeva **C** – **G**.



Werner je također bio prvi koji je razdvojio enantiomere oktaedarskog spoja **H** koji ne sadrži atome ugljika. Spoj **H** se sastoji samo od kobalta, amonijaka, klorida i čestica s kisikom (H₂O, HO⁻ ili O²⁻). U tom spoju su ioni kobalta oktaedarski koordinirani. Svi kloridni ioni se lako uklanjaju iz spoja titracijom s vodenom otopinom srebrova nitrata. Za titraciju 0,2872 g **H** (koji ne sadrži kristalnu vodu) potrebno je 22,8 cm³ 0,100 M otopine srebrova nitrata.

f) **Izračunajte** maseni udio klorida u **H** (u postocima).

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = cV = 2,28 \text{ mmol}; \quad m(\text{Cl}^-) = nM = 80,8 \text{ mg}$$

$$w(\text{Cl}^-, \text{H}) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{H})} = 28,1\%$$

H je stabilan u kiselom mediju, a u alkalnom mediju se hidrolizira. Uzorak od 0,7934 g spoja **H** (koji ne sadrži kristalnu vodu) zagrijava se u suvišku vodene otopine natrijeva hidroksida. Nastaje kobaltov(III) oksid, a oslobađa se plinoviti amonijak. Nastali amonijak je apsorbiran u 50,0 cm³ 0,500 M vodene otopine HCl. Za neutralizaciju suviška HCl potrebno je 24,8 cm³ 0,500 M vodene otopine KOH.

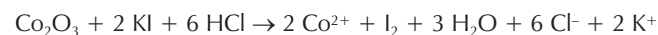
Preostala suspenzija kobaltova(III) oksida je ohlađena, dodano je približno 1 g kalijeva jodida te zakiseljeno vodenom otopinom HCl. Oslobođeni jod je zatim titriran s 0,200 M vodenom otopinom natrijeva tiosulfata. Utrošak titracijske otopine je 21,0 cm³.

g) **Izračunajte** maseni udio amonijaka u **H** (izrazite ga u postocima).

$$n(\text{KOH}) = cV = 12,4 \text{ mmol}; \\ n(\text{NH}_3) = n_0(\text{HCl}) - n(\text{KOH}) = 12,6 \text{ mmol} \\ m(\text{NH}_3) = nM = 0,2146 \text{ g}$$

$$w(\text{NH}_3, \text{H}) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{H})} = 27,1\%$$

h) **Prikažite kemijskom jednadžbom** reakciju kobaltova(III) oksida s kalijevim jodidom u kiselj otopini.



i) **Izračunajte** maseni udio kobalta u **H** (izrazite ga u postocima).

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = cV = 4,20 \text{ mmol}; \quad n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = 2,10 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4,20 \text{ mmol}; \quad m(\text{Co}) = nM = 0,2475 \text{ g}$$

$$w(\text{NH}_3, \text{H}) = \frac{m(\text{Co})}{m(\text{H})} = 31,2\%$$

j) **Odredite** identitet čestice s kisikom u spoju **H**. Prikažite kako ste došli do rješenja.

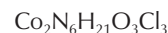
$$\text{Na čestice s kisikom 'O' otpada} \\ w(\text{'O'}, \text{H}) = (100 - 86,4)\% = 13,6\%$$

Te čestice mogu biti O²⁻, OH⁻ ili H₂O s $M_r = 17 \pm 1$

$$n(\text{Co}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{Cl}) : n(\text{'O'}) = 0,529 : 1,591 : 0,7927 : 0,8 \approx 2 : 6 : 3 : 3$$

Suma nabojnih brojeva mora dati nulu:
2(+3) + 6(0) + 3(-1) + 3(z_O) = 0 tako da od čestica s kisikom dolazi u obzir samo OH⁻.

k) **Odredite** empirijsku formulu spoja **H**.



l) **Predložite** strukturu kiralnog spoja **H**.

