

19 – 29 Srpnja 2018.
Bratislava, SLOVAČKA
Prag, REPUBLIKA ČEŠKA

www.50icho.eu

PRAKTIČNI ZADACI

| | |
|-------------------------|----------|
| Zemlja: | Croatia |
| Ime u putovnici: | |
| Učenički kod: | HRV-1 |
| Jezik: | Croatian |



50^t IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Opće upute

- Ispitna knjižica sadrži 26 stranica.
- Prije nego započnete rješavati ispit, imate dodatnih 15 minuta da pročitate i proučite cijeli ispit. **Tijekom tog vremena nemojte ništa pisati ili računati jer ćete biti diskvalificirani.**
- Smijete početi raditi tek nakon naredbe **Start**.
- Imate **5 sati** za rješavanje.
- Zadatke možete rješavati bilo kojim redoslijedom, ali preporuča se da započnete sa zadatkom P1.
- Svi rezultati i odgovori na pitanja moraju biti jasno napisani **penkalom (kemijskom olovkom) u za to predviđenom području** na testu. Odgovori izvan predviđenog područja neće se bodovati.
- Ne koristite običnu olovku ili marker za zapisivanje odgovora. Koristite isključivo penkalu (kemijsku olovku) i kalkulator koji ste dobili.
- Dobili ste 3 lista papira za pomoćne račune. Ako trebate više, možete koristiti poledinu testa. Zapamtite da se **ništa izvan predviđenog područja neće bodovati**.
- Na zahtjev možete dobiti i **službenu verziju testa na engleskom jeziku** (samo ako je nešto nejasno).
- Ako trebate izaći iz laboratorija (zbog korištenja sanitarnog čvora ili radi osvježenja), obratite se asistentu koji će vas otpratiti.
- **Pridržavajte se sigurnosnih uputa** koje ste dobili! Ako prekršite pravila, dobit ćete samo jedno upozorenje, nakon kojeg slijedi diskvalifikacija, a cijeli test bit će ocijenjen s nula bodova.
- Kemikalije i laboratorijska oprema bit će nadopunjeni ili zamijenjeni bez kaznenih bodova. Svaki novi incident rezultirat će jednim kaznenim bodom.
- Asistent će Vas obavijestiti 30 minuta prije kraja pisanja testa.
- Kada se oglasi znak za prestanje pisanja testa (**Stop**), morate odmah prestati raditi. Oglušivanje na ovu uputu i samo minuta pisanja više od predviđenog vremena, dovest će do diskvalifikacije.
- Nakon znaka za prstanak pisanja, asistent će se potpisati na Vašu zadaću. Potpisat ćete se i Vi. Nakon toga, stavite ispitnu knjižicu u omotnicu i predajte produkte i TLC pločice.



Pravila i sigurnost u radu u laboratoriju

- Morate nositi kutu (zakopčanu), a stopala moraju biti potpuno pokrivena.
- Stalno trebate nositi zaštitne naočale ili Vaše dioptrijske naočale (a ne kontaktne leće).
- U laboratoriju ne smijete jesti, žvakati žvakaću gumu, niti piti.
- Radite samo na dijelu stola koji je predviđen za Vas. Radnu površinu održavajte urednom.
- Ne smijete raditi neautorizirane eksperimente niti smijete modificirati pokus.
- Ne pipetirajte ustima – koristite propipetu.
- Ako nešto prospete ili razbijete, odmah očistite radni stol ili pod.
- Otpadni materijal odložite u za to predviđene posude, a ne u odljev.



Definition of GHS hazard statements

The GHS hazard statements (H-phrases) associated with the materials used are indicated in the problems. Their meanings are as follows.

Physical hazards

- H225 Highly flammable liquid and vapour.
- H226 Flammable liquid and vapour.
- H228 Flammable solid.
- H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.
- H272 May intensify fire; oxidizer.
- H290 May be corrosive to metals.

Health hazards

- H301 Toxic if swallowed.
- H302 Harmful if swallowed.
- H304 May be fatal if swallowed and enters airways.
- H311 Toxic in contact with skin.
- H312 Harmful in contact with skin.
- H314 Causes severe skin burns and eye damage.
- H315 Causes skin irritation.
- H317 May cause an allergic skin reaction.
- H318 Causes serious eye damage.
- H319 Causes serious eye irritation.
- H331 Toxic if inhaled.
- H332 Harmful if inhaled.
- H333 May be harmful if inhaled.
- H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
- H335 May cause respiratory irritation.
- H336 May cause drowsiness or dizziness.
- H351 Suspected of causing cancer.
- H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.
- H371 May cause damage to organs.
- H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.
- H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.

Environmental hazards

- H400 Very toxic to aquatic life.
- H402 Harmful to aquatic life.
- H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H411 Toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.



Chemicals

For all problems

| Chemicals | Labelled as | GHS hazard statements ¹ |
|--|--------------|------------------------------------|
| Deionized water in: Wash bottle (bench) Plastic bottle (bench) Plastic canister (hood) | Water | Not hazardous |

For Problem P1 (in white basket if not stated otherwise)

| Chemicals | Labelled as | GHS hazard statements ¹ |
|--|--|---|
| Ethanol , 100 cm ³ in wash bottle (bench) | Ethanol | H225, H319 |
| 2-Acetonafone : ca. 0.002 g in glass vial, standard for TLC 0.500 g in glass vial | Standard A | H302, H315, H319, H335, H411 |
| | Reactant A | |
| 2,4-Dinitrofenilhidrazine , containing 33% (w/w) of water, 0.300 g in glass vial | DNPH | H228, H302 |
| Bleach solution, containing 4.7% of NaClO , 13.5 cm ³ in amber glass bottle | Bleach | H290, H314, H400 |
| Etil acetate , 15 cm ³ in amber glass bottle | EtOAc | H225, H319, H336 |
| Eluent for tin layer chromatography, hexanes/etil acetate 4:1 (v/v), 5 cm ³ in amber glass bottle | TLC eluent | H225, H304, H315, H336, H411 ² |
| 5% Na₂CO₃ , aqueous solution, 20 cm ³ in plastic bottle | 5% Na₂CO₃ | H319 |
| 20% HCl , aqueous solution, 15 cm ³ in plastic bottle | 20% HCl | H290, H314, H319, H335 and others |

For Problem P2 (in green basket)

| Chemicals | Labelled as | GHS hazard statements ¹ |
|--|---|------------------------------------|
| 8 mmol dm ⁻³ luminol in 0.4 mol dm ⁻³ NaOH aqueous solution, 50 cm ³ in plastic bottle | Luminol in NaOH | H290, H315, H319 |
| 2.00 mmol dm ⁻³ CuSO₄ aqueous solution, 25 cm ³ in plastic bottle | Cu | Not hazardous |
| 2.00 mol dm ⁻³ H₂O₂ aqueous solution, 12 cm ³ in small plastic bottle | H₂O₂ conc. | H302, H315, H318 |
| 0.100 mol dm ⁻³ cysteine hydrochloride aqueous solution, 12 cm ³ in small plastic bottle | Cys conc. | Not hazardous |
| Water , 50 cm ³ in plastic bottle | Water | Not hazardous |

¹ See page 3 for the definition of the GHS hazard statements.

² Te GHS hazard statements for hexanes.



For Problem P3 (in grey basket if not stated otherwise)

| Chemicals | Labelled as | GHS hazard statements ¹ |
|---|-------------|------------------------------------|
| Sample of mineral water, 400 cm ³ in plastic bottle (bench) | Sample | Not hazardous |
| 3 mol dm ⁻³ NH ₄ Cl / 3 mol dm ⁻³ NH ₃ solution in water, 15 cm ³ in plastic bottle | Buffer | H302, H319, H314, H400 |
| NaCl, solid, 10 g in plastic bottle | NaCl | H319 |
| Eriochrome black T, indicator mixture in plastic bottle | EBT | H319 |
| Bromotymol blue, indicator solution in plastic bottle | BTB | H302, H315, H319 |
| 5.965 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ disodium etilenediamine tetraacetate standard solution, 200 cm ³ in plastic bottle (bench) | EDTA | H302, H315, H319, H335 |
| 0.2660 mol dm ⁻³ NaOH standard solution, 250 cm ³ in plastic bottle (bench) | NaOH | H314 |
| Strong acidic cation exchange resin, in H ⁺ form, 50 cm ³ of swollen material washed with deionized water in plastic bottle | Catex | H319 |

Equipment

For all problems (on shelf if not stated otherwise)

| Shared equipment | Quantity |
|--|---------------|
| Paper wipes | 1 box for 2–4 |
| Waste paper basket (bench, close to sink) | 1 for 4 |
| Nitrile gloves (hood) | 1 box for lab |
| Personal equipment | |
| Safety goggles | 1 |
| Pipette stand (bench) | 1 |
| Bulb pipette filler | 1 |
| Glass beaker, 100 cm ³ , containing: glass rod, plastic spoon, spatula, tweezers, marker, pencil, ruler | 1 (each) |

For Problem P1 (in white basket if not stated otherwise)

| Shared equipment | Quantity |
|--|----------------|
| UV lamp (hood) | 1 for up to 12 |
| Vacuum source (plastic stopcock with vacuum hose, bench) | 1 for 2 |
| Personal equipment | |
| Hotplate stirrer (bench) with: Temperature probe, Crystallizing dish, with metallic clip | 1 (each) |



| | |
|---|----------|
| Laboratory stand (bench) wit: Clamp holder wit small clamp Clamp holder wit large clamp | 1 (each) |
| Organic waste plastic bottle (bench) | 1 |
| Open metal ring | 1 |
| Round bottom flask, 50 cm ³ , wit magnetic stir bar | 1 |
| Measuring cylinder, 10 cm ³ | 1 |
| Reflux condenser | 1 |
| Separatory funnel, 100 cm ³ , wit stopper | 1 |
| Erlenmeyer flask witout ground joint, 50 cm ³ | 1 |
| Erlenmeyer flask witout ground joint, 25 cm ³ | 1 |
| Erlenmeyer flask wit ground joint, 50 cm ³ | 1 |
| Glass funnel | 1 |
| Suction flask, 100 cm ³ | 1 |
| Rubber adapter for filter funnel | 1 |
| Fritted glass filter funnel, porosity S2 (white label) | 1 |
| Fritted glass filter funnel, porosity S3 (orange label) | 1 |
| Glass beaker, 50 cm ³ , wit Petri dish lid | 1 |
| Glass beaker, 150 cm ³ | 1 |
| TLC graduated capillary spotter, 5 µl | 3 |
| Zippered bag wit 5 pH indicator strips and 1 pH scale | 1 |
| Zippered bag wit 2 TLC plates | 1 |
| Glass Pasteur pipette | 4 |
| Rubber bulb | 1 |
| Glass vial labelled Student code B for te produkt of te haloform reaction | 1 |
| Glass vial labelled Student code C for te produkt of te reaction wit Brady's reagent | 1 |

For Problem P2 (in green basket if not stated oterwise)

| Personal equipment | Quantity |
|---|----------|
| Stopwatch | 1 |
| Digital termometer and card wit its calibration constant | 1 |
| Volumetric flask, 50 cm ³ | 1 |
| Bulb pipette, 5 cm ³ (bench, in pipette stand) | 1 |
| Graduated pipette, 5 cm ³ (bench, in pipette stand) | 3 |
| Graduated pipette, 1 cm ³ (bench, in pipette stand) | 2 |
| Plastic bottle labelled H₂O₂ dil. for diluted stock solution of H ₂ O ₂ , 50 cm ³ | 1 |
| Plastic bottle labelled Cys dil. for diluted stock solution cysteine.HCl, 50 cm ³ | 1 |
| Black plastic test tube, 15 cm ³ | 1 |
| Capless centrifuge tube, 1.5 cm ³ | 1 |



| | |
|---------------------------------------|---|
| Plastic beaker, 25 cm ³ | 1 |
| Erlenmeyer flask, 100 cm ³ | 1 |

For Problem P3 (in grey basket if not stated otherwise)

| Personal equipment | Quantity |
|---|----------|
| Laboratory stand (bench) wit: White sheet of paper Burette clamp Burette, 25 cm ³ | 1 (each) |
| Bulb pipette, 50 cm ³ (bench, in pipette stand) | 1 |
| Bulb pipette, 10 cm ³ (bench, in pipette stand) | 1 |
| Glass funnel | 1 |
| Measuring cylinder, 5 cm ³ | 1 |
| Titration flask (flat bottom flask), 250 cm ³ | 2 |
| Erlenmeyer flask, 250 cm ³ | 1 |
| Fritted glass filter funnel, porosity S1 (blue label) | 1 |
| Glass beaker, 100 cm ³ | 2 |
| Glass beaker, 250 cm ³ | 1 |
| Plastic Pasteur pipette, narrow stem, nongraduated | 2 |
| Plastic Pasteur pipette, tick stem, graduated | 1 |
| Zippered bag wit 5 pH indicator strips and 1 pH scale | 1 |
| Zippered bag wit 5 absorbing paper strips | 1 |
| Waste catex plastic bottle (bench) | 1 |

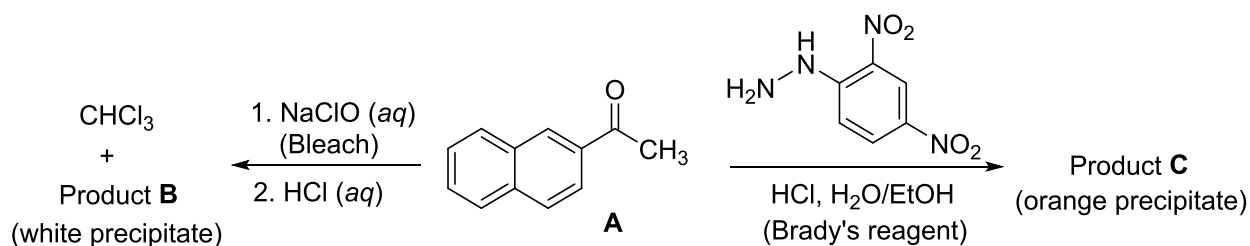


| Zadatak 1 | pitanje | 1.1 | 1.2 | iskorištenje | t | ukupno |
|-----------|---------------------|--------------|-----|--------------|----|--------|
| | 14 % ukupnih bodova | maks. bodovi | 4 | 16 | 20 | 10 |
| | postignuti bodovi | | | | | |

Zadatak P1. Haloform reakcija s natrijevim hipokloritom

Test-reakcije služe za identifikaciju funkcionalnih skupina. U ovom zadatku izvest ćete dvije test-reakcije u preparativnoj skali, polazeći iz (2-naftil)etanona (**A**, 2-acetonaftona):

- Haloform reakcija je tipična za metilketone koji reagiraju s bazičnom vodenom otopinom hipohalita i daju odgovarajuću karboksilnu kiselinu (produkt **B**) i haloform (trihalometan).
- Bradijev reagens (kisela otopina 2,4-dinitrofenilhidrazina) s karbonilnom skupinom iz aldehida i ketona daje narančasti talog hidrazon (produkt **C**).



P1.1 Nacrtajte strukturne formule produkata **B** i **C**.

| | |
|------------------|------------------|
| Produkt B | Produkt C |
|------------------|------------------|

Napomene:

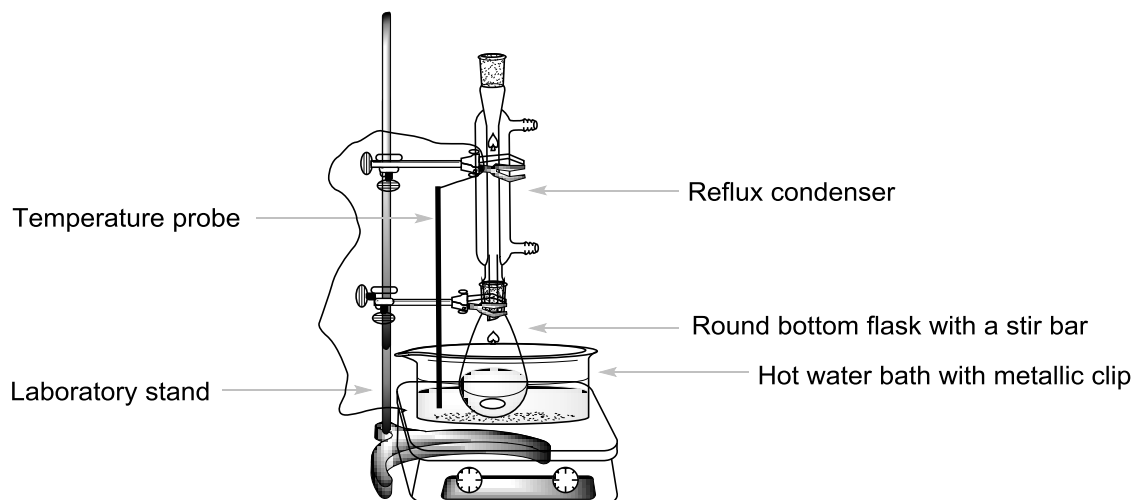
- Bodovat će se rezultati dobiveni za R_f vrijednosti spojeva **A** i **B**, količina i čistoća produkata **B** i **C**.
- Čistoća produkata procijenit će se na temelju TLC i tališta.
- Količina otopine hipoklorita nije dovoljna za potpunu konverziju reaktanta **A** u produkt **B**. Reciklirat ćete reaktant **A** kiselo-baznom ekstrakcijom nakon reakcije s Bradijevim reagensom. Kod bodovanja se zbrajaju iskorištenja produkata **B** i **C**.



Postupak

I. Haloform reakcija

1. Uključite mješalicu na brzinu 540 rpm. Uronite štapić za regulaciju temperature skoro do dna, tako da položite žicu na gornju klemu te postavite temperaturu na 80 °C.
2. Prenesite 0,500 g 2-acetonaftona iz posudice označene oznakom **Reactant A** u okruglu tikvicu od 50 cm³ s magnetičem za miješanje. Menzutom odmjerite 3 cm³ etanola (iz boce ispiralice) i upotrijebite ga za kvantitativno prenošenje reaktanta **A** u tikvicu. Koristite kapaljku.
3. Postavite tikvicu u vruću vodenu kupelj. Postavite zračno hladilo (nije potrebno spojiti ga na vodu) i lagano ga učvrstite pomoću gornje kleme, kao što je prikazano na slici 1. Spoj **A** će se otopiti miješanjem.



Slika 1. Aparatura za izvođenje reakcije.

4. Kada kupelj dosegne temperaturu od 75 °C, kroz gornji otvor hladila, koristeći lijevak, u reakcijsku otopinu polagano dodajte svu otopinu NaClO (**Bleach**). Reakcijsku smjesu zagrijavajte 60 minuta na temperaturi između 75 i 80 °C.
5. Isključite magnetsku mješalicu/grijalicu. Olabavite gornju klemu i podignite tikvicu iznad vodene kupelji. (*Oprez!* Dodirujte samo klemu jer je tikvica vruća.) Ostavite reakcijsku smjesu da se 15 minuta hladi.

II. Obrada reakcijske smjese

1. Postavite lijevak za odjeljivanje u metalni prsten i ispod njega postavite Erlenmeyerovu tikvicu od 50 cm³ koja nema brušeno grlo. Pomoću staklenog lijevka prenesite ohlađenu reakcijsku smjesu u lijevak za odjeljivanje. Pomoću pincete uklonite magnetič za miješanje sa staklenog lijevka. Odmjerite 5 cm³ etil-acetata (**EtOAc**) i njim isperite tikvicu. Pomoću kapaljke prenesite sve u lijevak za odjeljivanje.



- Provedite ekstrakciju. Pričekajte da se slojevi odijele. Vodeni sloj pustite u Erlenmeyerovu tikvicu. Koristeći mali stakleni lijevak, prenesite organski sloj kroz gornji otvor lijevka za odjeljivanje u Erlenmeyerovu tikvicu od 25 cm³. Sačuvajte obje faze!
- Pomoću malog lijevka, prenesite vodenu fazu natrag u lijevak za odjeljivanje. Izmjerite ponovo 5 cm³ etil-acetata i ponovite ekstrakciju (korak No. II.2). Spojite organske slojeve u Erlenmeyerovoj tikvici od 25 cm³. Sačuvajte obje faze!
- Pripremite TLC-pločice. Pregledajte ih prije upotrebe. Oštećene nekorištene pločice bit će zamijenjene bez kaznenih bodova. Pomoću olovke označite startnu liniju i označite mjesta na koja ćete nanijeti uzorke. U gornjem dijelu pločice (vidi sliku 2) napišite broj **1** i zaokružite ga te napišite Vaš kod. Otopite uzorak 2-acetonafona u bočici (vial) označenoj kao (**Standard A**) u oko 2 cm³ etanola (približno koliko stane u kapaljku). Označite olovkom tri mjesta za nanošenje uzoraka i označite ih sa **A**, **O1** i **O2**. Nanesite 1 μl (do prve oznake od 5 μl-ske kapilare za nanošenje uzoraka) standarda **A** i spojene organske faze iz koraka II.3 (**O1**). Uzorak **O2** nanijet ćete kasnije.

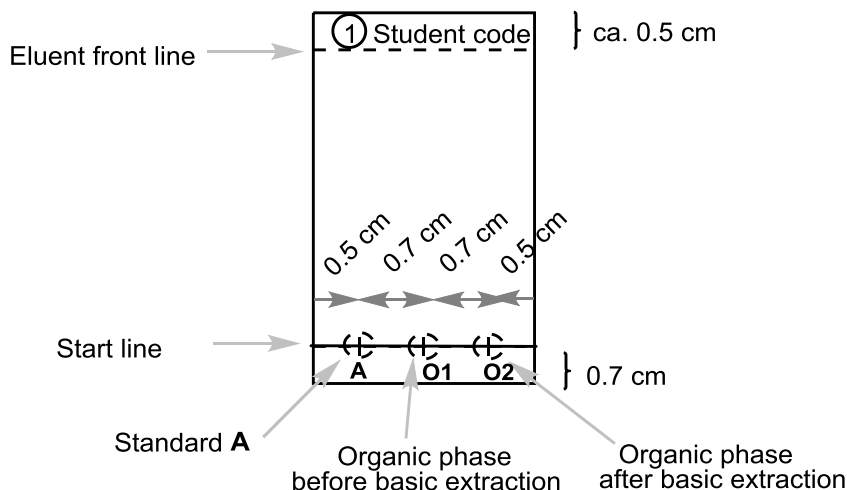


Figure 2. Upute za TLC.

- Ekstrahirajte spojene organske faze dva puta 5 %-tnom otopinom Na₂CO₃. Vodene slojeve skupljajte u istoj Erlenmeyerovoj tikvici od 50 cm³ u kojoj je već vodena faza iz prve ekstrakcije.
- Organski sloj u lijevku za odjeljivanje ekstrahirajte pomoću 5 cm³ deionizirane vode. Vodenu fazu pripojite prethodnim vodenim ekstraktima. Prenesite organski sloj (**O2**) kroz gornji otvor lijevka u Erlenmeyerovu tikvicu od 50 cm³ s brušenim grlom. Nanesite 1 μl te otopine na mjesto **O2** TLC pločice iz koraka II.4 (Pločica 1).
- Razvijte TLC pločicu. Za to koristite čašu od 50 cm³ u koju stavite približno 2 cm³ **TLC eluensa**. Stavite TLC pločicu, pokrijte je Petrijevom zdjelicom. Razvijanje pločice prekinite kada eluens dođe do 0,5 cm ispod gornjeg ruba pločice. Izvadite pločicu pomoću pincete, označite liniju fronte (do kuda je došao eluens) i osušite pločicu. Pod UV lampom (u digestoru) olovkom označite vidljive mrlje te izračunajte R_f vrijednosti reaktanta **A** i produkta **B**. Spremite TLC pločicu u plastičnu vrećicu.

Napomena 1: Produkt **B** može putovati s „repovima“ na TLC pločici. Zato izbjegavajte nanošenje prevelike količine uzorka.



Napomena 2: Dvije dodatne mrlje nusprodukata vrlo malog intenziteta mogu se vidjeti u organskim fazama **O1** i **O2**. U tom slučaju, izračunajte R_f vrijednost najintenzivnije mrlje ili mrlja.

Napomena 3: Ako organski sloj **O2** još sadrži početni spoj **A** i produkt **B**, ponovite ekstrakciju otopinom Na_2CO_3 i vodom (koraci II.5 i II.6). U tom slučaju, ponovite TLC analizu i pločicu označite brojem 2 (Pločica 2). Na nju nanosite samo standard **A** i organsku fazu **O2**. Zaokružite broj 2 na pločici i napišite Vaš kod. Razvite pločicu u novom razvijaju (nemojte koristiti stari).

P1.2 Odgovorite na sljedeća pitanja. Iz TLC pločice 1, izračunajte R_f vrijednosti standarda **A** i produkta **B**. Rezultat zaokružite na dvije decimale.

| | | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Na temelju TLC analize, Vaš organski sloj O1 sadrži: | | |
| | DA | NE |
| Početni spoj A | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Produkt B | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Na temelju TLC analize, Vaš konačni organski sloj O2 sadrži: | | |
| | DA | NE |
| Početni spoj A | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Produkt B | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Izračun $R_f(\mathbf{A})$ | | |
| $R_f(\mathbf{A}) =$ | | |
| Izračun $R_f(\mathbf{B})$ | | |
| $R_f(\mathbf{B}) =$ | | |

III. Reakcija s Bradijevim reagensom

Oprez: Koristite rukavice! Bradijev reagens boji kožu i radnu površinu. Ako prolijete ili se zapackate odmah isperite etanolom! Ako treba, promijenite rukavice.

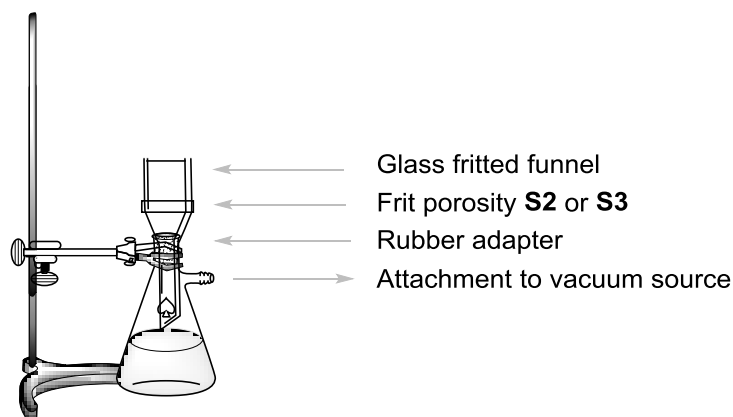
Zagrijte vodenu kupelj na $80\text{ }^\circ\text{C}$. Stavite magnetič u 50 cm^3 Erlenmeyerovu tikvicu s brušenim grlom u kojoj se nalazi organska faza **O2** iz koraka II.6. Dodajte $0,300\text{ g}$ 2,4-dinitrofenilhidrazina (**DNPH**). U menzuri izmjerite 10 cm^3 etanola. Pomoću staklene kapaljke, isperite staklenu bočicu u kojoj se nalazio DNPH sa $5 \times 2\text{ cm}^3$ etanola (kvantitativno prenošenje). Postavite Erlenmeyerovu tikvicu u vodenu kupelj i priključite hladilo (slično kao na slici 1). Kroz gornji otvor hladila, koristeći lijevak, dodajte 3 cm^3 20 %-tne HCl. Reakcijsku smjesu zagrijavajte 2 minute na $80\text{ }^\circ\text{C}$. Počinju se stvarati narančasti kristali produkta **C**. Isključite grijanje na mješalici/grijalici. Podignite reakcijsku tikvicu iznad kupelji. (*Oprez!* Ne dodirujte tikvicu jer je vruća.) Nakon 15 minuta hlađenja iznad kupelji, uronite je u hladnu vodenu kupelj (hladna voda iz pipe u čaši od 150 cm^3).



IV. Izolacija produkata

1. Provjerite pH spojene vodene faze iz koraka II.6. Pažljivo zakiselite do pH 2 dodatkom 20 %-tne otopine HCl, uz miješanje staklenim štapićem (potrebno je oko 2 cm³ otopine HCl) (provjerite pH pomoću indikator-papira). Nastaje bijeli talog produkta **B**.
2. Priredite aparaturu za odsisavanje (slika 3). Za to koristite sinter-lijevak za odsisavanje s oznakom **S2** (bijela oznaka) te malu klemu i mufu kojom ćete pričvrstiti bocu za odsisavanje. Priključite bocu za odsisavanje na vakuum-cijev. Prenesite suspenziju produkta **B** (korak IV.1) u lijevak za odsisavanje, pričekajte malo da se slegne te pozovite asistenta. Otvorite ventil za vakuum! Odsižite! Talog isperite dva puta pomoću 6 cm³ deionizirane vode, dok pH vode koja prolazi ne bude oko 6. Ostavite aparaturu priključenu na vakuum da zrak prolazi preko taloga 5 minuta da se talog djelomično osuši. Odspojite vakuum. Pomoću špatule prenesite bijeli produkt B u staklenu bočicu označenu sa **Student code B** i ostavite ga nepokrivenog na radnom stolu da se osuši. Filtrat bacite u odvod i isperite bocu za odsisavanje.

Opaska: Pazite da ne ogredate sinter s lijevka za odsisavanje!



Slika 3. Aparatura za odsisavanje.

3. Priredite aparaturu za odsisavanje koristeći sinter-lijevak s oznakom poroznosti **S3** (narančasta oznaka) slično kao u koraku IV.2. Izlijte suspenziju produkta **C** (korak III) u lijevak za odsisavanje, pričekajte minutu i otvorite ventil za vakuum. Ne miješajte i ne grecajte talog za vrijeme odsisavanja i ispiranja jer talog može proći kroz sinter. Isperite talog tri puta pomoću 5 cm³ etanola (15 cm³ ukupno) dok ne postignete neutralni pH svježe-izlažećeg filtrata. Ostavite sve priključeno na vakuumu približno 5 minuta. Odspojite aparaturu od vakuuma. Pomoću špatule prenesite narančasti produkt C u staklenu bočicu označenu sa **Student code C** i ostavite je na radnom stolu otvorenu da se produkt suši. Filtrat odložite u bocu s oznakom **Organic waste**.

Oprez: Ako produkt prođe kroz lijevak, ponovite odsisavanje. Ako opet prođe, pozovite asistenta.

Asistent će potpisati obrazac za odgovore i preuzeti:

- Staklene bočice označene **Student code B** i **C** s Vašim produktima
- TLC pločice u plastičnoj vrećici s Vašim kodom **Student code**



Predano:

Produkt **B**

Produkt **C**

TLC pločica 1

TLC pločica 2 (ako je imate)

Potpisi:

Student

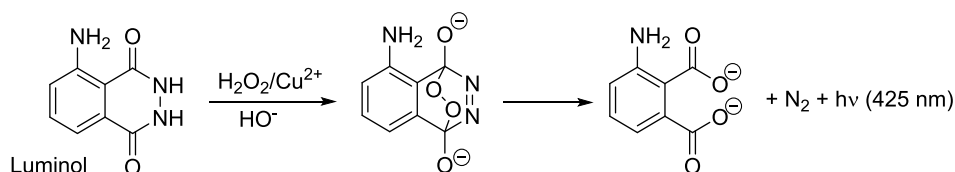
Asistent



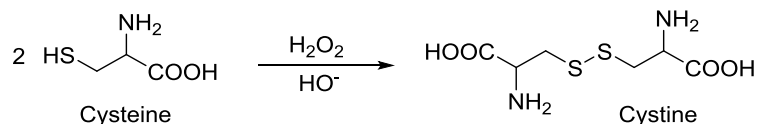
| Zadatak P2 | pitanje | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | ukupno |
|------------|---------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| | 13 % ukupnih bodova | maks. bodovi | 30 | 30 | 7 | 3 | 4 | 6 |
| | postignuti bodovi | | | | | | | |

Zadatak P2. Satna reakcija koja svijetli

Luminol je poznati izvor kemiluminescencije. U prisutnosti prikladnog redoks katalizatora, primjerice Cu^{2+} , može reagirati s oksidirajućim agensima, najčešće H_2O_2 , stvarajući produkte u pobuđenim elektronskim stanjima. To dovodi do oslobađanja viška energije putem emisije plavog svjetla:



Postupak se može modificirati u satnu reakciju u kojoj se emisija svjetla pojavi nakon određenog indukcijuskog vremena. Dodatkom cisteina, Cu(II) se reducira u Cu(I) i stvara kompleks sa cisteinom, Cu(I)-cistein , koji ne može oksidirati luminol. Međutim, ta inhibicija je samo privremena. Kružna (ciklička) reakcija, pokrenuta s H_2O_2 , dovodi do postupne oksidacije cisteina:



U konačnici, sav cistein se potroši, Cu(I) se ponovo oksidira u Cu(II) i njegova katalitička aktivnost se povraća. Ovo je popraćeno plavim bljeskom luminescencije. Vrijeme koje je potrebno za pojavu bljeska koristi se za praćenje brzine reakcije oksidacije cisteina s pomoću Cu kao katalizatora.

Postupak

Oprez: Uvijek držite sve svoje otopine i pipete podalje od grijalice!

Male temperaturne promjene nisu problem jer će vaši rezultati biti ocjenjivani na temelju stvarne reakcijske temperature koju zabilježite. Nećete izgubiti niti jedan bod ako su vaši podaci prikupljeni na različitim temperaturama. Međutim, izbjegavajte nepotrebno grijanje, primjerice ostavljanjem otopina ili pipeta u blizini grijalice.

Napomena: Zabilježite sve vrijednosti s traženim brojem značajnih znamenki. Pretjerano zaokruživanje može uzrokovati nemogućnost razlikovanja točnog odgovora od netočnog.

Općenita struktura eksperimenta

U prvom dijelu (Part I), priredit ćete dvije razrijeđene otopine iz koncentriranih otopina koje su vam na raspolaganju. U drugom dijelu (Part II), mjerit ćete reakcijsko vrijeme satne reakcije za dva koncentracijska skupa (seta) kako je i naznačeno u donjoj tablici:



| | volumen u crnoj epruveti | | | mala plastična epruveta (Eppendorf) | |
|---------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | voda | luminol u NaOH | Cys dil. | Cu | H ₂ O ₂ dil. |
| konc. set #1 | 3,00 cm ³ | 2,50 cm ³ | 3,30 cm ³ | 0,50 cm ³ | 0,70 cm ³ |
| konc. set #2 | 3,30 cm ³ | 2,50 cm ³ | 3,30 cm ³ | 0,50 cm ³ | 0,40 cm ³ |

Prije nego počnete bilježiti rezultate koji će se ocjenjivati, preporuča se da napravite probni pokus kako bi se upoznali s postupkom.

S obzirom da brzina reakcije ovisi o temperaturi, morate bilježiti temperaturu u svim ponavljanjima. Temperaturu reakcijske smjese treba izmjeriti ODMAH NAKON što ste zabilježili reakcijsko vrijeme potrebno za pojavu plavog bljeska.

Svaka izmjerena temperatura, odnosno očitana s digitalnog termometra, mora se korigirati zbrajanjem kalibracijske konstante termometra koja je ispisana na komadiću papira koji se nalazi u kutiji s opremom potrebnom za zadatak 2.

Nakon toga se svako reakcijsko vrijeme $t(x\text{ °C})$ opaženo pri $x\text{ °C}$ (korigirana) mora prevesti u vrijeme $t(25\text{ °C})$ koje bi se opazilo na temperaturi od 25 °C . Normiranje reakcijskog vremena na 25 °C provodi se jednostavnim množenjem $t(x\text{ °C})$ s koeficijentom normiranja $n_{x \rightarrow 25}$:

$$t(25\text{ °C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ °C})$$

Vrijednosti koeficijenata normiranja $n_{x \rightarrow 25}$ koje odgovaraju različitim temperaturama izlistane su u tablici P2 koja se nalazi na kraju ovog zadatka.

I. Razrijeđivanje koncentriranih otopina

Otopine H₂O₂ (2,00 mol dm⁻³) i cisteina (0,100 mol dm⁻³) dane su kao koncentrirane otopine, označene kao **H₂O₂ conc.** i **Cys conc.** Koristeći trbušastu pipetu od 5 cm³ i odmjernu tikvicu od 50 cm³, razrijedite 5,00 cm³ svake otopine na 50,00 cm³ pomoću deionizirane vode i spremite razrijeđene otopine u bočice označene s **H₂O₂ dil.** i **Cys dil.**

Za mjerenje volumena otopine u narednim koracima koristite graduirane pipete: pipete od 5 cm³ su za **luminol u NaOH**, **Cys dil.** i **vodu (Water)** (po jedna pipeta za svaku otopinu). Pipete od 1 cm³ su za **Cu** (2,00 mmol dm⁻³) i **H₂O₂ dil.**

II. Postupak

Napomena: Pročitajte čitav postupak, odnosno čitav odlomak, prije nego započnete eksperiment.

1. Stavite crnu epruvetu u Erlenmeyerovu tikvicu koja će Vam poslužiti kao stalak. Pomoću pipete dodajte odgovarajuće količine **vode**, **luminola u NaOH** i **Cys dil.**
2. Stavite malu epruvetu za centrifugiranje unutar plastične čaše i napunite otopinama **Cu** i **H₂O₂ dil.** odgovarajućih volumena.
3. **Bez odlaganja**, stavite malu epruvetu za centrifugiranje unutar crne epruvete – **nježno, bez miješanja** dviju otopine!



- Zatvorite epruvetu s pripadnim čepom na navoj. Pazite da dobro zatvorite jer ćete je potresati. **Oprez: Nemojte previše forsirati čep prilikom zatvaranja** jer će se u protivnom epruveta oštetiti i otopina će curiti prilikom miješanja. Ako vam se to dogodi, odmah zatražite zamjenu epruvete (pravila o kažnjavanju se primjenjuju kako je prethodno navedeno).
- Pripremite štopericu (zaporni sat) u ruku, i stavite ju u način rada kojim se mjeri vrijeme. U trenutku kada počnete tresti epruvetu, započnite mjerenje vremena. Morate snažno tresti tijekom prvih 10 sekundi kako bi se dvije otopine potpuno izmiješale. Jako je važno da ne skratite vrijeme protresanja epruvete.
- Vratite epruvetu u Erlenmeyerovu tikvicu, otvorite poklopac i promatrajte pažljivo otopinu unutar epruvete. Pomoći će Vam ako zaklonite dnevno svjetlo pomoću ruku. U konačnici, opaziti ćete bljesak plavog svjetla kroz čitavu otopinu. U tom trenutku zaustavite mjerenje vremena.
- Bez odgađanja stavite metalni štapić digitalnog termometra u crnu epruvetu. Čekajte da se očitavanje temperature stabilizira (obično 10–30 s) i zabilježite reakcijsko vrijeme i temperaturu.
- Pomoću pincete uklonite malu epruvetu za centrifugiranje iz crne epruvete. Nakon svakog eksperimenta, ispraznite i isperite obje epruvete i osušite ih s pomoću papirnatih maramica.

Mjerni podaci i njihova obrada

P2.1 U navedenoj tablici zabilježite rezultate za prvi skup koncentracija (konc. set #1). Korigirajte očitavu temperaturu koristeći kalibracijsku konstantu termometra. Potražite vrijednost koeficijenta normiranja $n_{x \rightarrow 25}$ za svaku temperaturu u tablici P2 i normirajte na 25 °C. Malo je vjerojatno da vrijednost temperature koju ste očitali nije navedena u tablici P2, ali ako se to dogodi, zatražite odgovarajuću vrijednost $n_{x \rightarrow 25}$ od asistenta.

Napomena: Tolerancija za točne vrijednosti je $\pm 0.1 \text{ cm}^3$; tolerancija za točne vrijednosti normiranih vremena za prvi skup koncentracija (konc. set #1) iznosi $\pm 2.3 \text{ s}$.

(Napravite onoliko ponavljanja koliko smatrate potrebnim. Bodovat će se prihvaćena vrijednost.)

| | ponavljanja | reakcijsko vrijeme / s (1 decimala) | očitanu temp./ °C (1 decimala) | normirana temp./ °C (1 decim.) | reakcijsko vrijeme normirano na 25 °C / s (3 značajne znamenke) |
|--------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| konc. set #1 | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | Prihvaćena vrijednost normiranog reakcijskog vremena za prvi koncentracijski skup (konc. set #1) | | | | |



P2.2 U navedenoj tablici zabilježite svoje eksperimentane rezultate, korigirane temperature i izračunajte reakcijska vremena normirana na 25 °C za drugi skup koncentracija (konc. set #2).

Napomene: Kao i kod titracija, tolerancija za točne vrijednosti iznosi $\pm 0.1 \text{ cm}^3$; tolerancija za točne vrijednosti normiranih vremena za drugi skup koncentracija (konc. set #2) iznosi $\pm 3.0 \text{ s}$.

(Napravite onoliko ponavljanja koliko smatrate potrebnim, nije neophodno da ispunite sve redove u tablici. Bodovat će se samo prihvaćene vrijednosti.)

| | ponavljanja | reakcijsko vrijeme / s (1 decimala) | očitana temperatura / °C (1 decimala) | normirana temperatura / °C (1 decimala) | reakcijsko vrijeme normirano na 25 °C / s (3 znač. znamenke) |
|---------------------|---|--|--|--|---|
| konc. set #2 | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | Prihvaćena vrijednost normiranog reakcijskog vremena za drugi koncentracijski skup (konc. set #2) | | | | |

P2.3 Na temelju postupka i koncentracija osnovnih otopina (navedenih u Popisu kemikalija i u tekstu zadatka), izračunajte početne koncentracije cisteina, bakra i H_2O_2 za oba skupa koncentracija.

Izrazite reakcijska vremena (t_1 i t_2) iz P2.1 i P2.2 u minutama i izračunajte odgovarajuće brzine reakcije (v_1 i v_2), izražene kao brzine smanjenja koncentracije cisteina, iskazane u $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Pretpostavite da je brzina smanjenja koncentracije cisteina konstantna tijekom reakcije.

Ako niste riješili zadatak, u daljnjem radu, za brzinu reakcije koristite vrijednost 11,5 za koncentracijski set #1 i vrijednost 5,500 za koncentracijski set #2.

| | početne koncentracije / mmol dm^{-3} (3 značajne znamenke) | | | prihvaćeno reakcijsko vrijeme / min (4 značajne znamenke) | brzina reakcije / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (4 značajne znamenke) |
|---------------------|--|------------|------------------------|--|---|
| | cistein | bakar [Cu] | H_2O_2 | | |
| konc. set #1 | | | | | |
| konc. set #2 | | | | | |

P2.4 Pretpostavite da se jednadžba brzine reakcije može izraziti kao:



$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

koristeći svoje ekperimentalne podatke izračunajte parcijalni red reakcije p s obzirom na H_2O_2 . Zapišite svoj odgovor na dvije decimale i pokažite postupak izračuna.

Odgovor: $p =$

Postupak:

Realniji izraz brzine potrošnje cisteina je kompliciraniji i bliži ovom obliku:

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

- P2.5 Koristeći podatke iz P2.3, odredite ovisnost v o $[\text{H}_2\text{O}_2]$ kao linearnu funkciju kako bi pronašli koeficijent smjera i odsječak. Zapišite oba rješenja s četiri značajne znamenke. Ako niste riješili zadatak, za daljnje izračune za a i b koristite brojčane vrijednosti 11,5.

Odgovori (ne uključujte postupak, ali navedite jedinice):

$$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b \quad a = \quad b =$$

- P2.6 Koristite numeričke vrijednosti iz P2.5 kako bi procijenili vrijednost konstanti brzine k_1 i k_2 . Zapišite vrijednosti s 3 značajne znamenke.

Odgovori (navedite jedinice):

$$k_1 = \quad k_2 =$$

Postupak:



Tablica P2. Koeficijenti normiranja $n_{x \rightarrow 25}$ za prevođenje reakcijskih vremena mjerenih pri različitim temperaturama na vremena koja predstavljaju reakciju na 25.0 °C.

| Temp. °C | Set #1 | Set #2 |
|----------|--------|--------|
| 22.0 | 0.8017 | 0.8221 |
| 22.1 | 0.8076 | 0.8274 |
| 22.2 | 0.8135 | 0.8328 |
| 22.3 | 0.8195 | 0.8382 |
| 22.4 | 0.8255 | 0.8437 |
| 22.5 | 0.8316 | 0.8492 |
| 22.6 | 0.8377 | 0.8547 |
| 22.7 | 0.8438 | 0.8603 |
| 22.8 | 0.8500 | 0.8659 |
| 22.9 | 0.8563 | 0.8715 |
| 23.0 | 0.8626 | 0.8772 |
| 23.1 | 0.8690 | 0.8829 |
| 23.2 | 0.8754 | 0.8887 |
| 23.3 | 0.8818 | 0.8945 |
| 23.4 | 0.8884 | 0.9004 |
| 23.5 | 0.8949 | 0.9063 |
| 23.6 | 0.9015 | 0.9122 |
| 23.7 | 0.9082 | 0.9182 |
| 23.8 | 0.9149 | 0.9242 |
| 23.9 | 0.9217 | 0.9303 |
| 24.0 | 0.9285 | 0.9364 |
| 24.1 | 0.9354 | 0.9425 |
| 24.2 | 0.9424 | 0.9487 |
| 24.3 | 0.9494 | 0.9550 |
| 24.4 | 0.9564 | 0.9613 |
| 24.5 | 0.9636 | 0.9676 |
| 24.6 | 0.9707 | 0.9740 |
| 24.7 | 0.9780 | 0.9804 |
| 24.8 | 0.9852 | 0.9869 |
| 24.9 | 0.9926 | 0.9934 |
| 25.0 | 1.0000 | 1.0000 |
| 25.1 | 1.0075 | 1.0066 |
| 25.2 | 1.0150 | 1.0133 |
| 25.3 | 1.0226 | 1.0200 |
| 25.4 | 1.0302 | 1.0268 |
| 25.5 | 1.0379 | 1.0336 |
| 25.6 | 1.0457 | 1.0404 |

| Temp. °C | Set #1 | Set #2 |
|----------|--------|--------|
| 25.7 | 1.0536 | 1.0474 |
| 25.8 | 1.0614 | 1.0543 |
| 25.9 | 1.0694 | 1.0613 |
| 26.0 | 1.0774 | 1.0684 |
| 26.1 | 1.0855 | 1.0755 |
| 26.2 | 1.0937 | 1.0827 |
| 26.3 | 1.1019 | 1.0899 |
| 26.4 | 1.1102 | 1.0972 |
| 26.5 | 1.1186 | 1.1045 |
| 26.6 | 1.1270 | 1.1119 |
| 26.7 | 1.1355 | 1.1194 |
| 26.8 | 1.1441 | 1.1268 |
| 26.9 | 1.1527 | 1.1344 |
| 27.0 | 1.1614 | 1.1420 |
| 27.1 | 1.1702 | 1.1497 |
| 27.2 | 1.1790 | 1.1574 |
| 27.3 | 1.1879 | 1.1651 |
| 27.4 | 1.1969 | 1.1730 |
| 27.5 | 1.2060 | 1.1809 |
| 27.6 | 1.2151 | 1.1888 |
| 27.7 | 1.2243 | 1.1968 |
| 27.8 | 1.2336 | 1.2049 |
| 27.9 | 1.2430 | 1.2130 |
| 28.0 | 1.2524 | 1.2212 |
| 28.1 | 1.2619 | 1.2294 |
| 28.2 | 1.2715 | 1.2377 |
| 28.3 | 1.2812 | 1.2461 |
| 28.4 | 1.2909 | 1.2545 |
| 28.5 | 1.3008 | 1.2630 |
| 28.6 | 1.3107 | 1.2716 |
| 28.7 | 1.3207 | 1.2802 |
| 28.8 | 1.3307 | 1.2889 |
| 28.9 | 1.3409 | 1.2976 |
| 29.0 | 1.3511 | 1.3064 |
| 29.1 | 1.3615 | 1.3153 |
| 29.2 | 1.3719 | 1.3243 |
| 29.3 | 1.3823 | 1.3333 |

| Temp. °C | Set #1 | Set #2 |
|----------|--------|--------|
| 29.4 | 1.3929 | 1.3424 |
| 29.5 | 1.4036 | 1.3515 |
| 29.6 | 1.4143 | 1.3607 |
| 29.7 | 1.4252 | 1.3700 |
| 29.8 | 1.4361 | 1.3793 |
| 29.9 | 1.4471 | 1.3888 |
| 30.0 | 1.4582 | 1.3983 |
| 30.1 | 1.4694 | 1.4078 |
| 30.2 | 1.4807 | 1.4175 |
| 30.3 | 1.4921 | 1.4272 |
| 30.4 | 1.5035 | 1.4369 |
| 30.5 | 1.5151 | 1.4468 |
| 30.6 | 1.5267 | 1.4567 |
| 30.7 | 1.5385 | 1.4667 |
| 30.8 | 1.5503 | 1.4768 |
| 30.9 | 1.5623 | 1.4869 |
| 31.0 | 1.5743 | 1.4972 |
| 31.1 | 1.5865 | 1.5075 |
| 31.2 | 1.5987 | 1.5179 |
| 31.3 | 1.6111 | 1.5283 |
| 31.4 | 1.6235 | 1.5388 |
| 31.5 | 1.6360 | 1.5495 |
| 31.6 | 1.6487 | 1.5602 |
| 31.7 | 1.6614 | 1.5709 |
| 31.8 | 1.6743 | 1.5818 |
| 31.9 | 1.6872 | 1.5927 |
| 32.0 | 1.7003 | 1.6038 |
| 32.1 | 1.7135 | 1.6149 |
| 32.2 | 1.7268 | 1.6260 |
| 32.3 | 1.7402 | 1.6373 |
| 32.4 | 1.7536 | 1.6487 |
| 32.5 | 1.7673 | 1.6601 |
| 32.6 | 1.7810 | 1.6716 |
| 32.7 | 1.7948 | 1.6833 |
| 32.8 | 1.8087 | 1.6950 |
| 32.9 | 1.8228 | 1.7068 |
| 33.0 | 1.8370 | 1.7186 |



| | | | | | | | |
|---|-------------------|-----|-----|-----|-----|------|---------------|
| Zadatok 3 13 % ukupnih bodova | pitanje | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | |
| | maks. bodovi | 3 | 20 | 2 | 2 | 16 | |
| | postignuti bodovi | | | | | | |
| | pitanje | 3.6 | 3.7 | 3.8 | 3.9 | 3.10 | ukupno |
| | maks. bodovi | 4 | 20 | 2 | 4 | 2 | 75 |
| | postignuti bodovi | | | | | | |

Zadatok P3. Identifikacija mineralne vode

U Slovačkoj ima puno izvora mineralnih i termalnih voda. Mineralne vode s uravnoteženim sastavom i prirodnim ili modificiranim sadržajem ugljikovog dioksida prodaju se za dnevnu konzumaciju. Te vode ne sadrže nitrite, nitrate, fosfate, fluoride i sulfide, a niti željezo ili mangan.

Masena koncentracija najvažnijih iona navedena je na pakiranju.

Vaš zadatak je identificirati robnu marku mineralne vode u Vašem uzorku na temelju tablice P3.1.

Napomena: CO₂ je uklonjen iz uzorka.

Tablica P3.1. Masena koncentracija iona u izabranim mineralnim vodama Slovačke. (Prema navodima proizvođača.)

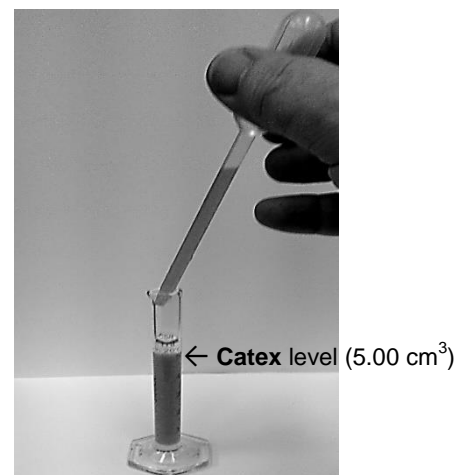
| No. | robna marka | masena koncentracija iona / mg dm ⁻³ | | | | | | |
|-----|--------------|---|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ |
| 1 | Kláštorná | 290 | 74 | 71 | 16 | 15 | 89 | 1 341 |
| 2 | Budišská | 200 | 50 | 445 | 50 | 25 | 433 | 1 535 |
| 3 | Baldovská | 378 | 94 | 90 | 0 | 78 | 215 | 1 557 |
| 4 | Santovka | 215 | 67 | 380 | 45 | 177 | 250 | 1 462 |
| 5 | Slatina | 100 | 45 | 166 | 40 | 104 | 168 | 653 |
| 6 | Fatra | 45 | 48 | 550 | 16 | 36 | 111 | 1 693 |
| 7 | Ľubovnianska | 152 | 173 | 174 | 5 | 10 | 20 | 1 739 |
| 8 | Gemerka | 376 | 115 | 85 | 0 | 30 | 257 | 1 532 |
| 9 | Salvator | 473 | 161 | 214 | 30 | 116 | 124 | 2 585 |
| 10 | Brusnianska | 305 | 101 | 187 | 35 | 59 | 774 | 884 |
| 11 | Maxia | 436 | 136 | 107 | 18 | 37 | 379 | 1 715 |

**Napomene:**

- Koristite propisane simbole.
- Na raspolaganju Vam je kation-izmjenjivačka smola (**catex**) u protoniranom obliku (H^+ formi). Za rad s catexom koristite široku kapaljku. Ako je potrebno, dodajte malo deionizirane vode da se smola ne osuši.
- Koncentracije standardnih otopina:
 $c(\text{NaOH}) = 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}$ $c(\text{EDTA}) = 5,965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Postupak

- 1.a Odmjerite $5,00 \text{ cm}^3$ catexa u menzuru (volumen V_1). Zatim, koristeći deioniziranu vodu prenesite catex u titracijsku tikvicu. Dodajte odgovarajuću količinu deionizirane vode tako da se suspenzija može dobro miješati i da možete promatrati boju otopine iznad catexa.
- 1.b Dodajte 3–4 kapi bromtimol-plavila (**BTB**) i oko 1 g (pola žličice) krutog NaCl. Kada se NaCl otopi, titrirajte čitavu suspenziju standardnom otopinom natrijeva hidroksida (volumen V_2) do promjene boje iz žute u plavu. U blizini točke ekvivalencije, titrirajte polako i dobro miješajte tako da eventualno prisutni analit iz catexa može difundirati u otopinu. Ponovite eksperiment ako je potrebno.
- 1.c Nakon titracije dekantirajte (odlijte) i bacite veći dio vodene otopine iznad catexa, a suspenziju catexa odložite u za to predviđenu posudu (**Waste catex**).



- P3.1 Napišite sve kemijske reakcije koje se javljaju u prvom koraku (korak 1). Catex u protoniranom obliku prikazite kao R–H, a indikator kao HInd.



P3.2 Unesite eksperimentalne i prihvaćene vrijednosti iz prvog koraka (korak 1) u tablicu.

(Ne morate ispuniti sve redove u tablici.)

| analiza No. | volumen catexa $V1 / \text{cm}^3$ | utrošak NaOH $V2 / \text{cm}^3$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 5,00 | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| Prihvaćena vrijednost $V2$ (4 značajne znamenke) | | |

P3.3 Koristeći prihvaćenu vrijednost $V2$, izračunajte volumni kapacitet ionske izmjene (*ion exchange volume capacity*) $Q_V(\text{H}^+)$ i izrazite ga u mmol cm^{-3} .

Izračun:

Ako niste izračunali $Q_V(\text{H}^+)$, u daljnjem radu koristite vrijednost $1,40 \text{ mmol cm}^{-3}$.

- 2.a Koristeći menzuru, odmjerite $5,00 \text{ cm}^3$ nabubrene catex smole (volumen $V3$). Odmjereni catex kvantitativno prenesite u čašu od 250 cm^3 . Koristeći pipetu, dodajte $50,00 \text{ cm}^3$ Vašeg analita (volumen $V4$). Otprilike 5 minuta povremeno miješajte smjesu. Koristite Erlenmeyerovu tikvicu kao stalak za lijevak i sakupite filtrat. Zatim filtrirajte catex kroz sinterlijevak (poroznosti **S1**) i isperite deioniziranom vodom do neutralnog pH (provjerite pH papirom). Bacite filtrat.
- 2.b Koristeći deioniziranu vodu, kvantitativno prenesite catex iz lijevka u titracijsku tikvicu.
- 2.c Dodajte 3–4 kapi bromtimol-plavila i oko 1 g (pola žličice) krutog NaCl i titrirajte suspenziju standardnom otopinom natrijeva hidroksida (volumen $V5$) do promjene boje iz žute u plavu. Ponovite eksperiment ako je potrebno.
- 2.d Nakon titracije dekantirajte (odlijte) i bacite veći dio vodene otopine iznad catexa, a suspenziju catexa odložite u za to predviđenu posudu (**Waste catex**).

P3.4 Napišite jednadžbe reakcija ionske izmjene. Jednovalentne i dvovalentne ione označite s M^+ i M^{2+} .



P3.5 Unesite u tablicu eksperimentalne i prihvaćene vrijednosti iz drugog koraka (korak 2).

(Ne morate ispuniti sve redove.)

| analiza No. | volumen catexa $V3 / \text{cm}^3$ | volumen uzorka $V4 / \text{cm}^3$ | utrošak NaOH $V5 / \text{cm}^3$ |
|---|---|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 5,00 | 50,00 | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| Prihvaćena vrijednost $V5$ (4 značajne znamenke) | | | |

P3.6 Pretpostavite da su svi ioni u otopini M^+ ioni. Za prihvaćenu vrijednost $V5$, izračunajte ukupnu množinu kationa u 1 dm^3 mineralne vode (molarnu koncentraciju M^+). Prikažite izračun ukupne koncentracije kationa računate kao M^+ , $c^*(M^+)$, i izrazite u mmol dm^{-3} .

Izračun:

Ako niste izračunali $c^*(M^+)$, koristite vrijednost $35,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ za daljnje izračune.

U slijedećem koraku, radit ćete kompleksometrijsku analizu kako bi odredili ukupnu koncentraciju Ca^{2+} i Mg^{2+} (od sada nadalje, označenu kao M^{2+}).

3. Odpipetirajte $10,00 \text{ cm}^3$ ($V6$) uzorka mineralne vode u tikvicu za titraciju i dodajte oko 25 cm^3 deionizirane vode. Dodajte 3 cm^3 otopine pufera. Na vrhu špatule dodajte indikator Eriochrome



black T (**EBT**) i titrirajte sa standardnom otopinom EDTA do promjene boje iz crvene u plavu (**V7**).

P3.7 Upišite u tablicu eksperimentalne i prihvaćene vrijednosti iz koraka 3.

(Ne morate ispuniti sve redove.)

| analiza No. | volumen uzorka $V6 / \text{cm}^3$ | utrošak EDTA $V7 / \text{cm}^3$ |
|--|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 10,00 | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| Prihvaćena vrijednost V7 (4 značajne znamenke) | | |

P3.8 Iz prihvaćene vrijednosti volumena $V7$, izračunajte množinsku koncentraciju M^{2+} kationa u mineralnoj vodi $c(M^{2+})$ i izrazite u mmol dm^{-3} .

Izračun:

Ako niste odredili $c(M^{2+})$, za daljnje račune koristite vrijednost $15,00 \text{ mmol dm}^{-3}$.

4. Za identifikaciju mineralne vode u daljnjim koracima koristite tablicu P3.2.

P3.9 U tablicu P3.2 upišite dobivene podatke iz zadataka P3.6 i P3.8 i označite (✓) koje se vrijednosti $c(M^{2+})$ i $c^*(M^+)$ približno podudaraju ($\pm 10\%$) s deklariranim vrijednostima za pojedinu vrstu mineralne vode.



Tablica P3.2

| mineralna voda | | podaci proizvođača | | | podudaranje s eksperimentom | |
|--------------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| No. | robna marka | $c(M^{2+}) / \text{mmol dm}^{-3}$ | $c(M^+) / \text{mmol dm}^{-3}$ | konc. M^+ kationa $c^*(M^+) / \text{mmol dm}^{-3}$ | podudaranje za $c(M^{2+})$ | podudaranje za $c^*(M^+)$ |
| Vaše eksp. vrijed. | | | XXX | | XXX | XXX |
| 1 | Kláštorná | 10,30 | 3,50 | 24,1 | | |
| 2 | Budišská | 7,06 | 20,63 | 34,7 | | |
| 3 | Baldovská | 13,32 | 3,91 | 30,5 | | |
| 4 | Santovka | 8,13 | 17,67 | 33,9 | | |
| 5 | Slatina | 4,35 | 8,25 | 16,9 | | |
| 6 | Fatra | 3,11 | 24,32 | 30,5 | | |
| 7 | Ľubovnianska | 10,92 | 7,70 | 29,5 | | |
| 8 | Gemerka | 14,13 | 3,70 | 32,0 | | |
| 9 | Salvator | 18,46 | 10,07 | 47,0 | | |
| 10 | Brusnianska | 11,79 | 9,03 | 32,6 | | |
| 11 | Maxia | 16,50 | 5,11 | 38,1 | | |

P3.10 Na temelju Vaših rezultata, odredite koji ste uzorak mineralne vode analizirali. Označite kvačicom (✓) redni broj (brojeve) mineralne vode (mineralnih voda).

| No. | | robna marka | No. | | robna marka |
|-----|--|-------------|-----|--|--------------|
| 1 | | Kláštorná | 7 | | Ľubovnianska |
| 2 | | Budišská | 8 | | Gemerka |
| 3 | | Baldovská | 9 | | Salvator |
| 4 | | Santovka | 10 | | Brusnianska |
| 5 | | Slatina | 11 | | Maxia |
| 6 | | Fatra | 12 | | other |



Replaced chemicals and equipment

| Item or incident | Penalty | Signature | |
|------------------|---------|-----------|---------------|
| | | Student | Lab assistant |
| | 0 pt | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

19. – 29. srpnja, 2018.
Bratislava, SLOVAČKA
Prag, REPUBLIKA ČEŠKA

www.50icho.eu

TEORIJSKI ZADACI

| | |
|-----------------------------|----------|
| Country: | Croatia |
| Name as in passport: | |
| Student code: | HRV-1 |
| Language: | Croatian |



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CHEK REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Table of Contents

| | |
|--|----|
| Instruktions..... | 2 |
| Physical constants i equations..... | 3 |
| Problem 1. DNA | 5 |
| Problem 2. Repatriation of remains in the middle ages..... | 10 |
| Problem 3. Emerging electro-mobility | 17 |
| Problem 4. Column chromatography of radioactive copper | 23 |
| Problem 5. Bohemian garnet..... | 27 |
| Problem 6. Let's go mushrooming | 33 |
| Problem 7. Cidofovir..... | 38 |
| Problem 8. Kariofilen | 45 |



Upute

- Ispitna knjižica sadrži 53 stranice.
- S radom možete početi tek nakon znaka **Start**.
- Na raspolaganju imate **5 sati**.
- Sva rješenja i odgovori moraju biti jasno napisani **kemijskom olovkom u za to predviđenom prostoru**. Odgovori napisani izvan tog prostora neće biti bodovani.
- Imate 3 lista papira za pomoćni rad. Ako trebate još, koristite poleđinu testa. Upamtite da se boduju samo rješenja unutar predviđenog prostora za odgovore.
- Periodni sustav i spektar vidljive svjetlosti nisu dio ispitne knjižice – dani su odvojeno.
- Koristite isključivo kemijsku olovku i kalkulator koji ste dobili.
- **Ispitnu knjižicu na engleskom jeziku možete dobiti na zahtjev** (sama za pojašnjenje).
- Ako trebate otići na WC ili se okrijepiti, mahnite plavom IChO karticom. Asistent će Vas otpratiti.
- 30 minuta prije kraja ispita, biti ćete obaviješteni.
- Odmah nakon znaka **Stop** morate prestati s pisanjem i računanjem. Ako ne prestanete s radom, Vaš ispit će biti ocijenjen s nula poena.
- Nakon znaka **Stop**, stavite ispitnu knjižicu u omotnicu i pričekajte na mjestu dok ne dođe asistent.



Fizikalne konstante i jednadžbe

| | |
|--|---|
| Avogadro's constant: | $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Universal gas constant: | $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Speed of light: | $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| Planck's constant: | $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Faraday constant: | $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Stiard pressure: | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Normal (atmosferic) pressure: | $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Zero of te Celsius scale: | 273.15 K |
| Mass of electron: | $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Unified atomic mass unit: | $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Ångström: | $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Electronvolt: | $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Watt: | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ |
| Ideal gas equation: | $pV = nRT$ |
| Te first law of thermodynamics: | $\Delta U = q + W$ |
| Power input for electrical device: | $P = UI$ where U is voltage i I electric current |
| Entalpy: | $H = U + pV$ |
| Gibbs free energy: | $G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ |
| Reaction quotient Q for a reaction $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$: | $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ |
| Entropy kange: | $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ where q_{rev} is heat for te reversible process |
| Heat kange for temperature-independent c_m : | $\Delta q = n c_m \Delta T$ where c_m is molar heat capacity |



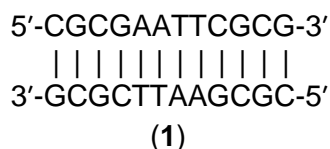
| | |
|---------------------------------------|--|
| Van 't Hoff equation: | $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| Henderson–Hasselbalk equation: | $f = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ |
| Nernst–Peterson equation: | $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$ |
| Energy of a foton: | $E = \frac{hc}{\lambda}$ |
| Relation between E in eV i in J: | $E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$ |
| Lambert–Beer law: | $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$ |
| Wavenumber: | $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ |
| Reduced mass μ for a molecule AX: | $\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$ |
| Energy of harmonic oscillator: | $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$ |
| Arrhenius equation: | $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ |
| Rate laws in integrated form: | |
| Zero order: | $[A] = [A]_0 - kt$ |
| First order: | $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ |
| Second order: | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ |



| Teorijski zadatak 1 7 % od ukupnog | Pitanje | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | Ukupno |
|--|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | Maksimalni bodovi | 5 | 5 | 4 | 12 | 12 | 24 | 62 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | |

Zadatak 1. DNA

Palindromske sekvence ili palindromski nizovi zanimljivi su dijelovi DNA. Kod dvostruke zavojnice DNA (dsDNA), jedna palindromska sekvenca čitana u smjeru 5'→3' odgovara svojoj komplementarnoj sekvenci u 5'→3' smjeru, na način da se palindromska sekvenca dsDNA sastoji od dva jednaka lanca, odnosno dvije jednake sekvence, koje su međusobno komplementarne. Jedan takav primjer je Drew–Dickersonov dodekanukleotid (1):



- 1.1 Koliko različitih palindromskih sekvenci može postojati u slučaju dodekanukleotida koji se nalazi u obliku dvostruke uzvojnice DNA (dsDNA s 12 parova baza)?

- 1.2 Koliko različitih palindromskih sekvenci može postojati u slučaju oligonukleotida s 11 parova baza koji se nalazi u obliku dvostruke zavojnice DNA?

Temperatura mekšanja (T_m) dsDNA definirana je kao temperatura na kojoj je 50 % dvostruke zavojnice DNA struktuirano u dvolančanu strukturu, a 50 % razmotano u jednonlančane strukture.

- 1.3 Pretpostavite da G–C parovi više doprinose stabilnosti dvostruke zavojnice DNA od A–T parova. Promotrite Drew–Dickerson dodekanukleotid (1). Kolika je vjerojatnost da se njena T_m poveća ukoliko se jedan, nasumično izabran, par nukleotida zamjeni G–C parom?



Vjerojatnost

Promotrimo termodinamiku stvaranja dvostruke zavojnice DNA iz jednostrukih lanaca i ovisnost tog procesa o duljini lanaca i temperaturu na kojoj se zbiva. Kontanta ravnoteže stvaranja, odnosno asocijacije, dsDNA iz jednostrukih lanaca razlikuje se za palindromsku i nepalindromsku dsDNA. Otopina dsDNA početne koncentracije $c_{\text{nit}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ zagrijana je do T_m i uspostavljena je ravnoteža.

- 1.4 Izračunajte konstantu ravnoteže **asocijacije** jednostrukih lanaca na temperaturi T_m za nepalindromsku i palindromsku DNA.

Nepalindromska dsDNA

Izračun:

$K =$

Palindromska dsDNA

Izračun:



$K =$

Procijenjeni su glavni doprinosi Gibbsovoj energiji asocijacije dva jednostruka lanca u dvostruku zavojnicu dsDNA i iznose: $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ za jedan G–C par i $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ za jedan A–T par prisutan u dsDNA.

- 1.5 Koliko parova baza ima **najkraći** oligonukleotid dsDNA čija je T_m iznad 330 K? Razmotrite sljedeće vrijednosti konstante asocijacije jednostrukih lanaca u dvostruku zavojnicu: $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ za nepalindromsku dsDNA, $K_p = 1.00 \times 10^5$ za palindromsku dsDNA na toj temperaturi T_m . Hoće li najkraći oligonukleotid biti palindromski ili nepalindromski?

Izračun broja parova baza:

Potrebna duljina nepalindromske dsDNA:

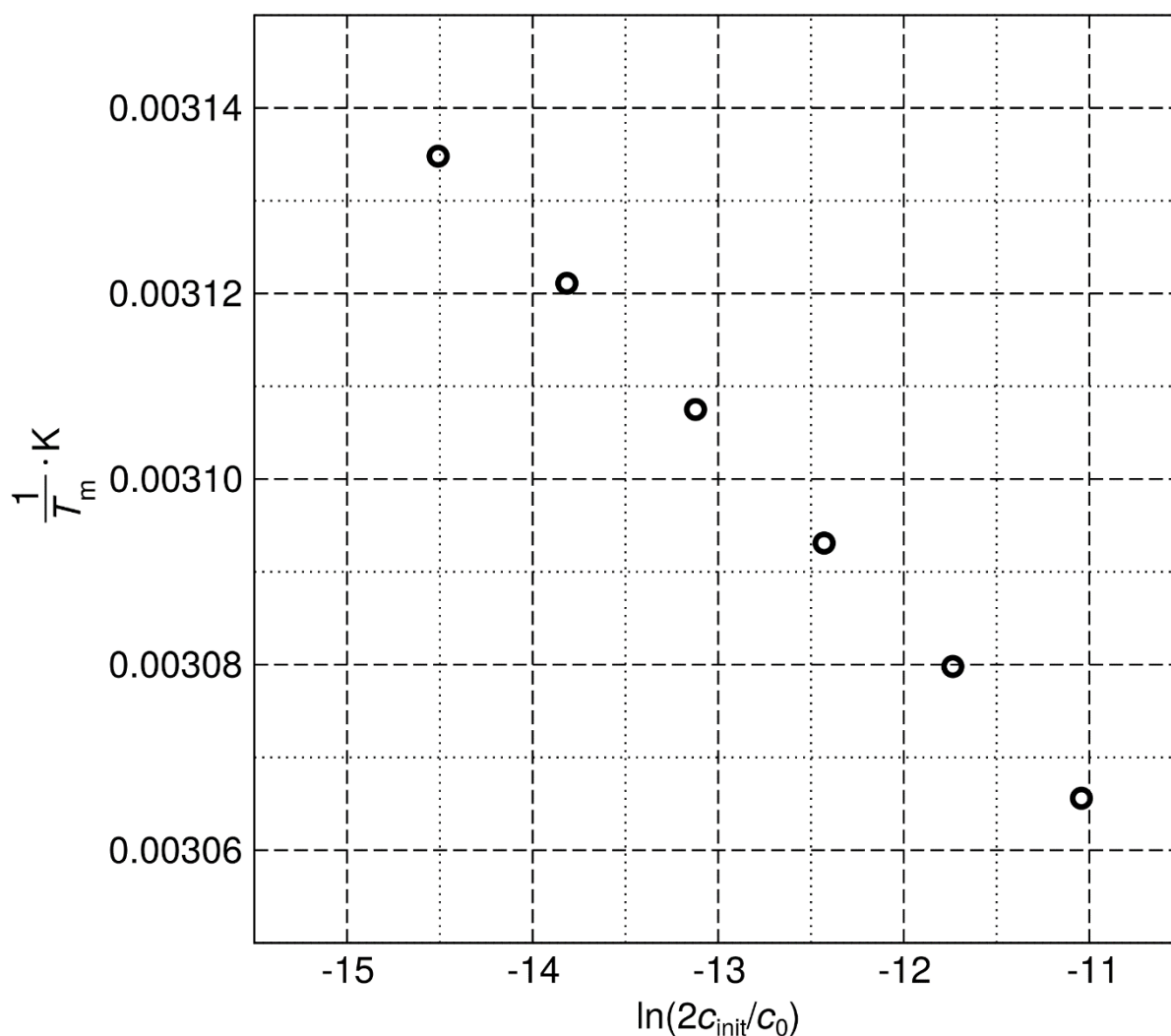
Potrebna duljina palindromske dsDNA:



Najkraći oligonukleotid je

- palindromski (P)
 nepalindromski (NP).

U konačnici, zaboravimo na pojednostavljenu ideju da parovi baza individualno doprinose **asocijaciji** lanaca u dvostruku zavojnicu. Gibbsova energija tog procesa može se smatrati eksplicitno ovisnom o temperaturi. Ovisnost recipročne vijednosti T_m za Drew–Dickerson dodekanukleotid (1) o prirodnom logaritmu početne koncentracije dvostruke zavojnice prikazana je na doljnjem grafu. (*Opaska:* $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ je standardna kocentracija.)



| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.0 | 4.0 | 8.0 |
| T_m / K | 319.0 | 320.4 | 321.8 | 323.3 | 324.7 | 326.2 |



- 1.6 Izračunajte standardnu entalpiju ΔH° i standardnu entropiju ΔS° za proces asocijacije jednostrukih lanaca DNA u palindromsku dvostruku zavojnicu Drew–Dickersonovog dodekanukleotida (1). Prepostavite da su ΔH° i ΔS° temperaturno neovisne.

Izračun:



| Teorijski zadatak 2 8 % od ukupnog | Pitanje | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.7 | 2.8 | Ukupno |
|--|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | Maks.i bod. | 1 | 4 | 4 | 2 | 6 | 10 | 17 | 14 | 58 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | | | |

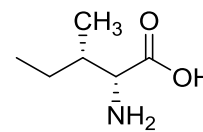
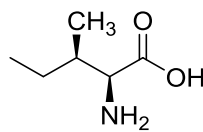
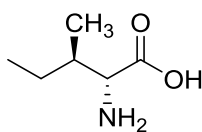
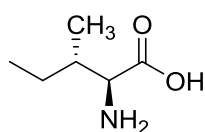
Zadatak 2. Transport posmrtnih ostataka u srednjem vijeku

Na sobnoj temperaturi racemizacija je spora reakcija te se stoga može koristiti za određivanje starosti bioloških materijala i proučavanje njihove „termalne povijesti“. Razmotrimo L-izoleucin (L-Ile)((2*S*,3*S*)-2-amino-3-metilpentanska kiselina) koji može postojati i kao (2*R*,3*S*)-2-amino-3-metilpentanska kiselina, poznatija kao D-*allo*-izoleucin, ovisno o konfiguraciji α -ugljikova atoma. Proces prelaska jedne forme u drugu prikladnije je zvati epimerizacijom nego racemizacijom s obzirom da se mijenja konfiguracija samo jednog stereogenog centra.

2.1 Označite tvrdnje koje smatrate točnim.

- D-*allo*-izoleucin i L-izoleucin imaju iste vrijednosti specifičnog zakretanja linearno polarizirane svjetlosti, ali imaju različito talište.
- D-*allo*-izoleucin ima identičnu apsolutnu vrijednost specifičnog zakretanja linearno polarizirane svjetlosti kao i L-izoleucin, ali suprotnog predznaka. Talište je isto za oba izomera.
- D-*allo*-izoleucin i L-izoleucin imaju različite vrijednosti specifičnog zakretanja linearno polarizirane svjetlosti, ali imaju isto talište.
- D-*allo*-izoleucin i L-izoleucin imaju različite vrijednosti specifičnog zakretanja linearno polarizirane svjetlosti i različita tališta.
- D-*allo*-izoleucin nije optički aktivan.

2.2 Odredite apsolutne konfiguracije za svaki stereoizomer izoleucina.



2*S*,3*R* (L-*allo*-izoleucin)

2*R*,3*S* (D-*allo*-izoleucin)

2*S*,3*S* (L-izoleucin)

2*R*,3*R* (D-izoleucin)

2.3 Konstanta ravnoteže K_{ep} za epimerizaciju L-izoleucina iznosi 1.38 (na 374 K). Ako je molarna Gibbsova slobodna energija za L-izoleucin $G_m^\circ = 0$ kJ mol⁻¹, odredite Gibbsove slobodne energije na 374 K za sve strukture **A–D** iz zadatka 2.2.

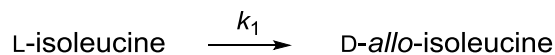


| | |
|----------|----------------------|
| A | kJ mol^{-1} |
| B | kJ mol^{-1} |
| C | kJ mol^{-1} |
| D | kJ mol^{-1} |

- 2.4 Ako uzmemo u obzir sve stereoizomere na svim stereogenim centrima, koji je maksimalni broj stereoizomera tripeptida Ile-Ile-Ile?

Broj stereoizomera je

Na početku epimerizacije možemo zanemariti povratnu reakciju. U tom sučaju, epimerizacija slijedi kinetiku prvog reda:



Vrijednost konstante brzine na 374 K iznosi $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, a na 421 K iznosi $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

U daljnjim izračunima koncentracija L-izoleucina označavat će se s [L], a D-*allo*-izoleucina s [D].

Dijastereomerni višak može se definirati kao *de* (*diastereomeric excess*):

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100 \%$$

- 2.5 Tijekom 1943 sati, L-izoleucin zagrijavamo na 374 K. Koliko iznosi vijednost *de* (na tri značajne znamenke) za L-izoleucin a) prije zagrijavanja i b) nakon zagrijavanja?

a) Prije zagrijavanja
Izračun:



$de =$ % (na tri značajne znamenke)

b) Nakon zagrijavanja

Izračun:

$de =$ % (na tri značajne znamenke)

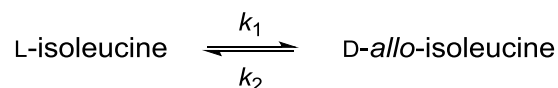
2.6 Koje je vrijeme potrebno da se 10 % L-izoleucina prevede u D-*allo*-izoleucin na 298 K?

Izračun:



$t =$ godina

Realno, povratna reakcija ne smije se zanemariti te je kinetički ispravno pisati:



Odstupaje koncentracije od ravnotežne vrijednosti $[L]_{\text{eq}}$ definira se kao:

$$x = [L] - [L]_{\text{eq}}$$

Može se izvesti izraz koji opisuje ovisnost x o vremenu:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

gdje je $x(0)$ odstupanje od ravnoteže na $t = 0$ h.

2.7 Zagrijavamo 1.00 mol dm^{-3} otopine L-izoleucina tijekom 1943 sata na 374 K. Konstanta brzine za unaprednu reakciju iznosi $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, a K_{ep} za epimerizaciju L-izoleucina iznosi 1.38 (na 374 K). U daljnjim računima koncentracije L-izoleucina i D-*allo*-izoleucina skraćeno označite s $[L]$ i $[D]$. Odredite (na tri značajne znamenke): a) $[L]_{\text{eq}}$, b) dijastereomerni višak (de) nakon zagrijavanja.

a) Izračun:



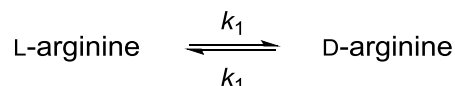
$[L]_{\text{eq}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$

b) Izračun:



$de =$ % (na tri značajne znamenke)

Aminokiseline samo s jednim kiralnim centrom podliježu racemizaciji. Primjerice, L-arginin se racemizira prema sljedećoj jednadžbi:



Vremenska ovisnost promjene koncentracija opisana je izrazom:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

gdje su $[D]$ i $[L]$ koncentracije D- i L-arginina u trenutku t , k_1 konstanta brzine, a vrijednost C se određuje prema početnim uvjetima.

Rimski car Lothar III preminuo je tijekom svog puta na Siciliju 1137. godine. Kako bi sačuvali posmrtno ostatke do povratka u Rim, njegovo tijelo je odmah nakon smrti iskuhavano u vodi (373 K) određeno vrijeme. Pokušat ćemo procijeniti vrijeme iskuhavanja koristeći kemijsku kinetiku. Konstanta brzine racemizacije k_1 arginina u proteinu na 373 K i pH = 7 iznosi $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Kako bi analizirali izomerni sastav arginina u Lotharovim kostima, najprije je potrebno otopiti arginin. Lotharove kosti hidrolizirane su u jako kiselom mediju tijekom 4 sata na 383 K. Omjer optičkih izomera je $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$. Tijelo Lotharove žene Richenze nije bilo iskuhavano nakon smrti.

Njene kosti su također hidrolizirane istim postupkom i omjer optičkih izomera je iznosio $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$. (Primjetite da se racemizacija također zbiva tijekom hidrolize s konstantom k_1' , koja je različita od k_1).

2.8 Koliko dugo je tijelo Rimskog cara Lothara III iskuhavano u vodi 1137. godine?

Napomena: Racemizacija arginina je ekstremno spor proces na temperaturama koje su uobičajene u grobovima. Kako su oba tijela stara oko 880 godina, proces prirodne racemizacije može se zanemariti.



Izračun:

$t_{\text{boiling}} =$ h



| | | | | | | | |
|--|-------------------|-----|-----|-----|------|------|---------------|
| Teorijski zadatak 3 8 % od ukupnog | Pitanje | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 |
| | Maksimalni bodovi | 2 | 6 | 7 | 3 | 7 | 8 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | |
| | Pitanje | 3.7 | 3.8 | 3.9 | 3.10 | 3.11 | Ukupno |
| | Maksimalni bodovi | 6 | 10 | 5 | 2 | 6 | 62 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | |

Zadatak 3. Početak "elektromobilnosti"

Suvremena prijevozna sredstva oslanjaju se na izgaranje fosilnih goriva, iako je učinkovitost motora s unutarnjim izgaranjem inherentno ograničena i obično varira između 20 i 40 %.

3.1 Označite čimbenike za koje smatrate da bi mogli povećati učinkovitost motora:

- Povećanje trenja u mehaničkim dijelovima motora
- Povećanje temperature izgaranja goriva u motoru
- Sužavanje temperaturnog intervala u kojem radi motor
- Povećanje radnog tlaka plina

Korištenje gorivnih članaka, primjerice gorivnih članaka na bazi vodika, jedan je od načina poboljšanja učinkovitosti motora koji će pokretati vozila u budućnosti.

3.2 Standardna entalpija stvaranja tekuće vode iznosi $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, standardna entalpija sagorijevanja izooktana iznosi $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (obje na 323.15 K). Izračunajte specifičnu entalpiju sagorijevanja (po jedinici mase) čistog tekućeg izooktana i čistog plinovitog vodika na 323.15 K.

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 Izračunajte standarnu elektromotivnost (EMF, *electromotive force*) gorivnog članka koji koristi plinoviti kisik i vodik, oba smatrajte idealnim plinovima pri 100 kPa i 323.15 K. Koristite sljedeće podatke za entropiju pri 323.15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Izračun:

EMF = V

- 3.4 Odredite idealnu termodinamičku učinkovitost (η) gorivnog članka koji proizvodi tekuću vodu na 353.15 K. Pri toj temperaturi entalpija stvaranja vode iznosi $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, a odgovarajuća reakcijska Gibbova energija $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$\eta =$ %

- 3.5 Elektrolizni članak s polimernim membranama kojeg pokreće vjetroelektrana snage 10,0 MW radi pri naponu od 2,00 V punom snagom od 22 do 6 sati. Elektrolizom je proizvedeno 1090 kg čistog vodika. Izračunajte iskorištenje elektrolize (omjer mase proizvedenog vodika i mase vodika koja bi se teorijski mogla dobiti).

Izračun:



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

- 3.6 Izračunajte masu vodika potrebnu za vožnju od Praga do Bratislave (330 km) prosječnom brzinom od 100 km h^{-1} automobilom s elektromotorom snage 310 kW koji prosječno radi na 15 % svoje maksimalne snage. Pretpostavite da je efikasnost proizvodnje električne energije gorivnog članka na bazi vodika 75 %, efikasnost električnog motora 95 %, a Gibbsova energija izgaranja vodikovog goriva $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$.

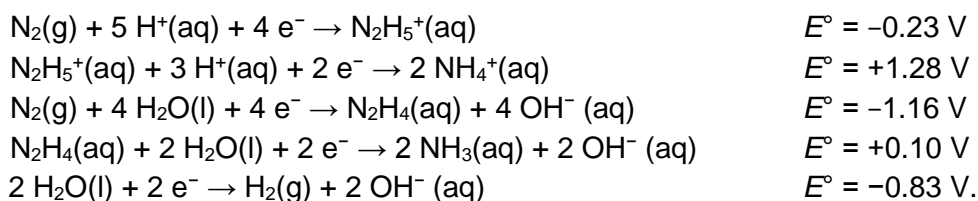
Izračun:

$m =$ kg

Niska učinkovitost proizvodnje vodika i sigurnosna pitanja vezana uz njegovo skladištenje sprečavaju korištenje prijevoznih sredstava na bazi vodika. Gorivni članci na bazi hidrazina (N_2H_4) predstavljaju potencijalnu alternativu.

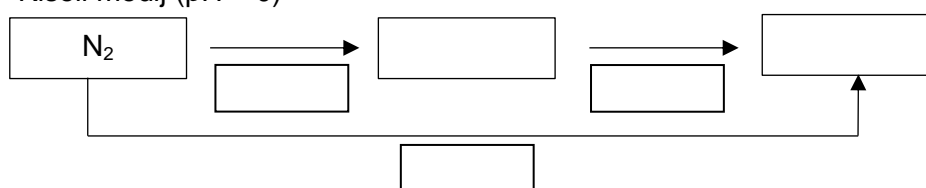


Standardni redukcijski potencijali vodenih hidrazinskih sustava:

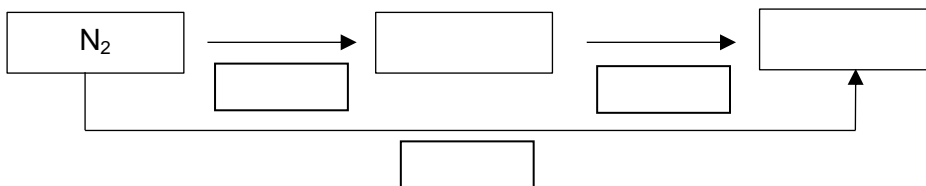


3.7 Ispunite Latimerov dijagram oblicima hidrazina i amonijaka koji prevladavaju u danim uvjetima i za svaku elektrokemijsku polureakciju ispod strelice napišite redoks potencijale. Napišite sve potrebne izračune.

a) Kiseli medij (pH = 0)



b) Bazični medij (pH = 14)



Izračun:

Proizvodnja amonijaka u gorivnim člancima iznimno je nepovoljan proces zbog toksičnosti, mirisa i utjecaja na okoliš.

3.8 Napišite jednadžbu kemijske reakcije raspada hidrazina pri bazičnim uvjetima na: (i) amonijak i dušik te (ii) dušik i vodik. Izračunajte odgovarajuće konstante ravnoteže na $T = 298,15 \text{ K}$.



Jednadžba kemijske reakcije raspada hidrazina:

Izračun:

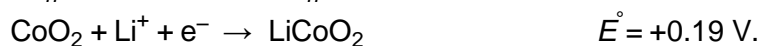
Raspad hidrazina na NH_3 i N_2 u bazičnim uvjetima:

$K =$

Raspad hidrazina na H_2 i N_2 u bazičnim uvjetima:

$K =$

Punjive baterije na bazi litija predstavljaju alternativu za gorivne članke. Litijeve baterije obično koriste grafit za jednu od elektroda u kojoj litijevi klasteri interkaliraju između grafitnih ploča. Druga elektroda je napravljena od litijevog kobaltovog oksida koji može reverzibilno apsorbirati litijeve ione koji se kreću od jedne elektrode do druge tijekom procesa punjenja i pražnjenja. Relevantne polureakcije su:



- 3.9 Koristeći gore navedene podatke, napišite ukupnu kemijsku reakciju koja se zbiva u bateriji tijekom procesa **pražnjenja**. Navedite oksidacijska stanja kobaltovog atoma.



3.10 Označite tvrdnje koje smatrate točnim za proces **pražnjenja** baterija na bazi litija opisanih u zadatku 3.9:

Li(C)_n elektroda je katoda jer se na njoj litijevi ioni reduciraju.
 anoda jer se na njoj litijevi ioni oksidiraju.

LiCoO₂ elektroda je katoda jer se na njoj kobaltovi ioni reduciraju.
 anoda jer se na njoj kobaltovi ioni oksidiraju.

3.11 Pretpostavite da je za prijenos jednog elektrona između elektroda potrebna jedna C₆ jedinica ($n = 6$), jedna CoO₂ jedinica i jedan atom Li. Koristeći odgovarajuće standardne vijednosti EMF, odnosno E° , izračunajte teorijski reverzibilni kapacitet naboja (izražen u mAh g⁻¹) i gustoću energije (izraženu u kWh kg⁻¹) takve baterije.

Izračun:

Kapacitet naboja ($c_{q,s}$) = _____ mAh g⁻¹

Izračun:

Gustoća energije (ρ_{el}) = _____ kWh kg⁻¹

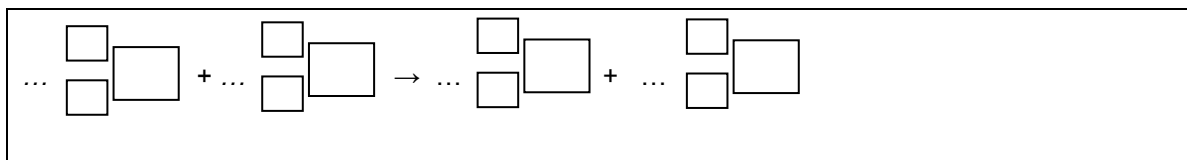


| | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------|
| Teorijski zadatak 4 6 % od ukupnog | Pitanje | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | Uku pno |
| | Maks. bodovi | 2 | 5 | 1 | 2 | 7 | 2 | 3 | 2 | 24 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | | | |

Zadatak 4. Kolonska kromatografija radioaktivnog bakra

^{64}Cu za pozitronsku emisijsku tomografiju priprema se bombardiranjem mete od cinka deuteronima (dalje označeno kao aktivirana meta).

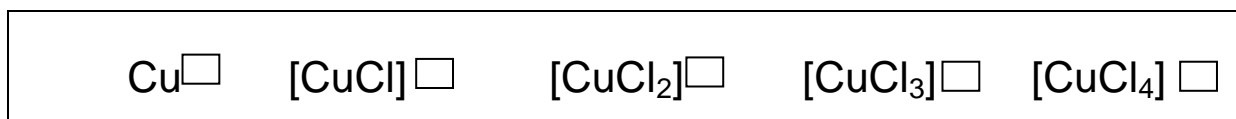
4.1 Napišite izjednačenu jednadžbu bombardiranja ^{64}Zn jezgara deuteronima pri čemu nastaje ^{64}Cu . Navedite atomske brojeve i masene brojeve svih specija. Zanemarite naboje.



Aktivirana meta je otopljena u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini (HCl , aq) pri čemu nastaje smjesa koja sadrži Cu^{2+} i Zn^{2+} ione i njihove kloridne komplekse.

4.2 Izračunajte množinski udio negativno nabijenih specija bakra u odnosu na količinu bakra pipremljenog aktivacijom mete od cinka. Pretpostavite da je $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. Ukupne konstante kompleksacije β dane su u tablici 1.

Prije nego započnete s izračunima, napišite naboje na predviđena mjesta:



Tablica 1. Ukupne konstante kompleksacije β za Cu (naboji su izostavljeni). $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$

| | i u $[\text{CuCl}_i]$ | | | |
|-----------|-------------------------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| β_i | 2.36 | 1.49 | 0.690 | 0.055 |



Izračun:

Množinski udio =

(navedite odgovor na dvije decimale)

Smjesa koja sadrži Cu^{2+} i Zn^{2+} ione i njihove odgovarajuće kloridne komplekse odvojena je anion-izmjenjivačkom smolom. Suha smola u OH^- obliku dispergirana je u vodi i suspenzija je prenesena u kolonu. Smolu je potrebno ispirati klorovodičnom kiselinom, a zatim deioniziranom vodom kako bi se isprali svi nevezani Cl^- ioni i dobila smola u kojoj su zasićena sva Cl^- vezna mjesta (smola u Cl^- obliku).

4.3 Prije ispiranja klorovodičnom kiselinom, sustav je bio na sobnoj temperaturi. Mijenja li se temperatura kolone ispiranjem klorovodičnom kiselinom?

- Ne.
- Da, temperatura se smanjuje.
- Da, temperatura se povećava.

Smjesa koja sadrži Cu^{2+} i Zn^{2+} ione te njihove kloridne komplekse prenesena je na kolonu punjenu smolom. Otopina klorovodične kiseline je korištena kao eluens.

S pomoću jednostavne empirijske formule može se izračunati količina koja određuje prosječna svojstva elucije za specije bakra i cinka na koloni.

Retencijski volumn V_R (volumen mobilne faze potreban za eluiranje 50 % spoja s kolone) može se izračunati izrazom:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$



- 4.4 Koristeći prosječne masene koeficijente raspodjele (*average mass distribution coefficients*) D_g ($D_g(\text{Cu specija}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{Zn specija}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), izračunajte retencijske volumene V_R u cm^3 za specije bakra i cinka ako je masa suhe smole u OH^- obliku $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$, a volumen praznina u koloni (*void volume*) $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$.

Izračun:

$V_R(\text{Cu specija}) =$ cm^3 (na jedno decimalno mjesto)

$V_R(\text{Zn specija}) =$ cm^3 (zaokružite na cijeli broj)

Ukoliko niste odgovorili na zadatak 4.4, koristite vrijednosti $V_R(\text{Cu specija}) = 49.9 \text{ cm}^3$ i $V_R(\text{Zn specija}) = 324 \text{ cm}^3$ za daljnje izračune.

Razdvajanje dvije specije **A** i **B** smatra se potpunim ukoliko vrijedi:

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

gdje je $V_{0.001}$ volumen mobilne faze kod kojeg je 0.1 % **A** eluirano s kolone, $V_{0.999}$ je volumen mobilne faze kod kojeg je 99.9 % **B** eluirano s kolone.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

- 4.5 Jesu li specije bakra u potpunosti odvojene od specija cinka? Odgovor temeljite na izračunu. Volumen kolone napunjene nabubrenom smolom iznosi $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$, promjer čestice smole $d_p = 0.125 \text{ mm}$, a visina stupca nabubrene smole u koloni $L_c = 13.0 \text{ cm}$.

$V_{0.001}(\mathbf{A}) =$ cm^3



$$V_{0.999}(\text{B}) = \quad \text{cm}^3$$

Moguće je razdvojiti specije bakra od specija cinka.

Točno Netočno

- 4.6 Izračunajte teorijsku vrijednost ukupnog masenog kapaciteta ionske izmjene $Q_{m,\text{theor}}$ suhe smole korištene u ovom zadatku i izrazite u mmol g^{-1} . Tetraalkilamonijeve skupine u smoli odgovorne su za ionsku izmjenu. Nema drugih skupina koje sadrže dušik. Maseni udio dušika u smoli iznosi 4.83 %.

$$Q_{m,\text{theor}} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (na dva decimalna mjesta)}$$

Ako ne znate odgovor, koristite $Q_{m,\text{theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$ za daljnje izračune.

U realnom sustavu nisu sve tetraalkilamonijeve skupine uključene u ionsku izmjenu. Kako bi odredili ukupni volumni kapacitet ionske izmjene (Q_v), kolona je napunjena s 3.72 g suhe smole u Cl^- obliku i ispirana otopinom natrijeva sulfata. Efluent je sakupljen u tikvicu od 500 cm^3 koja je zatim ispunjena vodom do oznake. Alikvot od 100 cm^3 podvrgnut je potenciometrijskoj titraciji s $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$ srebrova nitrata. Za postizanje točke ekivalencije utrošeno je 22.20 cm^3 otopine srebrova nitrata. Volumen kolone ispunjene nabubrenom smolom (V_c) iznosio je 10.21 cm^3 .

- 4.7 Izračunajte Q_v nabubrene smole i izrazite u mmol cm^{-3} aktivnih tetraalkilamonijevih skupina po cm^3 nabubrene smole.

$$Q_v = \quad \text{mmol cm}^{-3} \text{ (na dva decimalna mjesta)}$$

Ako ne znate odgovor, koristite $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$ za daljnje izračune.

- 4.8 Izračunajte množinski udio (x) tetraalkilamonijevih skupina aktivno uključenih u ionsku izmjenu.

$$x = \quad \text{(na tri decimalna mjesta)}$$



| | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|
| Teorijski zadatak 5 8 % ukupnog | Pitanje | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | 5.9 |
| | Maksimalni bodovi | 3 | 3 | 1 | 5 | 3 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | | | |
| | Pitanje | 5.10 | 5.11 | 5.12 | 5.13 | 5.14 | 5.15 | 5.16 | 5.17 | Ukupno |
| | Maksimalni bodovi | 5 | 7 | 3 | 2 | 6 | 1 | 1 | 1 | 50 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | | | |

Problem 5. Češki granat

Češki granat je čuveni češki poludragi kamen, crven kao krv. Kemijski sastav prirodnog granata može se prikazati formulom $A_3B_2(SiO_4)_3$, u kojoj je A^{II} dvovalentni kation, a B^{III} trovalentni kation. Kubična jedinična ćelija granata sadrži 8 formulskih jedinki. U strukturi su tri vrste poliedara: A^{II} kation se nalazi u dodekaedru (okružen s osam atoma kisika), B^{III} kation u oktaedru (okružen je sa šest atoma kisika), a Si^{IV} se nalazi u tetraedru (okružen s četiri atoma kisika).

Mineral almiin je najčešći granat. Njegova formula je $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, a stranica jedinične ćelije $a = 11,50 \text{ \AA}$.

5.1 Izračunajte gustoću almiina.

$\rho =$ g cm^{-3}

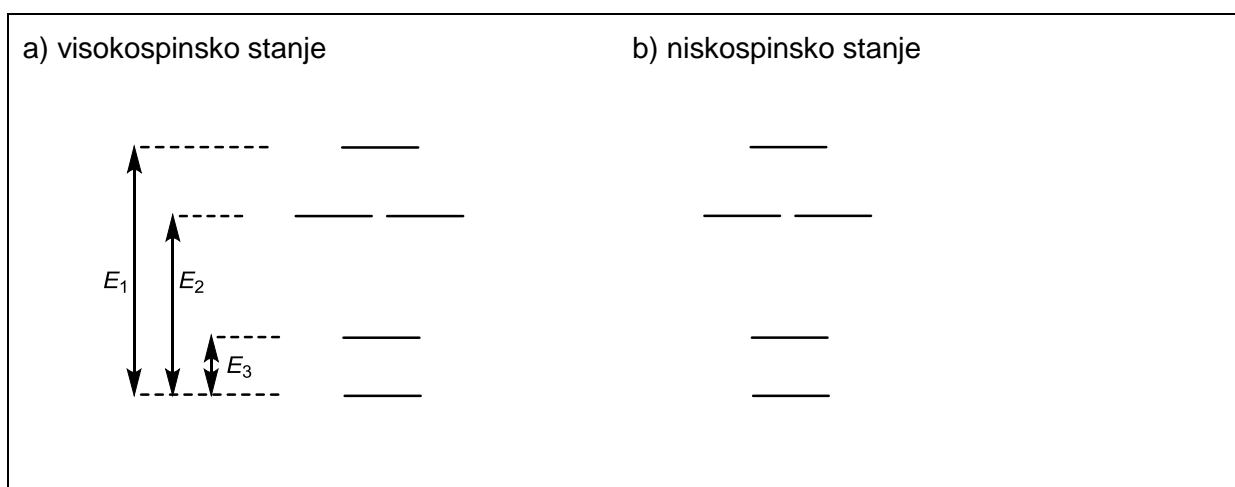
Češki granat ima formulu $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Čisti spoj je bezbojan, a za boju prirodnog granata odgovorni su kromofori – kationi prijelaznih metala. Za crvenu boju češkog granata odgovorni su tragovi Cr^{III} iona u oktaedarskoj šupljini i Fe^{II} iona u dodekaedarskoj šupljini.

5.2 Nacrtajte dijagram cijepanja $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ nivoa d-orbitala (popunite ih elektronima).



- 5.3 Odredite prijelazni element(e) iz četvrte periode čiji je/su trovalentni kation(i) M^{III} smješten/i u **oktaedarskoj** šupljini dijamagnetičan/dijamagnetični u niskospinskom stanju, a paramagnetičan/paramagnetični u visokospinskom stanju.

- 5.4 Dolje navedena slika prikazuje cijepanje d-orbitala u dodekaedarskom kristalnom polju. Popunite elektronima kromofor $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ za oba stanja.



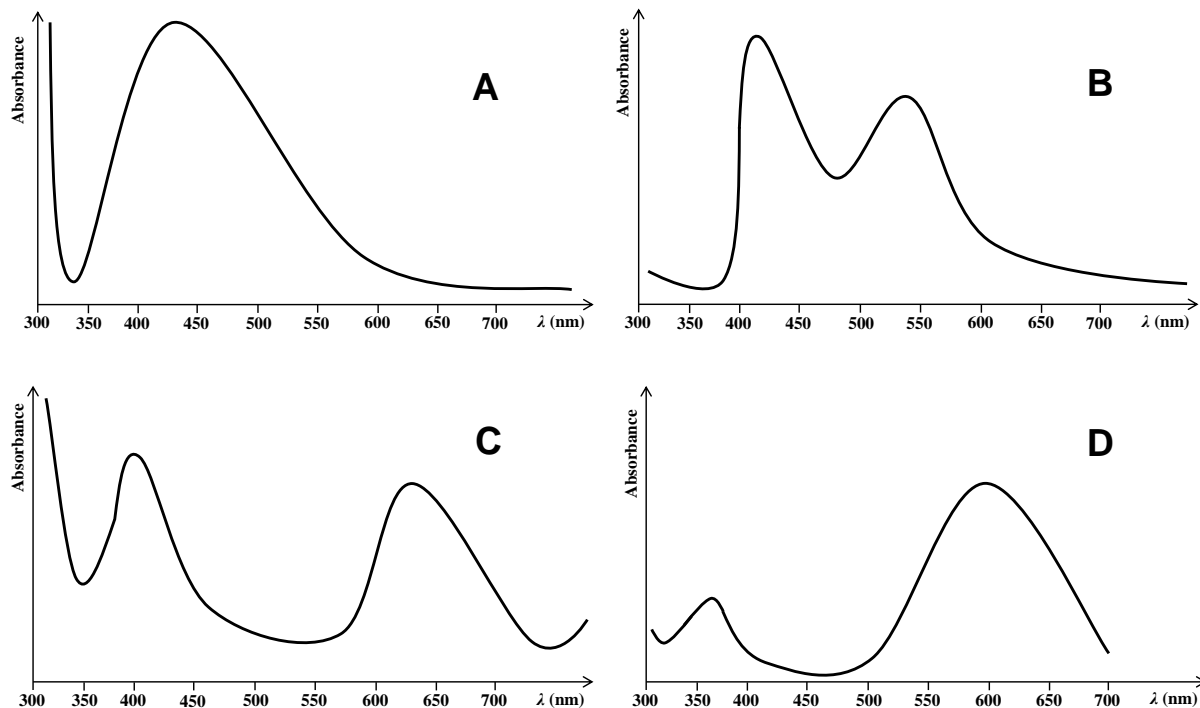
- 5.5 Izvedite nejednadžbe (e.g. $P < E_1 + E_2 + E_3$) za iznos energije sparivanja (*pairing energy*) (P) u odnosu na energije E_1 , E_2 i E_3 za oba spinska stanja.

| | |
|--------------------------|-----|
| a) visokospinsko stanje: | P |
| b) niskospinsko stanje: | P |

- 5.6 Pretpostavite da je $P > E_3$ i identificirajte prijelazni metal/metale iz četvrte periode čiji je dvovalentni kation M^{II} smješten u dodekaedarskoj šupljini dijamagnetičan u niskospinskom stanju, a paramagnetičan u visokospinskom stanju.



Slike koje slijede pokazuju pojednostavljene apsorpcijske spektre obojenih minerala – crvenog češkog granata, zelenog uvarovita, plavog safira i žuto-narančastog citrina.



5.7 Koji spektar pripada pojedinom mineralu?

| | |
|---------------|---------|
| Češki granat: | Safir: |
| Uvarovit: | Citrin: |

5.8 Kakve je boje češki granat ako ga osvjetlimo monokromatskim plavo-zelenim svjetlom?

| | | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Crveni | <input type="checkbox"/> Plavi | <input type="checkbox"/> Žuto-narančasti | <input type="checkbox"/> Crni |
| <input type="checkbox"/> Žuti | <input type="checkbox"/> Plavo-zeleni | <input type="checkbox"/> Ljubičasti | <input type="checkbox"/> Bijeli |

Iradit je još jedan mineral iz skupine granata; njegov kemijski sastav je $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Ako Ti^{IV} zamijeni Fe^{III} u oktaedarskoj šupljini, a Si^{IV} zamijeni Fe^{III} u tetraedskoj šupljini – nastaje crni skorlomit. Njegov kemijski sastav može se prikazati kao $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{OCT}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{TET}}\text{O}_4)_3$.



- 5.9 Izračunajte brojevni udio iona Si^{IV} u uzorku skorlomita koji mora biti zamijenjen ionima Fe^{III} , ako znamo da je 5 % iona Fe^{III} u oktaedarskoj šupljini zamijenjeno ionima Ti^{IV} .

$p =$ %

Boja minerala ovisi o dva kromofora: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$. Središnji ioni oba kromofora imaju jednak broj nesparenih elektrona.

- 5.10 Nacrtajte dijagram cijepanja d-orbitalnih nivoa za oba kromofora i popunite elektronima.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$:

Tetraedarsko polje uzrokuje manje cijepanje nego oktaedarsko ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$). Iznenađujuće je da za ione Fe^{III} , energija prvog d–d prijelaza (iako vrlo slabog) za oktaedarski kromofor je manja ($11\,000\text{ cm}^{-1}$) nego za tetraedarski ($22\,000\text{ cm}^{-1}$).

- 5.11 Izračunajte energiju sparivanja (P) i energije Δ_{oct} i Δ_{tet} cijepanja. Pretpostavite da je energija sparivanja jednaka u oba kromofora.

$P =$ cm^{-1}
 $\Delta_{\text{oct}} =$ cm^{-1}
 $\Delta_{\text{tet}} =$ cm^{-1}



Umjetni granat YAG (Yttrijev Aluminijev Granat), koji se koristi optoelektronici, ima sljedeći sastav $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Njegova struktura se izvodi iz opće strukture granata $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$, pri čemu ioni Y^{III} i Al^{III} dolaze na mjesto A, B i Si.

5.12 Na temelju poznavanja relativnih radijusa iona odredite koji kation zauzima pojedinu poziciju.

| | | |
|----|----|-----|
| A: | B: | Si: |
|----|----|-----|

5.13 U LED tehnologiji, YAG se dopira ionima Ce^{III} . Odredite vrijednosti x i y u formuli granata YAG u kojem je 5 % iona itrija zamijenjeno ionima cerija.

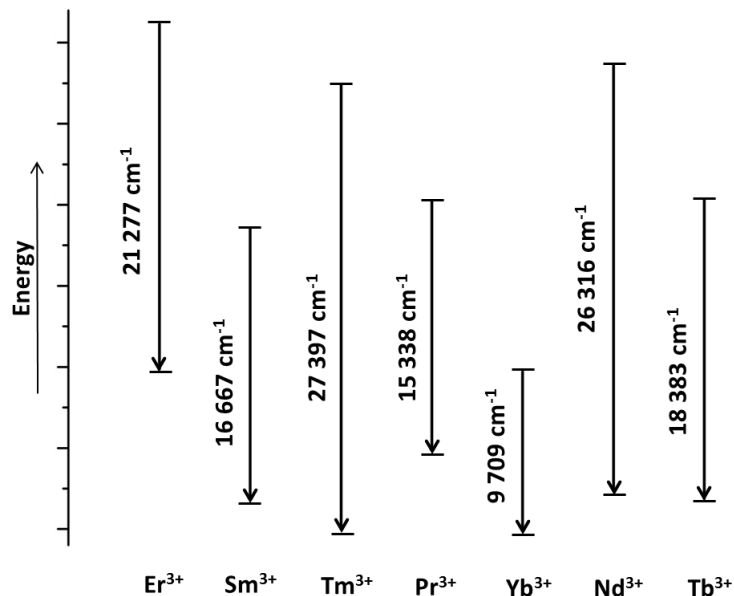
| | |
|---|-------|
| $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | |
| $x =$ | $y =$ |

Ako niste riješili zadatak, uzmite da je $x = 2,25$, a $y = 0,75$.

5.14 Ce^{III} -dopiran YAG pripravlja se obradom (*annealing*) smjese Y_2O_3 , Al_2O_3 i CeO_2 u atmosferi H_2 . Koristeći formulu iz 5.13, napišite i izjednačite reakciju (s najmanjim cjelobrojnim stehiometrijskim koeficijentima).



Dopiranjem YAG-a ionima rijetkih zemalja dobivaju se laseri koji emitiraju elektromagnetsko zračenje valnih duljina od UV do srednjeg IR područja. U shemi ispod prikazani su pojednostavljeni f–f energijski prijelazi pojedinih iona rijetkih zemalja.



5.15 Koji kation ima energijski prijelaz koji odgovara emisiji plavog svjetla?

| | | | |
|---|---|---|---|
| <input type="checkbox"/> Er ³⁺ | <input type="checkbox"/> Sm ³⁺ | <input type="checkbox"/> Tm ³⁺ | <input type="checkbox"/> Pr ³⁺ |
| <input type="checkbox"/> Yb ³⁺ | <input type="checkbox"/> Nd ³⁺ | <input type="checkbox"/> Tb ³⁺ | |

5.16 Izračunajte valnu duljinu emitirane svjetlosti.

| | |
|-------------|----|
| $\lambda =$ | nm |
|-------------|----|

5.17 Prema legendi, Noa je koristio štap s granatom kao osvjetljenje tijekom svog putovanja. Uzevši u obzir samo fotoluminescenciju, odredite boju laserske svjetlosti iz njegovog štapa s češkim granatom.

| | | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Crvena | <input type="checkbox"/> Plava | <input type="checkbox"/> Žuto-narančasta | <input type="checkbox"/> Crna |
| <input type="checkbox"/> Žuta | <input type="checkbox"/> Plavo-zelena | <input type="checkbox"/> Ljubičasta | <input type="checkbox"/> Bijela |

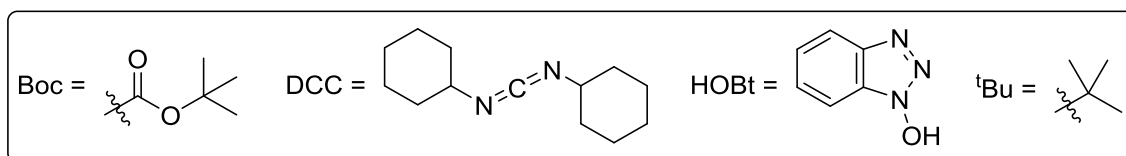
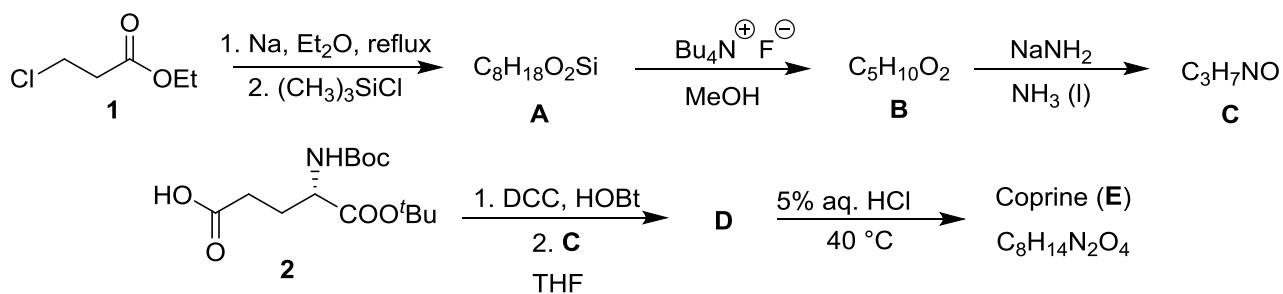


| Teorijski zadatak 6 7 % od ukupnog | Pitanje | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 6.7 | 6.8 | Ukupno |
|--|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | Maksimalni bodovi | 18 | 4 | 8 | 3 | 4 | 12 | 16 | 3 | 68 |
| | Postignuti bodovi | | | | | | | | | |

Problem 6. Idemo u gljivarenje

Sakupljanje gljiva vrlo je popularno u Češkoj i Slovačkoj. Kao i svagdje, neke gljive su jestive, a neke nejestive ili čak otrovne.

Gljiva *Coprinopsis atramentaria* vrlo je ukusna, a sadrži koprin (**E**), koji se može sintetizirati iz etil-3-klorpropanoata (**1**).

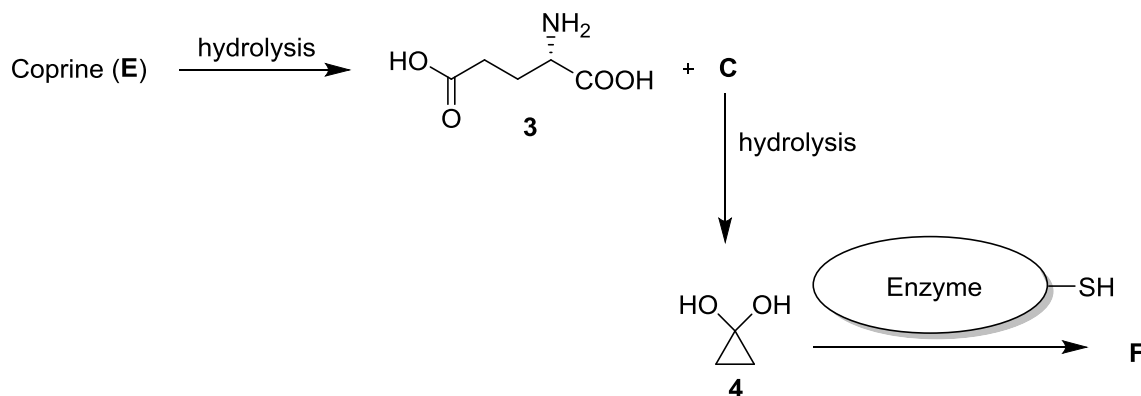


6.1 Nacrtajte strukturne formule spojeva **A–E** uključujući stereokemijske značajke gdje je potrebno. *Hint: prva reakcija kojom nastaje spoj **A** zbiva se preko organometalnog spoja, koji zatim ciklizira.*

| | | |
|----------|----------|----------|
| A | B | C |
| D | | E |



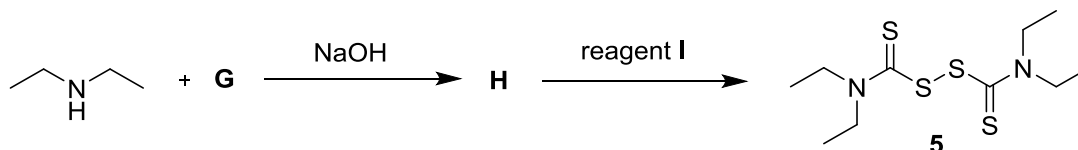
U našem organizmu, koprin se hidrolizira u L-glutaminsku kiselinu (**3**) i spojeve **C** i **4**, koji su odgovorni za nuspojave koprina. Inhibiraju enzim acetaldehid-dehidrogenazu, koji je uključen u metabolizam etanola. Zbog inhibicije enzima, acetaldehid (koji nastaje djelovanjem alkohol dehidrogenaze) nakuplja se u organizmu i uzrokuje nuspojave (tzv. antabus-efekt). Aktivno mjesto enzima sadrži SH skupinu iz cisteina, koju spojevi **C** ili **4** blokiraju.



6.2 Koristeći piktogram za acetaldehid-dehidrogenazu iz gornje sheme, nacrtajte strukturnu formulu spoja **F** (enzim inhibiran spojem **4**).



Antabus-efekt je nazvan po antabusu (**5**), najpoznatijem lijeku za odvikavanje od alkohola. Taj lijek se može sintetizirati prema shemi.



6.3 Nacrtajte strukturne formule spojeva **G** i **H**. Pomoćna informacija: Spoj **H** sadrži 5 atoma ugljika.

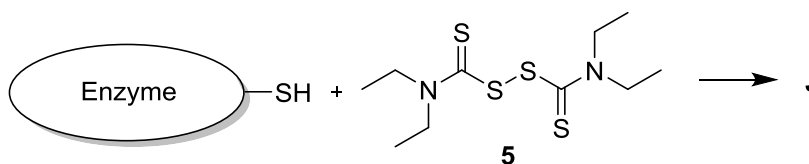


| | |
|----------|----------|
| G | H |
|----------|----------|

6.4 Označite križićem sve moguće reagense koji se mogu koristiti kao I.

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -kloroperbenzojeva kiselina (<i>m</i> CPBA) | <input type="checkbox"/> diluted H ₂ O ₂ |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH ₃ COOH | <input type="checkbox"/> NaBH ₄ |
| <input type="checkbox"/> I ₂ | <input type="checkbox"/> hot concentrated H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ , H ₂ O | <input type="checkbox"/> AlCl ₃ |

Način na koji antabus inhibira acetaldehid-dehidrogenaze je sličan učinku spojeva **C** i **4**.

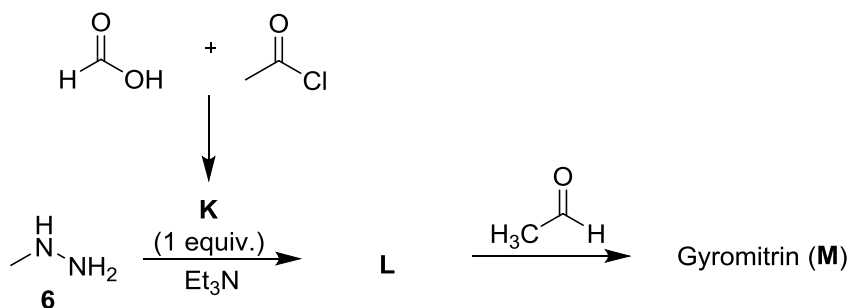


Enzim = acetaldehid-dehidrogenaza

6.5 Koristeći piktogram za acetaldehid-dehidrogenazu kao gore, nacrtajte strukturu **J** (enzim inhibiran antabusom). *Pomoćna informacija: U strukturi su tri atoma sumpora.*

J

Giromitra esculenta je još jedna interesantna gljiva. Iako je u prošlosti smatrana jestivom (*esculentus* na latinskom znači jestiva), danas se smatra otrovnom zbog toga što sadrži giromitrin (**M**). Taj spoj se može pripremiti iz *N*-metilhidrazina (**6**):



6.6 Nacrtajte strukturne formule spojeva **K–M**.

| | | |
|----------|----------|----------|
| K | L | M |
|----------|----------|----------|

U ljudskom organizmu, giromitrin (**M**) hidrolizira i daje *N*-metilhidrazin (**6**), koji je jako hepatotoksičan. Giromitrin (**M**) se hidrolizira čim uđe u želudac. U kiseloj sredini hidrolizira se i amidna i imino skupina.

Fokusirat ćemo se na hidrolizu amidne skupine giromitrina. Istezanja relevantne C–N veze su pri valnom broju $1293,0 \text{ cm}^{-1}$, a ploha potencijalne energije (*potential energy surface*) zanemarivo ovisi o masama atoma.

6.7 Izračunajte najveći mogući hipotetski kinetički izotopni efekt pri temperaturi ljudskog tijela, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, za hidrolizu C–N veze ako su oba relevanta atoma istovremeno zamijene (^{14}N izotopom ^{15}N , a ^{12}C izotopom ^{13}C). Smatrajte da samo vibracijska energija nulte točke utječe na brzinu reakcije. Pretpostavite da su molarne mase izotopa cijeli brojevi. U svim daljnjim koracima koristite pet značajnih znamenki.



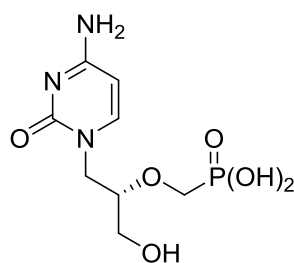
- 6.8 Nakon izmjene izotopa brzina hidrolize se nije značajno promijenila. Što je od navedenog **najvjerojatniji** korak koji određuje brzinu reakcije?
- Nukleofilni napad vode na protonirani amid
 - Cijepanje C–N veze
 - Protoniranje molekule giromitrina



| Teorijski zadatak 7 7 % ukupnog | Pitanje | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 7.6 | Ukupno |
|------------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | Maksimalni bodovi | 10 | 6 | 15 | 9 | 11 | 6 | 57 |
| Postignuti bodovi | | | | | | | | |

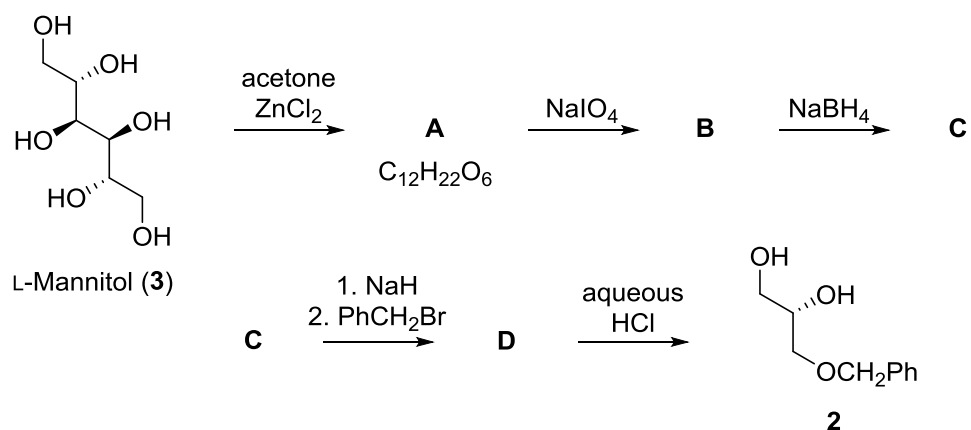
Problem 7. Cidofovir

Cidofovir (**1**), dizajniran i sintetiziran u grupi profesora Holy u bivšoj Čehoslovačkoj, analog je nukleotida s antivirusnim djelovanjem. Koristi se u terapiji virusnih infekcija, uglavnom u terapiji AIDS-a.



Cidofovir (**1**)

Ključni intermedijer u sintezi cidofovira je optički čisti diol **2**, koji se može pripraviti iz L-manitola (**3**).



7.1 Nacrtajte strukturne formule spojeva **A–D**, uključujući stereokemiju. Iz jedne molekule spoja **A** nastaju dvije molekule spoja **B**.

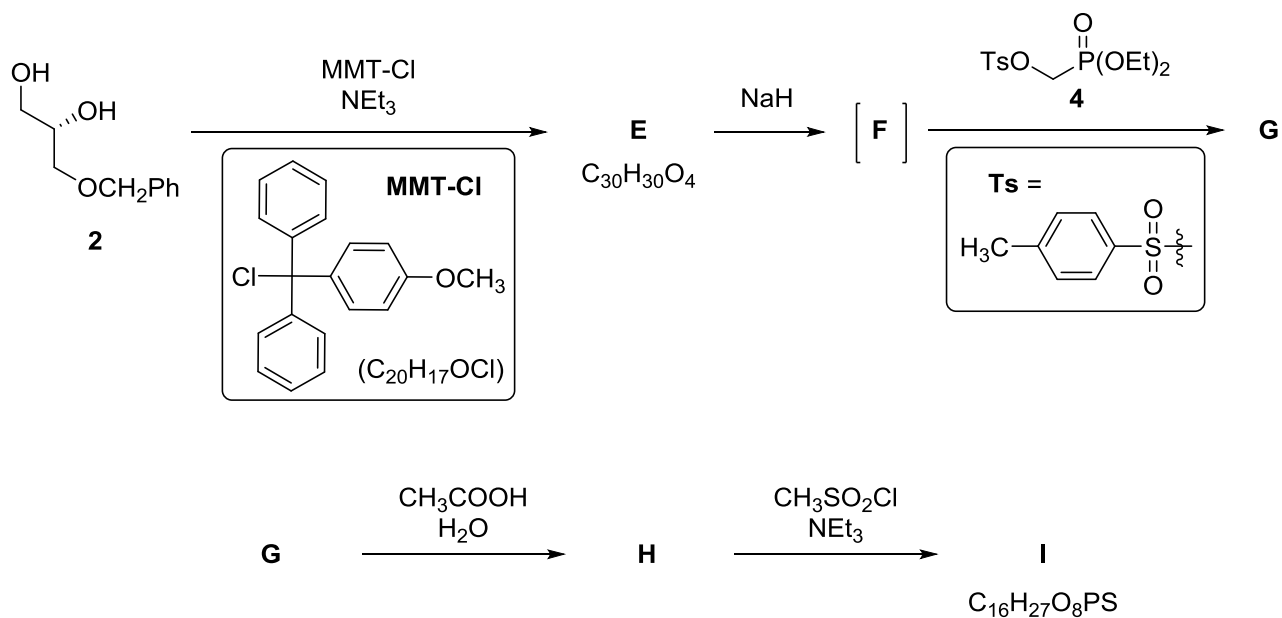
| | |
|--|-----------------|
| <p>A</p> <p><chem>C12H22O6</chem></p> | <p>B</p> |
| <p>C</p> | <p>D</p> |



7.2 Nacrtajte strukturne formule svih alternativnih stereoizomera spoja **3** koji se mogu upotrijebiti u istom reakcijskom nizu i dati isti produkt **2**.



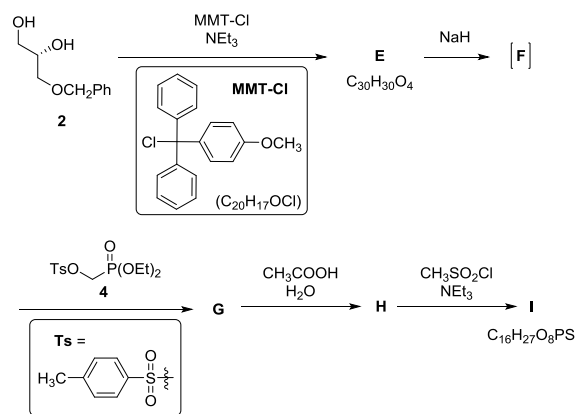
Diol **2** je dalje upotrebljen za sintezu spoja **I**. Sinteza fosfonata **4** (koji je potreban za konverziju spoja **F** u **G**) diskutirat će se kasnije.





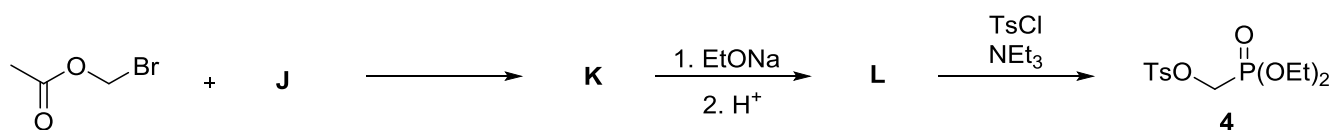
7.3 Nacrtajte strukturne formule spojeva **E–I**, uključujući stereokemijske značajke. Za (4-metoksifenil)difenilmetil koristite kraticu MMT.

Za lakšu orijentaciju nacrtana je ista shema kao na prethodnoj stranici.

**E**C₃₀H₃₀O₄**F****G****H****I**C₁₆H₂₇O₈PS



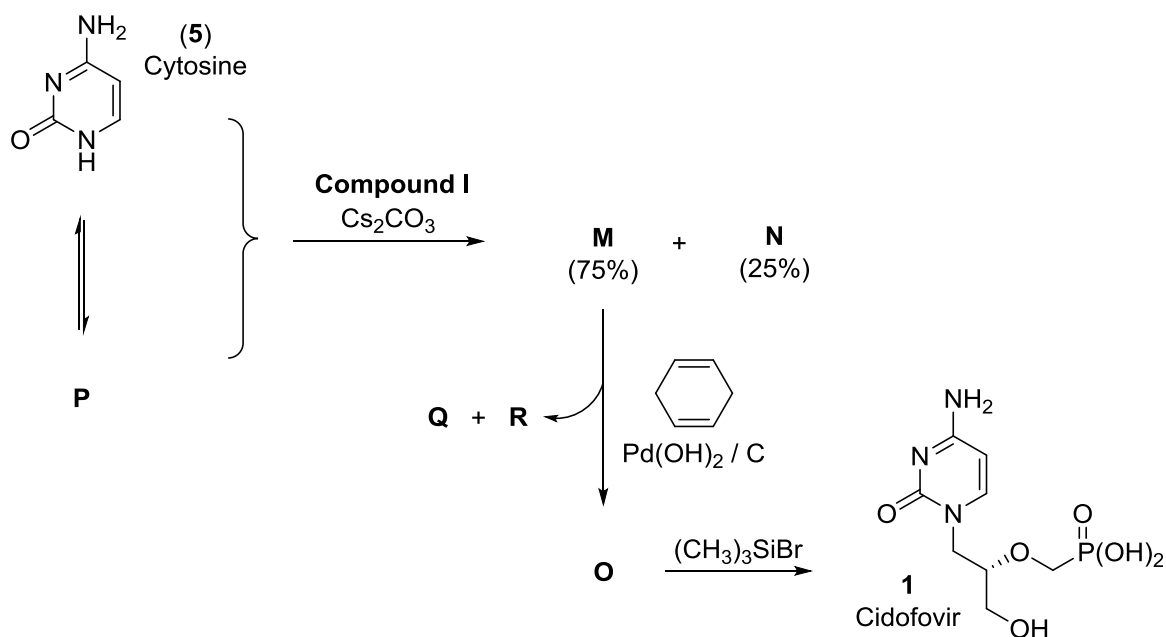
Fosfonat **4** može se pripraviti prema shemi:



7.4 Nacrtajte strukturne formule spojeva **J–L**.

| | |
|----------|----------|
| J | K |
| L | |

Reakcijom spoja **I** (iz pitanja 7.3) s citozinom (**5**) nastaje smjesa izmorenih spojeva **M** i **N** u omjeru 3:1. Nastajanje tih produkata može se objasniti ako se uzme u obzir da citozin (**5**) može postojati kao aromatski tautomer **P**. Reakcijom **M** s cikloheksa-1,4-dienom i paladijevim hidroksidom na ugljiku nastaje spoj **O**. Fosfonatni dio u spoju **O** reagira s bromtrimetilsilanom i daje cidofovir (**1**).



- 7.5 Nactrajte strukturne formule izomera **M**, **N** i spoja **O** (uključujući stereokemijske značajke), te strukturu aromatskog tautomera **P** citozina (5). Transformacija iz **M** u **O** je uklanjanje zaštitne skupine.

| M (75 %) | N (25 %) |
|-----------------|-----------------|
| | |



| | |
|----------|----------|
| O | P |
|----------|----------|

7.6 Nacrtajte strukturne formule dviju jednostavnih organskih nusprodukta **Q** i **R** koji nastaju tijekom konverzije **M** u **O**.

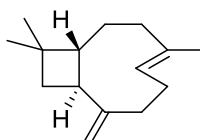
| | |
|-----------------------------|------------------------------|
| Q iz cikloheksadiena | R iz zaštitne skupine |
|-----------------------------|------------------------------|



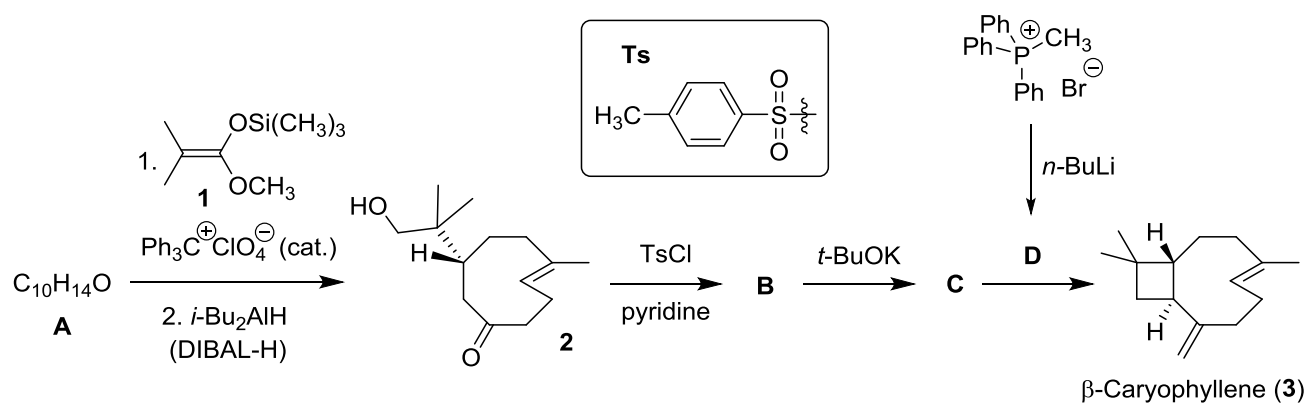
| Teorijski zadatak 8 9 % od ukupnog | Pitanje | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 | 8.5 | 8.6 | 8.7 | 8.8 | Ukupno |
|---------------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| | Maksimalni bodovi | 14 | 14 | 2 | 16 | 6 | 8 | 9 | 6 | 75 |
| Postignuti bodovi | | | | | | | | | | |

Problem 8. Kariofilen

β -Kariofilen (**3**) je sesviterpen prisutan u mnogim češkim i slovačkim biljkama, npr. u lipi. Sinteza β -kariofilena počima iz jednog enantiomera dienona **A**. Reakcijom **A** sa sililketen acetalom **1**, nakon koje odmah slijedi redukcija i obrada u vodenom mediju, nastaje keton **2**. Taj intermedijer u reakciji s tosil-kloridom daje **B**. Ciklizacijom u bazičnoj sredini nastaje produkt **C**. Konačno, reakcijom spoja **C** s ilidom **D** nastaje β -kariofilen.



β -Caryophyllene (**3**)

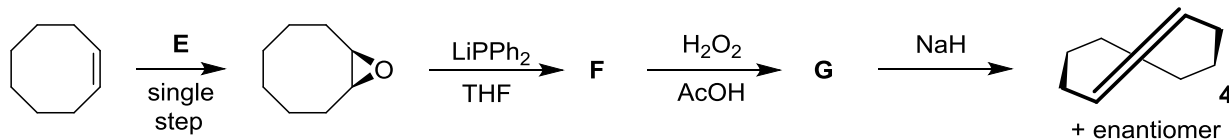


8.1 Nacrtajte strukturne formule spojeva **A–D**, uključujući stereokemijske značajke. *Pomoćna informacija: U transformaciji **A** \rightarrow **2**, sililketen acetal ponaša se kao nukleofil.*

| | |
|--|-----------------|
| <p>A $C_{10}H_{14}O$</p> | <p>B</p> |
| <p>C</p> | <p>D</p> |



Jedna od dvostrukih veza u spojevima **2** i **3** ima *trans* konfiguraciju koja je dovoljno stabilna zbog veličine prstena. *trans*-Ciklookten (**4**) je najmanji prsten s *trans* dvostrukom vezom. Može se pripremiti prema sljedećoj shemi:

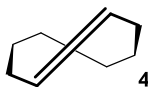


8.2 Nacrtajte strukture reagensa **E** i intermedijera **F** i **G** vodeći računa o stereokemiji. Za spojeve **F** i **G** kvačicom označite stereokemijsku značajku.

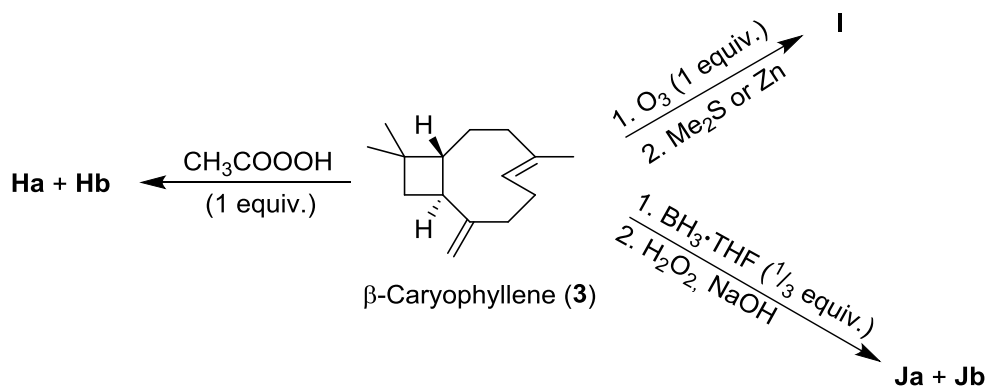
| | |
|--|--|
| <p>E</p> | <p>F</p> <p> <input type="checkbox"/> akiralni <input type="checkbox"/> jedan enantiomer <input type="checkbox"/> racemična smjesa <input type="checkbox"/> smjesa dijastereomera </p> |
| <p>G</p> <p> <input type="checkbox"/> akiralni <input type="checkbox"/> jedan enantiomer <input type="checkbox"/> racemična smjesa <input type="checkbox"/> smjesa dijastereomera </p> | |



8.3 Nacrtajte enantiomer cikloalkena **4**.



Dvostruke veze u β -kariofilenu nisu jednako reaktivne: zbog kutne napetosti dvostruka veza u prstenu (endociklička) reaktivnija je od egzocikličke.



8.4 Nacrtajte strukturne formule spojeva **Ha + Hb**, **I** i **Ja + Jb**, uključujući stereokemijske značajke. Pomoćna informacija: **Ha + Hb** i **Ja + Jb** su parovi dijastereomera.



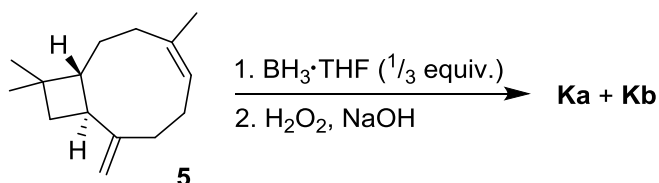
Ha + Hb

I

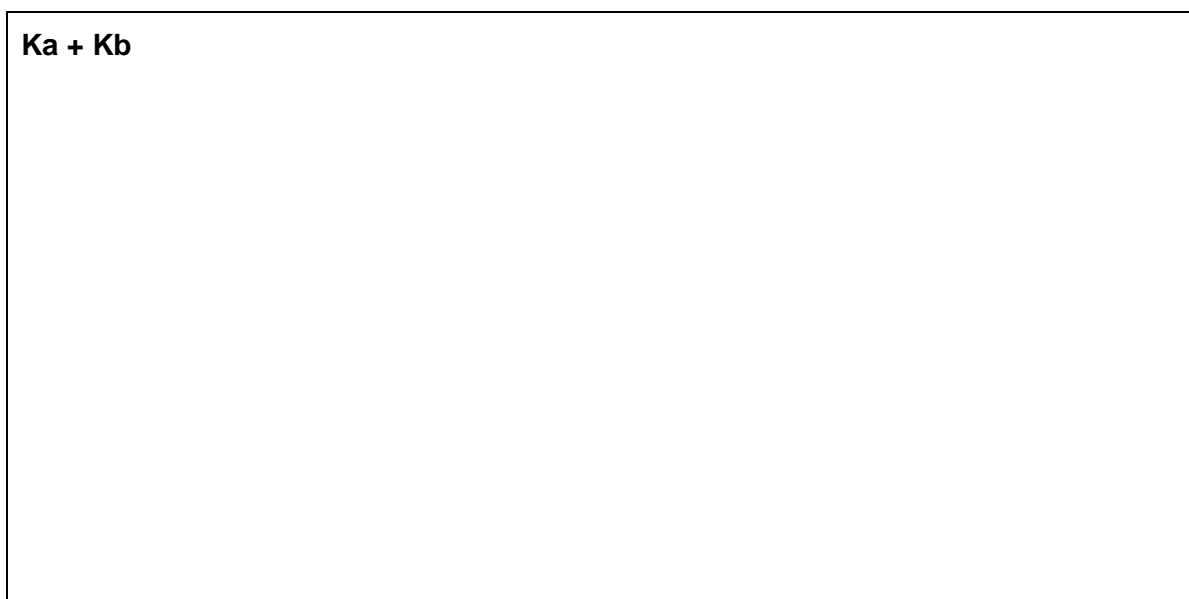
Ja + Jb



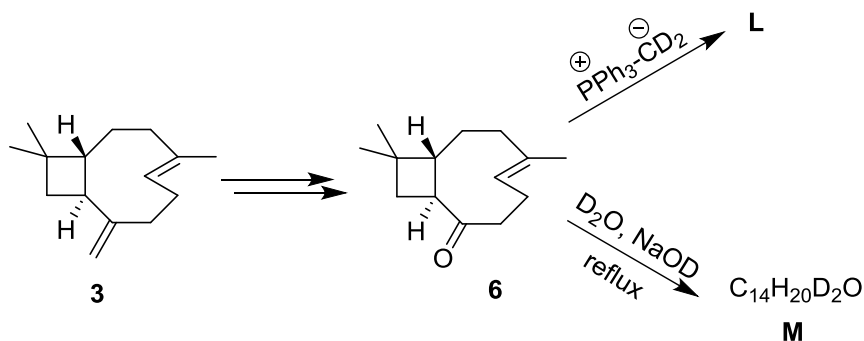
Interesantno, kod izokariofilena (**5**) reaktivnost dvostrukih veza je obrnuta.



8.5 Nacrtajte strukturne formule spojeva **Ka** i **Kb**. Pomoćna informacija: **Ka + Kb** su parovi dijastereomera.



Spojevi obilježeni izotopima jako su važni pri ispitivanju mehanizama, određivanju strukture te masenoj ili NMR spektroskopiji. U nastavku je navedena sinteza analoga β -kariofilena obilježenih izotopima.

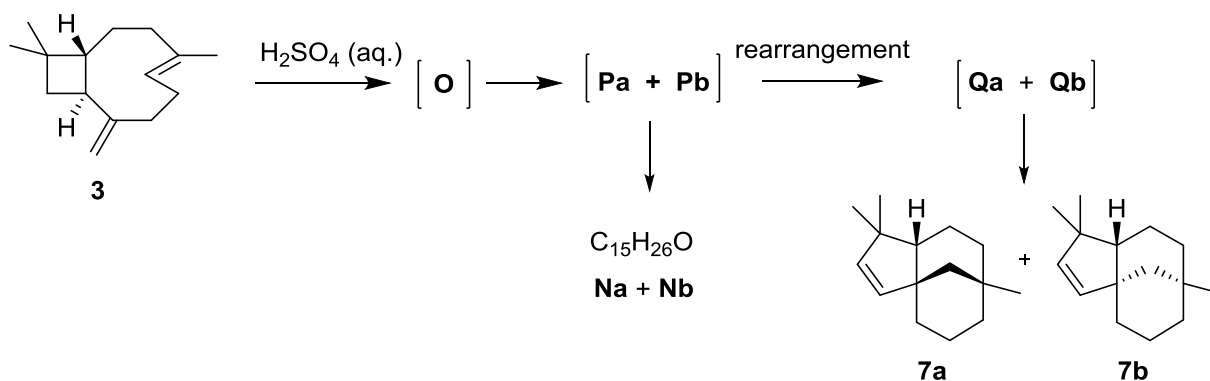


8.6 Nacrtajte strukturne formule spojeva **L** i **M**, uključujući stereokemijske značajke.



| | |
|----------|---|
| L | M $C_{14}H_{20}D_2O$ |
|----------|---|

β -Kariofilen (**3**) podliježe kiselo-kataliziranoj ciklizaciji, pri čemu nastaje smjesa produkata. Najviše nastaje **Na** + **Nb** (par diastereomera) i **7a** + **7b** (par diastereomera). Reakcija počima protoniranjem reaktivnije unutarnje dvostruke veze pri čemu nastaje kation **O**, koji ciklizira bez cijepanja C-C jednostruke veze dajući diastereomerne tricikličke katione **Pa** i **Pb**, koji hidracijom daju alkohole **Na** i **Nb**. Alternativno, kationi **Pa** i **Pb** se pregrađuju uz cijepanje jednostruke veze ugljik-ugljik u katione **Qa** i **Qb**, koji deprotoniranjem daju spojeve **7a** i **7b**.



8.7 Nacrtajte strukturne formule intermedijera **O**, **Pa**, **Qa** koji vode do diastereomera **7a**, uključujući stereokemijske značajke.



| | |
|-----------|-----------|
| O | Pa |
| Qa | |

8.8 Nacrtajte strukturne formule dijastereomera **Na + Nb**.

| | |
|----------------|-----------------|
| Na + Nb | $C_{15}H_{26}O$ |
|----------------|-----------------|