

supstituiranog neoglikokonjugata, potencijalnog agensa u liječenju upala i raka. I još jedan potencijalni lijek za borbu protiv raka opisan je u poglavlju 16. Radi se o 12-aza-epotilonu, koji se za razliku od nekih drugih makrocikličkih struktura dobivenih parcijalnim modifikacijama prirodnih spojeva (npr. azitromicin) pripravlja isključivo totalnom sintezom. Opisom tog spoja autori zaokružuju cjelinu. Umjesto zaključka autori u zadnjem poglavlju sumiraju, poglavlje po poglavlje, metode sinteza i generalne strategije u pripravi ciljanih molekula.

Izbor spojeva ili klasa spojeva je šarolik, ukazuje na širinu znanja i interesa autora ove knjige, a čitatelju pruža zanimljivo štivo. To ne čudi ako se navedu i samo najšturiji podaci iz životopisa autora. Profesor Šunjić, kemičar po struci, ima bogato i dugogodišnje iskustvo ne samo u nastavi na diplomskom i poslijediplomskom studiju kemije na PMF-u već i iskustvo u istraživačkom radu koje je rezultiralo brojnim znanstvenim radovima, patentima i projektima. Njegov je istraživački i razvojni rad u kemiji, u prvom redu organskoj kemiji, oduvijek bio vezan za farmaceutsku industriju, u kojoj je proveo i dio svog radnog vijeka. Profesor Michael J. Parnham, farmakolog po struci, bavi se imunofarmakologijom. Profesor farmakologije i toksikologije na Sveučilištu Goethe u Frankfur-

tu niz godina radio je i u njemačkoj i hrvatskoj farmaceutskoj industriji. Lista knjiga, monografija i znanstvenih radova kojima je autor ili koautor impresivna je.

Ali da se vratimo na početak. U prvom poglavlju autori vrlo precizno tumače koji su ih motivi naveli na pisanje ove kompleksne knjige. U središtu je njihova zanimanja potraga za novim lijekovima. U borbi za očuvanje zdravlja, urođenoj ljudskoj potrebi da se bori protiv bolesti, svako novo saznanje o pripravi, djelovanju i novim mogućnostima nekog bioaktivnog spoja, pronađenog u prirodi, modificiranog ili sintetiziranog, dobrodošlo je i nadasve korisno. Stoga očekujem nastavak. Opisano je samo 15 "slučajeva". Nadam se da autori neće na tome stati.

Knjigu mogu čitati svi oni koje zanimaju prirodoslovlje, medicina, farmakologija, a ne samo kemičari ili još specifičnije organski kemičari. Vrijedi je imati na polici svoje biblioteke, na bilo kojoj polici, ne mora nužno biti smještena među kemijskim udžbenicima ili stručnom literaturom. Može na primjer biti i u društvu dobrih kriminalističkih priča. Preporučujem.

Srdanka Tomić-Pisarović

osvrti

Međunarodna kemijska olimpijada Međunarodne godine kemije 2011.

T. Cvitaš^a i B. Zorc^b

^a Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

^b Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10 000 Zagreb

Svake se godine u srpnju održava natjecanje najboljih učenika općih srednjih škola iz kemije na međunarodnoj razini. To je tzv. Međunarodna kemijska olimpijada (*International Chemistry Olympiad*, IChO). Po četiri odabrana učenika predstavljaju svaku zemlju sudionicu tog natjecanja, a njih je ove godine bilo najviše do sada: 76 sa svih kontinenata.

Ove je godine, Međunarodne godine kemije, zemlja domaćin bila Turska. Četrdeset i treći po redu IChO održan je od 9. do 18. srpnja na jednom od pet značajnih sveučilišta u Ankari *Middle East Technical University* (METU).

Kao svake godine tako smo i ove s pripremama učenika započeli još u prosincu. Pozvani su učenici koji su postigli zapažene rezultate na državnim natjecanjima iz kemije od drugog do četvrtog razreda gimnazije, ali su nam dobro došli svi učenici koje kemija zanima, a imaju preporuku nastavnika. U takav rad možemo uključiti do tridesetak učenika. S obzirom na to da je za IChO potrebna znatno viša razina znanja nego što je naši učenici stječu u školi, pripreme započinju pregledom cijele kemije, što grubo odgovara programu kolegija opće kemije na našim studijima: struk-

tura atoma i molekula, kemijske veze, spektroskopska ispitivanja te strukture, kemijska termodinamika i kinetika i još dodatno uvođom u organsku kemiju, koju učenici zapravo još nisu učili u srednjoj školi.

Krajem siječnja domaćin IChO-a šalje svim sudionicima zbirku pripremnih zadataka (*Preparatory problems*) i poslije toga se na našim pripremama ciljano rješavaju ti zadaci i dodatno obrađuje potrebno gradivo. Te se pripreme održavaju na Kemijskom odsjeku PMF-a, a vodili su ih uz nas prof. dr. sc. Valerije Vrčec (FBF), dr. sc. Tomislav Portada (IRB), kao i naši bivši olimpijci Marko Košiček (IChO 2003), Matea Vlatković i Filip Topić (oboje IChO 2006), danas studenti doktorskog i diplomskog studija kemije na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu. Nakon održanih teorijskih priprema održa se izlučni test na temelju kojeg se odabire "hrvatska reprezentacija", tj. naša najbolja četvorka iz kemije. Na internetskim stranicama HKD-a¹ objavili smo rezultate tog testa održanog 29. travnja 2011. u trajanju od pet sati, a isto tako je dostupan sam test s rješenjima.² Odabrani učenici bili su: **Filip Vranješević** (4. r., V. gimnazija, Zagreb), **Edi Topić** (3. r., Gimnazija Andrije Mohorovičića, Rijeka), **Kristina Smokrović** (4. r., V. gimnazija, Zagreb) i

Tomislav Begušić (3. r., III. gimnazija, Split). Filip je tu imao najviše znanja i iskustva jer je već kao učenik drugog razreda sudjelovao na 41. IChO-u u Cambridgeu i osvojio brončanu medalju. Prošle je godine sudjelovao na 42. IChO-u u Tokiju i osvojio je srebrnu medalju, tako da smo priželjkivali da ove godine upotpuni boje metala i osvoji zlatnu.

Drugi dio priprema za odabranu četvorku sastojao se u eksperimentalnom radu u laboratorijima Kemijskog odsjeka PMF-a, pod voditeljstvom dr. sc. Vlaste Allegretti-Živčić, dr. sc. Vesne Petrović Peroković (obje s PMF-a) i dr. sc. Tomislava Portade. Naši učenici gimnazija u redovnoj školskoj nastavi ne stječu gotovo nikakva iskustva u eksperimentalnom radu u kemijskom laboratoriju dok ih na olimpijadi, uz teorijski test, očekuje i zahtjevni peterosatni eksperimentalni dio natjecanja, koji najčešće uključuje analitičku kemiju i sintetsku organsku kemiju. Te su nam pripreme izuzetno važne jer se pokazalo da u praktičnom radu naši učenici znatno zaostaju u odnosu na teoriju. Iz financijskih i organizacijskih razloga (kemikalije, prostor, nastavnici i osiguranje) eksperimentalna nastava održava se samo za odabranu četvorku.

Zemlja domaćin Turska

U niz navrata smo isticali glavne vrijednosti međunarodnih natjecanja iz matematike, fizike kemije, informatike i biologije: dobro je da mladi ljudi koji imaju izražene interese i sposobnosti za te discipline upoznaju druge mlade ljude iz kulturno potpuno drugačijih sredina, da se s njima druže i dijele iskustva, da upoznaju nove krajeve, običaje i nauče ih cijeniti te ponositi se svojim. Domaćini olimpijada se zato redovito trude pokazati kulturu i ljepote svoje zemlje, pa ćemo ih i ovdje kratko spomenuti. Nije Turska nama veoma daleka zemlja, dapače imali smo u povijesti brojne kontakte s Turcima pa vjerojatno imamo i predrasude. Opazili smo to i među prijateljima kad smo rekli da idemo na olimpijadu u Tursku. Pa što reći, nego okrenuti na šalu: povijest nas uči da je možda bolje da idemo tamo, nego da oni dolaze k nama.

Dakle, prvo podsjetimo na neke činjenice iz geografije i povijesti koje smo mi kao prirodoslovci možda zaboravili. Turska je s hrvatskog gledišta velika zemlja, s površinom od 780 000 km² veća je od Hrvatske oko 14 puta. Broj stanovnika (74 milijuna) također je bitno veći nego u Hrvatskoj (više od 16 puta). Rasprostire se na dva kontinenta (3 % u Europi) i ima kopnene granice s Gruzijom (252 km), Armenijom (268 km), Azerbejdžanom (9 km), Iranom (499 km), Irakom (352 km), Sirijom (822 km), Grčkom (206 km) i Bugarskom (240 km). Većim se dijelom nalazi na Anadolijском poluotoku (kod nas poznatom kao Mala Azija), između Crnog, Marmornog, Egejskog i Sredozemnog mora. Geološki je to područje uzdizanja tla u sudaru afričke i azijske ploče. Najviši je vrh Ararat (5166 m). Ima tu vulkana, česti su potresi i postoje zanimljive geološke formacije kao što su Kapadokija i Pamukkale (slike 1 i 2).



Slika 1 – Kapadokija: neobične formacije pješčenjaka pod kapama od bazalta

To je područje naseljeno od samog početka civilizacije. Naselje Çatalhöyük u jugoistočnoj Anatoliji je iza Jerihona najstarije uopće poznato naselje na svijetu iz razdoblja od 7500 do 5700 godina pr. Kr. To je nalazište otkriveno 1958. godine, izuzetno je bogato jer sadrži ostatke nastambi, uglavnom domaćinstava, za oko 5 do 10 tisuća stanovnika iz mlađeg kamenog do bakrenog (pred-brončanog) doba s mnogim predmetima svakodnevne upotrebe i simboličke predmete još nejasnog značenja. Mnoga su nalazišta iz brončanog doba kada su Anadolijom vladali Hititi (1750. – 1180. god. pr. Kr.), pa Frižani i Trojanci (1200. – 700. god. pr. Kr.), a zatim iz želznog doba (Lidijska kraljevina) i klasične antike sve do srednjeg vijeka. Na području današnje Turske brojni su ostaci grčkih (Milet, Efez, Smirna, Troja), perzijskih (Ergili), helenističkih, rimskih (Efez je bio najveći grad Rimskog carstva poslije Rima) i ranokršćanskih (npr. najstarija crkva u Antiohiji današnja Antakya) civilizacija. Zatim slijedi Bizantsko carstvo (390. – 1453.) s kulturnim spomenicima ponajprije u Konstantinopolu i tek poslije turski sultanati: prvo seldžučki (1077. – 1307.), usporedno s manjim kraljevinama (Armenijska kraljevina Cilicija, Trebizondsko carstvo) pa veliko Osmansko carstvo (1453. – 1922.) i njihove civilizacije. Od 1923. godine Turska je republika, a Ankara postaje glavni grad. Danas je to moderan grad s preko 5 milijuna stanovnika. Prvi je predsjednik bio Mustafa Kemal, kasnije nazvan Atatürk, kojeg još danas s ljubavlju i poštovanjem smatraju ocem turskog naroda (što je i značenje uvedenog prezimena Ata-türk). Posvuda se nalaze njegovi kipovi i slike, a velike ulice nose njegovo ime. Svake godine 10. studenog u 9:05 sati na godišnjicu njegove smrti sve u Turskoj zastane na jednu minutu u znak sjećanja na čovjeka koji je Bitkom kod Galipolja spriječio podjelu Turske nakon Prvog svjetskog rata. Uveo je mnoge reforme napustivši osmansko nasljeđe i osnovavši parlamentarno-demokratsku republiku prema zapadnjačkom uzoru. Država je sekularnog tipa prema kojoj se sve religije/nereligije smatraju ravnopravnim iako je velika većina populacije muslimanska. Uveo je latinično pismo, ravnopravnost muškaraca i žena, uveo prezimena za sve građane...

Zanimljivosti:

- Turska je jedina sekularna država s većinskim muslimanskim stanovništvom.
- Svih sedam crkava spomenutih u Knjizi otkrivenja nalaze se u Turskoj: Efez, Smirna, Pergamon, Thyatira, Sardis, Filadelfija i Laodicea.
- Sv. Nikola (Santa Claus, Djed Božićnjak) bio je biskup u Myri, današnjem Demreu na sredozemnoj obali Turske.
- Tisuće Židova bježeći pred španjolskom inkvizicijom prihvaćene su od osmanskih Turaka 1492. godine i ostali su živjeti u Turskoj.
- Turska je jedina muslimanska država članica NATO-saveza.
- Turska je prva muslimanska država koja je priznala Izrael.



Slika 2 – Pamukkale: travertinske terase nastale taloženjem aragonita iz tople mineralne vode

- Turska je domovina neobične pasmine mačaka (van) s jednim zelenim i jednim plavim okom.
- Tulipan je u Nizozemsku uvezen iz Turske.
- Turci izrađuju najbolje činele na svijetu.
- Prva crkva na svijetu (sv. Petra) izgrađena je u Antiohiji (današnja Antakya) u Turskoj.
- Istanbul je jedini grad na svijetu koji leži na dva kontinenta.
- Dva od sedam antičkih svjetskih čuda (Artemidin hram u Efezu i grobnica Mauzola u Halicarnasu (današnji Bodrum) nalazilo se na području današnje Turske.
- Turci su uveli kavu u Europu.
- Mnogi arheolozi i poznavatelji Biblije vjeruju da se Noina arka nasukala na Araratu u istočnoj Turskoj.

Ustanova domaćin METU

Ustanova domaćin kemijske olimpijade ove je godine bilo "Bliško-istočno tehničko sveučilište" u Ankari poznato po spomenutom akronimu METU. To sveučilište, osnovano 1956., znatno je mlađe od zagrebačkog, ali je ipak po mnogim pokazateljima dosta ispred našeg. U Turskoj (i u Ankari) je rangirano kao drugo, a na svijetu kao 285. Svake godine se za upise na studije u Turskoj natječe oko milijun i pol pristupnika. Od prvih tisuću na državnom sveučilišnom kvalifikacijskom ispitu jedna trećina želi na METU. Ima i najveći udio u državnom financiranju sveučilišta u Turskoj i vodi po broju financiranih projekata FP-6. To je prvo tursko sveučilište na svom kampusu, a taj nije malen: oko 45 km² (!), oko 20 km zapadno od središta grada. Do METU-a se može doći javnim prijevozom, a uskoro će biti dovršena i stanica ankarske podzemne željeznice blizu glavnog ulaza u kampus. Unutar samog kampusa postoje uz nastavne i administrativne objekte (npr. *Rektorluk*) domovi za studente, kuće za nastavnike, stanovi za goste, dućani, pošta, banke, posebni javni prijevoz, a na jugu još veliko jezero Eymir. Sveučilišni veslački tim ondje ima kuću za čamce i mjesto za treniranje. METU ima danas još dodatna dva kampusa: od 1975. godine kampus Erdemli na sredozemnoj obali Mersin (660 000 m²) za Institut za istraživanje mora i od 2005. godine sjevernociparski kampus. Velik je dio površine prekriven zelenilom iako okolina Ankare nije šumovita. Drveće u sveučilišnom parku uglavnom su posadili sami nastavnici i studenti: preko tri milijuna stabala. Prvi je rektor znao vikendom pozvati studente da zajedno rade na uljepšavanju svog sveučilišta. Lijepo je vidjeti da se i u novim stambenim četvrtima odmah od samog početka sade stabla, grmovi i cvijeće. Time Ankara daje zeleniji dojam nego okolica. Ankara se nalazi na 860 m nadmorske visine pa, iako su dani ljeti izrazito vrući, pred večer uvijek zahladi.

Broj studenata na METU je oko 23 000 od kojih 15 800 studira na dodiplomskoj, 4500 na magistarskoj, a 2700 na doktorskoj razini. Broj gostujućih studenata iz inozemstva je oko 1500. Knjižnica je druga po veličini u Ankari (najveća je na privatnom Sveučilištu Bilkent) i prima 1500 tiskanih časopisa te je pretplaćena na elektroničke verzije 50 537 časopisa. METU sačinjavaju pet fakulteta: Arhitektura, Umjetnost i znanost, Ekonomija i administrativne znanosti, Pedagogija i Inženjerstvo. Kemija se studira na više fakulteta. Na fakultetu umjetnosti i znanosti postoje odsjeci za biologiju, kemiju, povijest, matematiku, molekularnu biologiju i genetik, filozofiju, fiziku, psihologiju, sociologiju i za statistiku. Na fakultetu za obrazovanje (edukaciju) su odsjeci za računalne edukacije i instrukcijske tehnologije, edukacijske znanosti, elementarnu edukaciju, za podučavanje stranih jezika, te za edukaciju znanosti i matematike. I na fakultetu inženjerstva postoje odsjeci povezani s kemijom: Odsjek kemijskog inženjerstva i Inženjerstvo okoliša. Poslijediplomske škole su iz područja primijenjene matematike, informatike, znanosti o moru, prirodnih i primijenjenih znanosti te društvenih znanosti. Jezik na kome se održava sva nastava (osim turskog jezika i turske povijesti) je engleski. Ako neki pristupnik nema dovoljno znanja engleskog, mora upisati jednu godinu pripremnog engleskog jezika prije studija.

METU unutar svog kampusa ima i *Technopolis*, park znanosti i istraživanja gdje se radi na razvojnim projektima. Taj dio ima 3300 zaposlenih od kojih 2700 radi izravno u istraživanju, 86 % je završilo studij, a 23 % ima više znanstvene stupnjeve magisterij ili doktorat znanosti. Suraduju s 240 tvrtki od kojih je 99 % malih ili srednjih u području ICT (25 %) ili bio-, eko- i nanotehnologiji (po 15 %).

Na tom su se sveučilištu odvijale sve ceremonije: otvaranje, proslava ponovnog susreta učenika i mentora nakon obavljenih ispita (*Reunion Party*), završna svečana dodjela medalja, ali i praktični ispiti u laboratorijima i teorijski ispiti u sportskoj dvorani. METU ima veliku dvoranu s pozornicom i mjestima za više od 1000 slušatelja, velika predvorja gdje se mogu održati domjenci i krasan park gdje se na otvorenom mogu održati zabave i ogromna parkirišta. Prostor za laboratorijske vježbe (300 radnih mjesta) i ispitna dvorana za 300 učenika također tamo nisu bili problem (slika 3).



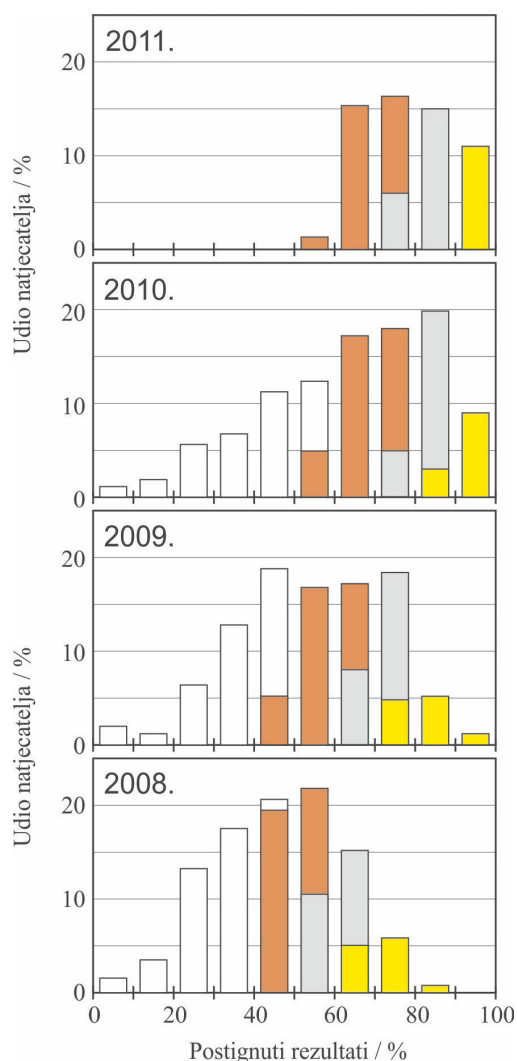
Slika 3 – Teorijski se test održavao u velikoj dvorani pod strogim pogledom Mustafe Kemala Atatürka

Zadaća

Dok su mentori, promatrači i gosti bili smješteni u hotelu blizu središta grada, učenici su bili smješteni u sveučilišnim domovima po dvoje u sobi i vezani uz METU, gdje su se odvijala sva događanja.

Praktični dio ispita održava se prema ustaljenom programu četvrti dan nakon što su mentori pregledali radna mjesta i preveli upute i zadatke za eksperimentalni rad. Ove su godine eksperimentalni zadaci uključivali analizu smjese klorida magnezija i natrija indirektnom titracijskom metodom. Prvo se precipitacijskom titracijom trebala odrediti ukupna množina klorida, a zatim se kompleksometrijskom titracijom s EDTA trebala odrediti množina MgCl₂. Drugi se zadatak sastojao u određivanju generiranja vodika iz amonijeva borana uz paladij kao katalizator. U trećem zadatku trebalo je sintetizirati i kromatografski odijeliti smjesu diastereo-mera. Sve je te radove trebalo izvesti u predviđenih pet sati. Mladi Čeh Franta Petrouš uspio je u tom eksperimentalnom dijelu osvojiti svih 40 %.

Teorijski se zadaci prema ustaljenom programu rješavaju šesti dan. Tih je zadataka bilo osam i rješavali su se također pet sati. Ukupno doprinose s maksimalno 60 %. I mladi Kinez Xie Jiaxin uspio je skupiti točno toliko, tj. nije izgubio niti jedan bod!



Slika 4 – Histogramski prikaz udjela učenika koji su riješili teorijski test u danom postotku

Koliko su pitanja zahtjevnija, najbolje se može uvjeriti pregledom zadaće koja je dana na internetskim stranicama *Kemije u industriji*. No u usporedbi s prethodnim olimpijadama vjerojatno možemo zaključiti da je to bila jedna od "lakših". Već smo prije četiri godine histogramima prikazali raspodjelu riješenosti teorijskih zadataka za olimpijade od 2005. do 2008.³ Ovdje to prikazujemo na slici 4 za razdoblje od 2008. do 2011. godine s time da za ovu godinu još nemamo sve podatke o uspjehu onih koji nisu osvojili medalje. Tako je ove godine trebalo riješiti preko 90 % zadaće za zlatnu medalju, a 2008. u Budimpešti to nije postigao nitko, a samo su dva učenika postigla više od 80 %. U Moskvi je 2007. godine najbolji postigao 76 %. Ove su godine 32 učenika postigla iznad 90 %, a najbolji među njima Kinezi postigao je 97,1 %.

Rezultati

Ove su nas godine, Međunarodne godine kemije, učenici posebno obradovali izvanrednim uspjehom. Prije svega treba istaknuti veliki uspjeh Filipa Vranješevića, koji je zadaću riješio 92,7 %. Time je drugi naš učenik koji je tijekom 12 godina hrvatskog sudjelovanja na IChO-u uspio osvojiti zlato. Mnogim zemljama to još nije uspjelo iako već dulje od nas sudjeluju na IChO-u. Prvi naš zlatni olimpijac bio je Ivan Kasal još 2002. godine na IChO-u u Groningenu. Filip je pak naš najuspješniji olimpijac u kemiji. Prije dvije se godine kao učenik drugog razreda probio u najbolju hrvatsku četvorku i osvojio brončanu medalju na olimpijadi u

Cambridgeu, lani je suvereno osvojio srebrnu medalju u Tokiju i evo ove godine zlatnu u Ankari.

Edi Topić osvojio je broncu. Njemu je izvanredno uspio eksperimentalni dio natjecanja, u kome je od mogućih 40 postigao 37,5 %. Učenik je trećeg razreda i uvjereni smo da će tijekom sljedeće godine moći nadoknaditi manjak teorijskog znanja i time bitno popraviti svoje šanse na sljedećoj olimpijadi. Kristini je za malo izmakla bronca i dobila je utješnu pohvalnicu, a Tomislav je naučio da se vrijedi još malo potruditi jer je uz stečene sposobnosti potrebno uložiti i više rada za vrhunske uspjehe.



Slika 5 – Hrvatska četvorka uz jezero Eymir na kampusu METU mjestu održavanja 43 – IChO u Ankari

Svi znamo da medalje imaju dvije strane i osvojene medalje ljepše je pogledati u časopisu *Priroda*⁴ ili na internetskoj adresi HKD-a¹ jer se vide u boji. Prednja strana redovito ima logo same olimpijade ili grbove društva ili sveučilišta domaćina, a poledine sadrže nešto čime se zemlja domaćin posebno ponosi. Najčešće su to doprinosi iz kemije, ali ne nužno. Na primjer, na poledini medalje 40. olimpijade u Budimpešti bio je prikazan model molekule vitamina C koji je otkrio i prvi izolirao mađarski kemičar Albert Szent-Györgyi, na medalji 41. olimpijade u Cambridgeu prikazana je struktura dvostruke zavojnice DNA koju su riješili F. Crick i J. D. Watson u Cambridgeu, a na poledini medalje 42. olimpijade održane u Tokiju prikazano je japansko sveto brdo Fuji i nacionalni cvijet glicinija (*Wisteria floribunda*).



Slika 6 – Poledina medalje s IChO 2011 – Brojevima označene znamenitosti opisane su u tekstu

Na slici 6 prikazana je poledina ovogodišnje medalje s obrisima turskih znamenitosti. Na sliku smo dodali brojeve da lakše opišemo znamenitosti. Brojevi 1 i 2 označuju Sulejmanovu, odnosno

Šehzadovu džamiju u Istanbulu, dvije monumentalne građevine koje predstavljaju sam vrh osmanske arhitekture. Obje je naručio Sulejman Veličanstveni od Mimara Sinana, koga je postavio za glavnog sultanskog graditelja. Manja Šehzadova džamija je, kako je sam Sinan tvrdio, njegovo početničko ili, doslovce, šegrtsko djelo izgrađena za rano preminulog najstarijeg Sulejmanova sina. Sulejmanova je džamija djelo njegove zrelosti, a Selimova džamija u Edirneu majstorsko djelo. Taj genijalni samouki graditelj grčko-armenskog podrijetla školovan kao janjičar postao je glavni graditelj osmanskog carstva tek s 50 godina, a po njegovim idejama, nacrtima i nadzorom izgrađeno je oko 400 značajnih objekata Osmanskog carstva (preko 80 velikih i mnogo manjih džamija, bolnica, mostova, karavanskih postaja, škola itd.). Projektirao je i most Mehmed-paše Sokolovića preko Drine u Višegradu, koji je opisao Ivo Andrić. Broj 3 prikazuje obrise neobičnih geoloških formacija u Kapadokiji (slika 1). Broj 4 odnosi se na velike kipove kralja Antioha i različitih bogova na vrhu planine Nemrut (2195 m nad morem) uz njegovu grobnicu. Brojevi 5 i 6 vraćaju nas natrag u Istanbul. Pet predstavlja srednjovjekovni toranj Galata u istoimenoj četvrti koji je u doba izgradnje bio sa svojih 66 m visine najviši objekt u gradu sa zidovima debelim 3,75 m. Šest prikazuje europsku tvrđavu Rumelihisarý na europskoj obali Bospora, koju je dao izgraditi Mehmed II. kao bazu za osvajanje Istanbula. Izgrađena je u 4 mjeseca i 16 dana, a završena 31. kolovoza 1452. Broj 7 označuje 125 m visoki komunikacijski toranj Atakule u Ankari s rotirajućim restoranom koji se u jednom satu okrene za puni krug. Broj 8 označuje prvi od dva mosta preko Bospora, izgrađen 1973. godine, kada je bio najveći viseći most izvan Amerike s rasponom od 1510 m (danas je 16. po duljini na svijetu). Stupovi dosežu 105 metara iznad ceste koja je pak 64 metara iznad površine mora. Broj 9 označuje Atatürkovo mauzolej Anitkabir u Ankari, gdje je 1953. preseljen njegov lijes. Broj 10 nas vraća u Istanbul do Djevičina tornja na otočiću ispred južnog ulaza u Bospor. Izgradili su ga prvo Grci, atenski general Alkibijad 408. godine pr. Kr. za nadziranje kretanja perzijskih brodova. Dugo je bio poznat kao Leandrov toranj i mnogo je puta utvrđivan i dograđivan, a danas je uređen kao kavana i restoran s lijepim pogledom na Istanbul. Zadnji obris, 11, prikazuje dio Kipa Republike na glavnom trgu Urus (što znači narod) u središtu glavnog grada Turske.

Budućnost

Već smo bili spomenuli da su dva naša ovogodišnja olimpijca učenici trećih razreda. Kuda će od jeseni, dosta je jasno: u četvrti razred. Edi i dalje svakodnevno iz Malinske u Rijeku do Gimnazije Andrije Mohorovičića, a Tomislav nastavlja u III. gimnaziji u Splitu. Ako zadrže svoje zanimanje za kemiju, moći će opet sudjelovati u pripremama za 44. IChO, koji će se održati blizu Washingtona na Sveučilištu Marylanda u SAD-u od 21. do 30. srpnja 2012. Obožavani stečenim iskustvom vjerojatno će se lako kvalificirati. Kristina je iskoristila izravni upis na studij kemije na PMF-u, Sveučilišta u Zagrebu i očekujemo da će kao i svi dosadašnji olimpijci biti tu u

samom vrhu najboljih studenata. A zlatnom Filipu, koji ima zbirku medalja svih boja s tri olimpijade, Britanci su ponudili stipendiju za studij prirodnih znanosti u Cambridgeu. Takva se ponuda ne odbija i on odlazi na najugledniji koledž jednog od najboljih sveučilišta u svijetu. Ovdje ćemo ponoviti riječi profesorice Alison Richard, čelnice tog sveučilišta, iz 2009. godine, koje smo napisali u izvješću s IChO prije dvije godine:⁴ "Trenutačno se u Cambridgeu školuju studenti iz 102 zemlje svijeta, a vrlo je vjerojatno da će i neki od ovogodišnjih olimpijaca dio svog studija i usavršavanja obaviti u Cambridgeu." Nismo tada slutili da će se to tako brzo ispuniti za jednog našeg učenika. Uvjereni smo da će ponudenu priliku uspješno iskoristiti, da će studirati na čast sebi, roditeljima i svojoj domovini, pa neka mu je sretno!

ZAHVALA

Odabir, pripremu i odlazak naše ekipe na Međunarodnu kemijsku olimpijadu organizira Državno povjerenstvo za provedbu natjecanja i susreta iz kemije, koje djeluje pri Hrvatskom kemijskom društvu i Agenciji za odgoj i obrazovanje. Iako se samo sudjelovanje na olimpijadama iz kemije uglavnom temelji na entuzijazmu pojedinaca koje smo već spomenuli, sve zajedno ne bi bilo moguće bez značajne financijske pomoći koju nam redovito pruža Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa te brojne hvalevrijedne tvrtke i ustanove koje imaju razumijevanja za poticanje mladih kemičara: Anas, Biomax d. o. o., Europharma d. o. o., Gymnasium, Hrvatska gospodarska komora, LaserPlus, Ljekarne Kalenić, Ljekarne Radišić, Ljekarne Slijepčević, Ljekarne Štefanić, Mandis-pharm, Medical Intertrade d. o. o., Pliva Hrvatska, Propharma, Providens, Školska knjiga.

Svima iskreno zahvaljujemo, kako u svoje osobno ime tako svakako u ime samih učenika i njihovih roditelja te brojnih građana kojima je stalo da se potiče stručno usavršavanje i intelektualnih talenata lijepe naše domovine.

Literatura

1. HKD – 43. međunarodna kemijska olimpijada.
URL: <http://www.hkd.hr/#pages/icho>
2. Izlučni test za IChO 2011.
URL: <http://www.hkd.hr/repo/IT-2011-B-rjesenja.pdf>
3. T. Cvitaš, B. Zorc, Međunarodna Olimpijada iz kemije 2007., Kem. Ind. **57** (3) (2008) 139–146.
4. B. Zorc, T. Cvitaš, Zlato, bronca i pohvalnica na Međunarodnoj kemijskoj olimpijadi. Priroda **101** (1004) (2011) 28–33,
5. T. Cvitaš, B. Zorc, Međunarodna kemijska olimpijada 2009., Kem. Ind. **58** (11) (2009) 559–571.

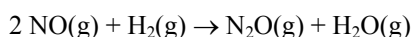
Dodatak: Teorijski zadaci na 43. IChO u Ankari možete preuzeti na internetskim stranicama časopisa *Kemija u industriji* (www.hdk.hr/kui/) u sklopu rubrike *Osvrti*.

Dodatak

Teorijski zadaci na 43. IChO u Ankari*

Zadatak 1.

Među oksidima dušika, koji su česta zagađivala zraka, najvažniji su dušikov(II) oksid, NO, i dušikov(IV) oksid, NO₂. Atmosferski NO nastaje uglavnom uslijed munja i u motorima s unutarnjim sagorijevanjem. Na visokim temperaturama NO reagira s vodikom i daje staklenički plin dušikov(I) oksid, N₂O.



Za ispitivanje kinetike te reakcije pri 820 °C, mjerene su početne brzine nastajanja N₂O pri različitim početnim parcijalnim tlakovima NO i H₂.

Pokus	Početni tlak / Torr		Početna brzina nastajanja N ₂ O / Torr s ⁻¹
	NO	H ₂	
1	120,0	60,0	8,66 · 10 ⁻²
2	60,0	60,0	2,17 · 10 ⁻²
3	60,0	180,0	6,62 · 10 ⁻²

U zadatku nemojte koristiti koncentracije. Rabite jedinice torr za tlak i sekundu za vrijeme.

- a. Odredite eksperimentalni zakon brzine i koeficijent brzine reakcije.

$$v = k p(\text{NO})^a p(\text{H}_2)^b$$
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{8,66 \times 10^{-2}}{2,17 \times 10^{-2}} = 3,99 = \left(\frac{p_1(\text{NO})}{p_2(\text{NO})} \right)^a = 2^a \Rightarrow a = 2$$
$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{6,62 \times 10^{-2}}{2,17 \times 10^{-2}} = 3,05 = \left(\frac{p_3(\text{H}_2)}{p_2(\text{H}_2)} \right)^b = 3^b \Rightarrow b = 1$$
$$\Rightarrow v = k p(\text{NO})^2 p(\text{H}_2)$$
$$k = \frac{v_2}{p_2(\text{NO})^2 p_2(\text{H}_2)} = \frac{2,17 \times 10^{-2}}{60^2 \cdot 60} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- b. Izračunajte početnu brzinu trošenja NO, ako se pomiješa 2,00 · 10² Torr NO s 1,00 · 10² Torr H₂ pri 820 °C.

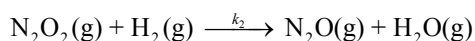
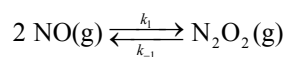
$$v_{\text{NO},0} = -\frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 2v = 2 \cdot k \cdot p(\text{NO})^2 \cdot p(\text{H}_2) = 0,80 \text{ Torr/s}$$

- c. Izračunajte vrijeme potrebno da parcijalni tlak H₂ padne na polovicu početne vrijednosti, ako se pomiješa 8,00 · 10² Torr NO s 1,0 Torr H₂ pri 820 °C.

$$p(\text{NO}) \approx \text{konst.} \quad v = (k \cdot p(\text{NO})^2) \cdot p(\text{H}_2) = k' \cdot p(\text{H}_2)$$
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 10,8 \text{ s}$$

- d. Predloženi mehanizam za reakciju NO s H₂ dan je dolje:

* Rješenja zadataka dana su uokvireno. Strelica \Rightarrow znači "iz prethodnog slijedi".



- i. Izvedite zakon brzine za nastajanje N_2O na temelju pretpostavljenog mehanizma primjenom aproksimacije ustaljenog stanja za intermedijer

$$v(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2)$$

$$\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = k_1 \cdot p(\text{NO})^2 - k_{-1} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2)$$

Za ustaljeno stanje: $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = 0$ pa slijedi

$$p(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)} \quad \text{što uvrštavanjem u prvu jednadžbu daje}$$

$$v(\text{N}_2\text{O}) = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)} \cdot p(\text{H}_2)$$

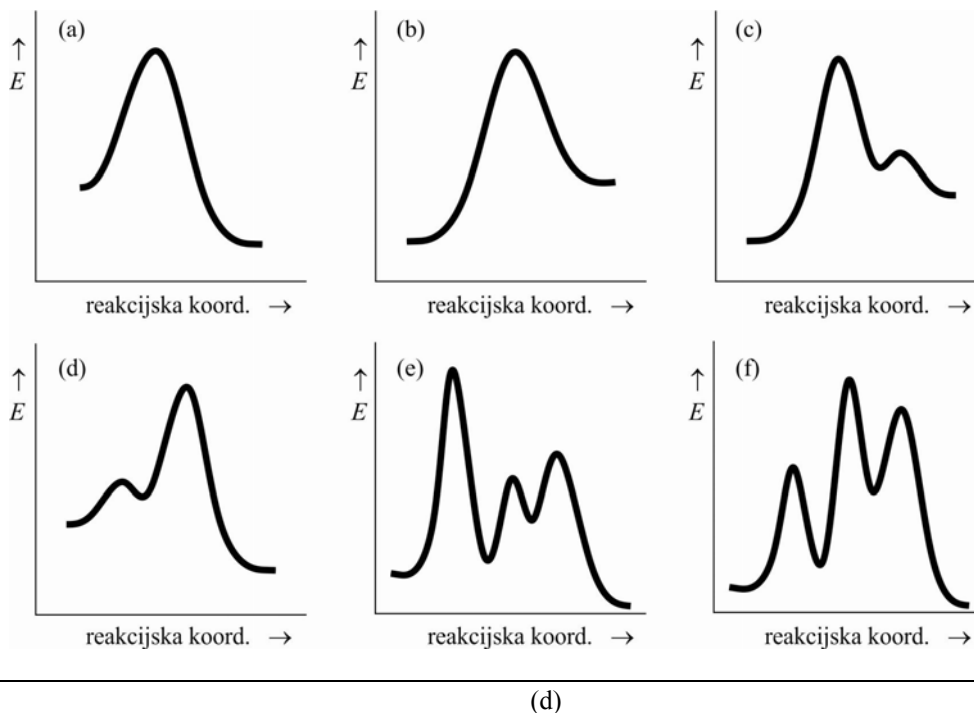
- ii. Uz koje uvjete se taj zakon brzine slaže s eksperimentalno nađenim zakonom iz Dijela a?

- Ako je $k_{-1} \ll k_2 p(\text{H}_2)$
 Ako je $k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$
 Ako je $k_{-1} > k_2$
 Ako je $k_1 > k_{-1}$

- iii. Izrazite pokusom određeni koeficijent brzine reakcije k pomoću konstanti brzina k_1 , k_{-1} i k_2 .

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$$

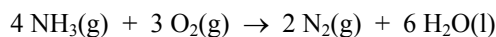
- e. Među ponuđenim shematskim energijskim dijagramima od (a) do (f) odaberite onaj koji je u skladu s predloženim mehanizmom i eksperimentalnim zakonom brzine.



Zadatak 2.

Bezvodni amonijak je ultračisto, energijom bogato alternativno tekuće gorivo. Pri gorenju ne proizvodi stakleničke plinove.

U nekom pokusu, plinoviti NH_3 gori uz O_2 u posudi stalnog volumena prema donjoj jednadžbi.



Početna i konačna stanja su pri 298 K. Nakon utroška 14,40 g O_2 , dio NH_3 ostaje neizreagiran.

a. Izračunajte koliko se topline oslobodilo tim procesom.

Dani podaci: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$q_V = \Delta U = \zeta \cdot \Delta_r U = \zeta \cdot (\Delta_r H - \nu_g RT)$$

gdje je ν_g zbroj stehiometrijskih brojeva svih plinovitih vrsta koje sudjeluju u reakciji $\nu_g = \sum_{\text{J(g)}} \nu(\text{J}, \text{g})$.

Za zadanu reakciju $\nu_g = -5$, a doseg se računa iz utroška O_2

$$\zeta = \frac{\Delta n(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2)} = \frac{\Delta m(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2)} = \frac{-14,40 \text{ g}}{-3 \cdot 32,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,150 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H = -4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -1530,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$q_V = \zeta \cdot (\Delta_r H^\circ - \nu_g RT) = 0,15 \text{ mol} (-1530,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 5 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -228 \text{ kJ}$$

Oslobodena toplina iznosi 228 kJ.

b. Da se odredi količina NH_3 otopljenog u vodi koja nastaje izgaranjem, iz otopine je uzet uzorak od 10,00 mL i dodan u 15,0 mL otopine H_2SO_4 koncentracije 0,0100 M. Dobivena je otopina titrirana standardnom otopinom NaOH koncentracije 0,0200 M i točka ekvivalencije je postignuta nakon dodatka 10,64 mL lužine.

$\{K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \cdot 10^{-2}\}$

i. Izračunajte pH otopine u posudi nakon izgaranja.

Početna množina kiseline: $n_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \text{ mL} \cdot 0,010 \text{ mol/L} = 0,150 \text{ mmol}$

Troši se za dvije reakcije:



$$n_1 = \frac{n(\text{NaOH})}{2} = \frac{c_L \cdot V_L}{2} = \frac{0,02 \cdot 10,64}{2} \text{ mmol} = 0,1064 \text{ mmol}$$



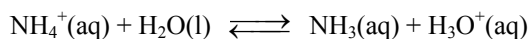
$$n_2 = n_0 - n_1 = 0,0436 \text{ mmol}; \quad n(\text{NH}_3) = 2 n_2 = 0,0872 \text{ mmol}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{n}{V} = \frac{0,0872 \text{ mmol}}{10 \text{ mL}} = 0,00872 \text{ mol/L}$$

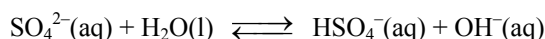
$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} \Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot c_0}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 3,40 \Rightarrow \text{pH} = 10,60$$

- ii. Pri završnoj točki titracije u otopini su prisutni ioni NH_4^+ i SO_4^{2-} . Napišite jednadžbe ravnotežnih reakcija tih iona s vodom koje pokazuju njihov utjecaj na pH i izračunajte odgovarajuće konstante ravnoteža.



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$



$$K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,1 \times 10^{-2}} = 9,1 \times 10^{-13}$$

- iii. Označite ispravnu tvrdnju za pH otopine u točki ekvivalencije.

pH > 7,0

pH = 7,0

pH < 7,0

Zadatak 3.

Pri 0 K, ukupna energija dvoatomne molekule AB dana je približno izrazom:

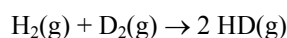
$$E = E_e + E_{\text{vib}}$$

gdje je E_e elektronska energija osnovoga stanja, a E_{vib} je vibracijska energija. Dopuštene vrijednosti vibracijskih energija dane su izrazom:

$$E_{\text{vib}} = (v + 1/2) \cdot \varepsilon; \quad v = 0, 1, 2, \dots; \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

gdje je h Planckova konstanta, v vibracijski kvantni broj, k je konstanta sile, a μ reducirana masa molekule gdje su m_1 i m_2 mase atoma 1 i 2. Pri 0 K, može se uzeti da je v nula, a E_e i k su neovisni o izotopnoj supstituciji.

- a. Izračunajte reakcijsku entalpiju u kJ mol^{-1} za sljedeću reakciju pri 0 K.



Deuterij, D, je izotop vodika s masenim brojem 2. Za molekulu H_2 , k je $575,11 \text{ N m}^{-1}$, a izotopne molarne mase za H i D su 1,0078 odnosno 2,0141 g mol^{-1} .

Dani podaci (pri 0 K): $\varepsilon(\text{H}_2) = 1,1546 \varepsilon(\text{HD})$

$\varepsilon(\text{D}_2) = 0,8167 \varepsilon(\text{HD})$

Iz jednadžbe reakcije vidi se da je $v_g = 0$, pa slijedi

$$\Delta_r H = \Delta_r U = L \{2 \varepsilon(\text{HD}) - \varepsilon(\text{H}_2) - \varepsilon(\text{D}_2)\} = 0,01435 L \varepsilon(\text{HD})$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575,11 \text{ N/m} \cdot 3,0219}{1,0078 \cdot 2,0141 \cdot 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 7,573 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta_r H = 0,01435 L \varepsilon(\text{HD}) = 0,01435 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 7,573 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 654,4 \text{ J/mol}$$

- b. Izračunajte frekvencije infracrvenih fotona u Hz (s^{-1}) koje može apsorbirati molekula HD.

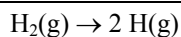
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\varepsilon_{\text{HD}}}{h} = \frac{7,573 \times 10^{-20} \text{ J}}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 1,143 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

- c. Dopuštene elektronske energije atoma H dane su izrazom

$$E = -\frac{R_{\text{H}}}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

gdje je $R_{\text{H}} = 13,5984 \text{ eV}$, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

- i. Ukupna energija molekule H_2 u osnovnom stanju je $-31,675 \text{ eV}$, relativno prema istoj energiji kao za atom vodika. Izračunajte energiju disocijacije molekule vodika u osnovna stanja atoma u eV.



$$E_{\text{d}} = 2 E_{\text{H}} - E(\text{H}_2) = \{2 \cdot (-13,598) + 31,675\} \text{ eV} = 4,479 \text{ eV}$$

- ii. Molekula H_2 u osnovnom stanju disocira na atome nakon apsorpcije fotona valne duljine $77,0 \text{ nm}$. Odredite sve mogućnosti elektronskih stanja nastalih atoma H. Kolike su odgovarajuće kinetičke energije nastalih atoma vodika u eV?

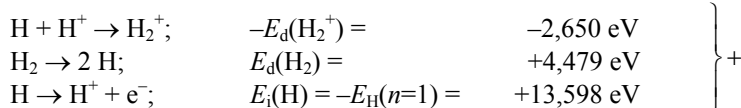
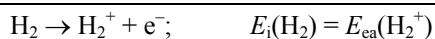


$$E_{\text{fot}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{77,0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2,580 \times 10^{-18} \text{ J} = 16,10 \text{ eV}$$

$$\text{Za } n_1 = n_2 = 1: \quad E_{\text{k}} = E_{\text{fot}} + E(\text{H}_2) - 2 E_{\text{H}}(n=1) = \{16,104 - 31,675 - 2 \cdot (-13,598)\} \text{ eV} = 11,625 \text{ eV}$$

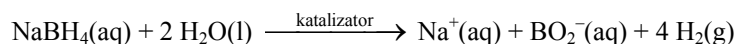
$$\text{Za } n_1 = 1, n_2 = 2: \quad E_{\text{k}} = E_{\text{fot}} + E(\text{H}_2) - E_{\text{H}}(n=1) - E_{\text{H}}(n=2) = \{16,104 - 31,675 - (-13,598) - (-13,598/4)\} \text{ eV} = 1,427 \text{ eV}$$

- d. Izračunajte elektronski afinitet iona H_2^+ u eV, ako je disocijacijska energija $2,650 \text{ eV}$.



Zadatak 4.

Za održivi razvoj energetike, vodik je vjerojatno najbolji nositelj energije. Najučinkovitiji način uporabe vodika je u proizvodnji električne energije u gorivnim člancima. Međutim, pohranjivanje vodika u velikim količinama izazov je za primjenu gorivnih članaka. Među hidridima koji se razmatraju za pohranjivanje vodika u čvrstom stanju, natrijev borhidrid (NaBH_4) najviše obećava jer nije otrovan, stabilan je i prihvatljiv za okoliš. Hidroliza natrijeva borhidrida koja oslobađa plinoviti vodik spora je reakcija pri sobnoj temperaturi i zato ju je potrebno ubrzati katalizatorom.



Koloidni nanoklusteri rutenija(0) su najučinkovitiji katalizatori u toj hidrolizi te čak pri sobnoj temperaturi omogućuju potpuno oslobađanje vodika iz natrijeva borhidrida. Kinetička ispitivanja pokazuju da je katalizirana hidroliza NaBH_4 prvog reda u odnosu na katalizator, a nultog reda u odnosu na supstrat. Brzina nastajanja vodika po množini rutenija pri 25°C iznosi 92 mola H_2 u minuti po molu Ru $\{(\text{mol H}_2) (\text{mol Ru})^{-1} \text{min}^{-1}\}$.

a. Izračunajte masu katalizatora u miligramima koji treba dodati u 0,100 L otopine NaBH_4 koncentracije $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ da se dobije izvor vodika od $0,100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pri 25°C i tlaku od 1,0 atm, koliko je potrebno za prenosivi gorivni članak.

$$J_n(\text{H}_2) = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\Delta t} = k \cdot n_{\text{Ru}} = \frac{p}{RT} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{p}{RT} \cdot J_V$$
$$n_{\text{Ru}} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{J_V}{k} \Rightarrow m_{\text{Ru}} = \frac{M_{\text{Ru}} p}{RT} \cdot \frac{J_V}{k}; \quad \text{gdje je } k = J_n(\text{H}_2) / n_{\text{Ru}}$$
$$m_{\text{Ru}} = \frac{M_{\text{Ru}} p}{RT} \cdot \frac{J_V}{k} = \frac{101,1 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 92 \text{ min}^{-1}} = 4,493 \text{ mg}$$

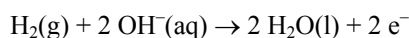
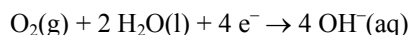
b. Koliko će minuta takav izvor proizvoditi vodik tom brzinom?

$$\text{Iz jednadžbe reakcije: } \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{nbh}}} = \frac{4}{1} \Rightarrow \frac{V(\text{H}_2)p}{RT} = 4 c_{\text{nbh}} \cdot V_{\text{nbh}}$$
$$V(\text{H}_2) = J_V \cdot \Delta t \quad \Delta t = \frac{4 c_{\text{nbh}} \cdot V_{\text{nbh}} \cdot RT}{p \cdot J_V} = \frac{4 \cdot 1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,10 \text{ L} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}} = 97,8 \text{ min}$$

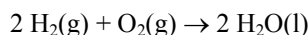
c. Arrheniusova energija aktivacije za tu kataliziranu hidrolizu natrijeva borhidrida je $E_a = 42,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunajte potrebnu temperaturu da bi se postigla jednaka brzina proizvodnje vodika uz polovičnu količinu rutenijskog katalizatora pri $25,0^\circ\text{C}$.

$$(A \cdot e^{-E_a/RT}) \cdot c_{\text{Ru}} = (A \cdot e^{-E_a/RT}) \cdot c_{\text{Ru}} / 2$$
$$-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) = \ln(1/2) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}}$$
$$T = 311 \text{ K} \quad \theta_C = (311 - 273)^\circ\text{C} = 38^\circ\text{C}$$

d. Gorivni članak načinjen je od tri segmenta u sendviču: anode, elektrolita i katode. Vodik se koristi kao gorivo a kisik kao oksidans. Dvije se kemijske reakcije zbivaju unutar međupovršina triju segmenata.

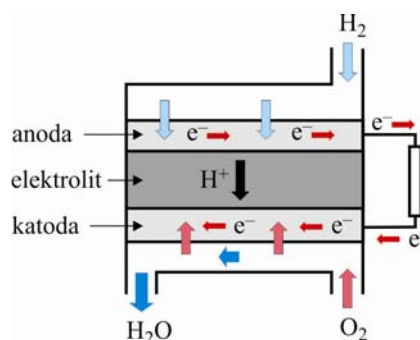


Sumarna reakcija je



Vodik za gorivni članak dobiva se hidrolizom natrijeva borhidrida.

Izračunajte standardni potencijal polureakcije na katodi, ako je standardni potencijal polureakcije na anodi $-0,83 \text{ V}$, a $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ iznosi -237 kJ mol^{-1} .



$$\Delta_r G^\circ = -zFE_{\text{el}}^\circ$$

$$E_{\text{el}}^\circ = \frac{2 \cdot \Delta_r G^\circ}{4F} = -\frac{-237000 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V}$$

$$E_{\text{kat}}^\circ = E_{\text{el}}^\circ + E_{\text{ano}}^\circ = (1,23 - 0,83) \text{ V} = 0,40 \text{ V}$$

e. Izračunajte volumen zraka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od $1,0 \text{ atm}$ koji je potreban da bi taj članak poslužio kao izvor stalne struje od $2,5 \text{ A}$ tijekom $3,0 \text{ h}$. Pretpostavite da je obujamski udjel kisika u zraku 20% .

$$Q = I \Delta t = 2,5 \text{ A} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s} = 27000 \text{ C}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{Q}{4F} = \frac{pV(\text{O}_2)}{RT} \quad V(\text{zrak}) = 5 \cdot V(\text{O}_2)$$

$$V(\text{zrak}) = 5 \cdot \frac{Q \cdot RT}{4F \cdot p} = 5 \cdot \frac{2,7 \times 10^4 \text{ C} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{4 \cdot 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0,00855 \text{ m}^3 = 8,55 \text{ L}$$

f. Učinkovitost gorivnog članka dana je omjerom dobivenog rada i topline oslobođene kemijskom reakcijom u članku. Tako je maksimalna učinkovitost gorivnog članka dana izrazom:

$$\eta_{\text{el}} = \frac{w}{q}$$

Izračunajte maksimalnu učinkovitost gorivnog članka iz dolje navedenih podataka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i standardnom tlaku.

	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	130,7
$\text{O}_2(\text{g})$	205,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70,0

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2 S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = -326,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

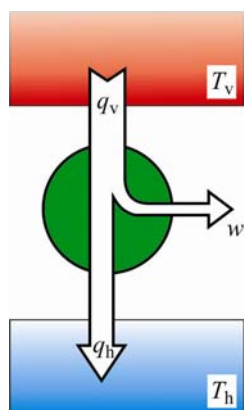
$$w/\xi = \Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -474 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{iz zadatka d.})$$

$$q/\xi = \Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = \{-474 + 298 \cdot (-0,3266)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -571,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\eta_{\text{el}} = \frac{474}{571,4} = 0,830 = 83,0 \%$$

g. Drugi zakon termodinamike kaže da je nemoguće prevesti cjelokupnu toplinu, q_v , iz vrućeg spremnika pri T_v u rad. Barem dio energije, q_h , mora se prenijeti na hladniji spremnik pri T_h . Tako je toplinski stroj 100

%-tne učinkovitosti termodinamički nemoguć. Kada toplinski stroj radi reverzibilno kao u Carnotovu kružnom procesu, učinkovitost je maksimalna.



Za toplinski stroj koji radi reverzibilno između dva spremnika vrijede sljedeći odnosi:

$$q_v = w + q_h$$

i

$$\frac{q_v}{T_v} = \frac{q_h}{T_h}$$

Kolika treba biti temperatura vrućeg spremnika, T_v , Carnotova stroja da se održi učinkovitost gorivnog članka izračunata u zadatku pod f, ako je temperatura hladnijeg spremnika $40\text{ }^\circ\text{C}$?

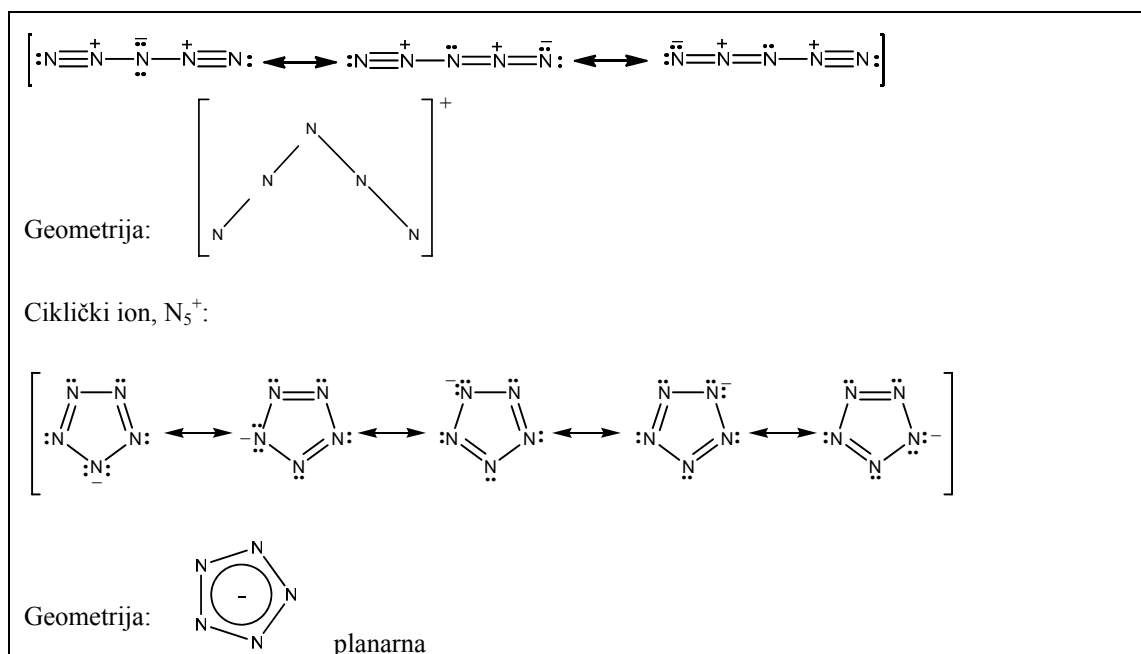
$$\eta = \frac{w}{q_v} = \frac{q_v - q_h}{q_v} = 1 - \frac{q_h}{q_v} = 1 - \frac{T_h}{T_v}$$

$$T_v = \frac{T_h}{1 - \eta} = \frac{313\text{ K}}{1 - 0,83} = 1840\text{ K} \Rightarrow \vartheta_c = 1570\text{ }^\circ\text{C}$$

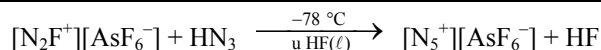
Zadatak 5.

Polidušikovi spojevi potencijalno su iskoristivi kao spojevi s velikom gustoćom pohranjene energije. Termodinamički su nestabilni, a njihovom razgradnjom i prevođenjem u stabilnije produkte oslobađa se velika količina energije. Jedine poznate polidušikove vrste su N_2 , N_3^- i N_5^+ , koje su izolirane 1772., 1890., odnosno 1999. godine. Nedavno je objavljeno postojanje i cikličkog aniona, N_5^- .

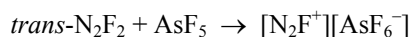
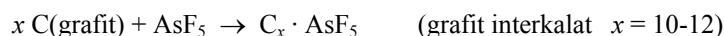
a. Prikažite Lewisovim formulama ion N_5^+ s tri energijski povoljne rezonantne strukture. Označite slobodne elektronske parove i formalne naboje. Prikažite geometriju iona N_5^+ .



b. $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ je ionski spoj, čvrsta tvar bijele boje. Sintetizira se reakcijom $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ s azidovodičnom kiselinom, HN_3 , u tekućem HF pri $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Prikažite reakciju izjednačenom kemijskom jednadžbom.

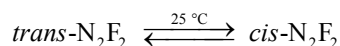


Spoj $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ pripravlja se reakcijom N_2F_2 s jakim Lewisovom kiselinom, AsF_5 , kako slijedi:



Reakcijom nastaje trans-izomer spoja N_2F_2 , koji je termodinamički nestabilniji od izomera *cis*- N_2F_2 . Pri prijelazu *trans*- N_2F_2 u *cis*- N_2F_2 potrebno je prijeći visoku energijsku barijeru od 251 kJ/mol , tako da se ravnoteža između *cis*- i *trans*-izomera uspostavlja samo u prisutnosti odgovarajućeg katalizatora.

Kada se *trans*- N_2F_2 drži u zatvorenoj posudi 6 dana pri sobnoj temperaturi, u prisutnosti male količine SbF_5 kao katalizatora, uspostavlja se ravnoteža između *cis*- i *trans*-izomera.



Sandardne entalpije stvaranja *trans*- i *cis*- N_2F_2 su $67,31$, odnosno $62,03\text{ kJ/mol}$, a standardne molarne entropije pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ su $262,10$, odnosno $266,50\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

c. Odredite omjer koncentracija *cis*- N_2F_2 i *trans*- N_2F_2 izomera u stanju ravnoteže pri $25\text{ }^\circ\text{C}$.

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]}; \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ; \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

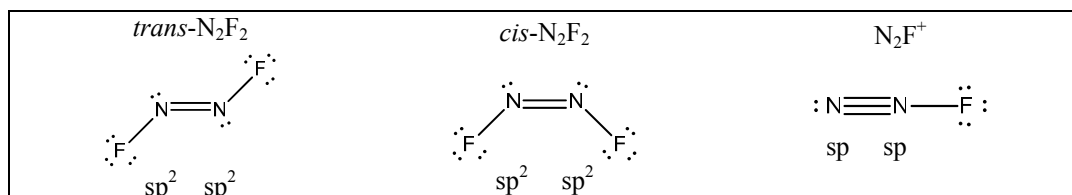
$$\Delta_r H^\circ = (62,03 - 67,31)\text{ kJ mol}^{-1} = -5,28\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = (266,50 - 262,10)\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = 4,40\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = (-5,28 - 298 \cdot 0,0044)\text{ kJ mol}^{-1} = -6,59\text{ kJ mol}^{-1}$$

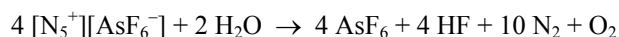
$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-6,59 \times 10^3}{8,314 \cdot 298}\right) = 14,3 \quad \text{pri } 25\text{ }^\circ\text{C}$$

d. Prikažite Lewisovim formulama N_2F^+ ion, *trans*- i *cis*-izomere N_2F_2 , vodeći računa o geometriji. Označite slobodne elektronske parove i formalne naboje. Predložite hibridizaciju svakog pojedinog atoma dušika u N_2F_2 i N_2F^+ .

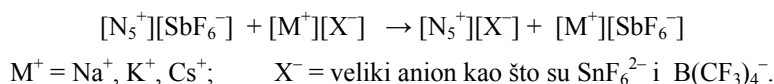


Čvrsta tvar $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ je granično stabilna na sobnoj temperaturi, ali s vodom reagira eksplozivno pri čemu nastaje arsenov pentafluorid, fluorovodik, te molekularni dušik i kisik.

e. Prikažite reakciju $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ i vode izjednačenom kemijskom jednadžbom.

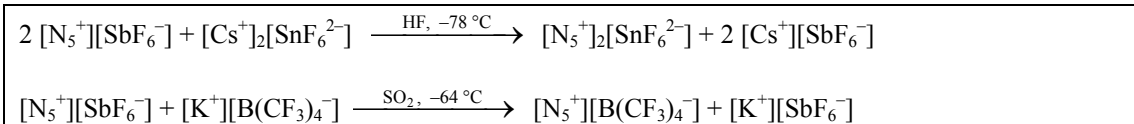


Konverzija $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ u druge soli s N_5^+ ionom može se postići metateznom reakcijom:



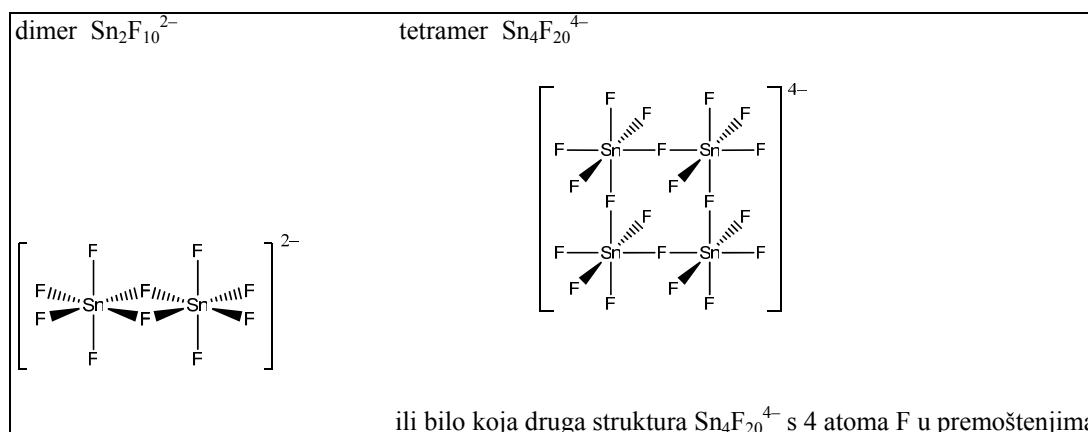
S obzirom da je $[Cs^+][SbF_6^-]$ slabo topljiv u bezvodnom HF, a $[K^+][SbF_6^-]$ slabo u SO_2 , ta dva otapala se koriste za metatezne reakcije pri $-78^\circ C$, odnosno $-64^\circ C$.

f. Prikažite dobivanje $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ i $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ u otopini polazeći od $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$, odnosno $[K^+][B(CF_3)_4^-]$ izjednačenim jednadžbama te naznačite upotrebljena otapala.



Raspadom $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ pod pažljivo kontroliranim uvjetima pri $25 - 30^\circ C$, nastaju $[N_5^+][SnF_5^-]$ i N_5F . $[N_5^+][SnF_5^-]$ je sol, bijela krutina, slične termičke stabilnosti kao $[N_5^+][SbF_6^-]$ ($50 - 60^\circ C$). ^{119}Sn NMR-spektar u otopini pokazuje da je SnF_5^- anion zapravo smjesa dimernog i tetramernog polianiona. U oba polianiona koordinacijski broj atoma Sn je 6. U oba polianiona neki atomi fluora su u premoštenju.

g. Nacrtajte strukture dimernih i tetramernih polianiona.

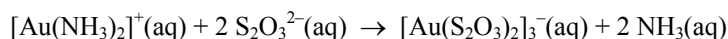
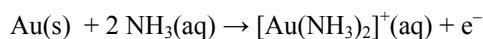


Zadatak 6

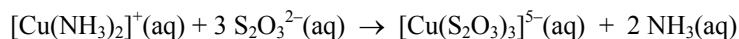
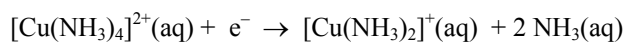
U ekstrakciji zlata koristi se vrlo otrovan spoj natrijev cijanid, koji je ozbiljni problem za okoliš i dovodi u pitanje cijeli "cijanidni proces". Tiosulfatno izluživanje zlata može se koristiti kao alternativni postupak. Glavni reagens u tom procesu je amonijev tiosulfat, $(NH_4)_2S_2O_3$, koji je relativno netoksičan i prihvatljiviji za okoliš. Međutim, kemija na kojoj se temelji proces vrlo je kompleksna i treba je pažljivo proučiti. Otopina za izluživanje zlata sadrži $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 i otopljeni O_2 . Da bi amonijak bio prisutan kao slobodan NH_3 , pH otopine mora biti iznad 8,5.

Prema predloženom mehanizmu, na površini čestica zlata tijekom izluživanja stvara se mikročlanak koji se može opisati na sljedeći način:

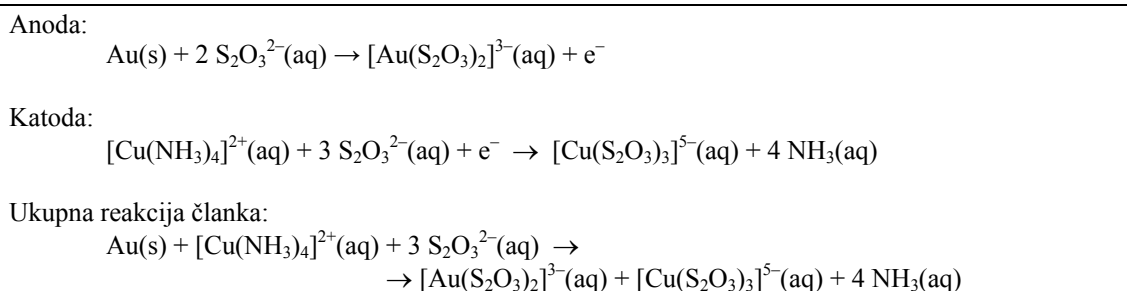
Anoda:



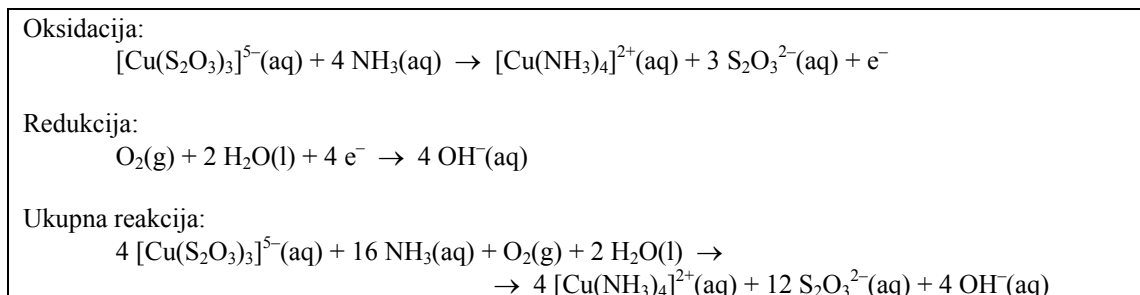
Katoda:



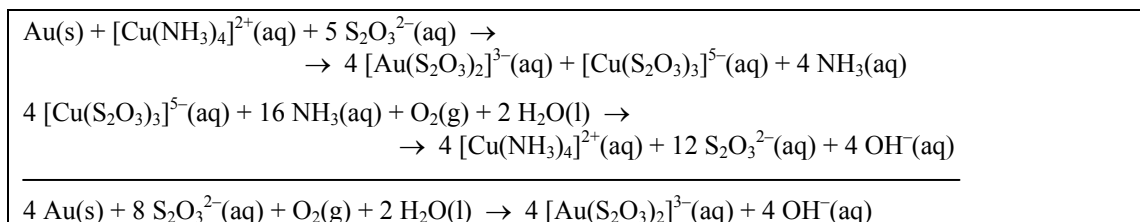
a. Napišite sumarnu jednadžbu reakcije u tom galvanskom članku.



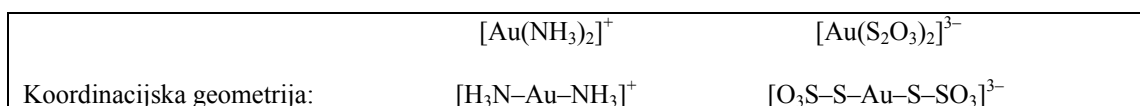
b. U prisutnosti amonijaka, O_2 oksidira $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ natrag u $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Napišite izjednačenu jednadžbu redoks reakcije u bazičnoj otopini.



c. U ovom procesu dobivanja zlata, kompleksni ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ djeluje kao katalizator i ubrzava otapanje zlata. Prikažite sumarnu redoks reakciju otapanja zlata, koju katalizira $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



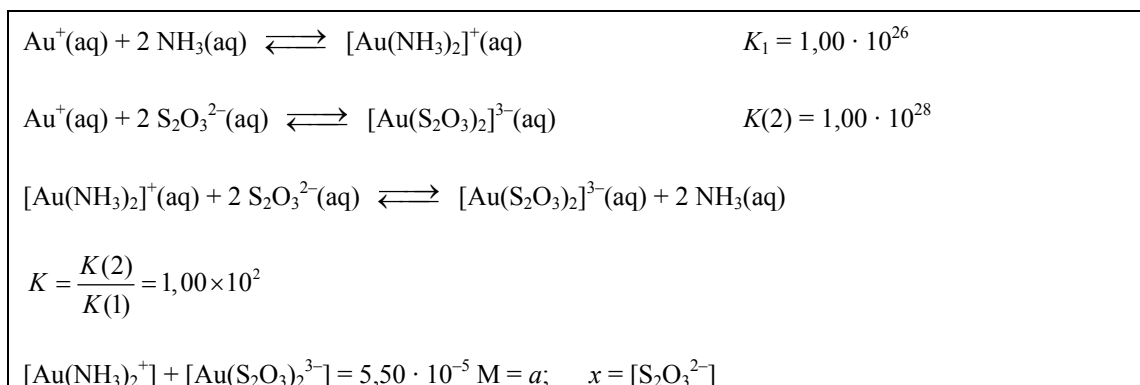
d. Prikažite geometriju (prostorni raspored) metala u kompleksu $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ te crticom označite vezu između metala i koordinirajućih atoma.



e. Konstante nastajanja, K , kompleksa $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ su $1,00 \cdot 10^{26}$, odnosno $1,00 \cdot 10^{28}$. Razmotrite otopinu za izluživanje, u kojoj su sljedeće ravnotežne koncentracije:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}; \quad [\text{Au(I)}]_{\text{ukupno}} = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

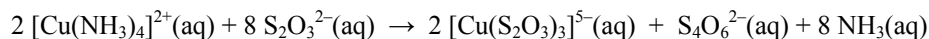
Izračunajte množinski udjel iona zlata(I) u tiosulfatnom kompleksu.



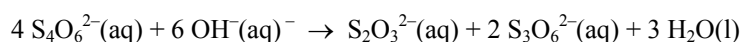
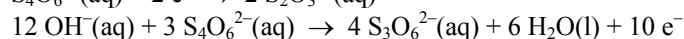
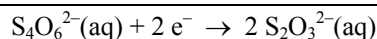
$$K = \frac{x \cdot 0,1^2}{(a-x) \cdot 0,1^2} = \frac{x}{a-x} = 100; \Rightarrow \frac{x}{a} = \frac{100}{101} = 0,99 = 99 \%$$

99 % iona Au(I) je u kompleksu $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

f. Kada koncentracija O_2 nije dovoljno visoka, a $\text{pH} > 10$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reducira $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ u $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ uz nastajanje tetrationatnog iona, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:

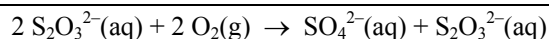


U bazičnoj otopini tetrationat se disproporcionira u tritronat, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ i tiosulfat. Prikažite reakciju disproporcioniranja izjednačenom jednadžbom.

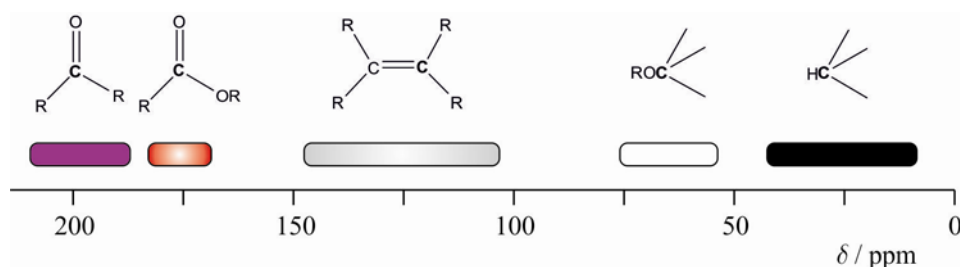


disproporcionacija

g. Kada je koncentracija O_2 previsoka, oksidira se $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pri čemu nastaju tritronatni i sulfatni ioni. Prikažite tu reakciju izjednačenom jednadžbom.



Zadatak 7.

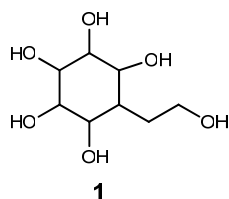


^{13}C -NMR kemijski pomaci za tipične funkcionalne skupine

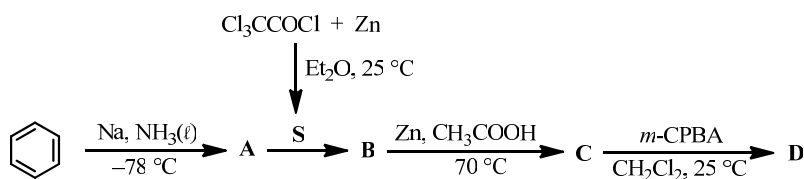
Sinteza karbošćera

Ugljikohidrati su esencijalni sastojci stanice i izvor energije. Uključuju jednostavne šćere s malom molekulskom masom i makromolekulske spojeve. Ako se endociklički atom kisika (kisik u prstenu) u šćerima zamijeni metilenskom skupinom nastaju pseudošćeri ili karbošćeri. Karbošćeri ne podliježu hidrolizi u kiseloj sredini ni enzimskoj razgradnji pa su neki od njih našli primjenu kao inhibitori glikozidaze.

U ovom zadatku opisana je totalna sinteza dva izomerna karbošćera 1.

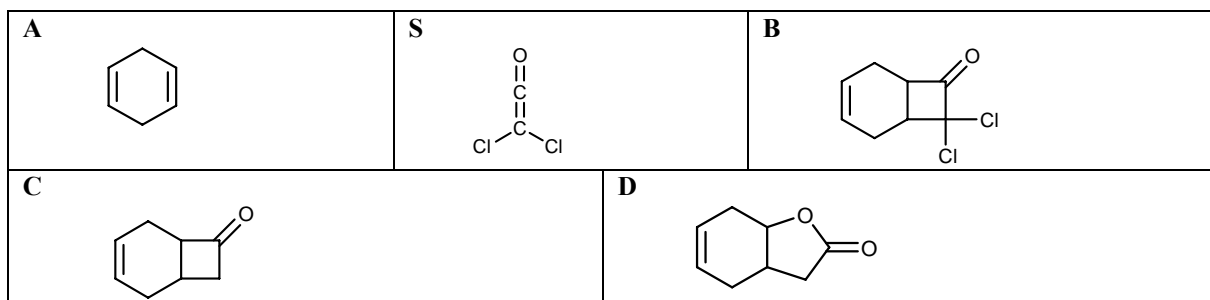


Totalna sinteza spoja **1** počima redukcijom benzena s natrijem u tekućem amonijaku pri čemu nastaje spoj **A**. ^{13}C NMR-spektar spoja **A** ima samo dva signala na 124,0 i 26,0 ppm. Trikloracetil-klorid (klorid trikloroctene kiseline) u prisutnosti cinka daje reaktivni spoj **S**. Jedan ekvivalent spoja **S** podliježe [2+2] cikloadiciji sa spojem **A** i daje racemični produkt **B**. Reakcijom **B** sa Zn u octenoj kiselini nastaje **C**. Spoj **C** sadrži samo ugljik, vodik i kisik, a u ^{13}C NMR-spektaru ima 3 signala u sp^2 području kod 210,0, 126,5 i 125,3 ppm.



Reakcijom spoja **C** s jednim ekvivalentom *m*-klorperbenzojeve kiseline (*m*-CPBA) u diklormetanu nastaje **D** kao glavni produkt. ¹³C NMR-spektar spoja **D** također pokazuje tri signala u sp² području kod 177,0, 125,8 i 124,0 ppm.

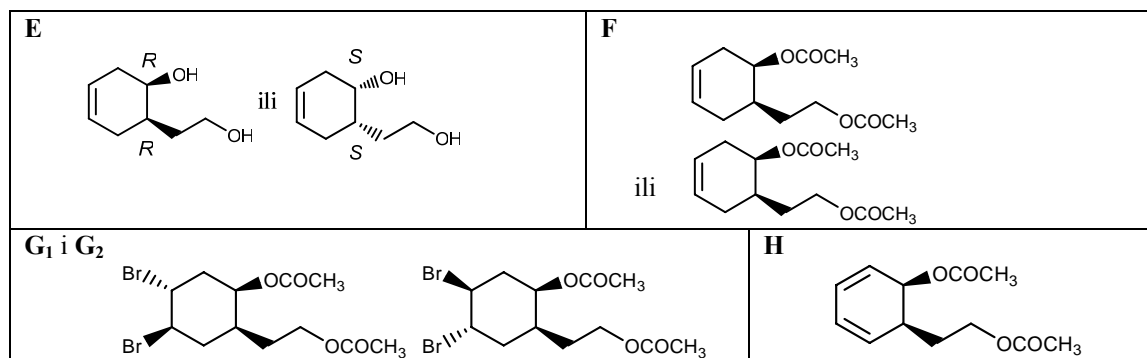
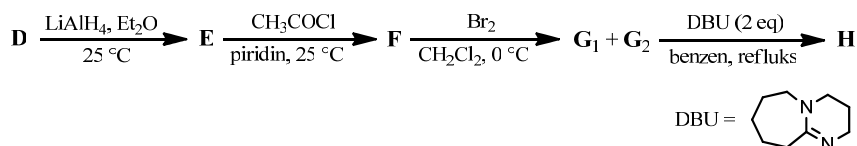
Nacrtajte strukturne formule spojeva **A**, **B**, **C**, **D** i intermedijera **S**.



Redukcijom spoja **D** s LiAlH₄ nastaje produkt **E**, koji u reakciji s viškom acetil-klorida u piridinu daje spoj **F**. Nacrtajte prostorne (klinaste) formule spojeva **E** i **F**. Označite konfiguracije (*R* ili *S*) na kiralnim atomima ugljika.

Spoj **F** (koristite se nacrtanim enantiomerom) reagira s bromom i daje stereoisomere **G**₁ i **G**₂. Nacrtajte prostorne (klinaste) formule **G**₁ i **G**₂.

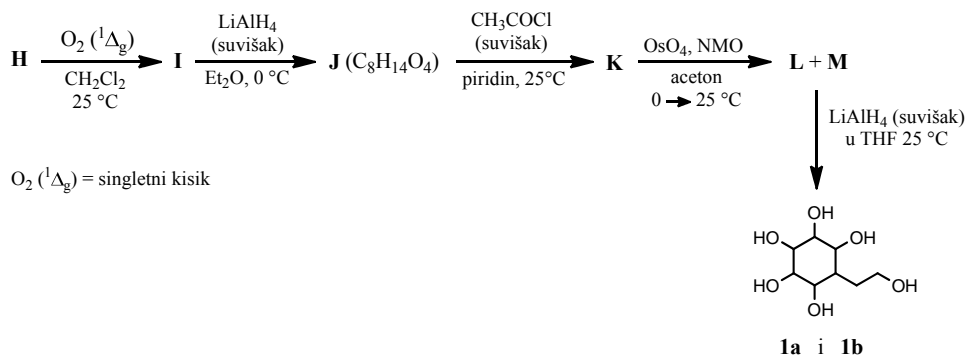
Smjesa **G**₁ i **G**₂ reagira s dva ekvivalenta 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-ena (DBU), koji je jaka baza, i daje **H**. Nacrtajte prostornu formulu spoja **H**.



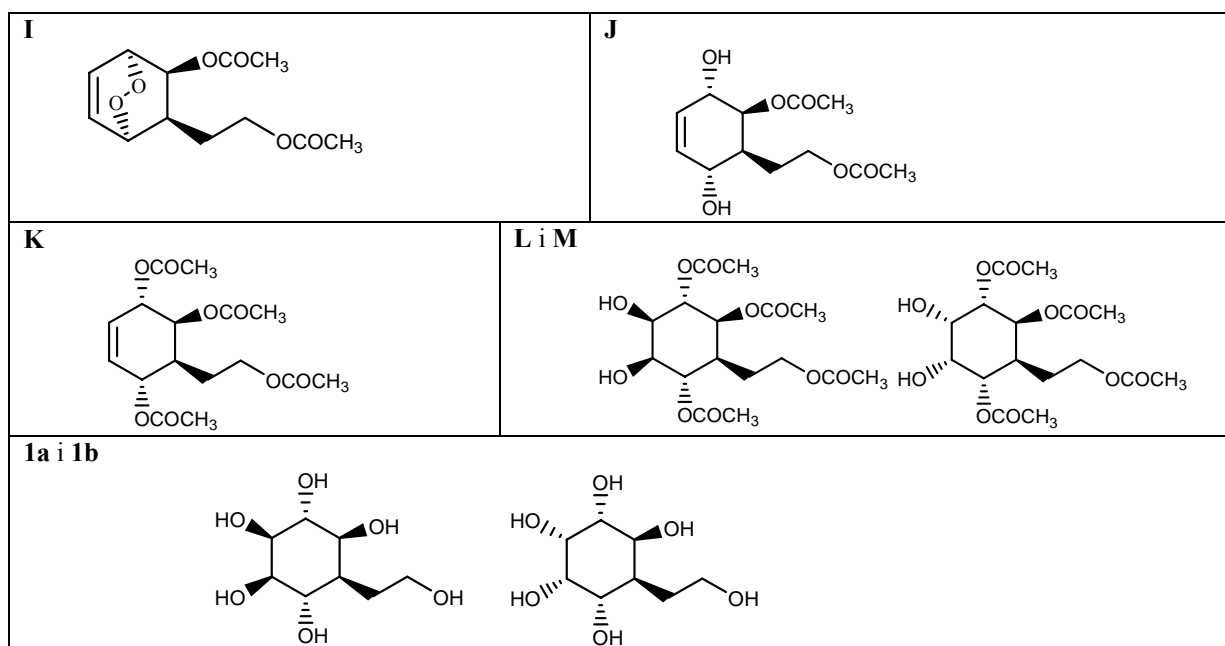
Reakcija **H** sa singletnim kisikom (koji nastaje in situ) daje spoj **I**. Iako teorijski mogu nastati dva izomera, zbog steričkih smjetnji i odbijanja elektrona nastaje samo jedan izomer **I**. Reakcijom **I** s viškom LiAlH₄ nastaje spoj **J**. U ¹³C NMR-spektaru spoja **J** prisutno je 8 signala, od toga dva u sp² području.

Reakcijom **J** s viškom acetil-klorida u prisutnosti piridina nastaje **K**. Daljnjom reakcijom **K** s OsO₄ u prisutnosti 4-metilmorfolin 4-oksida (NMO) nastaju stereoisomeri **L** i **M**.

Redukcijom s viškom LiAlH₄, **L** i **M** daju stereoisomere **1a** i **1b**.



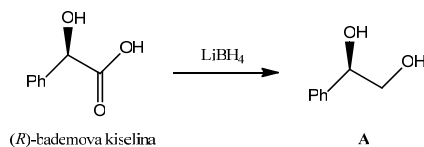
Nacrtajte prostorne formule spojeva **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** i **1b**.



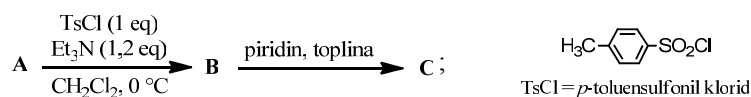
Zadatak 8

"Click" kemija je kemijski koncept koji je 2001. godine uveo K. B. Sharpless, a odnosi se na kemijske reakcije koje daju produkte brzo, pouzdano i kvantitativno, spajanjem manjih jedinica u blagim uvjetima. Ova metoda je nedavno primijenjena kao ključni korak u sintezi cikličkih spojeva.

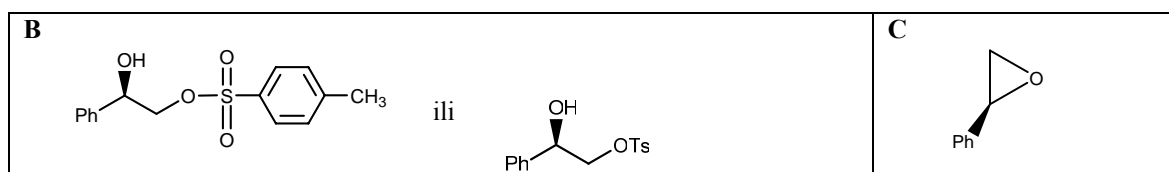
Bademova kiselina je prirodan spoj koji se često upotrebljava kao "kiralni izvor" u sintezi. Redukcijom (*R*)-bademove kiseline s LiBH_4 nastaje spoj **A**.



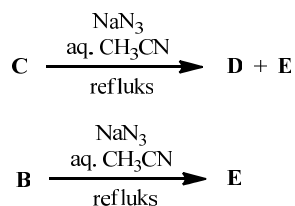
Reakcijom **A** s jednim ekvivalentom *p*-toluensulfonyl-klorida nastaje **B**. Zagrijavanjem spoja **B** u piridinu nastaje **C**. Konfiguracija na kiralnom atomu u **B** i **C** se tim reakcijama ne mijenja.



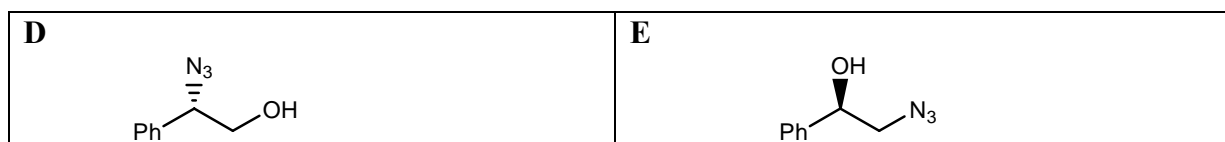
Nacrtajte prostorne formule spojeva **B** i **C** odgovarajuće konfiguracije.



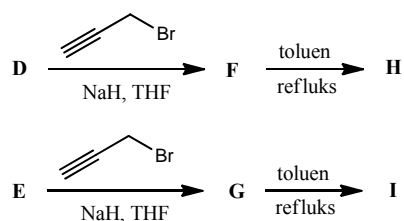
Reakcijom **C** s natrijevim azidom u smjesi voda/acetonitril nastaje smjesa enantiomerno čistih regioizomera (strukturnih izomera) **D** i **E** u omjeru 3:1. Međutim, spoj **B** pod istim reakcijskim uvjetima daje **E** kao jedini produkt.



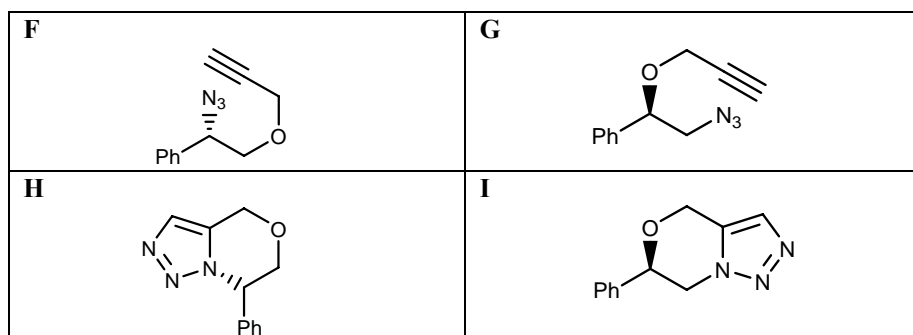
Nacrtajte prostorne formule **D** i **E** odgovarajuće konfiguracije.



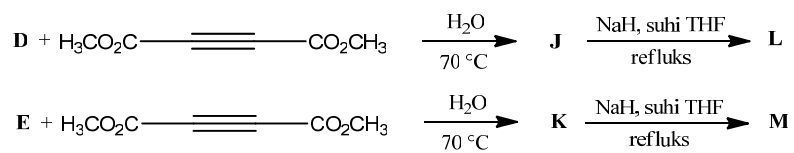
Dio I: Spojevi **D** i **E** su pojedinačno podvrgnuti reakciji s 3-bromprop-1-inom u prisutnosti NaH, pri čemu nastaje **F**, odnosno **G**. Zasebnim zagrijavanjem spoja **F**, odnosno **G** u toluenu nastaje spoj s dva kondenzirana prstena **H**, odnosno **I**.



Nacrtajte prostorne formule **F**, **G**, **H** i **I** odgovarajuće konfiguracije.



Dio II: Odvojenom reakcijom **D** i **E** s dimetil-acetilendikarboksilatom u vodi na 70 °C nastaju optički aktivni monociklički regioizomeri **J** i **K**, koji u daljnjoj reakciji s NaH daju konačne spojeve s dva kondenzirana prstena **L** i **M**. Oba ova produkta imaju istu molekulsku formulu C₁₃H₁₁N₃O₄.



Nacrtajte prostorne formule spojeva **J**, **K**, **L** i **M** odgovarajuće konfiguracije.

