

# osvrti

## Međunarodna olimpijada iz kemije 2006.

T. Cvitaš<sup>1</sup> i B. Zorc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Horvatovac 102a, Zagreb

<sup>2</sup> Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, Zagreb

Tridesetosma kemijska olimpijada (*International Chemistry Olympiad*, IChO 2006) održana je ove godine u Koreji, u Gyeongsanu, od 2. do 11. srpnja, 2006. Hrvatska je po sedmi put aktivno sudjelovala u tom velikom natjecanju, na kojem se natječu najbolji mladi kemičari-gimnazijalci cijelog svijeta. Našu ekipu sačinjavali su sljedeći učenici: Ivica Cvrtila, Srednja škola D. Stražimira, Sv. Ivan Zelina, Filip Topić, Gimnazija, Varaždin, Matea Vlatković i Zdravka Kucijan, obje iz V. gimnazije, Zagreb.

Iako je na Olimpijadi važno sudjelovati, a ne nužno pobijediti, s ponosom objavljujemo da su se svi naši učenici vratili iz Koreje s medaljama. Ivica Cvrtila, koji se po drugi put okušao u olimpijskom natjecanju iz kemije (na IChO 2005. u Tajvanu osvojio je brončanu medalju), osvojio je srebrnu medalju, dok su Filip, Zdravka i Matea osvojili brončane medalje. A da hrvatski uspjesi nisu slučajni i da su svake godine sve bolji i bolji, svjedoči i tablica 1. u kojoj je dan prikaz svih dosadašnjih kemijskih olimpijada na kojima smo se borili, znojili, mučkali, miješali, titrirali, žarili, palili, mjerili i računali.

Tablica 1 ujedno pokazuje da je velika većina naših kemijskih olimpijaca upisala studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) u Zagrebu pokazavši da im je kemija i najbliža srcu, no neki su upisali studij medicine (MF). Sudionici IChO imaju pravo na izravan upis na studij kemije, fizike ili matematike na PMF-u u Zagrebu. Međutim na neke studije ne mogu se direktno upisati, a kako su vremena održavanja IChO i naših razredbenih ispita slična ili jednaka, neki su učenici morali odustati od olimpijade da bi se mogli upisati na željeni fakultet. Ove je godine dekanica Medicinskog fakulteta u Zagrebu odobrila naknadno polaganje razredbenog ispita (u jesenskom roku kao i za povratnike iz inozemstva) Zdravki Kucijan. Tako je učenica mogla sudjelovati na Olimpijadi i upisati se na željeni studij. Nije postigla samo dovoljan broj bodova za upis nego je napisala najbolji test i po ukupnom broju bodova došla na drugo mjesto od svih pristupnika. Voljeli bismo kad bi tako postupali i dekani drugih fakulteta, jer se zaista radi o izvrsnim učenicima i studentima što je iz tablice također očito. Većina bivših olimpijaca dobivaju nagrade kao najbolji studenti, rektorove nagrade i završavaju studij u kratkom roku. Oni najstariji redom nastavljaju i poslijediplom-

ske studije u Zagrebu, a lako dobivaju i stipendije za studij u inozemstvu.

### Pripreme

Odabir, priprema i odlazak naše ekipe na olimpijadu organizirani su unutar Državnog povjerenstva za provedbu natjecanja i susreta iz kemije, koje djeluje pri Hrvatskom kemijskom društvu a imenuje ga Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa. Unutar tog povjerenstva izabrani smo kao mentori i vodili smo sve pripreme učenika, no mnogi su nam pomogli. Tu su uz nas sudjelovali nastavnici Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta (Valerije Vrček, Milena Jadrjević-Mladar Takač, Zrinka Rajić, Olga Gornik), Prirodoslovnog-matematičkog fakulteta (Vlasta Allegretti-Živčić, Vladimir Stilinović, Tomica Hrenar, Ita Gruić Sovulj) i znanstvenik s Instituta Ruđer Bošković (Tomislav Portada) te studenti kemije PMF-a Jurica Bauer, Anđela Šarić, Marko Košiček i Mijo Šimunović. Oni su i sami, ne tako davno, bili olimpijci pa su svoje znanje, olimpijsko iskustvo i entuzijizam rado prenosili na svoje sljedbenike.



Svako od 270 radnih mjesta za eksperimentalni zadatak opremljeno je spektrofotometrom, računalom i odgovarajućim suvremenim kemijskim priborom

T a b l i c a 1 – Pregled hrvatskog učešća i uspjeha na kemijskim olimpijadama

Olimpijada	Učenci	Škola	Medalje i pohvale	Bivši olimpijci danas*
IChO 2000 Kopenhagen, Danska	Vladimir Stilinović Jurica Bauer** Marina Juribašić** Ana Toplak	II. gimn., Osijek Gimn. T. Brezovački, Zagreb III. gimn., Osijek Gimn., Varaždin	bronca pohvala	dipl. PMF 2005 / PMF dipl. PMF 2006 / Glaxo dipl. PMF 2006 / IRB PMF (aps)
IChO 2001 Mumbai, Indija	Jurica Bauer Vjekoslav Štrukil Nena Peran Marina Juribašić	Gimn. T. Brezovački, Zagreb Gimn., Bjelovar Gimn. A. Mohorovičić, Rijeka III. gimn., Osijek	srebro bronca pohvala	dipl. PMF 2006 / Glaxo dipl. PMF 2005 / IRB dipl. PMF 2005 / IRB dipl. PMF 2006 / IRB
IChO 2002 Groningen, Nizozemska	Ivan Kassal Filip Kolundžić Neven Franjić Ilija Čorić	XV. gimn., Zagreb V. gimn., Zagreb Gimn. A. Mohorovičić, Rijeka XV. gimn., Zagreb	zlat bronca pohvala	B. Sc. Stanford 2006 / Harvard dipl. PMF 2006 / Yale MF Ri (5) dipl. PMF 2006 / Glaxo
IChO 2003 Atena, Grčka	Ozren Jović Marko Košiček Momir Mališ Anđela Šarić <sup>b</sup>	V. gimn., Zagreb V. gimn., Zagreb Gimn., Ogulin V. gimn., Zagreb	bronca bronca pohvala	PMF (4) PMF (4) PMF (4) PMF (3)
IChO 2004 Kiel, Njemačka	Anđela Šarić Tomislav Pažur Momir Mališ Zlatko Brkljača	V. gimn., Zagreb Gimn., Varaždin Gimn., Ogulin Gimn., Pula	bronca bronca bronca	PMF (3) PMF m (2) PMF (3) PMF (3)
IChO 2005 Taipei, Tajvan	Tomislav Pažur Mijo Šimunović Ivica Cvrtila** Tomislav Kokotović	Gimn., Varaždin Gimn., Vinkovci Sr. škola, Sv. Ivan Zelina V. gimn., Zagreb	srebro bronca bronca bronca	PMF m (2) PMF (2) PMF (1) MF (2)
IChO 2006 Gyeongsan, Koreja	Ivica Cvrtila Filip Topić Zdravka Kucijan Matea Vlatković	Sr. škola, Sv. Ivan Zelina Gimn., Varaždin V. gimn., Zagreb V. gimn., Zagreb	srebro bronca bronca bronca	PMF (1) PMF (1) MF (1) PMF (1)

\* PMF – student kemije na PMF-u u Zagrebu (godina studija je dana u zagradi), MF – student medicine, dipl. – diplomirao dane godine / mjesto zaposlenja, PMF m – student matematike na PMF-u u Zagrebu; \*\* učenik 3. razreda.

## Sadržaj natjecanja

Sadržaj natjecanja određen je na Internetu objavljenim naslovima koji su kategorizirani brojevima 1, 2 i 3, a pokrivaju gotovo cijelu kemiju složenu po granama: anorgansku, fizi-kalnu, organsku, biokemiju i analitičku kemiju. Kategorija 1 znači da se to gradivo podrazumijeva kao potpuno obrađe-no u gotovo svim školama, gradivo kategorije 2 neke škole ne obrađuju ali se smatra dovoljno zastupljenim da se može uključiti u natjecanje, a kategorija 3 uključuje gradivo redovito izvan školskih programa. Ako se namjerava uključiti i takve zadatke na natjecanju, svakako moraju slični primjeri biti obrađeni u tzv. pripremnim zadacima – zbirci od pedesetak zadataka koji se oko 6 mjeseci prije olimpijade šalju svim zemljama članicama za vježbanje. U tablici 2. dan je izvadak s po jednim poglavljem iz svake od pet grana kemije. Lako se može uočiti da je taj program daleko opširniji od naših školskih programa. Ako se čitateljima čini da je program iz analitičke kemije lakši, treba imati na umu da u ana-litičku kemiju možemo uključiti još brojne instrumentne metode kao što su IR, UV-VIS, maseno-spektrometrijske i NMR-metode, sve iz kategorije 3.



Mentori Branka Zorc i Tomislav Cvitaš na radnom zadatku: prevođenje uputa i zadataka s engleskog na hrvatski jezik

T a b l i c a 2 – Izvadak iz programa za Međunarodne kemijske olimpijade

<b>1. Anorganska kemija</b>		3.5.6	nomenklatura heterocikličkih spojeva (IUPAC)	3
<b>1.3 Trendovi u fizikalnim svojstvima (glavne skupine)</b>		3.5.7	policiklički aromatski spojevi	3
1.3.1	talište	1		
1.3.2	vrelište	1		
1.3.3	metalni karakter	1		
1.3.4	magnetska svojstva	2		
1.3.5	termička svojstva	3		
1.3.6	Dulong-Petitov zakon	1		
1.3.7	električna provodnost	3		
<b>2. Fizikalna kemija</b>		3.5.8	utjecaj prvog supstituenta na reaktivnost	2
<b>2.7 Fazni sustavi</b>		3.5.9	utjecaj prvog supstituenta na položaj drugog supstituenta	
2.7.1	zakon idealnog plina	1		
2.7.2	van der Waalsova jednadžba	3		
2.7.3	definicija parcijalnog tlaka	1		
2.7.4	temperaturna ovisnost tlaka para tekućine	2		
2.7.5	Clausius-Clapeyronova jednadžba	3		
2.7.6	očitanje faznih dijagrama: trojna točka	3		
2.7.7	fazni dijagrami: kritična temperatura	3		
2.7.8	sustav tekućina – para (dijagram)	3		
2.7.9	tekućina – para: idealni i neidealni sustavi	3		
2.7.10	tekućina – para: primjena u frakcijskoj destilaciji	3		
2.7.11	Henryjev zakon	2		
2.7.12	Raoultov zakon	2		
2.7.13	odstupanja od Raoultova zakona	3		
2.7.14	zakon povišenja vrelišta	2		
2.7.15	sniženje ledišta, određivanje molarne mase	2		
2.7.16	osmotski tlak	2		
2.7.17	particijski koeficijent	3		
2.7.18	ekstrakcija otapalom	3		
2.7.19	osnovna načela kromatografije	2		
<b>3. Organska kemija</b>		3.5.10	objašnjenje efekta supstitucije	3
<b>3.5 Areni i heterociklički spojevi</b>		<b>4. Biokemija</b>		
3.5.1	formula benzena	1		
3.5.2	delokalizacija elektrona	1		
3.5.3	rezonancijska stabilizacija	1		
3.5.4	Hückelovo pravilo ( $4n + 2$ )	3		
3.5.5	aromatičnost heterocikličkih spojeva	3		
		<b>4.2 Proteini</b>		
		4.2.1	primarna struktura proteina	1
		4.2.2	disulfidni mostovi	3
		4.2.3	sekvencijska analiza	3
		4.2.4	sekundarna struktura	3
		4.2.5	detalji struktura alfa-zavojnice	3
		4.2.6	tercijarna struktura	3
		4.2.7	denaturacija promjenom pH, temperature, metalima, etanolom	2
		4.2.8	kvaterna struktura	3
		4.2.9	razdvajanje proteina (veličina molekula i topljivost)	3
		4.2.10	metabolizam proteina (općenito)	3
		4.2.11	proteoliza	3
		4.2.12	transaminacija	3
		4.2.13	četiri katabolička puta razgradnje aminokiselina	3
		4.2.14	dekarboksilacija aminokiselina	3
		4.2.15	ciklus uree (samo rezultati)	3
		<b>5. Analitička kemija</b>		
		5.1	izbor indikatora za acidimetriju	1
		5.2	titracijska krivulja; pH (jaka kiselina i slaba kiselina)	2
		5.3	elektromotivnost (redoks-titracije)	2
		5.4	računanje pH jednostavnih puferskih otopina	2
		5.5	identifikacija $\text{Ag}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	1
		5.6	identifikacija $\text{Al}^{3+}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Bi}^{3+}$	2
		5.7	identifikacija $\text{VO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{Ti}^{4+}$	3
		5.8	primjena boje plamena za identifikaciju K, Ca i Sr	1
		5.9	Beer-Lambertov zakon	2

Tema ovogodišnje Olimpijade bila je "Kemija za život, kemija za bolji život". Oko te su teme onda bili i složeni zadaci. U teorijskom dijelu prvi se zadatak odnosio na određivanje Avogadrove konstante na temelju manje poznate metode iz toplinskog kapaciteta argona. Drugi i treći zadatak odnosili su se na kemiju Svemira: 2. na detekciju vodika, najzastupljenijeg elementa, Wienov zakon i temperaturu crnog tijela, hiperfina prijelaz i pozadinsko zračenje i 3. na međuzvijedanu kemiju na površini interstelarnih zrnaca leđa. Zatim su slijedili zadaci: 4. kemija deoksiribonukleinske kiseline, 5. kiselinsko-bazna kemija, 6. elektrokemija, 7. ekonomičnost kemije vodika, 8. kemija željezovih oksida,

koji se rabe u korejskoj keramici, 9. fotolitografski procesi, 10. analiza prirodnih tvari uključujući strukturnu analizu i 11. enzimске reakcije.

A da vas uvjerimo da našim olimpijcima uistinu nije bilo lako, u Dodatku prilažemo tri teorijska zadatka s ovogodišnje olimpijade. Ostali nisu bili lakši.

### Organizacija

Organizacija kemijske olimpijade IChO predstavlja velik napor za zemlju domaćina. Koreja se tu iskazala u najbo-



*U zračnoj luci Zürich u olimpijskim majicama s prstima uperenim na korejski poluotok odakle smo stigli nakon 11,5 sati leta*

ljem svjetlu. Učenici su bili smješteni na modernom sveučilištu Yeungnam u Gyeongsanu, tj. u njihovim domovima na kampusu. Svaka ekipa sastoji se od najviše 4 učenika. Iz 67 zemalja bilo je tako 254 učenika. Gyeongsan vjerojatno većini čitatelja nije poznat. To je grad od oko 240 000 stanovnika u blizini dvomilijunskog grada Daegu, ali je to ipak edukacijsko i znanstveno središte s 13 sveučilišta i koledža sa 130 000 studenata te 67 istraživačkih instituta.

Učenicima su ovdje bili osigurani jednaki uvjeti za rad, kako eksperimentalni tako i teorijski. Za eksperimentalni je rad bilo potrebno osigurati jednaka laboratorijska mjesta i opremu, a u Koreji to nije bilo neznatno. Ne samo za nas iz Hrvatske, nego i za Amerikance i znatno bogatije europske zemlje. Svako je radno mjesto bilo opremljeno spektrofotometrom priključenim na moderno prijenosno računalo (sl. 1). Od učenika se očekivalo da odrede koncentracije spojeva u smjesi s time da su sami morali nacrtati baždarne pravce. Smjesu su morali kromatografski odijeliti i odrediti kvantitativni sastav. Pokusi su zahtijevali oko 25 titracija – zahtjev za koji naši gimnazijski učenici nisu nikako pripremljeni.

Mentori do kraja pisanja zadaća ne smiju biti u mogućnosti kontaktirati s učenicima i zato su bili smješteni oko 50 km istočno, u prvoklasnom hotelu Hyundai, uz jezero Bomun nedaleko grada Gyeongju, povijesne prijestolnice Koreje. Ta se slavna povijest ne da lako uočiti u samom gradu s alejama gingkoa i tipično azijskom tržnicom, međutim neki su spomenici ostali očuvani, a još se više može vidjeti u Nacionalnom muzeju.

Što zapravo rade mentori kada nisu u kontaktu s učenicima? Ima tu dosta posla. Prvo se pregledavaju laboratorijska radna mjesta, je li sav potreban pribor pripremljen i ispravan. Zatim se na zajedničkim sastancima raspravlja o opsegu i primjerenosti zadataka koji se stavljaju pred učenike. Kako su azijske zemlje izrazito uspješne u kemijskim olimpijadama, odnosno kako su njihovi učenici zaista izvanredno pripremljeni za sve takve zadatke, ostatku svijeta su se zadaci koje su sastavili sveučilišni nastavnici iz Koreje činili veoma teškim. Na teorijskom dijelu to se pokazalo još izra-

zitim. Mnogi su zadaci bitno skraćeni i olakšani, a dodana su neka pojašnjenja. Takva se dogovaranja oko konačnog oblika zadaće zbivaju većer prije prevođenja. Tijekom noći zadaci se u konačnom obliku umnože na USB memorijski medij za svaku sudjelujuću ekipu kako bi se od narednog jutra moglo pristupiti prevođenju. Posao prevođenja nije malen jer ipak tu ima po tridesetak stranica teksta za praktički dio i u drugom navratu još toliko za teorijski dio natjecanja.

Kemijska olimpijada je velik događaj za zemlju domaćina. Nakon velikog uloženog truda ovdje se na okupu našlo preko dvjesto pedeset izuzetno nadarenih, zainteresiranih i marljivih učenika pa onda još barem 140 mentora iz 67 zemalja. Otvorenje je svečani događaj kojemu prisustvuju visoki predstavnici državne uprave, lokalne vlasti, rektori sveučilišta, predsjednik kemijskog društva i, jasno, sami članovi organizacijskog odbora. Svi oni su držali kratke pozdravne govore bez ikakvog spominjanja politike. Posebno je šarmantan govor održao predsjednik Korejskog kemijskog društva pozdravljajući učenike i ističući da je to u manjoj mjeri natjecanje među odličnima, a više festival mladih kemičara koji će u budućnosti odlučivati u kom će se smjeru razvijati ta znanost i kako će pomoći razvoju društva i kvaliteti života što je ujedno i glavni moto ovogodišnje Olimpijade. Govorio je o svojoj cjeloživotnoj ljubavnoj vezi s molekulama. Prilikom otvorenja bile su i predstave glazbenih sastava koji se u Koreji najviše oslanjaju na udaraljke. Dobili smo kratak uvid u nama dosta nepoznatu kulturu i folklor.

Još je daleko ljepša bila završna svečanost kada su se objavljivali konačni rezultati, kada su prozivani učenici i dodjeljivane medalje. U pauzama su vrhunski sastavi prikazivali svoju umješnost. Već smo spomenuli da su nam se zadaci činili izuzetno teškim i opsežnim i zaista naši su učenici prvo bili dosta nezadovoljni svojim odgovorima. No



*Matea, Zdravka, Ivica i Filip sa zasluženim medaljama i Nari, njihova korejska domaćica-voditeljica*

slično je bilo i u svim drugim ekipama tako da nas je posebno obradovalo da nitko od naših nije ostao bez medalje. Najuspješniji su dobili još posebna priznanja i nagrade sponzora. Hwan Bae iz Republike Koreje osvojio je najviše bodova – nevjerojatnih 93,43 %, i primio nagradu Posco. Cheng-Yi Kao iz Tajvana najbolje je izradio praktični dio zadatka i primio Samsungovu nagradu, a Lichao Cai iz Kine riješio je najbolje teorijski dio i primio nagradu LG. Uočite kako velike kompanije stoje iza kemijske olimpijade: Posco je korejska čelična industrija treća po veličini u svijetu, Samsungove se prodavaonice elektroničkih uređaja vide posvuda i u Hrvatskoj, a slično je i s klima uređajima i ekranima LG. Posebno je nagrađena i najbolja učenica, ovaj puta iz Turske: Hande Boyaci. Nagrade su uključivale prijenosna računala za koja smo svi bili sigurni da će biti vrlo efikasno upotrebljavana tijekom studija tih izvanredno nadarenih i marljivih mladih kemičara.

Na kraju je još dekan Kemijskog odjela Moskovskog državnog sveučilišta i predsjednik 39. Međunarodne kemijske olimpijade, koja će se održavati od 15 do 24. srpnja 2007. u Moskvi, akademik Valerij Lunin obećao da učenike čeka zanimljivo i izazovno znanstveno natjecanje s intenzivnim kulturnim programom te pozvao sve zemlje članice da sa svojim ekipama dođu na Moskovsko državno sveučilište M. V. Lomonosova koje je dugogodišnji simbol ruskog obrazovanja i znanosti.

Zanimljivo je i komentirati dominaciju azijskih, posebno dalekoistočnih zemalja u tom natjecanju. Od 67 zemalja koje su sudjelovale u IChO 2006. najviše ih je iz Europe gdje je to natjecanje i započelo (31 država), 24 ih je iz Azije, 8 iz Amerikâ, 1 iz Afrike i 2 iz Australije s Oceanijom. Dodeljeno je ukupno 28 zlatnih medalja a od tih je 16 otišlo na Daleki Istok (odnosno ostalo je tamo) i još dvije u preostalu Aziju (Turska i Azerbajdžan), jedna na američki kontinent u Kanadu, a 9 ih je došlo u Europu. Među europskim zemljama dominiraju istočne zemlje, Rusija s 3, Poljska s 2, Ukrajinâ i Češka s po jednom. U Zapadnu Europu su otišla samo dva zlata: u Njemačku i Dansku. Kina redovito prima samo zlatne medalje, njihova je četvorka izabrana iz populacije od 1,3 milijarde, no ne vjerujemo da je to glavni razlog. Koreja i Tajvan s po tri zlatne medalje i po jednom srebrnom ne zaostaju bitno. I Vijetnam ima dvije zlatne. Kanadsko zlato osvojio je Peter Guang Yi Lu, a australsko srebro Ying Yung Chan. Te medalje i visoki plasmani očito nisu toliko odraz kvalitete školskih sustava nego talenta, rada i želja pojedinaca da se na taj način afirmiraju. To sigurno nisu učenici koji učenje smatraju opterećenjem i koji dolaze iz bitno zahtjevnijih školskih sustava od onih na Zapadu. Možda je i vrijeme da razmotrimo možemo li si priuštiti gimnazijsko obrazovanje do 18. godine na jednaki način za 30 % populacije. U mnogim se zemljama učenici zadnje dvije godine bitno više usmjeravaju prema svojim interesima. Najzrazitije se to u kemiji odnosi na eksperimentalni rad. Pa koliki je udio naših gimnazijalaca ikad titrirao kiselinu i lužinu? Da ne spominjemo kolika je uvježbanost u takvim osnovnim kemijskim operacijama postignuta.

## Zahvala

Još nekoliko riječi o financijama bez kojih se Olimpijada ne može održati, a niti se učenici mogu pripremiti i sudjelovati na njoj. Najveći dio financijskih sredstava za naše sudjelovanje na kemijskim olimpijadama redovito pokriva Mini-

starstvo znanosti, obrazovanja i športa RH, no to prije svega nije nikad na vrijeme da bi se mogla uplatiti participacija i kupiti povoljnije avionske karte, a niti dovoljno da bi se pokrili svi troškovi. Na primjer, dok ovo pišemo krajem rujna u očekivanju smo uplate za srpanjsku Olimpijadu jer smo u velikom dugu prema Hrvatskom kemijskom društvu koje i samo grca u financijskim problemima. Srećom bilo je tu i drugih sponzora. Ove godine nam je doniran znatan iznos od Industrije nafte, INA, što nam je omogućilo da kupimo avionske karte. Lijepo je bilo vidjeti da nas nisu samo sponzorirali nego smo nakon ljetnih praznika za njihove djelatnike imali priliku prikazati kako se Olimpijada odvija, kako se učenici pripremaju, a i učenici su mogli vidjeti suvremene laboratorije čija će im vrata biti otvorena za eventualnu buduću praksu. U sponzoriranju su sudjelovali i Pliva, Zagrebačka županija, DIOKI, Zagrebački centar za poduku, Badel, Anas, Odvjetnički ured Čurić, Profil International, Providens, Biomax, Anas, Renacon, DONAU LAB, Kraš, Kemika, SANOMA MAGASINES svi iz Zagreba, Ljekarne Iličić, Kalenić i Šibalić iz Vinkovaca, Grad Varaždin i Karlovačka pivovara. Sponzorima i svim nastavnicima koji su sudjelovali u pripremama ovim putem srdačno zahvaljujemo.

## Dodatak

### Tri zadatka iz IChO 2006. održane u Koreji

Za lanjsku smo kemijsku olimpijadu IChO 2005. naveli sve teorijske zadatke bez rješenja.<sup>1</sup> Ovdje zbog štednje prostora navodimo samo tri zadatka, ali prema željama nekih čitatelja na kraju dajemo i rješenja. Zadaci za pripremu s rješenjima kao i svi zadaci i rješenja mogu se naći na web-adresi IChO 2006.<sup>2</sup>

#### 2. Detekcija vodika

Vodik je najrasprostranjeniji element u Svemiru. Život u Svemiru nužno je temeljen na vodiku.

##### 2-1.

U Svemiru ima oko  $10^{23}$  zvijezda. Pretpostavi da su one kao naše Sunce (radijus je 700 000 km; gustoća je  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $3/4$  mase je vodik i  $1/4$  mase je helij). Procijeni broj zvijezdanih protona u Svemiru na jednu značajnu znamenku.

Tisućudevetstodvadesetih godina, Cecilia Payne je pomoću spektralne analize svjetlosti zvijezda otkrila da je vodik najvažniji sastojak većine zvijezda.

##### 2-2.

Elektronska energija vodikova atoma u odnosu na nulu pri beskonačnoj udaljenosti elektrona od jezgre, dana je formulom  $E(n) = -C/n^2$ , gdje je  $n$  glavni kvantni broj, a  $C$  je konstanta. Za opažanje prijelaza  $n = 2 \rightarrow n = 3$  (656,3 nm u Balmerovoj seriji), elektron u osnovnom stanju atoma vodika treba biti pobuđen u stanje  $n = 2$ . Izračunaj valnu duljinu (u nm) apsorpcijske linije prijelaza  $n = 1 \rightarrow n = 2$ .

##### 2-3.

Prema Wienovom zakonu, valna duljina ( $\lambda$ ) koja odgovara maksimalnom intenzitetu emitiranog zračenja crnog tijela pri temperaturi  $T$  dana je  $\lambda \cdot T = 2,9 \times 10^3 \text{ m K}$ . Izračunaj temperaturu površine zvijezde čije zračenje ima maksimal-

ni intenzitet crnog tijela koje odgovara prijelazu  $n = 1 \rightarrow n = 2$  kod atoma vodika.

Osnovno stanje atoma vodika cijepa se u dvije hiperfine razine zbog interakcije magnetskih momenata protona i elektrona. Godine 1951. Purcell je otkrio spektralnu liniju pri 1420 MHz uzrokovanu hiperfinim prijelazom atoma vodika u međuzvijezdanom prostoru.

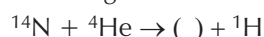
2-4.

Hiperfina prijelaz vodika u međuzvijezdanom prostoru ne može biti pobuđen zračenjem zvijezda. Međutim, kozmičko pozadinsko zračenje koje odgovara temperaturi od 2,7 K može uzrokovati hiperfina prijelaz. Izračunaj temperaturu crnog tijela čiji maksimalni intenzitet odgovara prijelazu pri 1420 MHz.

2-5.

Wien je dobivao vodikove ione izbojem u plinu pri niskom tlaku i odredio im omjer  $e/m$  (naboj/masa) koji je ispaio najveći za dotad ispitivane plinove. Godine 1919. Rutherford je bombardirao jezgre atoma dušika alfa-česticama i zapazio emisiju pozitivnih čestica koje su se pokazale identične vodikovim ionima koje je otkrio Wien. Rutherford je te čestice nazvao *proton*.

Popuni prazni prostor u zagradi



### 3. Međuzvijezdana kemija

Vjeruje se da je rana međuzvijezdana kemija prethodila životu na Zemlji. Molekule mogu nastajati u Svemiru heterogenim reakcijama na površinama čestica prašine koje se često zovu međuzvijezdana zrnca leda (IIG od *interstellar ice grains*). Zamisli reakciju atoma H i C na površini IIG kojom nastaje CH. Produkt CH može se ili desorbirati s površine ili dalje reagirati putem površinske migracije s adsorbiranim atomima H da nastanu  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , itd.

Ovisno o tome kako energično molekula "skače" iz svog usidrenog mjesta, ona napušta površinu (desorpcija) ili se vraća na novi položaj na površini (migracija). Brzine desorpcije i migracijskih skokova slijede Arrheniusovu formulu,  $k = A \exp(E/RT)$ , gdje je  $k$  konstanta za desorpciju ili migracijski skok,  $A$  je frekvencija skakanja, a  $E$  energija aktivacije za odgovarajući proces.  $R$  je plinska konstanta.

3-1.

Desorpcija CH s površine IIG slijedi kinetiku prvog reda. Izračunaj prosječno vrijeme zadržavanja CH na površini pri 20 K. Pretpostavi da je  $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  i  $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

3-2.

Izračunaj najkraće vrijeme koje je potrebno čestici CH da prijeđe iz početnog položaja na suprotnu stranu IIG sukcesivnim migracijskim skokovima. Pretpostvi da je aktivacijska energija za migraciju ( $E_{\text{mig}}$ )  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  i da je IIG kuglica polumjera  $0,1 \mu\text{m}$ . Svaki migracijski skok pomiče molekulu za  $0,3 \text{ nm}$ . Prikaži postupak i odaberi odgovor među dolje ponuđenima od (a)-(e).

(a)  $t \leq 1$  dan (b)  $10 \text{ dan} \leq t \leq 10^2$  godina (c)  $10^3$  godina  $\leq t \leq 10^6$  godina (d)  $10^7$  godina  $\leq t \leq 10^{10}$  godina (e)  $t \geq 10^{11}$  godina

3-3.

Razmotri reakciju CO s  $\text{H}_2$  kojom nastaje formaldehid HCHO. Aktivacijska energija na metalnom katalizatoru iznosi  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a reakcija stvara formaldehid brzinom od 1 molekule u sekundi po reakcijskom mjestu pri 300 K. Procijeni brzinu nastajanja formaldehida po mjestu ako se reakcija zbiva pri 20 K.

3-4.

Koji je skup točnih tvrdnji? Zaokruži jedan.

(a) Većina čestica CH desorbira s površine IIG prije nego što sretne druge reaktante površinskom migracijom.

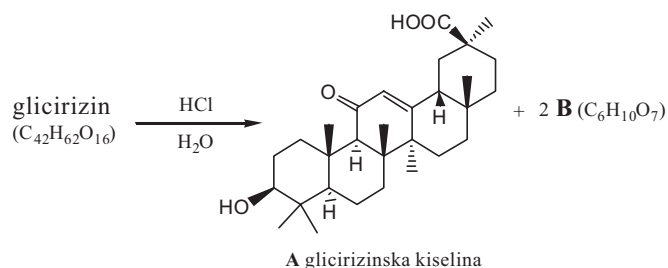
(b) Zrnca IIG pomažu transformaciji jednostavnih molekula u složenije u međuzvijezdanom prostoru.

(c) Da bi se reakcije na IIG (20 K) zbivale značajnijom brzinom unutar starosti Svemira ( $1 \times 10^{10}$  godina), reakcijska energijska barijera mora biti nula ili zanemariva.

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

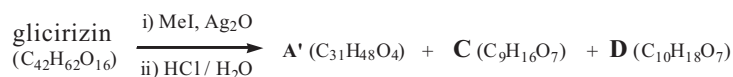
### 10. Prirodni produkti – Strukturna analiza

Sladilo ekstrahirano iz korijena sladića je 50–150 puta slađe od saharoze. Spoj odgovoran za slatki okus sladića i njegov farmakološki učinak je *glicirizin* ( $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$ ). Za neutralizaciju glicirizina potrebna su tri ekvivalenta NaOH. Kiselim hidrolizom glicirizina nastaju glicirizinska kiselina (**A** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ )) i spoj **B** ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ ) u množinskom omjeru 1 : 2 (Shema 1).



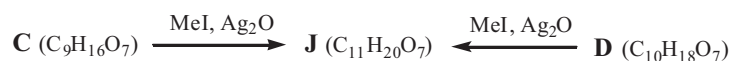
Shema 1

Ako se glicirizin prije hidrolize metilira pomoću metil-jodida (MeI) na svim mogućim mjestima, hidrolizom nastaju **A'** (metil-glicirizinat), **C** i **D** (Shema 2). **B**, **C** i **D** postoje kao smjesa anomera.



Shema 2

Metilacija **C** i **D** pomoću MeI daje istu smjesu izomera, **J** (Shema 3)



Shema 3

C redukcijom pomoću  $\text{LiAlH}_4$  daje **K**, a redukcijom spoja **K** nastaje spoj **L**. Oksidativno cijepanje vicinalnog diola od **L** pomoću  $\text{NaIO}_4$  nastaju **M** i dva ekvivalenta formaldehida. Redukcija spoja **M** daje **N**. Struktura i stereokemija spoja **N** je potvrđena sintezom iz D-(–)-vinske kiseline reakcijom metilacije i naknadnom redukcijom (Shema 4).  $^1\text{H-NMR}$  spektar spoja **L** pokazao je dva različita signala za metilne skupine (spoj **L** nije simetričan).

10-1.

Dopuni strukture za **L**, **M** i **N** u obrascu za odgovore.

10-2.

Koliko je struktura spoja **C** moguće? Dopuni moguće strukture za spoj **C**.

Da bi se odredila ispravna struktura spoja **C**, izvedena je serija reakcija. **J** je reduciran u **E**, a kiselom hidrolizom spoja **E** nastaje **F**. Redukcija **F** daje **G**, a **G** se oksidira s  $\text{NaIO}_4$  u **H** uz stvaranje jednog ekvivalenta formaldehida. **I** je dobiven iz **H** redukcijom. Od svih spojeva od **A** do **I**, samo je **I** optički inaktivan (Shema 5).

10-3.

Nacrtaj strukture spojeva **G** i **I**.

10-4.

Koja struktura spoja **C** (od onih koje si nacrtao u zadatku 10-2) je moguća?

10-5.

Ispuni strukture za **B**, **D** i **J**.

10-6.

Nacrtaj strukturnu formulu glicirizina.

## Rješenja

### 2. zadatak

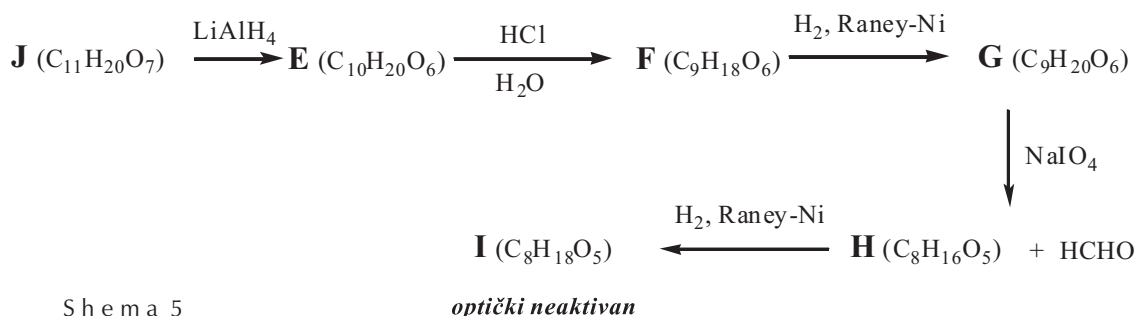
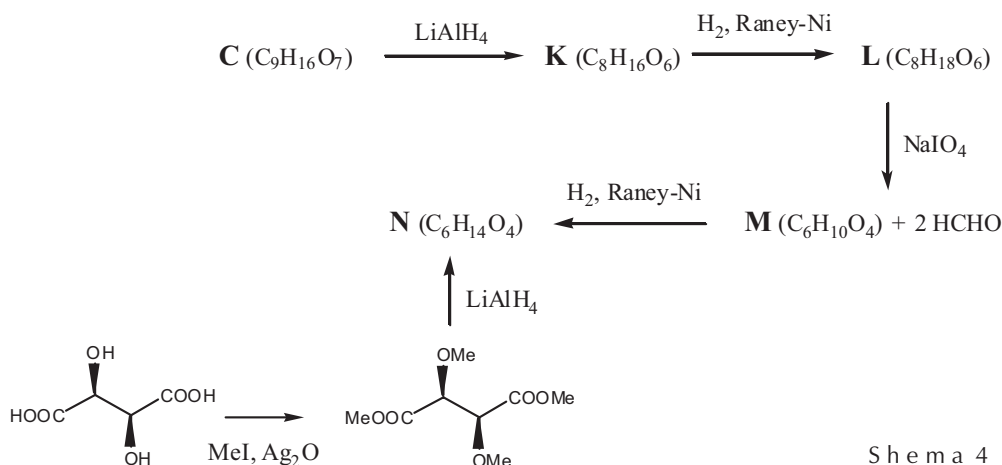
#### 2-1

$$\begin{aligned} N_p &= N_H + 2N_{He} = \frac{m_H}{m_a(H)} + 2 \frac{m_{He}}{m_a(He)} = \\ &= \frac{w_H m_{ukup}}{A_r(H) \cdot u} + 2 \frac{w_{He} m_{ukup}}{A_r(He) \cdot u} = \\ &= \frac{m_{ukup}}{u} \left( \frac{w_H}{A_r(H)} + 2 \frac{w_{He}}{A_r(He)} \right) = \\ &= \frac{N_{zv} \cdot V_{zv} \cdot \rho}{u} \left( \frac{w_H}{A_r(H)} + 2 \frac{w_{He}}{A_r(He)} \right) = \\ &= N_{zv} \frac{4\delta}{3} \frac{r^3 \rho}{u} \left( \frac{w_H}{A_r(H)} + 2 \frac{w_{He}}{A_r(He)} \right) = \\ &= 10^{23} \frac{4\delta (7 \times 10^8 \text{ m})^3 \cdot 1,4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}{3 \cdot 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}} \\ &\left( \frac{0,75}{1} + 2 \cdot \frac{0,25}{4} \right) = 10^{80} \end{aligned}$$

#### 2-2

$$\Delta E(3-2) = \frac{hc}{\lambda_{32}} = C \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 0,1389 \text{ C}$$

$$\Delta E(2-1) = \frac{hc}{\lambda_{21}} = C \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) = 0,75 \text{ C}$$



$$\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{32}} = \frac{0,1389}{0,75}$$

$$\lambda_{21} = \frac{0,1389}{0,75} \cdot \lambda_{32} = \frac{0,1389}{0,75} \cdot 656,3 \text{ nm} = 121,5 \text{ nm}$$

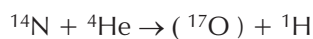
2-3

$$T = \frac{b}{\lambda} = \frac{2,9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{1,215 \times 10^{-7} \text{ m}} = 2,4 \times 10^4 \text{ K}$$

2-4

$$T = \frac{bv}{c} = \frac{2,9 \times 10^{-3} \text{ m K} \cdot 1,42 \times 10^9 \text{ Hz}}{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} = 0,014 \text{ K}$$

2-5



## 3. zadatak

3-1

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{A \cdot \exp(-E_a/RT)}$$

$$= \frac{1}{10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-12000 \text{ J mol}^{-1} / 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 20 \text{ K})} =$$

$$= 2 \times 10^{19} \text{ s} = 7 \times 10^{11} \text{ a}$$

3-2

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) =$$

$$= 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-6000 \text{ J mol}^{-1} / 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 20 \text{ K})$$

$$= 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$v = k \Delta s(\text{skok}) = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0,3 \text{ nm}$$

$$= 6 \times 10^{-5} \text{ nm s}^{-1}$$

$$t = \frac{l}{v} = \frac{r \delta}{v} = \frac{100 \text{ nm} \cdot \delta}{6 \times 10^{-5} \text{ nm s}^{-1}} = 5 \times 10^6 \text{ s} = 58 \text{ d}$$

odgovor (b)

3-3

$$\frac{k(20 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \exp\left\{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{20 \text{ K}}\right)\right\}$$

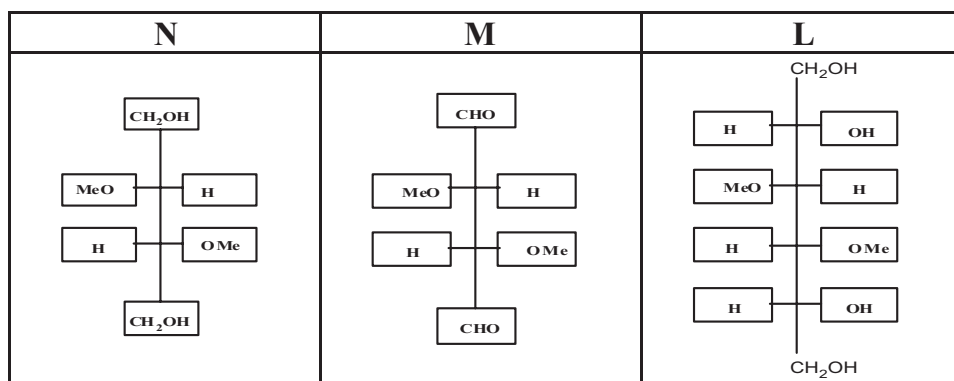
$$k(20 \text{ K}) = 1 \text{ s}^{-1} \exp\left\{\frac{20000 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{20 \text{ K}}\right)\right\}$$

$$= 2 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} = 5 \times 10^{-42} \text{ a}^{-1}$$

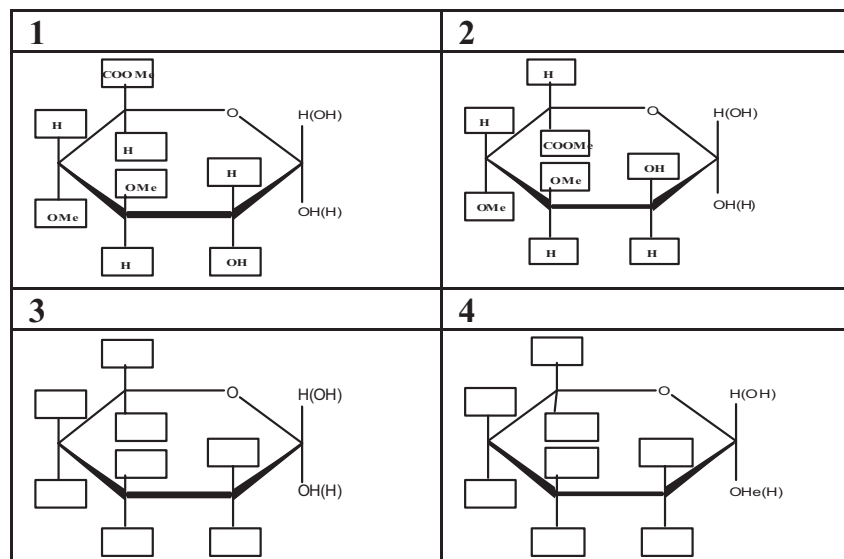
3-4 odgovor (b, c)

## 10. zadatak

10-1

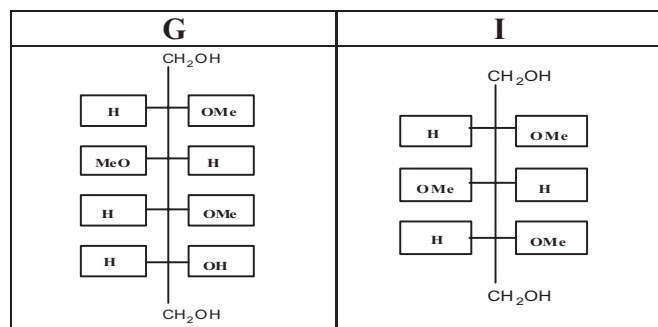


## 10-2 Broj mogućih struktura je 2.

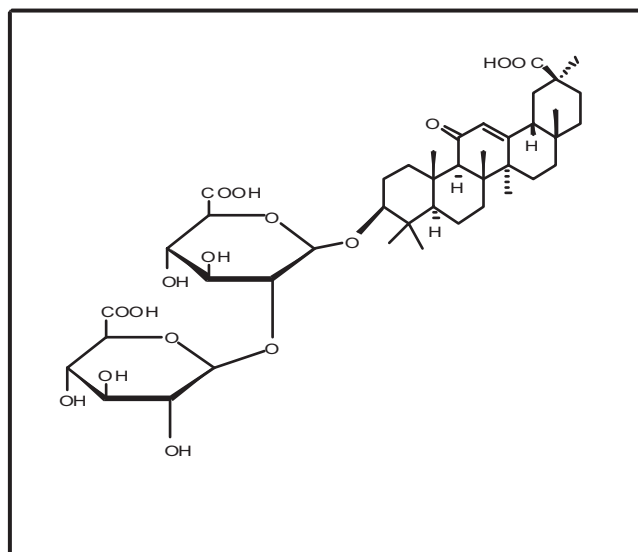




10-3

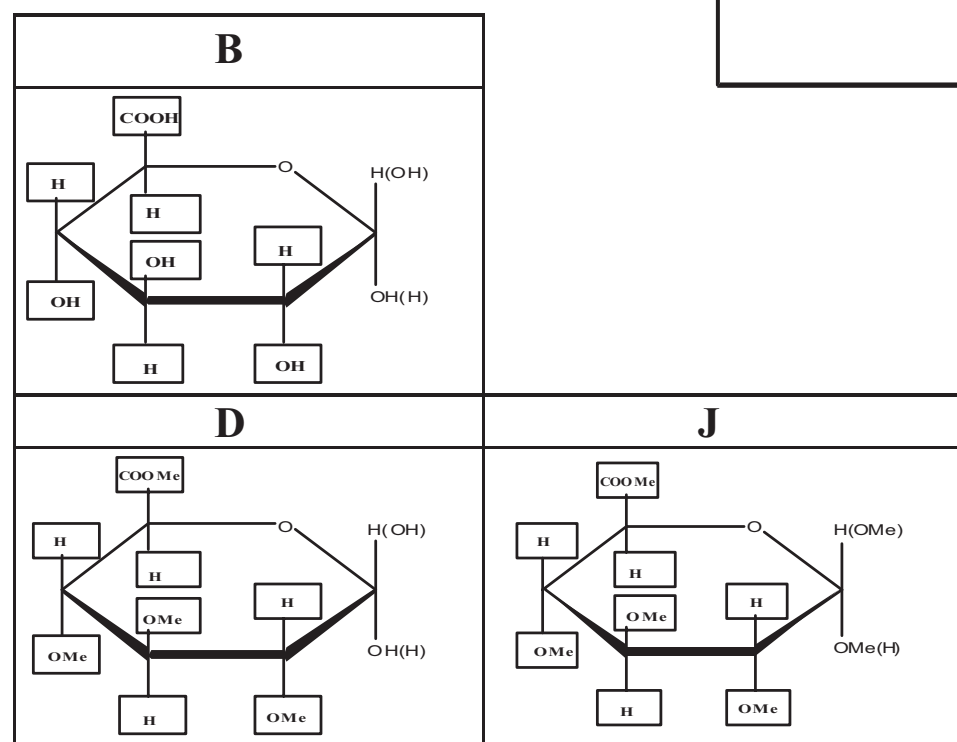


10-6



10-4 Broj ispravnih struktura za C u 10-2 je 1

10-5



Literatura

1. B. Zorc, T. Cvitaš, Kem. Ind. 54 (2005) 443-454.
2. <http://icho2006.kcsnet.org.kr>