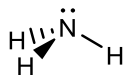


Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.
pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

ZADATAK 1. Amini su organski derivati amonijaka u kojima su atomi vodika zamijenjeni ugljikovodičnim skupinama (R), a mogu biti primarni, sekundarni i tercijarni.

1.a) Navedi naziv prostornog oblika molekule amonijaka.



trostrana piramida ili trigonska piramida

Za točan naziv

0,5 bodova

1.b) Po uzoru na molekulu amonijaka klinastim prikazom nacrtaj općenite strukturne formule primarnog, sekundarnog i tercijarnog amina. Za ugljikovodične skupine koristi se oznakom R.

primarni amin



sekundarni amin



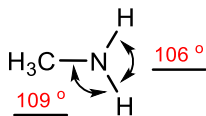
tercijarni amin



Za svaku točno nacrtanu općenitu strukturnu formulu 0,5 bodova

3 × 0,5 = 1,5 bodova

1.c) Vezni kutovi H-N-H u molekuli amonijaka iznose 107 °, dok su u molekuli metilamina izmjereni kutovi 106 ° i 109 °. Na crte pored označenih kutova u molekuli metilamina upiši odgovarajuće vrijednosti veznih kutova.



Za svaki točno upisan vezni kut 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

1.d) Vezni kutovi H-N-H u molekuli amonijaka i u molekuli metilamina nisu jednaki. U kojoj je molekuli kut H-N-H manji? Ukratko objasni svoj odgovor. (Odgovori bez objašnjenja neće se bodovati.)

Vezni kut H-N-H manji je u molekuli metilamina. Smanjenje veznog kuta u usporedbi s istim kutom u molekuli amonijaka posljedica je zamjene jednog atoma vodika molekule amonijaka većom metilnom skupinom (veće steričke smetnje).

Za točno objašnjenje u kojemu se uspoređuju veličine atoma vodika i metilne skupine

1 bod

1.e) Izmjerene duljine veza prema atomima vodika u molekuli metilamina iznose 1,01 Å i 1,09 Å. Koja je od veza, N-H ili C-H, dulja? Ukratko objasni svoj odgovor. (Odgovori bez objašnjenja neće se bodovati.)

Dulja je veza C-H. Kovalentni radijus atoma ugljika veći je od kovalentnog radijusa atoma dušika.

Za točno objašnjenje koje uključuje razliku u kovalentnim radijusima atoma

1 bod

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.

pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

POKUS 1. REAKCIJE RAZLIKOVANJA PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJARNIH AMINA

CILJ POKUSA: Nakon provedenih pokusa, zabilježenih opažanja te na temelju dodatnih pitanja i zadataka otkriti koji od uzoraka označenih kao **A**, **B** i **C**, odnosno **D** i **E**, predstavlja primarni, koji sekundarni, a koji tercijarni amin.

I. dio – Reakcije amina s dušikastom kiselinom

Pribor: stalak, 4 epruvete (epruvete s oznakama **A**, **B**, **C**, **NaNO₂**), čaša, 4 plastične bočice za dokapavanje, plastična kapalina

Kemikalije: uzorci **A**, **B**, **C**, **NaNO₂(s)**, **HCl(aq)** ($c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), destilirana voda

NAPOMENA: Prije početka pokusa pozovi profesora koji će u čašu uliti ledenu vodu.

KORAK 1. Promotri uzorak **NaNO₂** u epruveti i **opiši ga**.

bijela čvrsta tvar

Za točno navedenu boju i agregacijsko stanje

0,5 bodova

KORAK 2. Uzorku **NaNO₂** u epruveti dodaj do oznake destilirane vode. Promućkaj sadržaj epruvete i **zabilježi opažanje**. Uroni epruvetu u čašu s ledenom vodom.

NaNO₂ se otopio u vodi

Za točno navedeno opažanje o topljivosti

0,5 bodova

KORAK 3. U epruvetama s oznakama **A**, **B** i **C** nalazi se otopina **HCl**. U epruvete dodaj po 2 kapi uzorka odgovarajuće oznake, **A**, **B** ili **C**. Promućkaj sadržaje epruveta i **zabilježi opažanja** vezana uz promjenu boja otopina u epruvetama nakon dodatka uzoraka **A**, **B** i **C**.

epruveta **A**: svjetlosmeđa otopina

epruveta **B**: bezbojna otopina (nema vidljive promjene)

epruveta **C**: bezbojna otopina (nema vidljive promjene)

Za svaku točno opisanu boju 0,5 bodova

3 × 0,5 = 1,5 bodova

KORAK 4. Stavi epruvete s oznakama **A**, **B** i **C** u čašu s ledenom vodom na 2-3 minute.

KORAK 5. U svaku epruvetu s oznakama **A**, **B** i **C** dodaj kapalicom 2 mL hladne otopine **NaNO₂**. Dobro promućkaj sadržaje epruveta i **zabilježi opažanja** vezana uz boju otopine u odnosu na prethodni korak i druga vidljiva opažanja u reakcijskoj smjesu u epruvetama.

epruveta **A1**: boja otopine se nije promijenila; pojava mjehurića plina

epruveta **B1**: bezbojna otopina

epruveta **C1**: bezbojna otopina

Za svako točno zapažanje 0,5 bodova

4 × 0,5 = 2 boda

ukupno bodova na stranici 2:

ostv.	maks.
	4,5

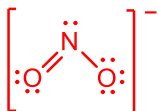
Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.

pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

ZADATAK 2. U pokusu 1, I. dio, za pripravu dušikaste kiseline korištena je sol NaNO_2 .

2.a) Prikaži prostorni oblik nitritnog iona prema VSEPR metodi i navedi naziv prostornog oblika.



V-oblik

Za točno prikazan prostorni oblik

0,5 bodova

Za točan naziv

0,5 bodova

2.b) Jednadžbom kemijske reakcije opiši nastajanje dušikaste kiseline tijekom koraka 5 pokusa 1. Navedi agregacijska stanja reaktanata i produkata.



Za točno napisanu jednadžbu kemijske reakcije

1 bod

Za točno napisana agregacijska stanja

0,5 bodova

Napomena: priznati i jednadžbu kemijske reakcije napisanu u ionskome obliku.

2.c) Dušikasta kiselina nestabilna je kiselina podložna disproporcioniranju pri čemu je jedan od produkata dušična kiselina. Jednadžbom kemijske reakcije napiši disproporcioniranje dušikaste kiseline u vodenoj otopini.

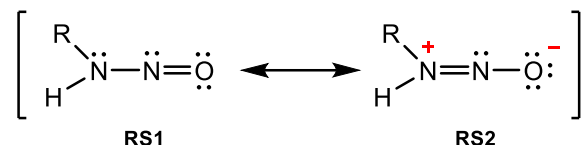


Za točno napisanu jednadžbu kemijske reakcije

1 bod

ZADATAK 3. Za reakciju s dušikastom kiselinom kojom nastaju odgovarajući *N*-nitrozoamini na atomu dušika molekule amina mora biti vezan najmanje jedan atom vodika.

3.a) Na slici su općenitom formulom prikazane rezonancijske strukture, RS1 i RS2, *N*-nitrozoamina nastalog reakcijom primarnog amina, RNH_2 , i dušikaste kiseline. Upiši naboje + i – na odgovarajuće atome rezonancijskih struktura.



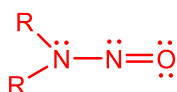
RS1

RS2

Za svaki točno označen naboj 0,5 bodova

2 x 0,5 = 1 bod

3.b) Po uzoru na RS1 strukturnom formulom prikaži molekulu *N*-nitrozoamina nastalog reakcijom sekundarnog amina, R_2NH , i dušikaste kiseline.



Za točno nacrtanu strukturnu formulu

0,5 bodova

3.c) Kemijskom formulom u ionskome obliku prikaži u vodi topljivu sol, produkt reakcije tercijarnog amina, R_3N , i dušikaste kiseline.



Za točno nacrtanu kemijsku formulu

1 bod

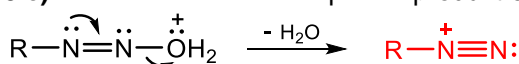
3.d) *N*-nitrozoamin iz zadatka 3.a) u ravnoteži je sa svojim tautomernim oblikom nastalim premještanjem atoma vodika s atoma dušika uz istodobno premještanje dvostruke veze. Strukturnom formulom prikaži tautomerni oblik *N*-nitrozoamina iz zadatka 3.a).



Za točno nacrtanu strukturnu formulu

1 bod

3.e) Strukturnom formulom prikaži produkt eliminacije vode iz kationa prikazanog na slici.



Za točno nacrtanu strukturnu formulu

1 bod

ukupno bodova na stranici 3:

ostv.	maks.
	8

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.
pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

3.f) Slijedom navedenih razmatranja u zadatku 3. navedi ime plina koji se oslobađa u reakciji primarnog amina s dušikastom kiselinom.

dušik

Za točno ime plina

0,5 bodova

3.d) Koji od uzoraka, A, B ili C, predstavlja primarni amin? Upiši odgovarajuće slovo.

A

Za točno slovo uzorka

0,5 bodova

II. dio – Hinsbergov test

Pribor: stalak, 2 visoke epruvete (epruvete s oznakama D i E), čaša, 4 plastične bočice za dokapavanje
Kemikalije: uzorci D i E, KOH(aq) ($w(\text{KOH}) = 10\%$), sulfonil-klorid, $\text{R}'\text{SO}_2\text{Cl}$, HCl(aq) ($w(\text{HCl}) = 10\%$)

NAPOMENA: Prije početka pokusa pozovi profesora koji će u čašu uliti vruću vodu.

KORAK 6. U epruvetama s oznakama D i E nalazi se 10 %-tna otopina KOH. U epruvete dodaj po 5 kapi uzorka odgovarajuće oznake, D i E. Protresi sadržaj epruveta.

NAPOMENA: Prije koraka 7 pozovi profesora koji će u epruvete dodati sulfonil-klorid.

KORAK 7. Nakon dodatka sulfonil-klorida dobro 1-2 minute protresi epruvete D i E. Uroni epruvete u čašu s vrućom vodom i ostavi stajati 1 minutu. Izvadi epruvete iz čaše i **zabilježi zapažanja**.

epruveta D: bijeli talog

epruveta E: žućkasti sloj iznad otopine KOH

Za svaku točno opisanu promjenu 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

KORAK 8. U epruvete s oznakama D i E dodaj do oznake 10 %-tnu otopinu HCl i dobro protresi sadržaje epruveta. **Zabilježi zapažanja** vezana uz promjenu u odnosu na prethodni korak.

epruveta D: bijeli talog (nema vidljive promjene)

epruveta E: žućkasti sloj iznad otopine KOH se otopio

zz svaku točno opisanu promjenu 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

— RJEŠENJA —

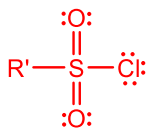
Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.

pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

ZADATAK 4. Reakcija amina sa sulfonyl-kloridom, $R'SO_2Cl$, korištena u pokusu 1, II. dio, služi za razlikovanje primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina na temelju topljivosti nastalih produkata u lužnatim uvjetima. Ovaj je test poznat kao Hinsbergov test.

4.a) Sulfonske kiseline jesu spojevi s karakterističnom skupinom $-SO_3H$ vezanom za neki ugljikovodični ostatak R' . Lewisovom strukturnom formulom prikaži molekulu sulfonyl-klorida, $R'SO_2Cl$, derivata sulfonske kiseline.



Za točnu Lewisovu strukturnu formulu

0,5 bodova

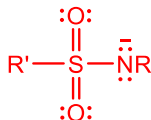
4.b) Da bi amin reagirao s $R'SO_2Cl$, na atomu dušika molekule amina mora biti vezan najmanje jedan atom vodika pri čemu nastaju odgovarajući sulfonamidi. Strukturnim formulama prikaži odgovarajuće sulfonamide – produkte reakcije primarnog, RNH_2 , i sekundarnog amina, R_2NH , s $R'SO_2Cl$.

$RNH_2 + R'SO_2Cl$	$R_2NH + R'SO_2Cl$
$\begin{array}{c} O \\ \\ R' - S - NHR \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R' - S - NR_2 \\ \\ O \end{array}$

Za svaku točnu strukturnu formulu 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

4.c) Za razliku od sulfonamida nastalih reakcijom sekundarnih amina i sulfonyl-klorida, sulfonamidi nastali iz primarnih amina u lužnatoj se vodenoj otopini ponašaju kao kiseline i daju u vodi topljive soli. Lewisovom strukturnom formulom prikaži anion soli odgovarajućeg sulfonamida.



Za točnu Lewisovu strukturnu formulu aniona

1 bod

4.d) Tercijarni amini ne reagiraju s $R'SO_2Cl$ niti se otapaju u lužnatoj vodenoj otopini (korak 7 pokusa 1). Napiši jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje otapanje tercijarnog amina dodatkom klorovodične kiseline u koraku 8 pokusa 1.



Za točno napisanu jednadžbu kemijske reakcije

1 bod

ZADATAK 5. Na temelju rezultata pokusa 1 i rješenja zadataka 2, 3 i 4 odgovori na pitanje koji od uzoraka, **D** ili **E**, predstavlja sekundarni amin, a koji tercijarni amin. Upiši odgovarajuće slovo.

sekundarni amin: **D**

tercijarni amin: **E**

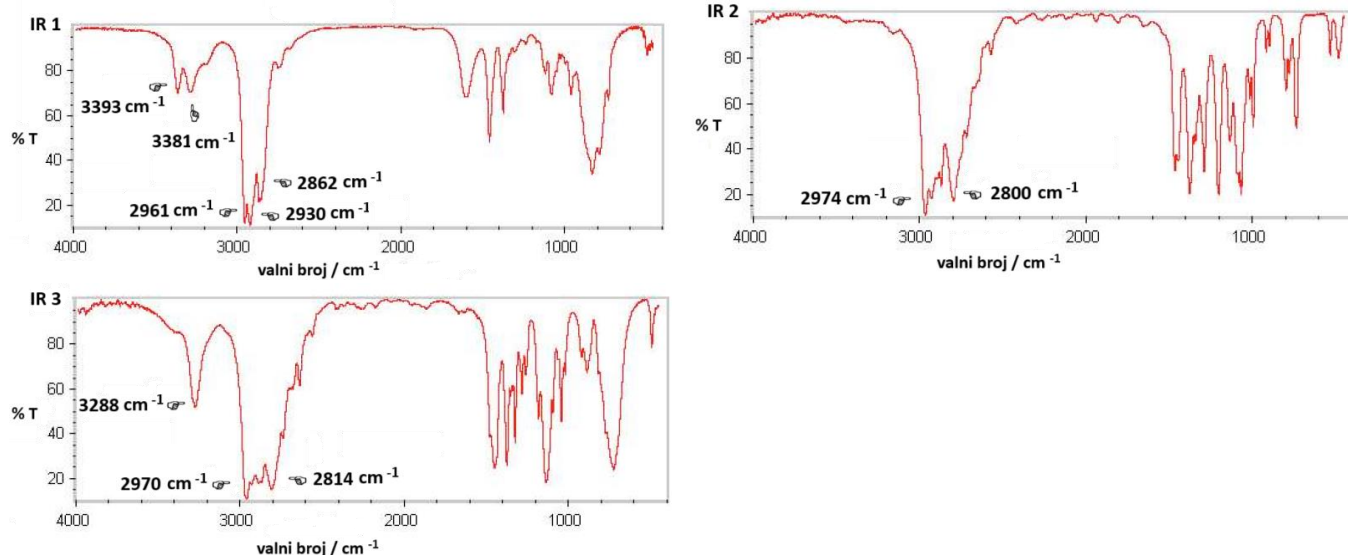
Za svaki točno upisani podatak 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

ukupno bodova na stranici 5:

ostv.	maks.
	4,5

ZADATAK 6. Primarne i sekundarne amine moguće je razlikovati na temelju vibracija istezanja N-H veza u IR spektru, koje u slučaju tercijskih amina izostaju. Na slici su prikazani IR spektri alifatskih amina korištenih u pokusu 1, IR-1, IR-2 i IR-3. Za pojedine signale u IR spektrima navedene su vrijednosti valnih brojeva u cm^{-1} (valni je broj recipročna vrijednost valne duljine zračenja čija energija odgovara vibraciji istezanja/savijanja pojedine veze). Promotri spektre i riješi zadatke koristeći se Tablicom 1 (Prilog 1).



6.a) Navedi oznaku IR spektra tercijskog amina.

IR 2

Za točnu oznaku

0,5 bodova

6.b) Ispiši valni broj/valne brojeve vibracija istezanja N-H veza primarnog amina.

3393 cm^{-1} i 3381 cm^{-1}

Za svaki valni broj 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

6.c) Ispiši valni broj/valne brojeve vibracija istezanja N-H veza sekundarnog amina.

3288 cm^{-1}

Za valni broj

0,5 bodova

6.d) Izračunaj energiju elektromagnetskog zračenja koja odgovara vibraciji istezanja veze čiji se signal u IR spektru pojavljuje pri valnome broju 3288 cm^{-1} .

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} = h c \tilde{\nu}$$

$$E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 3,288 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 6,532 \times 10^{-20} \text{ J} = 6,532 \times 10^{-23} \text{ kJ}$$

Za točan izraz

Za točno izračunanu energiju s ispravnom mjernom jedinicom

0,5 bodova

1 bod

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.

pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

POKUS 2. ODVAJANJE TVARI IZ SMJESE

Pribor: stalak, visoka epruveta s čepom, 5 epruveta s oznakama **2-1**, **2-2**, **2-3**, **2-4** i **2-5**, stakleni lijevak, filtrirni papir, 2 plastične bočice za dokapavanje, spatula, 2 staklene kapalice

Kemikalije: otopina RCOOH i RNH₂ u organskome otapalu, NaOH(aq) (w(NaOH) = 10 %), HCl(aq) (w(HCl) = 10 %), razrijeđena otopina kloranila

KORAK 1: U visokoj epruveti s čepom nalazi se homogena otopina karboksilne kiseline i primarnog amina u organskome otapalu. U epruvetu do oznake dodaj natrijevu lužinu. **Zabilježi opažanje** tako da upišeš položaje organskog i vodenog sloja u epruveti.

donji sloj: organski sloj

gornji sloj: vodeni sloj

Za točno navedene položaje slojeva

2 × 0,5 = 1 bod

KORAK 2: Začepi epruvetu i promućkaj sadržaj epruvete najprije lagano, a zatim snažnije tako da držiš prst na čepu. Povremeno tijekom mućkanja makni čep s epruvete da bi se izjednačili tlakovi. Nakon mućkanja odloži epruvetu u stalak, makni čep i pričekaj da se slojevi odijele.

KORAK 3: Kapalicom prebaci gornji sloj iz visoke epruvete s čepom u epruvetu s oznakom **2-1**. Dodaj u epruvetu **2-1** nekoliko kapi 10 %-tne otopine klorovodične kiseline uz potresanje sadržaja epruvete. **Zabilježi opažanje.**

nastajanje bijelog taloga

Za nastajanje taloga i njegovu boju

0,5 bodova

KORAK 4: Filtriraj sadržaj epruvete **2-1** u epruvetu **2-2** preko lijevka s filtrirnim papirom i ostavi stajati da filtrat iskapa.

KORAK 5: Čistom kapalicom prebaci 2 kapi donjeg sloja iz visoke epruvete s čepom u epruvetu s oznakom **2-3** u kojoj se nalazi 1 mL žute otopine kloranila. Protresi sadržaj epruvete. **Zabilježi opažanje.**

ljubičasta boja otopine

Za boju otopine

0,5 bodova

KORAK 6: U epruvetu s oznakom **2-4** u kojoj se nalazi 1 mL žute otopine kloranila dodaj 1 kap uzorka **A**. Protresi sadržaj epruvete. **Zabilježi opažanje.**

ljubičasta boja otopine

Za boju otopine

0,5 bodova

KORAK 7: U epruvetu s oznakom **2-5** u kojoj se nalazi 1 mL žute otopine kloranila spatulom prebaci malo taloga s filtrirnog papira (korak 4). Protresi sadržaj epruvete. **Zabilježi opažanje.**

otopina kloranila nije promijenila boju

Za točno opažanje

0,5 bodova

ZADATAK 7. Kloranil je ciklički šesteročlani konjugirani spoj molekulske formule C₆Cl₄O₂ koji se upotrebljava kao univerzalni reagens za dokazivanje prisutnosti amina u uzorku.

7.a) U IR spektru kloranila prisutni su intenzivni signali pri ~1700 cm⁻¹ i ~1600 cm⁻¹. Korištenjem podataka u Tablici 1 (Prilog 1) kemijskom simbolikom napiši funkcijske skupine čija se karakteristična istezanja veza pojavljuju pri navedenim vrijednostima valnih brojeva.

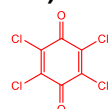
~1700 cm⁻¹: C=O

~1600 cm⁻¹: C=C

Za svaku točno napisanu funkcijsku skupinu 0,5 bodova

2 × 0,5 = 1 bod

7.b) Prikaži strukturnu formulu molekule kloranila.



Za točnu strukturnu formulu

0,5 bodova

ukupno bodova na stranici 7:

ostv.	maks.
	4,5

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2024./2025.

pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

7.c) U koraku 6 pokusa 2 ispitana je reakcija otopine kloranila s otopinom amina **A** iz pokusa 1. Bi li se otopina kloranila mogla upotrijebiti za dokazivanje prisutnosti amina u uzorcima **B** i **C**, odnosno **D** i **E**? Kratko objasni svoj odgovor. (Odgovori bez objašnjenja neće se bodovati.)

Mogla bi se upotrijebiti za dokazivanje prisutnosti amina u uzorcima **B, C, D** i **E** jer kloranil reagira i s primarnim, i sa sekundarnim, i s tercijarnim aminima.

Za točan odgovor s objašnjenjem

1 bod

8. Nakon provedenog postupka odvajanja RCOOH i RNH_2 iz smjese odgovori na postavljena pitanja.

8.a) Navedi naziv postupka odvajanja tvari iz smjese koji je korišten u pokusu 2.

ekstrakcija ili kiselo-bazna ekstrakcija

Za točan naziv postupka

0,5 bodova

8.b) Postupak odvajanja tvari iz smjese korišten u pokusu 2 temelji se na Nernstovom zakonu razdjeljenja opisanom sljedećim izrazom:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad \begin{array}{l} K - \text{koeficijent razdjeljenja} \\ c_1, c_2 - \text{množinske koncentracije tvari u dvama otapalima koja se ne miješaju} \end{array}$$

Izračunaj masu tvari **F** zaostalu u vodi nakon jednog izmućkavanja s 20 mL organskog otapala koje se ne miješa s vodom ako je polazna masa tvari **F** otopljena u 30 mL vode iznosila 250 mg. Koeficijent razdjeljenja tvari **F** između organskog otapala i vode iznosi 22.

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_{(\text{F,org.otapalo})}/V_{(\text{organsko otapalo})}}{n_{(\text{F,voda})}/V_{(\text{voda})}} = \frac{m_{(\text{F,org.otapalo})}/V_{(\text{org.otapalo})}}{m_{(\text{F,voda})}/V_{(\text{voda})}} = \frac{m_{(\text{F,org. otapalo})} \times V_{(\text{voda})}}{m_{(\text{F,voda})} \times V_{(\text{org.otapalo})}}$$

$$m_{(\text{F,ukupno})} = m_{(\text{F,org.otapalo})} + m_{(\text{F,voda})} = 250 \text{ mg}$$

$$22 = \frac{(250 \text{ mg} - m_{(\text{F,voda})}) \times 30 \text{ mL}}{m_{(\text{F,voda})} \times 20 \text{ mL}} = \frac{750 \text{ mg} - 3 m_{(\text{F,voda})}}{2 m_{(\text{F,voda})}}$$

$$47 m_{(\text{F,voda})} = 750 \text{ mg}$$

$$m_{(\text{F,voda})} = 15,96 \text{ mg}$$

Za ispravno raspisan izraz za koeficijent razdjeljenja

Za ispravno raspisan izraz za ukupnu masu tvari **D**

Za točno uvrštene podatke u jednadžbu

Za točno izračunatu masu tvari **D** s odgovarajućom mjernom jedinicom

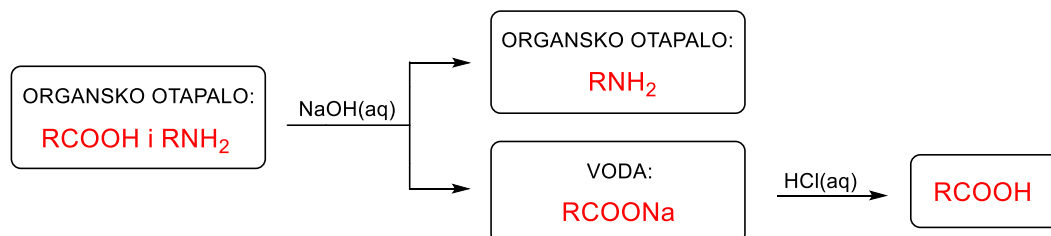
1 bod

0,5 bodova

0,5 bodova

1 bod

8.c) Popuni prikazanu shemu tako da upišeš općenite kemijske formule vrsta prisutnih u pojedinom otapalu tijekom postupka odvajanja RCOOH i RNH_2 iz smjese.



Za svaku točno napisanu kemijsku formulu 0,5 bodova

5 × 0,5 = 2,5 bodova