

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/2019

Kategória B

Školské kolo

SÚŤAŽNÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Školské kolo

Juraj Bujdák

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, PRIF UK, Bratislava

Maximálne 30 bodov Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (16 b)

Voda sa líši od väčšiny kvapalín tým, že má menšiu hustotu v tuhom skupenstve. Maximálna hustota vody v kvapalnom skupenstve je 1000 kg m^{-3} (pri tlaku 1 atm a teplote približne $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Hustota ľadu pri týchto podmienkach je 917 kg m^{-3} . S rastom teploty hustota kvapalnej vody mierne klesá. Napríklad, zohriatím vody na $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ klesne hustota na 983 kg m^{-3} .

a) Vypočítajte, o koľko percent klesne hustota kvapalnej vody pri premene kvapalnej vody ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) na ľad a o koľko pri zohriatí vody zo 4 na $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

b) Vypočítajte, aký objem (v nm^3) v priemere zaberá jedna molekula vody v kvapalnom skupenstve s hustotou 1000 kg m^{-3} . Molárna hmotnosť vody je $18,02 \text{ g mol}^{-1}$. Avogadrova konštanta má hodnotu $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

c) Porovnajte priemerné vzdialenosti medzi molekulami vody v kvapaline, ľade a vodných parách (uvedte znaky pre menšie, väčšie, rovnaké). Pre ktoré skupenstvo možno očakávať najväčší rozdiel?

Úloha 2 (14 b)

Destilovaná voda s malým obsahom rozpustených anorganických solí nevedie elektrický prúd, pretože elektrická vodivosť závisí od množstva nabitých častíc, čo predstavujú v prípade vody rozpustené ióny. Napriek tomu, aj destilovaná voda obsahuje malé množstvo iónov, ktoré vznikajú autoprotolýzou.

a) Napíšte rovnicu autoprotolýzy vody a pomenujte ióny, ktoré vznikajú.

b) Súčin koncentrácií iónov vznikajúcich autoprotolýzou dávajú tzv. autoprotolytickú konštantu, ktorá má hodnotu 10^{-14} . Tú možno odvodiť z rovnovážnej konštanty autoprotolýzy, pričom sa uvažuje jednotková aktivita neionizovanej vody. Pomocou koncentrácie jedného z iónov a autoprotolytickej konštanty možno vypočítať koncentráciu druhého z iónov. Vypočítajte koncentráciu OH^- iónov vo vodnom roztoku s $\text{pH} = 5$.

c) Voda pri reakcii s niektorými látkami môže reagovať ako kyselina alebo zásada. Napíšte rovnice chemických reakcií s nasledovnými látkami a uveďte poznámku, či voda v reakcii vystupuje ako kyselina alebo zásada (Brønstedova alebo Lewisova): NH_3 , CO_3^{2-} , CO_2 , HCOOH (kyselina mravčia), HCl , Na^+ .

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Školské kolo

Dušan Bortňák

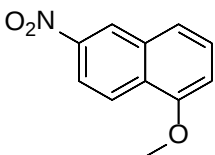
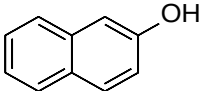
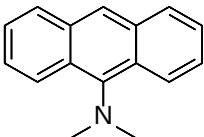
Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie FCHPT STU

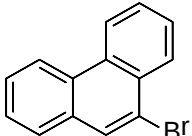
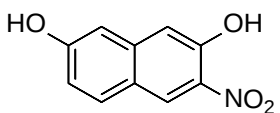
Maximálne 30 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (10 b)

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

- a)** doplňte chýbajúci názov alebo vzorec východiskovej aromatickej zlúčeniny,
b) nakreslite štruktúrny vzorec hlavného produktu ich elektrofilnej sulfonácie a produkt pomenujte.

Názov	Štruktúrny vzorec	Štruktúra hlavného produktu elektrofilnej sulfonácie	Názov produktu elektrofilnej sulfonácie
			
			
			
			

			
			
7-fluór-4-metoxynaftalén-2-ol			
kyselina 2- <i>terc</i> -butyl-4-metoxybenzén-sulfónová			
diamid kyseliny benzén-1,2-dikarboxylovej (ftalamid) *			
kyselina benzénkarboxylová			

* - pre substituent --CO--NH_2 sa používa predpona karbamoyl

Úloha 2 (15 b)

Aromatické sulfónové kyseliny ($\text{Ar--SO}_3\text{H}$) sú zväčšia bezfarebné tuhé látky. Sulfónové kyseliny majú relatívne nízke hodnoty $\text{p}K_{\text{a}}$, t.j. vyznačujú sa značnou kyslosťou. Napríklad kyselina *para*-toluénsulfónová (kyselina 4-metylbenzén-sulfónová; $\text{p}K_{\text{a}} = -2,8$) je cca desaťmiliónkrát silnejšia kyselina ako kyselina benzoová (benzénkarboxylová; $\text{p}K_{\text{a}} = 4,2$).

Najčastejšie sa pripravujú sulfonáciou činidlami ako kyselina sírová, oléum, prípadne oxid sírový. Zaujímavosťou sulfonácie je aj to, že táto reakcia je vratná, t.j. ak sa arénsulfónová kyselina ($\text{Ar--SO}_3\text{H}$) zahrieva vo vode, tak vzniká príslušný arén

(Ar-H) a kyselina sírová. Vratnosť tejto reakciu možno využiť pri chránení, resp. blokovaní reakčného miesta aromátu a jeho následným uvoľnením, tzv. deprotekciou (odstránením sulfónovej skupiny). Ďalej, ak sa taví arénsulfónová kyselina ($\text{Ar-SO}_3\text{H}$) so silnou bázou (tzv. alkalické tavenie sulfónových kyselín), napr. s hydroxidom sodným, vzniká z nej príslušný fenolát (Ar-ONa), ktorý následným okyslením možno previesť na fenol (Ar-OH).

S využitím týchto poznatkov a poznatkov o iných elektrofilných substitučných reakciách navrhnete prípravy dole uvedených zlúčenín (pri každej príprave musí byť použitá sulfonácia). Všetky organické zlúčeniny v reakčných schémach nakreslite pomocou štruktúrnych vzorcov.

a) S využitím sulfonácie v prvom stupni syntézy napíšte reakčnú schému prípravy 2-brómfenolu z fenolu (pri priamej nitrácii fenolu by bol 2-brómfenol len vedľajším produktom). Reakčná schéma musí obsahovať dve elektrofilné substitučné reakcie, z toho jedna je sulfonácia.

b) S využitím elektrofilnej chlorácie v druhom stupni syntézy napíšte reakčnú schému prípravy kyseliny 3-bróm-5-chlór-4-metylbenzénsulfónovej z toluénu (metylbenzénu). Reakčná schéma obsahuje elektrofilnú chloráciu, bromáciu a sulfonáciu.

c) S využitím elektrofilnej nitrácie prebiehajúcej v prvom stupni syntézy napíšte reakčnú schému prípravy 3-nitrofenolu z benzénu. Reakčná schéma obsahuje elektrofilnú sulfonáciu a alkalické tavenie sulfónovej kyseliny a jej okyslenie za vzniku príslušného substituovaného fenolu.

d) S využitím substitučnej deproteckie sulfoskupiny prebiehajúcej v poslednom stupni syntézy napíšte reakčnú schému prípravy 2,5-dibrómanilínu z anilínu (aminobenzénu). Reakčná schéma obsahuje tiež elektrofilnú bromáciu s nadbytkom brómu vo vode.

Poznámka: Reakciou anilínu s kyselinou sírovou vzniká najskôr soľ – hydrogensíran anilínia, ktorý sa pri zahrievaní dehydratuje, pričom vzniká kyselina *N*-fenylamido-sírová ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-SO}_3\text{H}$). Tá sa následne prešmykuje na kyselinu 4-aminobenzén-sulfónovú (sulfanilovú).

e) S využitím dvojnásobnej elektrofilnej nitrácie prebiehajúcej v poslednom stupni syntézy napíšte reakčnú schému prípravy 4-izopropyl-2,6-dinitrofenolu z kuménu

(izopropylbenzénu). Reakčná schéma obsahuje tiež substitučnú elektrofilnú sulfonáciu a elektrofilnú brómaciu s nadbytkom brómu vo vode.

Úloha 3 (5 b)

V tejto úlohe analyzujte vplyv sulfoskupiny kyseliny benzénsulfónovej na ďalšiu elektrofilnú nitráciu.

- a) Napíšte štruktúrny vzorec kyseliny benzénsulfónovej
- b) Aký bude hlavný produkt jej elektrofilnej nitrácie?
- c) Aký elektrónový efekt sulfoskupiny má najväčší vplyv na orientáciu elektrofilnej substitúcie kyseliny benzénsulfónovej?
- d) Elektrofilná nitrácia kyseliny benzénsulfónovej bude prebiehať ľahšie alebo ťažšie ako pri nesubstituovanom benzéne, resp. bude táto skupina aktivovať alebo deaktivovať benzénové jadro?
- e) Zoradte tieto zlúčeniny podľa ich reaktivity pri elektrofilných substitučných reakciách od najmenej po naviac reaktívnu:

kyselina benzénsulfónová, fenol, benzén a fenolát sodný.