

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/21

Kategória A

Domáce a školské kolo

PRAKTICKÉ ÚLOHY



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce a školské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 25 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

Cieľom praktickej činnosti v študijnom/školskom kole CHO je nacvičenie laboratórnych operácií typických pre odmernú analýzu s dôrazom na dosahovanie presných výsledkov. Na to využite praktickú prácu. Prípravná činnosť sa má venovať aj spôsobom vyhodnotenia analytického experimentu.

K vedomostiam potrebným pri riešení úloh analytickej praxe patria všeobecne chemické, ale aj matematické a fyzikálnochemické poznatky. Tieto sa získajú domácou prípravou štúdiom vhodnej literatúry. Ako pomôcka, čo všetko si treba pri príprave všímať, slúži 3. úloha, v ktorej je vybraté množstvo otázok týkajúcich sa analytických činností v laboratóriu a niektorých analytických metód.

Vyžadované/precvičované vedomosti a zručnosti

Meranie hmotnosti, meranie objemu kvapalín, príprava roztokov z tuhých látok a rozpúšťadiel, rozpúšťanie, zahrievanie kahanom a elektrickou platničkou, chladenie, zásady titrácie, výber acidobázických indikátorov, chemické výpočty (riedenie roztokov, štandardizácia odmerného roztoku, výpočet hmotnosti stanovovanej látky), priebeh titračnej krivky slabej viacsýtnej kyseliny silnou zásadou.

Odporúčaná literatúra:

M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.

A. Purdešová a kol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 2016.

P. Tarapčík a kol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.

J. Labuda a kol.: *Analytická chémia*, Bratislava, STU, 2014.

S. Kotrlý, L. Šůcha: *Chemické rovnováhy v analytické chemii*, SNTL, 1986.

Stanovenie celkového obsahu fosforečnanov v priemyselnom produkte

Úvod: Fosfor patrí medzi najdôležitejšie makrobiogénne prvky. V podobe fosforečnanov hrá dôležitú úlohu v životných procesoch tak živočíchov ako aj rastlín. Fosforečnany majú široké použitie v priemysle, poľnohospodárstve aj v domácnosti (úprava povrchov, čistenie a úprava vody, hnojivá, potravinárstvo, pracie prostriedky a pod.) Používajú sa vo forme kyselín a solí. Tieto látky môžu obsahovať jeden atóm fosforu(V) alebo viaceré. Potom sú to monofosfáty alebo polyfosfáty, u ktorých môže štruktúra byť lineárna, cyklická alebo zosietená.

Najjednoduchšími sú kyselina trihydrogenfosforečná (ortofosforečná) a jej soli, a lineárna kyselina tetrahydrogendifosforečná (pyrofosforečná) a jej soli.

Úloha 1: Acidobázické vlastnosti H_3PO_4 a $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Úloha/otázka 1a: Vyhľadajte v literatúre hodnoty rovnovážnych konštánt charakterizujúcich acidobázické rovnováhy týchto kyselín. Napíšte príslušné chemické rovnice.

Úloha/otázka 1b: Podiel látkového množstva konkrétnej chemickej formy látky v sústave k jej celkovému látkovému množstvu je distribučný koeficient δ . Napíšte túto vetu ako matematický vzťah.

Úloha/otázka 1c: Závislosť distribučných koeficientov od pH graficky vyjadruje distribučný diagram protolytickej rovnováhy. Nakreslite na základe poznatkov z literatúry distribučné diagramy pre tieto dve látky.

Úloha/otázka 1d: Vysvetlite, v akom vzťahu sú rovnovážne konštanty disociácie K_a týchto kyselín a rovnovážne konštanty protonizácie K_H zodpovedajúcich aniónov.

Úloha/otázka 1e: Vysvetlite, čo je to termodynamická konštanta rovnováhy a podmienená konštanta rovnováhy (pri ďalších úvahách a výpočtoch používajte len konštanty platné pre iónovú silu $I = 0$).

Úloha/otázka 1f: Uvedte, za akých podmienok (pH) bude daná „látko“ prakticky nedisociovaná (protonizovaná) a naopak, kedy bude úplne disociovaná.

Úloha/otázka 1g: Rozhodnite, pri akých hodnotách pH existujú v roztoku prevládajúco jednotlivé formy daných látok.

Úloha/otázka 1h: Vypočítajte/Uved'te, pri akých hodnotách pH existujú v roztoku jednotlivé formy daných látok (dvoch za sebou nasledujúcich v postupnej disociácii) v približne rovnakých množstvách.

Úloha/otázka 1i: Napíšte rovnicu pre dimerizáciu kyseliny fosforečnej a ukážte výpočtom, že podiel dimérnej formy je malý (K_{dim} je približne 10^{-3}).

Úloha/otázka 1j: Zostrojte titračné krivky príslušných kyselín s NaOH (závislosť pH titrovanej zmesi od prídavku NaOH). Zostrojte tieto krivky aj pre zmes kyselín. Diskutujte možnosť vizuálnej (a inej) indikácie pri tejto titrácii. Pri tejto úlohe môžete použiť vhodné programy dostupné z literatúry alebo na internete.

Úloha/otázka 1k: Pri stanovení H_3PO_4 sa kvapalná vzorka kvantitatívne preniesla do 100 cm³ odmernej banky a doplnila po značku destilovanou vodou. Na titráciu sa pipetovalo 20 cm³ tohto roztoku. Titrovalo sa na metyloranž a priemerná spotreba odmerného roztoku NaOH bola 9,65 cm³. Na štandardizáciu NaOH sa navážilo 0,6227 g dihydrátu kyseliny šťaveľovej do 100 cm³ odmernej banky. Na titráciu sa odpipetovalo 10 cm³ tohto roztoku, pričom priemerná spotreba NaOH bola 5,099 cm³. Vypočítajte hmotnosť H_3PO_4 v miligramoch vo vzorke.

Úloha/otázka 1l: Pre každý titračný experiment pri Úlohe 2, ešte pred experimentom vypočítajte predpokladanú spotrebu odmerného roztoku.

Úloha 2: Stanovenie celkového obsahu fosforečnanu v hnojive.

Fosfátové priemyselné produkty môžu byť zmesou viacerých foriem fosforečnanov, Váš objekt merania je tuhá látka, kde fosfor má formu monofosforečnanu a difosforečnanu. Máte zistiť zastúpenie týchto dvoch foriem a celkové množstvo fosforu v materiáli.

Pomôcky:

kadičky 2x 150 cm³, 1x 250 cm³, odmerné valce 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³, kvapkadlá (plastová Pasteurova pipeta) a pod., byreta 25 cm³, nedielikovaná pipeta 10 cm³, 25 cm³, 500 cm³, 250 cm³, 2x 100 cm³ odmerná banka, 2x 250 cm³ titračné banky, plastová fľaša 100 – 200 cm³,

Erlenmayerova banka s úzkym hrdlom 250 cm³, hodinové sklíčko alebo analytický lievik na uzavretie banky pri varení,

zahrievanie (elektrická platňa alebo kahan a keramická sieťka),

predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy a pomôcky na váženie.

Chemikálie a roztoky:

tuhá $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (v kvalite p.a.), tuhý hydroxid sodný NaOH,
roztok ZnSO_4 (12,5 %),
roztok AgNO_3 (10 %),
roztok CaCl_2 ($0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) neutralizovaný na metyloranž,
indikátory: tymolftaleín, metyloranž (oblasť indikácie pri pH 3,0 až 4,4), (alternatívne brómfenolová modrá 3,0 až 4,6, brómkrezolová zeleň 3,8 až 5,4),
kyselina sírová (zriedená 1:1),
destilovaná voda.

Poznámka: Pri tejto alkalimetrickej práci sa v niektorých krokoch môže prejaviť vplyv oxidu uhličitého, ktorý sa zo vzduchu dostáva do alkalických chemikálií a roztokov. Preto je potrebná zvláštna príprava činidiel, najmä roztoku NaOH. Okrem toho, hydroxid sodný nemá vlastnosti základnej látky, lebo pohlcuje nie len vzdušný oxid uhličitý, ale aj vzdušnú vlhkosť a teda ako tuhá látka nemá presne definované zloženie. Roztok pripravený obvyklým spôsobom nemá presne známu koncentráciu, roztok musíme štandardizovať. Najčastejšie používanou základnou látkou je dihydrát kyseliny šťaveľovej.

Pokyn: Pre jednotlivé titračné experimenty vykonajte dostatočný počet opakovaných stanovení (minimálne po tri opakované titrácie s dostatočne zhodným výsledkom).

Postup

1. Príprava bezuhličitanového odmerného roztoku NaOH ($0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Krok 1a: Príprava „nasýteného“ (50% roztoku) roztoku NaOH

Rozpúšťaním 50 g NaOH v 50 cm^3 destilovanej vody pripravte koncentrovaný (takmer nasýtený) roztok NaOH. V tomto roztoku je uhličitan sodný nerozpustný a usadí sa v podobe kalu na dne nádoby pri stáť roztoku. Po rozpustení perličiek hydroxidu opatrne prelejte pripravený roztok do plastovej fľaše a nechajte do druhého dňa stáť.

Bezpečnostné upozornenie: Pri práci dodržte bezpečný postup: Odvážený hydroxid sodný pridávajte do kadičky s destilovanou vodou postupne, pomaly a za stáleho miešania. Použite rukavice a okuliare, alebo bezpečnostný štít.

Pri ďalšej práci odoberajte roztok tak, aby ste nezvírili usadeninu na dne nádoby, teda z hornej vrstvy roztoku. Odmerajte približnú hustotu pripraveného roztoku. Odvážte prázdny suchý odmerný valec (10 cm^3) – hmotnosť m_0 . Plastovým kvapkadlom

preneste koncentrovaný roztok do valca po značku – objem V) a zistíte hmotnosť naplneného valca – m_1 .

Vypočítajte hustotu roztoku vo valci a uvažte, aká je presnosť tohto merania.

Krok 1b: Príprava bezuhlíčitánového odmerného roztoku NaOH

Podľa zistenej hustoty pripraveného koncentrovaného roztoku NaOH určite pomocou tabuliek jeho približnú látkovú koncentráciu.

Pripravte 500 cm^3 (V_0) asi $0,15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku NaOH. Vypočítajte potrebné množstvo (objem V_1) koncentrovaného roztoku NaOH na prípravu požadovaného roztoku. Pomocou vhodného odmerného valca odmerajte približne vypočítané množstvo a v odmernej banke ho doplňte po značku prevarenou a rýchlo ochladenou deionizovanou vodou.

2. Príprava štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej

Pripravte $250,00\text{ cm}^3$ (V_2) asi $c_{\text{šť}} = 0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny šťaveľovej.

Vypočítajte potrebnú hmotnosť m_2 dihydrátu kyseliny šťaveľovej (základná látka) na prípravu tohto roztoku. Vypočítané množstvo odvážte s analytickou presnosťou a kvantitatívne ho rozpustíte v destilovanej prevarenej a ochladenej vode. V odmernej banke objemu V_2 doplňte roztok po značku destilovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu vami pripraveného štandardného roztoku.

3. Štandardizácia odmerného roztoku NaOH (metóda podľa Bruhnsa):

Do titračnej banky pipetujte objem V_3 $25,00\text{ cm}^3$ štandardného roztoku $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), pridajte 25 cm^3 destilovanej vody, 1 až 2 kvapky indikátora metyloranž. Titrujte roztokom NaOH ($0,15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) do vymiznutia ružovej farby. Približne $0,2\text{ cm}^3$ pred bodom ekvivalencie pridajte 10 cm^3 roztoku CaCl_2 ($0,4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) zneutralizovaného na metyloranž. Po pridaní CaCl_2 musí roztok získať svoje pôvodné svetloružové zafarbenie. Dokončíte titráciu až do úplného vymiznutia ružovej farby (objem V_4). Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku NaOH.

4. Stanovenie fosforečnanov vo vzorke materiálu

Tuhá vzorka obsahujúca fosforečnany sa rozpustí v nadbytku silnej kyseliny. Potom je možné stanoviť titráciou do I. stupňa súčet tohto nadbytku a kyseliny fosforečnej. Pokračovaním v titracii do II. stupňa sa zistí spotreba medzi I. a II. stupňom, ktorá zodpovedá obsahu samotnej kyseliny fosforečnej (resp. fosforečnanov v pôvodnej vzorke). To platí pre prípad, ak vzorka obsahuje len ortofosforečnany. V prítomnosti kondenzovaných fosforečnanov (polyfosfátov) je potrebná ich depolymerizácia. Povarením polyfosfátov so silnou kyselinou prebehne depolymerizácia v priebehu 30 minút (pri pH menej ako 1,4). Tým sa všetky fosfáty premenia na kyselinu monofosforečnú (nakoniec bude táto kyselina v zmesi s pridanou silnou kyselinou).

4a Stanovenie celkového obsahu fosforečnanov

Do Erlenmeyerovej banky navážte $m_3 = 2,5$ g vzorky, pridajte 50 cm^3 vody a 4 cm^3 H_2SO_4 (1:1). Obsah banky povarte asi 30 minút. Po ochladení roztok prelejte do odmernej banky (V_5 , 100 cm^3) a doplňte po značku destilovanou vodou.

Na titráciu pipetujte $V_6 = 25\text{ cm}^3$. Titrujte odmerným roztokom NaOH do 1. stupňa, teda na metyloranž, spotrebovaný objem V_7 . Zmenu sfarbenia je vhodné porovnávať s roztokom indikátora v porovnávacom roztoku NaH_2PO_4 s približne rovnakou koncentráciou, objemom a množstvom indikátora v rovnakej titračnej banke.

Doplňte byretu po nulovú značku. Potom pridajte indikátor tymolftaleín a zmes titrujte do druhého stupňa spotrebovaný objem V_8 . Žlté sfarbenie prvého indikátora a vznikajúce modré sfarbenie druhého indikátora poskytnú zelené sfarbenie v bode ekvivalencie.

Chemickými rovnicami osvetlite princíp stanovenia.

Príprava vzorky pre nasledujúci postup 4b alebo 4c:

Vzorku hmotnosti m_4 (asi 5 g) rozpustíte vo vode a v odmernej banke 100 cm^3 sa doplňte po značku (V_9)

4b Stanovenie obsahu difosforečnanov

Z roztoku vzorky pipetou odoberte $10,00\text{ cm}^3$ (V_{10}) do titračnej banky, pridajte indikátor metyloranž (brómfenolová modrá pH = 3,8) a toľko kyseliny, aby sa práve zmenilo sfarbenie. Potom do titračnej banky z byrety pridávajte odmerný roztok hydroxidu práve do zmeny sfarbenia. Pridajte 10 cm^3 12,5% $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s pH = 3,8. Pridaním ZnSO_4 sa vyzráža $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Zmes premiešavajte 2 minúty a titrujte znova

odmerným roztokom NaOH do príslušnej zmeny sfarbenia, spotreba V11. Titrovať treba pomaly, stabilita sfarbenia má byť aspoň 5 minút. (Roztok obsahuje len ortofosforečnan, môže sa postupovať ďalej ako pri časti 4a – pridá sa tymolftaleín a ďalej titruje znova do príslušnej zmeny sfarbenia.)

4c Stanovenie obsahu fosforečnanov

Z roztoku vzorky pipetou odoberte 10,00 cm³ (V12) do titračnej banky, pridajte indikátor metyloranž (brómfenolová modrá pH = 3,8) a toľko kyseliny, aby sa práve zmenilo sfarbenie. Potom do titračnej banky z byrety pridávate odmerný roztok hydroxidu práve do zmeny sfarbenia. Pridaním AgNO₃ (20 cm³ 10 % roztoku AgNO₃) sa vyzráža Ag₃PO₄, sfarbenie sa mení na červenú. Byretu sa doplňte po nulovú značku a zmes v titračnej banke sa titruje znova do príslušnej zmeny sfarbenia – spotreba V13.

Vyhodnotenie:

Vypočítajte hmotnostné (%) zastúpenie PO₄³⁻ a P₂O₇⁴⁻ a celkový obsah (%) fosforu v materiáli.

Úloha 3: Všeobecné chemické a súvisiace otázky/problémy s uplatnením v praxi analytickej chémie – domáce štúdium vyriešte nasledujúce podúlohy s využitím vhodnej literatúry a iných zdrojov informácií.

A) Všeobecne – odmerná analýza:

Úloha/otázka 3a: Definujte základnú látku v analytickej chémii.

Úloha/otázka 3b: Vymenujte, aké vlastnosti má mať základná látka pre odmernú analýzu.

Úloha/otázka 3c: Vymenujte základné látky používané v alkalimetrii a acidimetrii.

Úloha/otázka 3d: Vysvetlite, čo rozumieme pod pojmom „štandardizácia roztoku“.

Úloha/otázka 3e: Uvedte, aký je rozdiel medzi pojmami „koncový bod titrácie“ a ekvivalentný bod titrácie“.

Úloha/otázka 3f: Odmerný valec má v označení na povrchu nápis „In“. Vysvetlite, čo to znamená.

Úloha/otázka 3g: Opíšte podrobne postup merania objemu pomocou nedelenej pipety.

Úloha/otázka 3h: Pri čistení laboratórneho odmerného skla bola použitá horúca voda a sušilo sa za tepla. Diskutujte správnosť tohto postupu.

Úloha/otázka 3i: Pri príprave roztoku zriedenej kyseliny sírovej 1:2 experimentátor nalial do odmernej banky do tretiny vodu, pridal rovnaký podiel kyseliny a doplnil vodou po značku. Postupoval správne?

Úloha/otázka 3j: Pri napíňaní byrety zostali v trubici so stupnicou bublinky vzduchu, ktoré pri meraní (vypustení časti kvapaliny nad nimi) zostali na svojom mieste. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Úloha/otázka 3k: Pri napíňaní byrety zostala pod kohútom vzduchová bublina, ktorá pri titráciách zostala pod kohútom. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Úloha/otázka 3l: Pri priamom titračnom stanovení experimentátor pri príprave odmerného roztoku nepremiešal dostatočne odmerný roztok v odmernej banke. Uvedte, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Úloha/otázka 3m: Pri priamom titračnom stanovení experimentátor použil nevysušenú titračnú banku. Vysvetlite, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Úloha/otázka 3n: Pri opakovaných experimentoch z viacerých výsledkov získavate jeden reprezentatívny. Opíšte, ako ho určíte.

Úloha/otázka 3o: Napíšte rovnice a vhodný indikátor alkalimetrického stanovenia H_3PO_4 do 1. a 2. stupňa.

Úloha/otázka 3p: Vysvetlite, prečo podľa pracovného postupu nebola na prípravu koncentrovaného roztoku NaOH potrebná prevarená voda ako na prípravu zriedeného roztoku v tomto kroku.

Úloha/otázka 3q: Vysvetlite, prečo je možné stanovenie H_3PO_4 titráciou zvlášť do 1. a do 2. stupňa.

Úloha/otázka 3r: Vysvetlite, prečo nie je možné stanovenie H_3PO_4 jednoduchou titráciou do 3. stupňa? Ako by ste dosiahli prístupnosť tohto posledného vodíkového iónu reakcií s hydroxidom?

Úloha/otázka 3s: Vysvetlite zmysel použitia CaCl_2 v metóde štandardizácie roztoku NaOH podľa Bruhnsa.

Úloha/otázka 3t: Vysvetlite, prečo sa pri štandardizácii roztoku NaOH s roztokom $(\text{COOH})_2$ pridáva CaCl_2 až tesne pred dosiahnutím bodu ekvivalencie.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce a školské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala, Matej Žabka

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na prípravu esterov karboxylových kyselín.

Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti zo syntézy, izolácie, čistenia (ako sú extrakcia, filtrácia za normálneho a zníženého tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako sú tenkovrstvová chromatografia, NMR a IČ spektroskopia).

Tak isto ako v predošlých dvoch ročníkoch, aj v tomto ročníku CHO bude organická syntéza hodnotenou súčasťou krajského kola CHO.

Odporúčaná literatúra:

Ľubovoľná príručka praktickej organickej syntézy, napr.:

- a) P. Elečko, M. Mečiarová, M. Putala, M. Sališová, J. Šraga: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 1998.
- b) P. Magdolen, M. Mečiarová, V. Poláčková, E. Veverková: *Praktikum z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2016.

Príprava bionafty

Bionaftu je možné pripraviť transesterifikačnou reakciou, kedy ester karboxylovej kyseliny reaguje s iným alkoholom než ten, aký má východiskový ester zabudovaný vo svojej štruktúre. Výsledkom je výmena alkoxidovej skupiny a vytesnenie pôvodného alkoholu. V zmysle zelenej chémie sa hľadajú také možnosti palív, ktoré sú šetrné k životnému prostrediu a je možné ich pripraviť z obnoviteľných zdrojov.

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť bionaftu reakciou esteru karboxylovej kyseliny (rastlinný olej) s izopropylalkoholom.

Materiál a pomôcky:

Miešadlo s ohrevom alebo elektrický varič, lyžička, 100 ml banka s okrúhlym dnom, 3 x 100 ml kadička, 25 ml odmerný valec, stojan, lapáky, svorky, spätný chladič, vodný alebo olejový kúpeľ, Pasteurova pipeta, savička, 5 ml pipeta s pipetovacím balónikom alebo byreta, 100 ml oddeľovací lievik, 2 x liehový kahan, filtračný lievik, magnetické miešadielko alebo varné kamienky, 2 x hadica na chladič, kovový kruh, pinzeta, nožnice, filtračný papier, ochranné okuliare, ochranné rukavice, laboratórny plášť.

Poznámka: laboratórne sklo je možné použiť aj v iných veľkostiach podľa dostupnosti miestneho vybavenia.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Rastlinný olej (slniečnicový alebo repkový), v uzavretej fľaši	-	-
Izopropylalkohol (propán-2-ol), v pôvodnej sklenenej fľaši	225, 319, 336	210, 305/351/338, 370/378, 403/235
Kyselina sírová 96 % , v pôvodnej sklenenej fľaši	290, 314	280, 301/330/331, 303/361/353, 305/351/338/310
Chlorid sodný (nasýtený vodný roztok), v pôvodnej sklenenej fľaši (postačí rozpustiť bežne dostupnú kuchynskú soľ)	-	-
Síran sodný (bezvodý), v pôvodnej označenej nádobe	-	-

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na <http://www.sigmaaldrich.com> pre koncentrované látky

Výstražné upozornenia (H-vety)

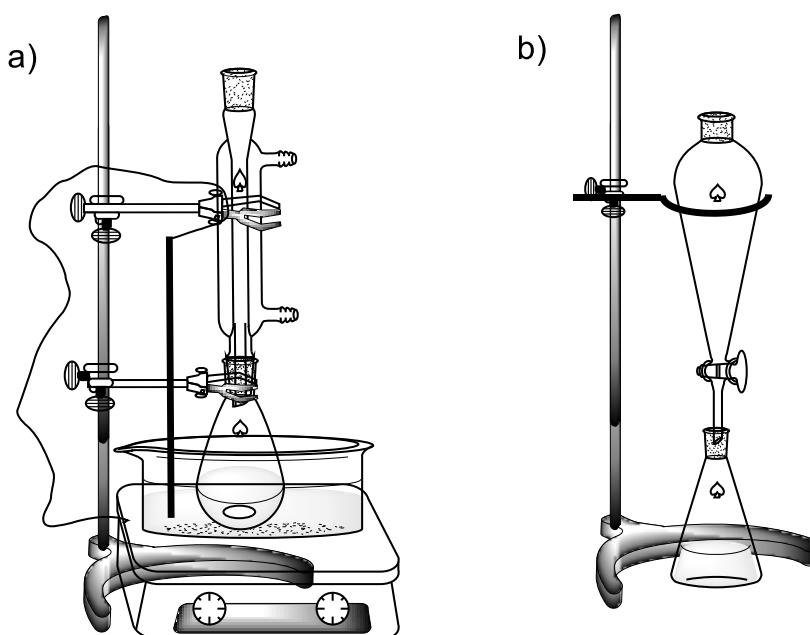
H 225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 290	Môže byť korozívna pre kovy.
H 314	Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
H 319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H 336	Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 280** Noste ochranné rukavice / ochranný odev / ochranné okuliare / ochranu tváre.
- P 301/330/331** PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. NEVYVOLÁVAJTE zvracanie.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 305/351/338/310** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.



Obrázok 1: Aparatúra a) pre reakciu, b) pre extrakciu.

Pracovný postup

Transesterifikácia:

Do lapáku na stojan uchyťte 100 ml banku s okrúhlym dnom a nalejte do nej 8 ml čistého izopropylalkoholu. Do banky pridajte pomocou Pasteurovej pipety 1 ml 96 % kyseliny sírovej (Pozor! Reakčná zmes sa samovoľne zahrieva. Koncentrovanú kyselinu sírovú pridá učiteľ.) a magnetické miešadielko alebo varné kamienky, aby ste zabránili utajenému varu. Zmes premiešajte. Následne pridajte 20 ml rastlinného oleja a na banku nasadte spätný chladič so zapojením vody vzostupne (**obr. 1a**) (v prípade nedostupnosti rozvodu vody použite vzdušný chladič). Pod banku dajte magnetické miešadlo alebo elektrický varič spolu s vodným alebo olejovým kúpeľom, reakčnú zmes miešajte a udržiajte vo vare po dobu 90 minút (teplota varu izopropylalkoholu je 82 °C) (**obr. 1a**). Po uplynutí tejto doby vypnite ohrievanie, aparatúru zdvihnite nad kúpeľ a nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu.

Extrakcia:

Vychladenú reakčnú zmes preneste bez miešadielka či varných kamienkov do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojane a podložte ho kadičkou (**obr. 1b**). Spodnú vrstvu oddeľte a vrchnú premyte nasýteným roztokom NaCl (2 x 20 ml). Premývanie uskutočnite nasledovne – pridajte 20 ml nasýteného vodného roztoku NaCl, lievik uzavrite, obráťte ústím dohora, pretrepte a potom otvorte kohút na uvoľnenie tlaku (pri otváraní smeruje spodný otvor lievika nahor, počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!). Lievik umiestnite späť do kruhu, odzátokujte ho a počkajte pokiaľ sa nevytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná vrstva) a organickou fázou (horná vrstva). Následne vodnú vrstvu vypustíte do 100 ml kadičky a tento proces ešte raz zopakujte. Organickú vrstvu vylejte cez vrchný otvor lievika do čistej 100 ml kadičky. Pridajte bezvodý Na₂SO₄, zmes premiešajte a nechajte stáť do vyčistenia roztoku. Následne zmes prefiltrujte do vopred odváženej kadičky. Diferenčným vážením zistíte hmotnosť získaného produktu. (Na *obr. 1b* je namiesto kadičiek nakreslená Erlenmeyerova banka.)

Testy na prítomnosť produktu:

1. Horenie: Do jedného prázdneho liehového kahana s knôtom nalejte východiskový rastlinný olej a do druhého získaný produkt – bionaftu. Zapáľte obidva kahany a pozorujte rozdiely v priebehu horenia.

2. Viskozita: Naplňte pipety alebo byrety po značku v jednom prípade východiskovým rastlinným olejom a v druhom získaným produktom – bionaftou. Odmerajte čas, za ktorý vytečie ten istý objem rôznych zlúčenín.

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte dioptrické okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia (kontaktné šošovky nie sú povolené). Dlhé vlasy majte zopnuté. Pri práci používajte ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $\rho(i\text{-PrOH}) = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho(\text{rastlinný olej}) = 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho(\text{glycerol}) = 1,26 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho(\text{bionafta}) = 0,87 \text{ g.cm}^{-3}$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (10 b)

Uvedte hmotnosť získaného produktu v gramoch.

Úloha 2 (1,6 b)

- Nakreslite reakčnú schému prípravy bionafty, pričom východiskový rastlinný olej znázorníte ako triacylderivát glycerolu obsahujúci zvyšky kyseliny stearovej, olejovej a linolovej v pomere 1:1:1.
- Určte, ktorá východisková látka je limitujúca pre rozsah reakcie.
- Vypočítajte teoretický výťažok produktu v gramoch a Váš výťažok v percentách. Pre produkt použite priemernú molárnu hmotnosť troch vznikajúcich esterov.
- Vypočítajte konverziu limitujúcej východiskovej látky, ak by ste reakciu predčasne ukončili a izolovali jej 2,53 g.

Úloha 3 (1,5 b)

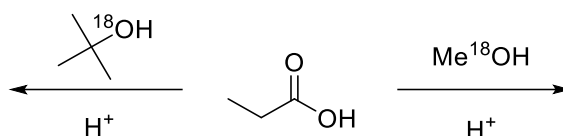
Máte k dispozícii racemický alkohol pentán-2-ol a kyselinu (S)-2-fenyl-2-metoxyetánovú.

- Napíšte ich vzájomnú reakciu v kyslom prostredí. Oba produkty reakcie pomenujte a taktiež vyznačte priestorové usporiadanie pomocou prerušovaných resp. hrubo zvýraznených väzieb. V akom vzťahu sú voči sebe produkty z pohľadu stereochemie? Majú rovnaké alebo odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti? Akou separačnou metódou by ste ich od seba dokázali oddeliť?

- b) Napíšte reakciu bázyckej hydrolýzy v prostredí vodného roztoku NaOH pre oba produkty z predchádzajúcej reakcie, taktiež s vyznačením stereochemickej informácie. Ako sa nazýva takáto metóda delenia enantiomérov?

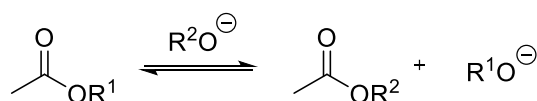
Úloha 4 (1,0 b)

Mechanizmus kyslo katalyzovanej esterifikácie sa môže líšiť v závislosti od použitého alkoholu. Tento rozdiel vieme dokázať napríklad tzv. izotopovým značením. Napíšte produkty reakcií karboxylovej kyseliny s alkoholmi so zabudovaným izotopom kyslíka ^{18}O . Vyznačte výskyt izotopového kyslíka v produktoch a napíšte aj mechanizmus oboch reakcií.



Úloha 5 (0,9 b)

Nakreslite energetický diagram všeobecnej transesterifikácie ako krivku potenciálnej energie reagujúcich molekúl na ceste k produktu s vyznačením polohy intermediátu (krivka hodnôt energie pozdĺž reakčnej koordináty). Energie tranzitných stavov považujte za rovnaké pri rôznych reagujúcich alkoholoch. Pri použití ekvimolárnych množstiev východiskových látok dosiahneme rovnováhu, keď sú oba estery zastúpené v zmesi približne na 50 %. Akým spôsobom by ste zabezpečili, aby sa rovnováha posunula na stranu produktov? Pomocou hodnôt v tabuľke navrhnete ďalší spôsob, ako by ste zabezpečili posun rovnováhy na stranu produktov pri príprave vyšších esterov z metylesterov karboxylových kyselín.



alkohol	pK _a	teplota varu / °C	počet uhlíkov
metanol	15,5	64,7	1
etanol	15,9	78,2	2
propán-1-ol	16,0	97,0	3
bután-1-ol	16,1	117,7	4
pentán-1-ol	16,8	137	5