

Przykładowy  
arkusz maturalny

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

# Chemia

w Szkole

Nr 2  
marzec/kwiecień  
2015

315 (LXI) indeks 354562

CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)

**Synteza octanu miedzi (II)**

– doświadczenia

**Tryboluminescencja**

związku kompleksowego miedzi (I)

**Zadania i rozwiązania**

II etapy Krajowej Olimpiady Chemicznej

**Zadania testowe**

dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych

## Zapachy

**Czym pachnie skóra?**

**Olejki eteryczne**

– teoria, doświadczenia i zadania



9 770411 863501





Szanowni Państwo

Zamierałem właśnie rozpocząć pisanie tego tekstu na zupełnie inny, pogodny temat, kiedy dziś, 4 marca, media (w tym, m.in.: www.interia.pl) doniosły, iż pojawił się na stronie Najwyższej Izby Kontroli (http://www.nik.gov.pl/) raport o egzaminach w oświacie...

Oto wybrane tezy tego raportu, dotyczące lat 2009–2014. Centralna Komisja Egzaminacyjna nie nadzorowała właściwie przeprowadzania egzaminów i oceniania prac. Co czwarta praca egzaminacyjna (dokładniej 2600 na 10 000) okazała się ŻŁE sprawdzona. Nie poddano weryfikacji wszystkich testów sprawdzanych przez nierzetelnych (niekompetentnych?) egzaminatorów, z których zaledwie trzech (na 180 tysięcy!) utraciło swoje uprawnienia. Arkusze egzaminacyjne tworzone były, w w/w okresie, na podstawie dziewięciu(!) różnych procedur (gdy CKE miała przy tym kolejno pięciu szefów) przez komisje okręgowe, z których każda ustalała własne zasady wglądu do prac i ich weryfikacji, ponieważ nie miała określonych przez CKE wymogów. Błędne zadania wykryte przez komisje zastępowano co prawda innymi, ale poprawności tych nowych już nie sprawdzano.

Autorzy raportu podnoszą również brak pogłębionej, jakościowej, a nie tylko ilościowej analizy wyników egzaminu, przez co jej przydatność dla oceny poziomu edukacji i sposobu jego podwyższenia była bardzo ograniczona. Ciekawe jest też załączenie opinii rektorów szkół wyższych, z których aż 26 (na łączną liczbę 37) wyraziło negatywną opinię na temat egzaminu maturalnego jako miarodajnego potwierdzenia kwalifikacji kandydatów na studia wyższe, z następujących powodów: skrócenie nauki w liceach do trzech lat, zbyt niski próg zaliczania matur, faworyzowanie w egzaminach zdolności zaledwie odtwórczych, brak umiejętności analizowania problemów itp. itd. Ale czy na pewno jesteśmy tymi zarzutami zaskoczeni?

Nie poprzestawajmy jednak tylko na tych smutnych konstatacjach. Niniejszy numer naszego czasopisma można nazwać „pachnącym” – znajdą w nim Państwo niezwykle oryginalne opracowanie o zapachu ludzkiej skóry i ciekawe zestawienie wiadomości o olejkach eterycznych, uzupełnione zestawem stosownych doświadczeń. Niezawodny p. mgr Marek Ples jak zawsze oczaruje Państwa opisem kolejnego efektownego doświadczenia – tym razem ilustrującego zjawisko tryboluminescencji na przykładzie kompleksu miedzi. Prosta synteza innego kompleksu miedzi opisuje p. mgr Iwona Orlińska. Wiem, że nauczyciele niecierpliwie czekają na przykładowe szkolne zadania i w tym numerze Państwo je znajdują, podobnie jak tematy II etapu Krajowej Olimpiady Chemicznej. Gorąco zachęcam nauczycieli do dzielenia się na naszych łamach swoimi propozycjami zadań!

## Nauka i technika

### 4. Ciekawostki

Marek Orlik

### 12. Czym pachnie skóra?

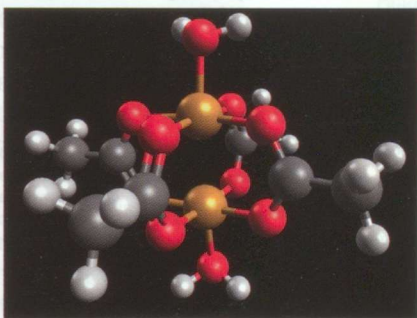
Beata Grabowska-Polanowska, Jacek Faber, Ireneusz Śliwka



## Metodyka i praktyka szkolna

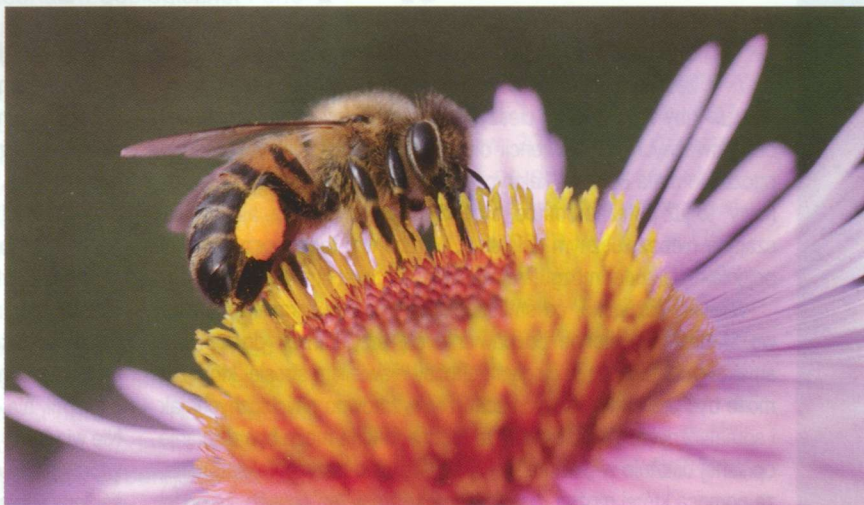
### 6. Synteza octanu miedzi(II) – możliwości dydaktyczne

Iwona Orlińska



### 10. Fiat lux! Tryboluminescencja związku kompleksowego miedzi(I)

Marek Ples



## Spis treści



### 35. Propozycja zadań testowych dla uczniów szkół

ponadgimnazjalnych z zakresu reakcje utlenienia i redukcji, szereg napięciowy metali

• Małgorzata Czaja

### 38. Co tak ładnie pachnie – o olejkach eterycznych: teoria, doświadczenia i zadania

• Joanna Kurek



### 48. Przykładowy arkusz maturalny – wybór zadań

• Jadwiga Stachowicz, Urszula Głaszcz, Jadwiga Berecka

## Konkursy i olimpiady chemiczne

### 20. 61. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap II

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Chemia  
w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce: Fotolia

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) Adres redakcji ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 Wydawca Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com Prenumerata Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2015/, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01 Reklama Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com Skład i famanie Vega design Druk i oprawa Pabianickie Zakłady Graficzne SA, 95-200 Pabianice, ul. P. Skargi 40/42

Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów, zastrzega sobie prawo formalnych zmian w treści artykułów i nie odpowiada za treść płatnych reklam.

NUMER 2 MARZEC/KWIECIEŃ 2015 315 (LXI) indeks 354562 ISSN 0411-8634

www.aspress.com.pl

## Czarna herbata przeciwko osteoporozie?

Wiele napisano o zdrowotnych zaletach zielonej herbaty, w porównaniu z herbatą czarną. Okazuje się jednak, że składniki czarnej herbaty mogą wykazywać więcej pożytecznych działań niż dotychczas sądzono. Zdaniem japońskich naukowców z Uniwersytetu w Osace [1, 2] jedną z nich jest przeciwutleniacz – teaflawina-3, która powstaje w trakcie wytwarzania czarnej herbaty – w wyniku utleniania catechin obecnych w dużych ilościach w herbacie zielonej [3].

O korzystnych działaniach teaflawiny-3 wiemy już co prawda od pewnego czasu [3], ale nowoodkryte jej korzystne działanie polegać ma na hamowaniu postępów osteoporozy [1, 2] (podobne działanie przypisuje się jednak także herbacie zielonej [4]). Wiadomo, że osteoporoza to problem wielu osób w starszym wieku, w przeważającym stopniu – kobiet, zatem zalecenie wydaje się proste – pijmy (także) czarną herbatę.

Pewne wątpliwości może jednak budzić zestawienie znacznego przeciwieństwa spożycia czarnej herbaty, chyba najbardziej popularnego napoju w naszym kraju, z poważnym zarazem problemem osteoporozy, z jakim boryka się u nas wiele starszych osób. Może więc należy pić jeszcze więcej czarnej herbaty niż zwykle? Okazuje się, że osoba ważąca 60 kg powinna wypijać 60 filiżanek czarnej herbaty co trzy dni.

Na koniec informacja równie istotna, co typowa – opisany wyżej korzystny efekt teaflawiny-3 zaobserwowano do tej pory w badaniach na myszach, cierpiących na osteoporozę, którym przez dłuższy czas podawano teaflawinę-3 bezpośrednio do krwi. Przyjmuje się, że zasadniczy mechanizm obserwowanego powstrzymywania degeneracji kości jest następujący: ich prawidłowa regeneracja wymaga odpowiednich proporcji między zawartością komórek okre-



Foto Fotolia

ślanych jako osteoklasty i osteoblasty. Przyczyną osteoporozy jest zbyt duża zawartość osteoklastów, wynikająca z działania enzymu – metylotransferazy DNA, którego niekorzystne w tym przypadku działanie ogranicza właśnie teaflawina-3.

Oczywiście, pijąc od dziś więcej czarnej herbaty, nie zapominajmy o dostarczaniu organizmowi także związków wapnia – taka jest aktualna rekomendacja głównego autora opisanych wyżej badań, Keizo Nishikawy.

- [1] <http://fakty.interia.pl/tylko-u-nas/news-odkryto-zaskakujace-wlasciwosci-popularnego-napoju,nld,1678039>
- [2] <http://www.nature.com/nm/journal/vaop/ncurrent/full/nm.3774.html>
- [3] [http://eherbata.pl/herbata\\_czarna\\_zielona\\_roznice\\_przeciwutleniacze.html](http://eherbata.pl/herbata_czarna_zielona_roznice_przeciwutleniacze.html)
- [4] <http://www.emedexpert.com/tips/greentea.shtml>

## Feksaramina – „urojone pożywienie”

### Przed następnym tłustym czwartkiem...

Co prawda tłusty czwartek to niedawna przeszłość, ale nie zaszkodzi już teraz poczynić przygotowania do następnego, aby móc w pełni cieszyć się doznaniem natury smakowej bez poważnych konsekwencji dla zdrowia. W istocie nawet jeden pączek to mała bombka kaloryczna, a typowy „zestaw tłustoczwartkowy” to już potężna bomba, o opóźnionym co prawda, ale wystarczająco niebezpiecznym działaniu, wyrażonym tak nieprzyjemnymi pojęciami, jak udar mózgu, zawał serca, a nawet nowotwór.

Niestety wszystko, co smaczne, jest z reguły zarazem niezdrowe. Jednak nieustanne pozbawianie się przyjemnych doznań (tu: smakowych) to życie w ciągłym, choćby niewielkim stresie, który też może być przyczyną różnych schorzeń – zarówno psychicznych, jak i somatycznych. Wyjściem z tego błędnego koła może być działanie opisanej ostatnio w „Nature” [1–3] substancji o nazwie: feksaramina, za pomocą której można „oszukać” organizm w ten sposób, że po jej zażyciu uruchamia się mechanizm spalania tłuszczu, nawet jeżeli nie spożyliśmy żadnego pokarmu, co oczywiście oznacza także nowy wariant kuracji odchudzającej.

W istocie feksaraminę można więc nazwać „urojonym pożywieniem”. W przypadku pączków oznacza to oczywiście minimalizowanie ich niekorzystnego kalorycznego działania. Należy więc

celebrować tłuste czwartki nie tylko pączkami, ale i feksaraminą. Niewykluczone, że substancja ta, przyjmowana w postaci tabletek, dokona pewnej rewolucji na rynku farmaceutycznym – poza ograniczeniem wzrostu masy ciała obniża bowiem poziom cholesterolu i glukozy we krwi, działa także przeciwwzapalnie nie wchłaniając się przy tym z jelita, co ogranicza możliwość wystąpienia ewentualnych ogólnoustrojowych objawów ubocznych.

Teraz Czytelnicy doznają zapewne uczucia, określanego malowniczym terminem *déjà vu*. Przyspieszające metabolizm tłuszczów działanie feksaraminy stwierdzono po 5 tygodniach stosowania na razie jedynie u (otyłych) ... myszy, które nie tylko nie są identyczne z ludźmi, ale – co gorsza – tłustego czwartku również nie celebrowały. Nie wiadomo więc, czy działanie „cudownego” spalacza tłuszczu powtórzy się w eksperymentach na takomych przedstawicielach homo sapiens sapiens (łac.: „człowiek rozumny właściwy”). Miejmy nadzieję. Na razie pozostaje nam jeść mniej pączków (co może być trudne) i wykonywać więcej ćwiczeń fizycznych (co może być – jak wyżej) ...

- [1] <http://zdrowie.dziennik.pl/diety/artykuly/482762,nauka-czy-chemia-pomoze-w-walce-ze-skutkami-tlustego-czwartku.html>
- [2] [http://www.salk.edu/news/pressrelease\\_details.php?press\\_id=2068](http://www.salk.edu/news/pressrelease_details.php?press_id=2068)
- [3] <http://www.nature.com/nm/journal/v21/n2/full/nm.3760.html>



## Chemia wyjaśni pochodzenie tajemniczych kraterów na Syberii?

**W** 2014 roku po raz pierwszy zaobserwowano na Półwyspie Jamalskim, w północnej części Syberii, ogromne kratery o nieznanym pochodzeniu [1]. Pierwsze teorie na temat ich pochodzenia zakładały uderzenie meteorytu lub rakiety i jak zawsze w podobnych przypadkach podejrzenie padło także na bliżej niezdefiniowanych kosmitów. Wyjaśnienie tej – jakby na to nie patrzeć – anomalii jest nie tylko wyzwaniem intelektualnym, ale ma także istotne znaczenie praktyczne. Dopóki bowiem takie kratery tworzą się na terenach słabo zaludnionych i bez żadnej infrastruktury przemysłowej, mogą pozostawać lokalną ciekawostką, ale gdyby podobne zjawisko miało wystąpić wśród gęstych skupisk ludzkich, nie obyłoby się bez tragedii, której należałoby zawczasu przeciwdziałać. Problem jest tym bardziej palący, że ostatnio odkryto na Półwyspie Jamalskim cztery nowe kratery [2]. Nie można dziś stwierdzić, że naukowcy rozwiązali zagadkę ich pochodzenia, ale wspomnijmy tu o dwóch poważnie rozważanych teoriach: geologicznej i chemicznej. Pierwsza z nich zakłada, że owe kratery są pewną formą pingo – formacji geologicznej, powstającej w wyniku przedostawania się wody pod obszar wiecznej zmarzliny; zamarzająca woda zwiększa swoją objętość i wywierając przez to ciśnienie na warstwę ziemi wypycha ją ku górze [1]. Dla nas szczególnie atrakcyjna może być jednak teoria chemiczna [1, 2], przyjmująca, że kratery są wynikiem wybuchu metanu, tworzącego się w wyniku rozkładu materii organicznej i zgromadzonego w owej wiecznej zmarzlinie, topniejącej obecnie wskutek globalnego ocieplenia klimatu. Argumentem za taką koncepcją jest podwyższone stężenie metanu w okolicy kraterów. Jeśli takie globalne ocieplenie rzeczywiście postępuje i teoria chemiczna jest słuszna, można (niestety) spodziewać się kolejnych, trudnych do przewidzenia i opanowania, podziemnych eksplozji i powstawania kraterów, które mogą w końcu naruszyć, np. pobliskie instalacje do przesyłania gazu z syberyjskich złóż. Dodajmy, że kratery powoli wypełniają się wodą i tak powstają nowe syberyjskie jeziora. Zaobserwowano, iż z niektórych z nich wydobywa się metan, być może istotnie główny „winowajca”, odpowiedzialny za niezwykle zjawisko powstawania na naszych oczach niemal księżycowego krajobrazu.

[1] <http://tech.wp.pl/kat,1009785,title,Kolejne-tajemnicze-kratery-na-Syberii-Skad-sie-biora,wid,17296714,wiadomosc.html?ticaid=114731>

[2] [http://m.interia.pl/nowe-technologie/news,nld,1678605?utm\\_source=interia&utm\\_medium=APP&utm\\_campaign=android](http://m.interia.pl/nowe-technologie/news,nld,1678605?utm_source=interia&utm_medium=APP&utm_campaign=android)

## Kiedy polski Nobel z chemii?

**Z** prawdziwą satysfakcją należy odnotować sukces światowej sławy uczonych – Prof. Mariusza Jaskólskiego z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu i (pochodzącego także z Polski absolwenta Wydziału Fizyki UW, ale pracującego w Narodowym Instytucie Raka w USA) – prof. Alexandra Włodawera, którzy, prowadząc badania strukturalne białek o znaczeniu medycznym – odkryli strukturę białka wirusa HIV, a przez to przyczynili się do wynalezienia leku na AIDS.

Przełomowe znaczenie opublikowanego w „Nature” [1] opisu struktury proteazy retrowirusowej polegało na tym, że w chwili wybuchu epidemii AIDS nie wiedziano nic o budowie białek retrowirusowych, a takie m.in. zawiera wirus HIV. Późniejsze sukcesy obu uczonych obejmują, m.in. określenie struktury proteaz pochodzących z innych retrowirusów (w tym wirusa HTLV powodującego białaczkę) oraz bakteryjnych asparaginaz, istotnych w leczeniu białaczki limfoblastycznej u dzieci.

Dzięki tak znaczącym wynikom obaj uczeni stali się ostatnio laureatami pierwszej edycji Amerykańsko-Polskiej Nagrody Naukowej [2]. Nagroda ta, ustanowiona w 2013 roku, przyznawana jest co dwa lata za sukcesy uczonych, z których jeden pracuje w Polsce, a drugi – w USA. Należy podkreślić, że w pierwszej rywalizacji wzięło udział 55 polsko-amerykańskich zespołów naukowych.

Można spotkać się z opinią, że obaj laureaci otarli się o Nagrodę Nobla. Cóż, trzymajmy kciuki, kto wie?

[1] M. Miller, M. Jaskólski, J.K.M. Rao, J. Leis, A. Włodawer, Crystal structure of a retroviral protease proves relationship to aspartic protease family. *Nature*, 337 (9 February 1998) 576-579; doi:10.1038/337576a0

[2] <http://www.fnp.org.pl/pionierzy-biologii-strukturalnej-wirusa-hiv-nagrodzeni/>

# Synteza octanu miedzi(II)

## – możliwości dydaktyczne

Iwona Orlińska

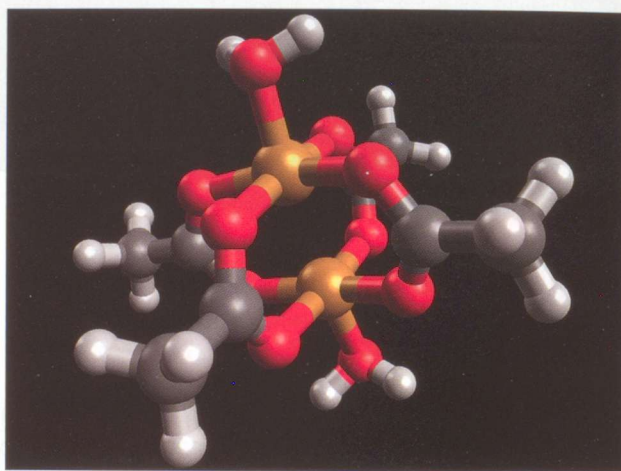
**W** toku nauki chemii uczniowie przeważnie tylko obserwują wykonywane przez nauczyciela doświadczenia, natomiast znacznie rzadziej przeprowadzają je samodzielnie. Ma na to wpływ z jednej strony presja czasu (którego zwykle nie starcza na realizację tematu lekcji, gdy niewprawni uczniowie zajmą się eksperymentowaniem), a z drugiej – konieczność zapewnienia bezpieczeństwa naszym podopiecznym (np. podczas posługiwania się substancjami żrącymi i toksycznymi).

Istnieje jednak grupa doświadczeń, które uczeń może wykonać samodzielnie, nawet w ramach pracy domowej (oczywiście po uprzednim instruktażu ze strony nauczyciela, obejmującym m.in. zasady laboratoryjnego BHP). Do tych prób nie są potrzebne profesjonalne chemikalia i wyposażenie laboratoryjne, przeciwnie – cały sprzęt i odczynniki znajdują się już w domu (kuchni, łazience, apteczce). Pamiętajmy, że zapisy podstawy programowej na wszystkich etapach kształcenia chemicznego przewidują jako jeden z celów opanowanie czynności praktycznych: „Uczeń bezpiecznie posługuje się sprzętem laboratoryjnym i odczynnikami chemicznymi; projektuje i przeprowadza doświadczenia chemiczne” [1].

Jednym z takich eksperymentów jest synteza związku o wzorze  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , czyli octanu miedzi(II). Podczas pracy pojawia się szereg problemów do rozwiązania, co niesie ze sobą dodatkowe możliwości dydaktyczne (przypomnienie wiadomości z już zrealizowanych punktów podstawy programowej oraz zastosowanie zdobytej wiedzy w praktyce), a także wychowawcze (planowanie pracy oraz dokładność i bezpieczeństwo jej wykonania). Oczywiście zakres treści poruszanych podczas realizacji eksperymentu będzie zależał od poziomu uczniów oraz wymagań prowadzącego.

Aby przeprowadzenie doświadczenia spełniło założone cele, należy ustalić właściwy tok pracy. Proponowana przeze mnie kolejność działań jest następująca:

1. Pokaz przebiegu reakcji miedzi z kwasem octowym w obecności nadtlenu wodoru i wyjaśnienie jej mechanizmu.
2. Ustalenie toku postępowania podczas syntezy związku, zasygnalizowanie możliwych problemów, instruktaż BHP.
3. Oszacowanie potrzebnych ilości substratów.

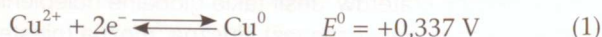


Modelowo połączone cząsteczki octanu miedzi(II) – woda (1/1) w kryształce związku. Kolorem szarym oznaczono atomy węgla, czerwonym – tlenu, białym – wodoru, złotym – miedzi. Obraz modelu cząsteczki otrzymano w programie Avogadro (<http://www.openchemistry.org/>)

4. Samodzielna synteza octanu miedzi(II) w ramach pracy domowej.
5. Prezentacja otrzymanych wyników doświadczenia oraz ewaluacja toku postępowania.

### 1. Pokaz w szkole

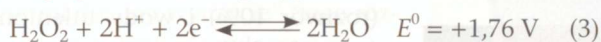
Rozpoczynamy od pytania: czy miedź reaguje z kwasem octowym? Z pewnością otrzymamy odpowiedź negatywną, uczniowie powołają się na znane im już fakty dotyczące własności tego metalu – miedź „leży” za wodorem w szeregu napięciowym i reaguje tylko z kwasami utleniającymi, np. azotowym(V) i stężonym gorącym roztworem kwasu siarkowego(VI). Swoje stwierdzenia poprą podając wartości potencjałów standardowych odpowiednich półogniwi (wszystkie dane dotyczące potencjałów standardowych pochodzą z [2]):



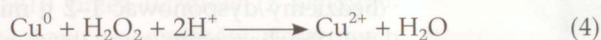
Jony wodorowe są zatem zbyt słabymi utleniaczami, aby spowodować przejście atomów miedzi w postać jonową. W przypadku kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) utleniaczami są natomiast odpowiednie jony reszt kwasowych.

Następnie do zlewki wysypujemy wiórki lub opiłki miedziane i wlewamy roztwór kwasu octowego o stężeniu 10–20%. Brak oznak reakcji potwierdza zdanie uczniów. Teraz do naczynia dodajemy roztwór nadtlenu

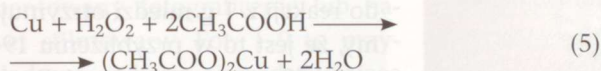
ku wodoru o stężeniu 5–10% (perhydrol rozcieńczony wodą w stosunku 1:6–1:3). Wkrótce przezroczysta ciecz w naczyniu przybiera niebieską barwę, charakterystyczną dla uwodnionych jonów miedzi(II). W tym miejscu muszę Państwu przyznać, że nieodmiennie na twarzach uczniów pojawia się zdumienie – spotykają się z faktem, który nie zgadza się z ich dotychczasową wiedzą. Jest to idealna sytuacja dydaktyczna, aby poszerzyć zakres wiadomości uczniów. Niektórzy z nich zwracają uwagę na dodatek  $H_2O_2$ , który mógł spowodować utlenienie miedzi. Wyszukanie odpowiedniej reakcji połówkowej i jej potencjału standardowego potwierdza to przypuszczenie:



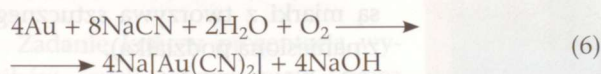
Nadtlenek wodoru w środowisku o odczynie kwasowym powoduje zatem utlenienie metalicznej miedzi. Na podstawie równań reakcji połówkowych (1) i (3) piszemy równanie przebiegającego w zlewce procesu w postaci jonowej skróconej:



oraz niejonowej:

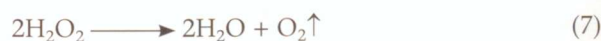


Warto dodać, że pozostałe miedziowce – srebro i złoto – również niereagujące z kwasami nieutleniającymi, przeprowadza się w postaci jonową podobnym sposobem [3]. Dla złota jest to reakcja z roztworem cyjanku sodu w obecności tlenu:



Jony cyjankowe stabilizują kationy złota(I), które nie są trwałe w roztworze wodnym. Złoto wytrąca się z roztworu działaniem metalicznego cynku.

Uczniowie zauważą również wydzielające się pęcherzyki gazu. Za pomocą żarzącego się łuczywka możemy sprawdzić, że jest to tlen powstający podczas rozkładu nadtlenu wodoru:



Jest to reakcja uboczna spowodowana m.in. katalitycznym działaniem miedzi.

## 2. Tok postępowania podczas syntezy związku

Następnie ustalamy kolejność czynności podczas przeprowadzania reakcji syntezy octanu miedzi(II). Rozpoczynamy od źródeł zaopatrzenia w odczynniki (substancje dostępne w domu):

a) miedź w postaci opiłków lub pociętych kawałków drutu. Reakcja zajdzie szybciej w przypadku użycia drobnych opiłków niż większych fragmentów

(tę informację powinniśmy uzyskać od uczniów, znających już czynniki wpływające na szybkość reakcji). Ponieważ ten metal jest łatwo dostępny (przewody, druty itp.), zadaniem ucznia będzie tylko uzyskanie potrzebnej ilości surowca.

b) kwas octowy w postaci spożywczego octu, czyli roztworu o stężeniu 10%.

c) nadtlenek wodoru w postaci wody utlenionej, środka dezynfekcyjnego, będącego 3% roztworem  $H_2O_2$ .

Syntezę prowadzimy w naczyniu (np. słoiku; używamy tylko „szkła laboratoryjnego” dostępnego w domach uczniów), do którego wlewamy odmierzone ilości octu i wody utlenionej oraz wysypujemy opiłki miedziane. Całość warto postawić na tacy, ponieważ w wyniku ubocznego procesu rozkładu nadtlenu wodoru mieszanina reakcyjna ulega silnemu spienieniu i może wypłynąć ze słoika (unikniemy w ten sposób zanieczyszczenia blatu stołu i pretensji rodziców uczniów). W przypadku użycia kawałków pociętego drutu miedzianego reakcja przebiega spokojnie i nie ma niebezpieczeństwa wykipienia zawartości naczynia.

Po zakończeniu reakcji (na drugi dzień – synteza nadaje się na weekendową pracę domową; w przypadku użycia kawałków drutu preparatyka związku potrwa kilka dni dłużej) sączymy roztwór w celu oddzielenia go od nieprzereagowanych resztek miedzi. Do tej czynności używamy kuchennego lejka z tworzywa sztucznego, wyłożonego papierowym ręcznikiem.

Kolejnym etapem jest odparowanie nadmiaru wody z roztworu. Pracę wykonujemy w emaliowanym – konieczne – garnuszku ustawionym na małym gazie. W tym miejscu musimy zapytać uczniów, dlaczego nie wolno użyć do tego celu niepowlekanego stalowego lub też aluminiowego naczynia. Jeśli odpowiedź na to pytanie sprawi im trudności, musimy wykonać dodatkowy eksperyment polegający na zanurzeniu w roztworze soli miedzi stalowego gwoździa lub aluminiowego pręcika. Wydzielająca się na nich miedź świadczy o jej wypieraniu przez metale aktywniejsze, czyli o niższych niż w przypadku (1) potencjałach standardowych:



Odparowanie roztworu w stalowych lub aluminiowych naczyniach prowadzi więc do osadzenia się na ich powierzchni powłoki miedzi (rodzice nie byliby zachwyceni takim rezultatem pasji eksperymentatorskiej swojego dziecka) oraz zanieczyszczenia syntetyzowanego związku.

Podczas odparowywania wody z roztworu należy mieszać zawartość naczynia w celu uniknięcia przegrzania cieczy i jej rozpryskiwania. Do mieszania używamy drewnianego patyczka, a nie stalowej lub aluminiowej łyżki (z powodów omówionych powyżej). Ogrzewanie prowadzimy w dobrze wietrzonym pomieszczeniu

ze względu na zapach ulatniającego się octu. Gdy w naczyniu pozostanie już tylko niewielka ilość początkowej objętości roztworu (ok. 1/10) i zaczął pojawiać się pierwsze kryształy, przerywamy ogrzewanie i wlewamy ciecz do małego słoika, który odstawiamy w chłodne miejsce.

Następnego dnia zlewamy ciecz z nad kryształami osadzonych na dnie naczynia, wyjmujemy je i suszymy na powietrzu (na kartce papieru położonej na spodku). Jeśli powstało tylko niewiele kryształów, trzeba odparować jeszcze pewną ilość cieczy. Wysuszone kryształy związku mają zielononiebieską (morską) barwę i stechiometrię  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Jest to zatem jednowodny octan miedzi(II) lub też inaczej octan miedzi(II) – woda (1/1). Kryształy należy wsypać do zamkniętego naczynia (np. szklanej fiolki po lekarstwach), podpisać i przynieść do szkoły w celu prezentacji.

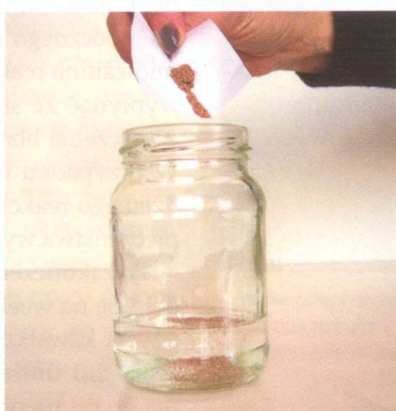
**BHP podczas pracy:** odczynniki do syntezy octanu miedzi(II) nie są substancjami toksycznymi i wystarczy zachowanie podstawowych zasad bezpieczeństwa. Nie jemy zatem ani nie pijemy podczas eksperymentowania, sprzęt ustawiamy na tacy oraz pracujemy uważnie i przewidujemy konsekwencje swoich działań. Gotowy związek to sól metalu ciężkiego (dość dobrze rozpuszczalny w wodzie: 7 g w 20°C i 20 g na 100 g wody w 100°C [4]), który nie powinien mieć kontaktu z żywnością. Przechowujemy go w oznaczonym pojemniku, z dala od rąk najmłodszych.

### 3. Obliczenia stechiometryczne dotyczące syntezy związku

Na podstawie równania reakcji (5) dokonujemy obliczeń potrzebnych ilości substratów. Ważnym elementem tego etapu pracy jest uwzględnienie przebiegającej równolegle reakcji ubocznej (7) oraz pokazanie celowości użycia nad-



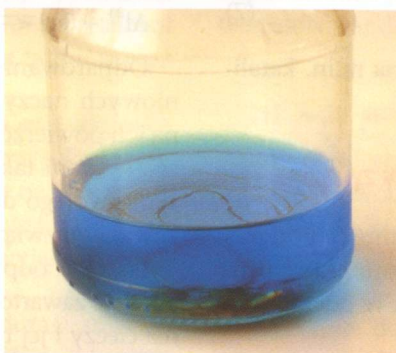
Fot. 1. Ważenie opiłków miedzianych na wadze jubilerskiej



Fot. 2. Wsypanie opiłków miedzianych do mieszanki octu i wody utlenionej znajdującej się w słoiku



Fot. 3. Burzliwa reakcja opiłków miedzianych z kwasem octowym i nadtlenkiem wodoru (widoczne są pęcherzyki wydzielającego się tlenu)



Fot. 4. Reakcja kawałków miedzianego drutu z kwasem octowym i nadtlenkiem wodoru przebiega spokojniej niż w przypadku użycia opiłków tego metalu

miaru niektórych odczynników (w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji).

Obliczenia stechiometryczne na podstawie równania (5) dają następujący wynik (masy atomowe i cząsteczkowe zaokrąglamy do jedności, czyli podajemy w postaci liczb całkowitych): 64 g Cu reaguje ze 120 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 34 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Przeliczając (zadanie dla uczniów!) masy kwasu octowego i nadtlenku wodoru na masy spożywczego octu (roztwór 10%) i wody utlenionej (roztwór 3%), otrzymamy następujące ilości: do reakcji z 64 g miedzi potrzeba 1200 g octu i 1133 g wody utlenionej. Oczywiście nie użyjemy aż takich ilości odczynników do eksperymentu. W praktyce będziemy dysponować 1–2 g miedzi. Przeliczywszy więc ilości pozostałych substratów potrzebnych do reakcji z 1 g miedzi otrzymujemy, że jest to w przybliżeniu 19 g octu i 18 g wody utlenionej. Ponieważ gęstości tych cieczy są praktycznie równe gęstości wody, zamiast je ważyć, można dokonać pomiaru objętości (np. do niektórych płynnych lekarstw dołączone są miarki z tworzywa sztucznego z naniesioną podziałką).

Należy zwrócić uwagę na uboczną reakcję (7), w której „bezyproduktywnie” (z punktu widzenia wydajności syntezy) zużywany jest nadtlenek wodoru. Nie



Fot. 5. Sączenie roztworu w celu oddzielenia go od nieprereagowanej miedzi



będzie zatem błędem zwiększenie masy wody utlenionej, i to nawet dwu-trzykrotnie w stosunku do ilości obliczonej na podstawie równania (5).

Ze względu na to, że nie wszyscy uczniowie posiadają w domu odpowiednią wagę (np. jubilerską o zakresie do 100–200 g, cena – kilkanaście złotych), możemy dokonać ważenia porcji opiłek miedzianych w szkole lub też w ostateczności zrezygnować z pomiaru masy i dobrać ilości odczynników „na wyczucie” (tego rozwiązania jednak nie polecam).

#### 4. „Domowa” synteza octanu miedzi(II)

Przebieg syntezy octanu miedzi(II) przez uczniów (z wykorzystaniem przedmiotów dostępnych w domu) powinien zostać udokumentowany fotograficznie lub nawet sfilmowany. Fot. 1–9 to przykładowe zdjęcia przedstawiające kolejne etapy doświadczenia (barwy roztworów mogą się różnić w zależności od stężeń i zanieczyszczeń).

#### 5. Podsumowanie eksperymentu

Zadanie kończy prezentacja wyników, czyli otrzymanych przez uczniów kryształów uwodnionego octanu miedzi(II) oraz wykonanej przez nich dokumentacji doświadczenia. Uczniowie dzielą się wrażeniami z pracy, zwracają uwagę na ewentualne trudności w realizacji próby i proponują sposoby rozwiązania problemów, które pojawiły się podczas eksperymentu. Dobrym zakończeniem zadania będzie opracowanie laboratoryjnego przepisu syntezy związku (dostosowanego do warunków domowych), wraz z uwagami praktycznymi i zasadami BHP.

Uczniowie mogą również wyszukać ciekawostki dotyczące otrzymanego związku i wykorzystać je do prezentacji wyników swojej pracy, na przykład w postaci:

##### Czy wiesz, że:

- octan miedzi(II) wchodzi w skład grynszpanu  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , substancji używanej dawniej jako zielony barwnik oraz środek przeciwko szkodnikom [5].



Fot. 6. Odparowanie nadmiaru wody (roztwór mieszanym drewnianym patyczkiem)



Fot. 7. Przelewanie resztek roztworu po odparowaniu do stoika, w którym zajdzie krystalizacja



Fot. 8. Kryształy octanu miedzi(II) osadzone na dnie stoika



Fot. 9. Wysuszone kryształy związku

- w stanie stałym ma ciekawą strukturę przestrzenną utworzoną przez dwie molekuly uwodnionego związku [6, 7].
- podczas II wojny światowej był używany (w mieszaninie z  $\text{CuSO}_4$ ) jako środek do odstraszania rekinów dla zwiększenia szansy na przeżycie zestrzelonych nad oceanem lotników i marynarzy z zatopionych statków [7].

Mam nadzieję, że zaprezentowane doświadczenie będzie pomocne dla nauczycieli chemii w ich pracy dydaktycznej i umożliwi im zaciekawienie uczniów przedmiotem. Przy okazji wykonywania eksperymentu powtarzamy i wykorzystujemy praktycznie kilka uprzednio zrealizowanych punktów podstawy programowej: szereg napięciowy, kierunek przebiegu reakcji redoks i pisanie ich równań na podstawie równań połówkowych, obliczenia stechiometryczne i związane ze stężeniem procentowym, czynniki wpływające na szybkość reakcji. Możemy również wyznaczyć wydajność reakcji, ważąc miedź przed doświadczeniem i otrzymaną sól po jego zakończeniu oraz wskazać przyczyny wpływające na jej obniżenie (np. niepełne przereagowanie miedzi, przedwczesne zużycie  $\text{H}_2\text{O}_2$  w wyniku reakcji ubocznej, część soli nie wykrystalizowała). Dzięki samodzielnej pracy uczniów dostrzeże praktyczną przydatność teoretycznych wiadomości. Sądzę, że wiedza i umiejętności zdobyte w ten sposób będą znacznie trwalsze i lepiej opanowane niż w przypadku korzystania tylko z podręczników.

#### Literatura:

- [1] Załącznik nr 4 do Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z dnia 23 grudnia 2008 r. w sprawie podstawy programowej wychowania przedszkolnego oraz kształcenia ogólnego w poszczególnych typach szkół (Dz.U. z 2009 r. nr 4; poz. 17), s. 145-161.
- [2] W. Mizerski, *Tablice chemiczne*, Grupa Wydawnicza Adamantan, Warszawa 2008, s. 163-165.
- [3] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013, s. 986.
- [4] W. Mizerski, *op. cit.*, s. 231.
- [5] [http://pl.wikipedia.org/wiki/Octan\\_miedzi\(II\)](http://pl.wikipedia.org/wiki/Octan_miedzi(II))
- [6] A. Bielański, *op. cit.*, s. 998-999.
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)\\_acetate](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_acetate)

# Fiat lux! Tryboluminescencja związku kompleksowego miedzi(I)

Marek Ples

**N**a wstępie jestem winien szanownemu Czytelnikowi wyjaśnienie. Choć tytuł może niejasno wskazywać jakieś związki z motoryzacją, to muszę stwierdzić, że nie chodzi tu o najnowszy model samochodu pewnego włoskiego producenta. Otóż wyrażenie „Fiat lux!” jest łacińskim tłumaczeniem słów pochodzących z Biblii i znaczy dosłownie „Niech się stanie światło!” (Rdz 1, 3), co rzeczywiście nawiązuje do tematu niniejszego artykułu, jakim jest tryboluminescencja.

Fenomen emisji fal świetlnych przez określone ciała wywołany inną przyczyną niż rozgrzanie ich do wysokiej temperatury jest nazywany luminescencją. W zależności od sposobu dostarczenia energii, czyli czynnika wzbudzającego, można wyróżnić wiele rodzajów luminescencji. Jednym z nich jest tryboluminescencja, w przypadku której światło powstaje podczas różnego rodzaju deformacji ciała, takich jak ściskanie, łamanie, czy kruszenie.

Tryboluminescencję wykazuje wiele substancji, takich jak na przykład kwas N-acetyloantranilowy  $C_9H_9NO_3$ , uwodniony azotan(V) uranylu  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , kumaryna  $C_9H_6O_2$  i inne. Słabszy efekt można zaobserwować w przypadku bezwodnika ftalowego  $C_8H_4O_3$ , acenaftenu  $C_{12}H_{10}$ , czy związku tak powszechnie dostępnego, jak cukier spożywczy, czyli sacharoza  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Bardzo wyraźną tryboluminescencję można zaobserwować



Fot. 1. Odważone ilości trifenylfosfiny i rodanku miedzi(I)

także w przypadku interesującego związku kompleksowego miedzi, o wzorze sumarycznym  $[Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)]$ . Synteza tej substancji nie jest skomplikowana – można ją przeprowadzić w nawet średnio wyposażonym laboratorium szkolnym lub uczelnianym.

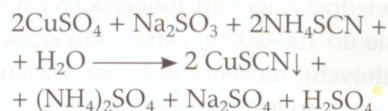
## Synteza

Przed przystąpieniem do otrzymywania kompleksu musimy zgromadzić następujące substancje:

- rodanek miedzi(I)  $CuSCN$ ,
- trifenylfosfinę  $P(C_6H_5)_3$  (często zapisywane jako  $PPh_3$ ),
- pirydynę  $C_5H_5N$ ,
- toluen  $C_7H_8$  (ewentualnie, do przemywania).

Jak widać, w doświadczeniu wykorzystywane są substancje drażniące, toksyczne i lotne. Konieczne są środki ochrony osobistej, a synteza powinna być wykonywana pod wyciągiem lub na zewnątrz. Ponadto, pirydyna ma szczególnie odrażający zapach.

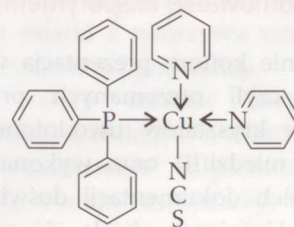
Rodanek miedzi(I)  $CuSCN$  można otrzymać w reakcji zakwaszonego kwasem chlorowodorowym  $HCl$  roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) z rodankiem amonu  $NH_4SCN$ , w obecności siarczanu(IV) sodu  $Na_2SO_3$  [1]:



Powstały, biały osad rodanku miedzi(I) przemywa się 20% etanolem i suszy na powietrzu.

Przystępując do syntezy interesującego nas kompleksu, należy do naczynia przenieść po 0,01 mola rodanku miedzi(I)  $CuSCN$  i trifenylfosfiny  $P(C_6H_5)_3$ , to znaczy, odpowiednio, 1,21 g i 2,62 g tych substancji (fot. 1), po czym zalać je 50  $cm^3$  pirydyny  $C_5H_5N$  [2].

W temperaturze pokojowej substancje te nie rozpuszczają się całkowicie w pirydynie (fot. 2A). Mieszanicę należy następnie ogrzewać do temperatury 70°C pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 3 godzin. W tym czasie roztwór powinien stać się klarowny (fot. 2 B).

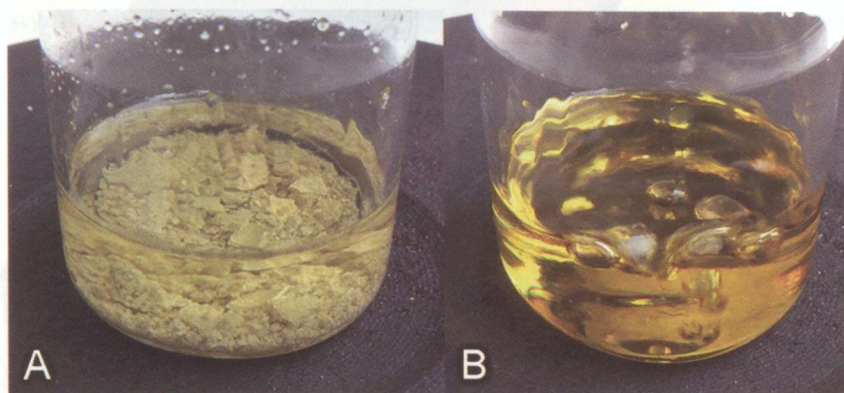


Rys. 1. Wzór strukturalny otrzymanego kompleksu  $[Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)]$

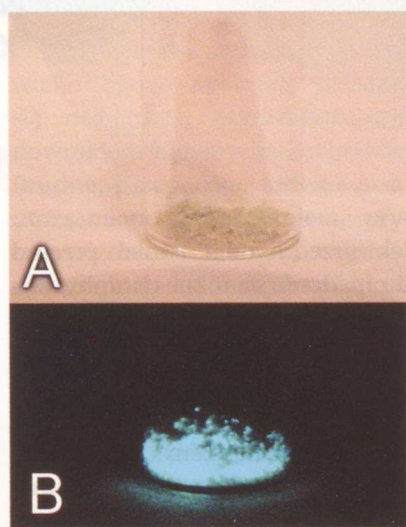
Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i odparowaniu około połowy objętości pirydyny z roztworu wydzielają się kryształki kompleksu  $[Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)]$  o wzorze jak na rys. 1 [2, 3]. Należy je odsączyć. Można także przemyć je toluenem, by pozbyć się pozostałości pirydyny. Kryształy suszy się w suchym powietrzu.

Suche kryształki kompleksu są bladeżółte (fot. 3A).

Tryboluminescencję kompleksu łatwo zaobserwować nawet w nie-



Fot. 2. Mieszanina reakcyjna; A – przed reakcją, B – po reakcji



Fot. 3. Otrzymany kompleks  
A – kryształy  $[Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)]$ , B – tryboluminescencja kompleksu (ISO400, czas ekspozycji: 10s)

zbyt dokładnie zaciemnionym pomieszczeniu. Wystarczy rozetrzeć szpatułką kryształy na ścianie naczynia, by zaobserwować piękne, niebieskozielone błyski światła (fot. 3B). Bardzo dobre efekty daje też rozgniatanie kryształów między dwoma mikroskopowymi szkiełkami podstawowymi (fot. 4), lub na szalce Petriego.

Po starciu na pył wszystkich kryształów tryboluminescencja oczywiście przestaje występować. Kompleks można jednak łatwo ponownie rekrystalizować z roztworu w pirydynie.

Dodatkowo, substancja ta wykazuje bardzo silną fluorescencję pod wpływem światła ultrafioletowego. Na fot. 5 można zauważyć, że barwa światła emitowanego na drodze

fluorescencji jest taka sama, jak w czasie tryboluminescencji.

### Wyjaśnienie

Sposób, w jaki zachodzi opisane zjawisko, nie został całkowicie wyjaśniony. Mimo wszystko, taka sama barwa fluorescencji i tryboluminescencji omawianej substancji pozwala na wyciągnięcie pewnych wniosków. Postulowany mechanizm zjawiska zakłada, że podczas kruszenia kryształów dochodzi do rozerwania wiązania Cu–NCS, co powoduje separację ładunków elektrycznych. Może to prowadzić do wyładowania elektrycznego w powstałej szczelinie i wzbudzenia cząsteczek azotu atmosferycznego, które powracając do stanu podstawowego emitują światło, w tym promieniowanie ultrafioletowe (mechanizm taki został zaproponowany przez Longchambona w latach 20. XX wieku [4]). Promieniowanie to może zostać następnie pochłonięte przez substancję o właściwościach fluorescencyjnych i oddane do środowiska w postaci światła o większej długości fali, co tłumaczy się przesunięciem Stokesa. Taki mechanizm umożliwiłby zachodzenie tryboluminescencji tylko w przypadku substancji umieszczonych w gazie. I rzeczywiście, w większości przypadków zanurzenie substancji w cieczy powoduje wygaszenie tryboluminescencji. Takie wyjaśnienie nie jest jednak pełne, bowiem okazuje się,



Fot. 4. Tryboluminescencja kryształów kompleksu rozgniatających między szkiełkami podstawowymi (ISO400, czas naświetlania: 5s)



Fot. 5. Kompleks  $[Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)]$ ; widoczna bardzo jasna fluorescencja pod wpływem światła UV (ISO400, czas naświetlania: 1/30s)

iz istnieją także substancje zachowujące właściwości tryboelektryczne nawet po zanurzeniu w cieczy, na przykład kumaryna  $C_9H_6O_2$  czy sześciowodny azotan(V) uranylu  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  w heksanie  $C_6H_{14}$  i alkoholu izopropylowym  $(CH_3)_2CHOH$  [5]. Wskazywałoby to na inny, bardziej bezpośredni sposób wzbudzenia.

mgr Marek Ples

marek.ples@o2.pl, www.weirdscience.eu

### Literatura:

- [1] Richardson H. W., *Handbook of Copper Compounds and Applications*, CRC Press, 1997, s. 86,
- [2] Marchetti E., di Nicola C., Pettinari R., Timokhin I., Pettinari C., *Synthesis of a Photoluminescent and Triboluminescent Copper(I) Compound: An Experiment for an Advanced Inorganic Chemistry Laboratory*, *Journal of Chemical Education*, 89, 2012, s. 652–655,
- [3] Pettinari C., di Nicola C., Marchetti E., Pettinari R., Skelton B. W., Somers N., White A. H., Robinson W. T., Chierotti M. R., Gobetto R., Nervi C., *Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Photophysical Properties of New  $[Cu(NCS)(L-N) 2$  or  $(L'-NN)(PPh_3)]$  Complexes ( $L-N, L'-NN =$  Aromatic Nitrogen Base)*, *European Journal of Inorganic Chemistry Volume*, 12, 2008, s. 1974–1984,
- [4] Longchambon H., *Recherches expérimentales sur les phénomènes de triboluminescence et de cristalloluminescence*, *Société française de minéralogie et de cristallographie*, 48, 1925, s. 130–147,
- [5] Sweeting M. L., *Triboluminescence with and without Air*, *Chemistry of Materials*, 13 (3), 2001, s. 854–870.

# Czym pachnie skóra?

*Kiedy wąchamy zapach czyjegoś ciała, tym, co wciągamy w usta i nozdrza, co natychmiast obejmujemy w posiadanie, jest ciało w swej najgłębszej, tajemnej istocie w samej swej naturze”*

J.P. Sartre

Monika Skowron,  
Beata Grabowska-Polanowska, Jacek Faber,  
Ireneusz Śliwka

## Trochę historii...

Pogląd, że najzdrowszy i najpiękniejszy jest zapach ludzkiego ciała, istniał od zarania dziejów. W ciągu wieków zmieniało się podejście do szeroko rozumianej higieny ludzkiego ciała, każda kultura odrębnie i na swój sposób definiowała i interpretowała podejście do utrzymania higieny, poprzez mycie się, stosowanie kosmetyków, czy zmianę odzieży.

Greki żyjący w VIII wieku p.n.e. musieli umyć ręce przed modlitwą, kąpać się przed wyruszeniem w daleką podróż, a kiedy przychodził w odwiedziny do innego domu, ówczesne zasady *savoir vivre* nakazywały obmycie rąk. Hipokrates (V w. p.n.e.) niejednokrotnie podkreślał walory kąpieli, wierząc, że „kombinacja zimnych i gorących ablucji zapewnia utrzymanie zdrowych proporcji bardzo ważnych humorów, to jest soków składowych ciała”.

O ile Grecy tylko „doceniali” walory wody, to dla Rzymian woda

stała się obiektem kultu. Rzymianin z I wieku naszej ery, w trosce o swoje ciało zażywał co najmniej dwugodzinnej kąpieli, w wodzie o różnej temperaturze, a nagromadzony na ciele brud i pot, zeskrobywał za pomocą metalowego przyrządu, zwanego strigilem. Oczyszczone w ten sposób ciało namaszczał oliwą. Rzymski poeta Owidiusz pisał: „Najpiękniejsza z kobiet gaśnie, jeśli zabiegów nie czyni dokoła swojej toalety”.

W IV i V wieku n.e. nastąpiła zmiana poglądów o celowości stosowania zabiegów higienicznych. Dla wielu chrześcijańskich ascetów brud na ciele człowieka stał się atrybutem świętości. Kontakty z kulturą arabską, następujące w wyniku krucjat krzyżowych w Średniowieczu, diametralnie zmieniły podejście do zasad higieny, pojawiły się poradniki dotyczące mycia ciała, twarzy, sposobu przepłukiwania ust. Mycie rąk, przed i po jedzeniu postrzegano jako przejaw dobrego obycia i kultury. Powstawały poradniki dla matek, zalecające, m.in. mycie dzieci w ciepłej wodzie, co najmniej raz dziennie.

W XVI i XVII wiecznej Europie, powtarzające się wybuchy epidemii spowodowały paniczny wręcz

lęk przed wodą. Istniał przesąd o zapadaniu na różne choroby, wynikające z częstego mycia się. Wierzono, że zalegająca na powierzchni ciała warstwa brudu zapewnia zdrowie, chroniąc przed tzw. „morrowym powietrzem”. Jedynymi obowiązującymi wymogami ówczesnej higieny była sucha toaleta, polegająca na zmianie bielizny oraz kamuflowanie brzydkiego zapachu ciała bardzo ciężkimi perfumami z cybetu, ambry i piżma. Zmiana bielizny była czymś lepszym, bezpieczniejszym niż sama kąpiel. Nawet lekarze wierzyli, że mycie szkodzi ciału na wiele sposobów. Theophraste Renaudot ostrzegał przed kąpielą, twierdząc, że „wypełnia głowę waporami, jest wrogiem nerwów i wiązadeł, ten, kto nigdy nie cierpiał na lumbago, pozna je po kąpieli”. Strach przed wodą był tak duży, że z konieczności myto tylko te części ciała, które były widoczne, a więc twarz i dłonie, zaś resztę brudnego ciała skrzętnie ukrywano pod ubraniem.

Przełom XVIII i XIX wieku odmienił podejście do higieny osobistej, w kontekście nieprzyjemnych zapachów związanych z ludzkim ciałem. Pod bawełnianymi, pro-

stymi ubraniami trudniej było ukrywać brudne, brzydko pachnące ciało, toteż coraz więcej ludzi zaczęło się regularnie myć i dbać o higienę. Czystość ludzkiego ciała stała się priorytetem. Lord Chesterfield w 1794 r. pisał: „Gruntowna higiena osobista jest niezbędnym warunkiem twego zdrowia, a także przyzwoitego zachowania względem innych ludzi. Mycie się i częste szorowanie wszystkich członków szczotką będzie sprzyjać zarówno zdrowiu, jak i czystości”. Potem było już tylko lepiej...

W latach osiemdziesiątych XIX wieku Stany Zjednoczone stały się najbardziej zagorzałym ośrodkiem higieny na Zachodzie. Brudne, prze pocone ludzkie ciało utożsamiano z zacofaniem, prymitywizmem, chaosem, czystość zaś uosabiała ład, moralność i kulturowany nade wszystko postęp. Stworzona przez Amerykanów koncepcja możliwie najczystszej i bezzapachowego świata stała się narodową obsesją. Coraz bardziej rosła świadomość zapachu swojego i cudzego ciała. To w Ameryce pojawiły się pierwsze mydła toaletowe (*Ivory*, *Palmolive*), dezodoranty, antyperspiranty, płyny do płukania jamy ustnej, podpaski, tampony, płyny do higieny intymnej, czy sam zwyczaj usuwania włosów spod pach, nóg, czy okolic intymnych.

### Czym jest zapach człowieka?

Indywidualny zapach każdego człowieka jest wypadkową wielu zapachów: skóry, włosów, oddechu, pach, stóp oraz zapachu okolic odbytu i narządów płciowych. Wymienione składowe w różnym stopniu składają się na zindywidualizowany i niepowtarzalny zapach każdego człowieka. Mówi się nawet o czymś w rodzaju „podpisu zapachowego” (*z ang. odor signature*), przy czym za najbardziej wyrazisty uważa się zapach pochodzący z pach, skóry oraz narządów płciowych.

Naturalny zapach ciała, chociaż w dużej mierze jest uwarunkowany genetycznie, pozostając pod silnym wpływem czynników środowiskowych może się zmieniać. W miarę upływu lat „indywidualna kompozycja zapachowa” człowieka przechodzi wiele modyfikacji. Niemowlęta i dzieci mają swój charakterystyczny zapach ciała, a zupełnie inaczej pachną ludzie starsi. Dużo mówi się o charakterystycznym „zapachu osoby starszej”, w Japonii zyskał on nawet swoje miano: „*kareishū*”. Do czynników niegenetycznych, mających wpływ na zapach człowieka, zalicza się: m.in. dietę, fazę cyklu menstruacyjnego, stres, choroby i różnorodne infekcje. Wydzielany przez człowieka zapach zależy również od rodzaju i ilości flory bakteryjnej obecnej na skórze. Rozważając różnice osobnicze w profilu zapachowym danego człowieka, dużo uwagi poświęca się diecie. Przeprowadzone w 2006 r. badania Havlicka i Lenochovy dowiodły, że osoby przebywające na diecie pozbawionej czerwonego mięsa pachną o wiele subtelniej, niż osoby spożywające ten rodzaj mięsa.

Dziś zapach ludzkiego ciała jest najbardziej znanym i rozpoznawanym sygnałem, świadczącym zarówno o ogólnym stanie higieny, jak również o prawidłowości procesów metabolicznych zachodzących w organizmie. Faktem jest, że choroba zmienia metabolizm organizmu, powoduje powstanie charakterystycznego zapachu oddechu, moczu, czy też potu. Mimo tej wiedzy współczesna diagnostyka medyczna rzadko uwzględnia zmieniony chorobą zapach ciała. W dermatologii zapach skóry znajduje czasem zastosowanie diagnostyczne. Przykładem takiego schorzenia są niektóre odmiany *ichthyosis*, genetycznej choroby popularnie zwanej „rybią łuską”, polegającej na zaburzeniach w procesie rogowacenia naskórka.

Obecnie, w dobie rozwoju nowoczesnych technik analitycz-

nych wiadomo, że za charakterystyczny i specyficzny dla każdego człowieka zapach odpowiedzialne są lotne związki organiczne, występujące na śladowym poziomie stężeń, (rzędu ppb-ppt). Źródłem pochodzenia lotnych związków organicznych, odpowiedzialnych za tzw. „*body odor*”, jest wydzielina gruczołów ekrynowych, apokrynowych i łojowych. Związki wydzielane przez gruczoły potowe i łojowe, metabolizowane przez florę bakteryjną, obecna na powierzchni skóry oraz zachodzące na skórze reakcje utleniania są przyczyną charakterystycznego dla każdego człowieka zapachu. Ze względu na to, że gruczoły potowe i łojowe są rozmieszczone nierównomiernie na powierzchni skóry, różne obszary ludzkiego ciała, mogą wykazywać odmienny „profil zapachowy”.

### Fizjologia zapachu ludzkiego ciała

W skórze wyróżnia się trzy rodzaje gruczołów zróżnicowanych pod względem budowy, składu produkowanej wydzieliny oraz sposobu wytwarzania i wyprowadzania wydzieliny na powierzchnię skóry. Są to: gruczoły potowe ekrynowe i apokrynowe oraz gruczoły łojowe. Gruczoły potowe ekrynowe są najliczniej występującymi gruczołami skórnymi. Na powierzchni skóry występuje ich około 2–5 mln. Są one rozmieszczone nierównomiernie na całej powierzchni ciała, z małym zagęszczeniem na tułowiu i kończynach ( $150 \pm 15/\text{cm}^2$ ) i największym na dłoniach i stopach ( $620 \pm 120/\text{cm}^2$ ).

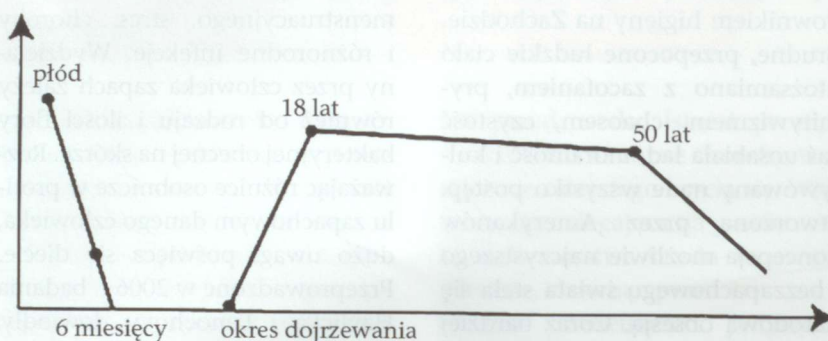
Człowiek rodzi się już ze ściśle określoną ilością gruczołów ekrynowych, jednak w miarę upływu lat zmniejsza się ich zagęszczenie na powierzchni skóry. Gruczoły te nie funkcjonują pojedynczo, tworzą układ wspólnie działający i odpowiadający w czasie. Wydzie-

lany przez gruczoły ekrynowe pot jest bezbarwną, przezroczystą, bezzapachową cieczą o takiej samej gęstości, jaką ma woda. Składa się on w 99% z wody, pozostały 1% to chlorek sodu, mocznik, amoniak, kwas mlekowy, kwas pirogromowy, aminokwasy (tab. 1). Z uwagi na małą zawartość składników organicznych, pot ekrynowy nie stanowi dogodnej pożywki dla flory bakteryjnej. Jako ważny składnik płaszcza wodno-lipidowego odpowiada natomiast za utrzymanie prawidłowego pH skóry, a poprzez obecność interleukiny, pełni również funkcje immunologiczne.

Gruczoły apokrynowe zlokalizowane są w okolicy narządów płciowych, wzgórka łonowego, wokół pępka, na klatce piersiowej, na gruczołach piersiowych, na małżowinach usznych oraz w dole pachowym. Gruczoły apokrynowe rozwijają się w okresie prenatalnym, ale zaczynają funkcjonować dopiero w okresie dojrzewania płciowego, przy czym ich ilość różni się u poszczególnych ras ludzkich. Azjaci mają znacznie mniej gruczołów apokrynowych w stosunku do rasy białej, natomiast u ludzi ciemnoskórych liczba gruczołów jest trzykrotnie wyższa w stosunku do rasy białej. Pod wpływem wysokiej temperatury lub gwałtownego napływu adrenaliny gruczoły apokrynowe wydzielają bladożółtą, lekko pachnącą wydzielinę. Pot apokrynowy zawiera lipoproteiny i komórki resztkowe, łatwo też ulega rozkładowi pod wpływem flory bakteryjnej obecnej na powierzchni skóry, dając w efekcie przykrą woń (tab.1). Co ważne, skład potu apokrynowego zależy od płci, zabarwienia skóry oraz rodzaju stosowanej diety. Pojawiają się doniesienia, że różnice w zapachu skóry różnych ras ludzkich podyktowane są różnicami w sposobie funkcjonowania gruczołów apokrynowych, a różnice unerwienie gruczołów u ludzi rasy

Tabela 1. Porównanie składu potu ekrynowego i apokrynowego

	Gruczoły ekrynowe	Gruczoły apokrynowe
sole mineralne	+	+
mocznik	+	++
amoniak	+	++
kwas mlekowy	+	0
lipoproteiny	0	++
lipidy łożowe	0	+
resztki komórkowe	0	+
enzymy	+	+
aminokwasy	+	0
kwas urokaninowy	+	0
cholesterol	0	+
siarczan androsteronu	0	+
siarczan DHEA	0	+



Rys. 1. Ilość wydzielanego łożu w funkcji wieku

białej i czarnej jest odpowiedzialne za odmienny skład potu.

Gruczoły łożowe występują na prawie całej powierzchni skóry, z wyjątkiem dłoni i stóp. Ujścia gruczołów znajdują się w mieszkach włosowych. Gruczoły łożowe rozpoczynają swą działalność już w okresie embrionalnym. Łój jest pierwszą wydzieliną ludzkiego ciała, która chroni skórę rozwijającego się organizmu przed nasiąkaniem wodami płodowymi. Wydzielina gruczołu łożowego człowieka zawiera: mono-, di- i triglicerydy typu oleistego (nadające łożowi lepkość), wolne kwasy tłuszczowe (powstające z rozkładu triglicerydów), woski i wyższe estry, skwalen, estry cholesterolu i wolny cholesterol.

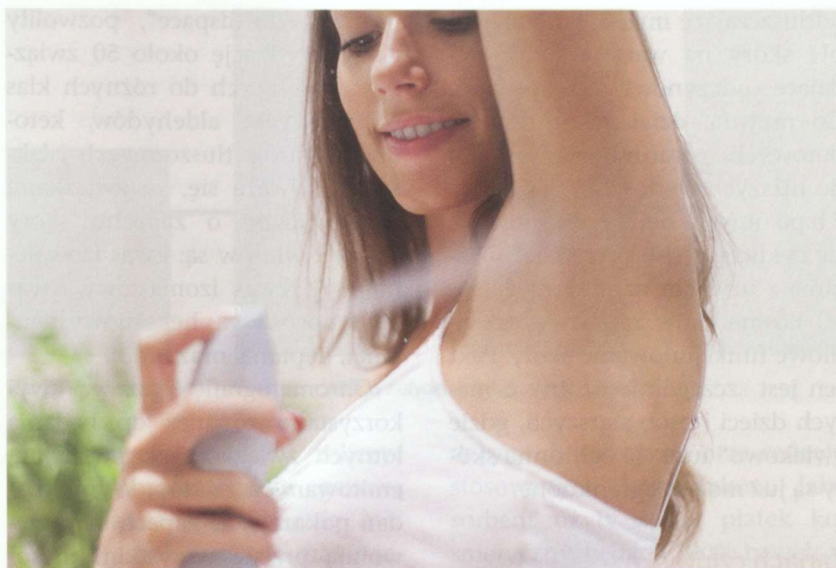
Wydzielanie łożu nie jest stałe, zmienia się wraz z temperaturą otoczenia (każdy wzrost tempera-

tury o 1°C, zwiększa wydzielanie łożu o 10%) zmienia się wraz z cyklem menstruacyjnym (zwiększa się w drugiej części cyklu). Aktywność gruczołów łożowych wykazuje rytm dobowy (minimum aktywności przypada na godz. 4:00 rano, a maksimum na godz.13:00). Wydzielanie łożu zależy również od wieku, płci i dodatkowo gospodarki hormonalnej (rys. 1). Rozwinięta w okresie embrionalnym bardzo wysoka aktywność gruczołów łożowych zanika około 6. miesiąca życia, ponowny wzrost aktywności gruczołów następuje w okresie dojrzewania. Maksymalna aktywność gruczołów osiągnięta jest w wieku dorosłym i utrzymywana jest na tym poziomie do ok. 50. roku życia. Następnie obserwuje się ponowny spadek aktywności. Wydzielanie łożu u kobiet jest mniejsze niż u mężczyzn.

## Flora bakteryjna skóry

Skóra człowieka naturalnie zasiedlana jest przez mikroorganizmy stale bytujące na skórze (tzw. mikroflora stała, odnawialna) oraz mikroorganizmy występujące okresowo (tzw. mikroflora przejściowa). Mikroflora stała (z ang. *resident skin flora*), żyje i rozmnaża się na skórze, tworząc mikrokolonie w szczelinach skóry, mieszkach włosowych, ujściach gruczołów potowych i łojowych. Mikroflora przejściowa (z ang. *transient skin flora*) to flora obca dla skóry, mająca z nią luźny i przejściowy kontakt. Drobnoustroje, które tworzą ten rodzaj mikroflory, mogą pochodzić od innych ludzi, zwierząt lub ze środowiska, w jakim żyje i pracuje człowiek. Mikroflora przejściowa często wykazuje wysoką chorobotwórczość. Każda zmiana w składzie jakościowym i ilościowym flory bakteryjnej na powierzchni skóry może prowadzić do poważnych, niekorzystnych dla człowieka, zmian patologicznych, szczególnie do rozwoju infekcji skóry.

Skład ilościowy i jakościowy mikroorganizmów zasiedlających ludzką skórę, zależy przede wszystkim od właściwości fizjologicznych zasiedlanych miejsc, czyli m.in. od temperatury, pH, wilgotności, czy potencjału oksydoredukcyjnego. Na skład mikroflory skórnej wpływa również wiek, ogólny stan odporności organizmu, określone nawyki żywieniowe i higieniczne, jak również stosowane leki. Skóra noworodka, wkrótce po narodzinach kolonizowana jest przez bakterie, drożdże i grzyby, których ilość zmienia się wraz z wiekiem. Na skórze małego dziecka bytują gronkowce białe, złociste, paciorkowce, maczugowce i pałeczki okrężnicy. W okresie dorastania flora skórna wzbogaca się o pakietowce. Stałą florę bakteryjną u osób dorosłych tworzą głównie bakterie Gram-dodatnie, wśród których wyróżnić można: rodzaj *Staphylococcus*, (*S. epidermidis*, *S. haemolyticus*, *S. hominis*, *S. aureus*),



rodzaj *Enterococcus faecalis*, rodzaj *Micrococcus*, rodzaj *Corynebacterium*, rodzaj *Propionibacterium* (*P. acnes*, *P. granulosum*, *P. avidum*) oraz rodzaj *Pseudomonas aeruginosa*.

Grzybicza flora skórna jest mniej liczna niż flora bakteryjna i rozwija się dopiero w specyficznych warunkach, takich jak: zmiana wilgotności, zmiana pH, czy stany chorobowe. Wykrywa się głównie: *Pityrosporum ovale*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Epidermophyton* oraz *Candida albicans*. Okolicami najbardziej zasiedlonymi przez mikroorganizmy są: ręce, owłosiona skóra głowy, pachy, czoło, kończyny oraz plecy (tab. 2).

**Tabela 2. Średnia ilość bakterii na powierzchni różnych części ciała**

część ciała	ilość/cm <sup>2</sup>
głowa	$1,45 \times 10^6$
pachy	$2,41 \times 10^6$
przedramię	$4,5 \times 10^2$
plecy	$3,1 \times 10^2$
czoło	$0,2 \times 10^6$

Wykonano eksperyment, mający na celu wyjaśnienie, które szczepy bakteryjne przyczyniają się do powstania charakterystycznego zapachu potu. W tym celu do próbek bezwonnego potu dodawano różne szczepy bakterii, wśród których były, m.in.: *S. epi-*

*dermidis*, *S. aureus*, *Corynebacterium minutissimum* i *Arthrobacter sp.* Wyniki eksperymentu pokazały, że charakterystyczny zapach potu powstał na pożywce zawierającej szczep: *S. epidermidis* oraz *S. aureus*.

## pH skóry człowieka

Prawidłowy odczyn skóry człowieka waha się, w zależności od miejsca na ciele i wieku, pomiędzy 4,8 a 6,0. Odczyn skóry czarnej jest bardziej kwaśny niż skóry białej – pH przyjmuje wartości od 4,8 do 5,2. pH skóry wzrasta wraz z wiekiem, u kobiet odpowiada środowisku bardziej zasadowemu. Kwaśny odczyn skóry jest jej ważną cechą, gdyż stanowi system obrony przed patologicznymi mikroorganizmami, których obecność mogłaby spowodować zachwianie naturalnej równowagi mikrobiologicznej, a przez to wywołać schorzenia dermatologiczne. Mimo że skóra ludzka ma dość skuteczne „właściwości obronne”, często naturalne warunki fizjologiczne na powierzchni naskórka ulegają zachwianiu wskutek niewłaściwej pielęgnacji.

Wrogiem fizjologicznego kwaśnego odczynu skóry są przede wszystkim roztwory alkoholowe, stosowane w tonikach, wodach toaletowych, jak również zasadowe,

odtłuszczające mydła, zmieniające pH skóry na wartości odpowiadające odczynowi zasadowemu. Co prawda, działanie gruczołów potowych warunkuje powrót do niższych wartości pH po około 2 h po umyciu się, ale powtarzające się cyklicznie „niekorzystne” działania z użyciem nadmiernych ilości kosmetyków zaburzają prawidłowe funkcjonowanie skóry. Fakt ten jest szczególnie istotny u małych dzieci i osób starszych, gdzie „wiekowo” funkcje ochronne skóry są już mocno ograniczone.

### Zapach człowieka

Charakterystyczny dla każdego człowieka zapach pochodzi niemal wyłącznie z rozkładu potu apokrynowego, w dalszej kolejności z rozkładu potu ekrynowego i wydzieliny gruczołów łojowych. Znaczącą rolę w tworzeniu indywidualnej „kompozycji zapachowej człowieka” odgrywa również mikroflora bytująca na skórze. Przykra, mdląca woń potu apokrynowego jest efektem powstawania krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, takich jak: kaprynowy, kaprylowy, walerianowy, oraz nasyconych kwasów tłuszczowych: 3-metylo-2-palmitynowego, kwasów 2-metylo C6–C10 oraz kwasów 4-etylo C5–C11. W próbkach potu pobranych spod pach mężczyzn zidentyfikowano związki należące do lotnych sterydów, np.: androstenol, androsteron oraz pochodne. Ich ilość była znacząco wyższa w stosunku do próbek pobieranych od kobiet.

Jeszcze inni badacze zwracają uwagę na obecność kwasu 3-hydroksy-3-metyloheksanowego, związku o charakterystycznym zapachu, wnoszącym istotny wkład w tzw. „body odor”. Udział w tworzeniu indywidualnej kompozycji zapachowej każdego człowieka ma również skóra głowy i włosy. Badania chromatograficzne skóry głowy i włosów, z zastosowaniem

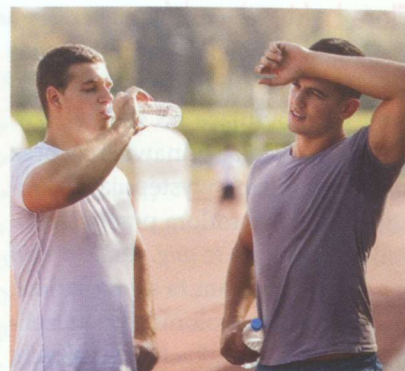
techniki „headspace”, pozwoliły na identyfikację około 50 związków, należących do różnych klas chemicznych: aldehydów, ketonów, kwasów tłuszczowych i laktonów. Uważa się, że związkami decydującymi o zapachu skóry głowy i włosów są: kwas izowalerianowy, kwas izomasłowy, kwas pentanowy, kwas heksanowy, pentanal, heptanal oraz indol.

Chromatografię gazową wykorzystano również do badania lotnych związków organicznych, emitowanych ze stóp. Wyniki badań pokazały, że zapach stóp wywołują przede wszystkim niskocząsteczkowe kwasy tłuszczowe oraz kwas izowalerianowy. Szczególną uwagę naukowców zwraca 2-nonenal, nienasycony aldehyd o tusto trawiastym zapachu, zidentyfikowany w próbkach zapachu, pobranych od osób powyżej 40. roku życia i uważany za potencjalny biomarker procesu starzenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że ilość 2-nonenalu uwalnianego ze skóry wzrasta wraz z wiekiem. W literaturze pojawiły się doniesienia naukowe o obecności kwasu trans-3-metylo-2-heksanowego w pocie osób chorych na schizofrenię. Obecnie prowadzone są badania, których celem jest potwierdzenie tych doniesień. W przyszłości może na tej podstawie powstać metoda pomocna w rozróżnieniu osób chorych na schizofrenię od osób symulujących to schorzenie.

### Zapach pach jako kluczowy składnik zapachu ciała

Uważa się, że zapach pach decyduje o zapachu całego ciała. Pod pachami obecne są wszystkie trzy rodzaje gruczołów: ekrynowe, apokrynowe i łojowe. Obfite owłosienie pachowe stanowi dodatkową powierzchnię dla rozwoju i funkcjonowania mikroorganizmów, odpowiedzialnych za powstawanie charakterystycznego „ludz-



kiego” zapachu. Badania wpływu obecności owłosienia pachowego na intensywność zapachu ciała wykazały, że po dokładnym umyciu niewygolonej pachy, typowy charakterystyczny zapach pojawia się już po ok. 6 h, natomiast w przypadku pachy ogolonej nieprzyjemny zapach pojawia się dopiero po 24 h.

### Procedura pobierania próbek zapachu ludzkiego ciała oraz stosowane techniki analityczne

Badania zapachu emitowanego z ludzkiego ciała wymagają przestrzegania przez osoby uczestniczące w eksperymencie ściśle określonych zasad tzw. higieny zapachowej. Przed rozpoczęciem eksperymentu prosi się uczestników o wypranie bielizny osobistej i pościelowej w bezzapachowym proszku do prania oraz o używanie bezpośrednio przed eksperymentem oraz w trakcie trwania badania bezzapachowych środków kosmetycznych i pielęgnacyjnych – chodzi tutaj przede wszystkim o nieużywanie dezodorantów, perfum, antyperspirantów, zapachowych mydeł, kremów, szamponów, balsamów, żeli, czy innych zapachowych produktów.

Drugim ograniczeniem zalecanym podczas badania zapachu ludzkiego ciała jest wyeliminowanie z diety składników, które potencjalnie mogą mieć wpływ na wydzielany przez człowieka zapach. Takimi składnikami są: czosnek, cebula, ostre przyprawy, zio-



ła, rośliny kapustne, seler, szparagi, jagnięcina, ocet, sery pleśniowe, fermentowane przetwory mleczne, ryby. Kolejnym zaleceniem jest rezygnacja z palenia papierosów oraz spożywania napojów alkoholowych. Wszystkie zalecenia mają na celu zachowanie jak najbardziej naturalnego zapachu ciała.

Pobieranie próbek zapachu skóry odbywa się w różny sposób. Często używa się do tego celu zwykłych białych, bawełnianych podkoszulek. Uczestnicy eksperymentu zakładają przygotowane koszulki bezpośrednio na skórę i noszą je przez ściśle określony czas (np. przez jedną lub dwie kolejne noce). Innym, również częstym sposobem pozyskiwania próbek zapachu są specjalne waciki (*ang. cotton pads*), umieszczane za pomocą bezwonnej taśmy (plastra) na powierzchni skóry. Zaleca się, aby miejsce, na które zostanie naklejony „wacik”, uprzednio dezynfekować spirytusem. Próbki zapachu pobiera się z miejsc niezranionych, niezmiennych chorobowo i pozbawionych znamion skórnych. Po określonym czasie ekspozycji waciki „nasączone” naturalnym zapachem człowieka umieszcza się w szczelnych fiolkach.

Zdaniem wielu autorów, sposób pozyskiwania próbek zapachowych skóry, z zastosowaniem wacików, wiąże się z mniejszym narażeniem na zanieczyszczenie próbek substancjami pochodzenia egzogenego. Jeszcze innym rozwiązaniem jest użycie techniki SPME z ekspozycją włókna nad powierzchnią skóry bądź zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Do nowoczesnych metod analizy lotnych związków organicznych



Rys. 2. Procedura pobierania próbek zapachu skóry z użyciem płatek kosmetycznego

emitowanych ze skóry zaliczyć można: chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC/MS), spektrometrię mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (PTR-MS) oraz spektrometrię ruchliwości jonów (IMS).

### Metodyka badań lotnych związków organicznych ze skóry w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN

Wiele laboratoriów na świecie podejmuje prace związane z opracowywaniem metodyki analizy związków emitowanych z powierzchni skóry oraz poznaniem profilu zapachowego skóry zdrowej oraz zmienionej chorobowo. W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN wykonane zostały wstępne badania lotnych związków organicznych emitowanych z powierzchni ludzkiej skóry. Badaniem objęto grupę 14 osób (11 kobiet i 3 mężczyzn). Wiek ochotników mieścił się w zakresie od 5–75 lat, średnia wieku ok. 40 lat. Każdy uczestnik otrzymywał do wypełnienia ankietę dotyczącą wieku, płci, stosowanych leków, przebytych i istniejących chorób,

w tym chorób skóry oraz rodzaju stosowanych kosmetyków. Jako sorbent użyty został płatek kosmetyczny, będący 100% bawełną. Uwzględniając doniesienia literaturowe, dotyczące ilości bakterii obecnych na danej części ciała, rozmieszczenia gruczołów potowych i łojowych, jako miejsce pobierania próbek wybrano zewnętrzną część przedramienia. Próbki pobierano z miejsc niezranionych, niezmiennych chorobowo i pozbawionych znamion skórnych. Płatki naklemano po upływie 1 h po wieczornej kąpieli, średnio na okres ok. 8 h. Bawełniany płatek, nałożony bezpośrednio na powierzchnię skóry, przykrywano warstwą folii polietylenowej. Całość mocowano do skóry bezzapachowym plasterem opatrunkowym.

Po ośmiogodzinnym okresie ekspozycji płatka na skórze, „opatrunek” odklejano i za pomocą pęsety zwijano i zamykano w szczelnej fiolce (*Supelco*). Śladowe ilości lotnych związków uwalnianych z powierzchni skóry wymagają zażęczenia i wzbogacania analitów. W prezentowanym eksperymencie zastosowano technikę termicznej desorpcji (TD). W badaniu zastoso-

Tabela 3. Charakterystyka sorbentów użytych do zażęczenia lotnych związków organicznych z powierzchni skóry

Rodzaj sorbenta	Zakres stosowalności	Maksymalna temperatura [°C]	Powierzchnia właściwa sorbenta [m <sup>2</sup> /g]	Gęstość sorbenta [g/ml]
Carboxen 1000	C2–C5	400	1200	0,44
Tenax TA	C7–C26	350	35	0,25



Rys. 3. Rurki sorpcyjne wypełnione dwoma rodzajami sorbentów (kolor czarny – Carboxen 1000, kolor biały – Tenax TA)



Rys. 4. Desorpcja i zateżenie analitów zaadsorbowanych na płatkę kosmetycznym

wano rurki adsorpcyjne, wykonane ze szkła boro-krzemowego, wypełnione podwójnym sorbentem: Carboxenem 1000 i Tenaxem TA (60/80 mesh) (Markes). Szczegółowa charakterystyka sorbentów użytych do badań oraz wygląd samodzielnie przygotowywanych rurek sorpcyjnych przedstawiono, odpowiednio, w tabeli 3 i na rysunku 3.

Zamknięty w fiolce płatek inkubowano w temp. 37°C przez okres 20 minut. Po okresie inkubacji,

przez fiolkę o objętości 15 ml przepuszczano ze stałą szybkością 100 ml powietrza syntetycznego. Sposób wypłukiwania analitów przy zastosowaniu pompki i gazoszczelnej strzykawkii (Hamilton), zilustrowano na rys. 4.

Anality „wypłukane” z płatki kierowane były na rurkę sorpcyjną, gdzie ulegały zateżeniu. Przygotowaną w ten sposób rurkę umieszczano w piecu desorbera, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury następowało uwolnienie lotnych analitów z powierzchni złoża. Do analizy lotnych związków organicznych, emitowanych z powierzchni ludzkiej skóry, zastosowano termiczny desorber Unity (Markes), chromatograf gazowy (Agilent Technologies 7890), spektrometr masowy (Agilent Technologies MS 5975). Anality rozdzielane były na kolumnie kapilarnej typu DB-1 (60 m × 0,32 mm, 5- $\mu$ m warstwa dimetylopolisiloksanu). Spektrometr masowy w trybie SCAN analizował w zakresie mas 32–150 amu (atomic mass unit). Do identyfikacji związków wykorzystano komputerową bibliotekę widm NIST (Wiley).

### Wyniki badań

Opracowana metoda pobierania i zateżenia lotnych związków organicznych emitowanych

z powierzchni ludzkiej skóry, pozwoliła na identyfikację szerokiego spektrum związków. Łącznie w badanej grupie ochotników zidentyfikowano około 50 związków, należących do różnych klas chemicznych. Wśród rozpoznanych związków znalazły się: węglowodory, alkohole, aldehydy, ketony oraz estry. Rysunek 5 przedstawia częstość występowania poszczególnych związków w próbce pobranej z powierzchni skóry.

U wszystkich badanych osób stwierdzono obecność następujących substancji: alkoholu etylowego, acetonu, alkoholu izopropylowego, kwasu octowego, benzenu, toluenu, heksanal, heptanal, oktanal, nonanal, dekanal oraz limonenu. Rysunek 6 przedstawia przykładowy chromatogram zarejestrowany dla próbki pobranej od 35-letniego mężczyzny.

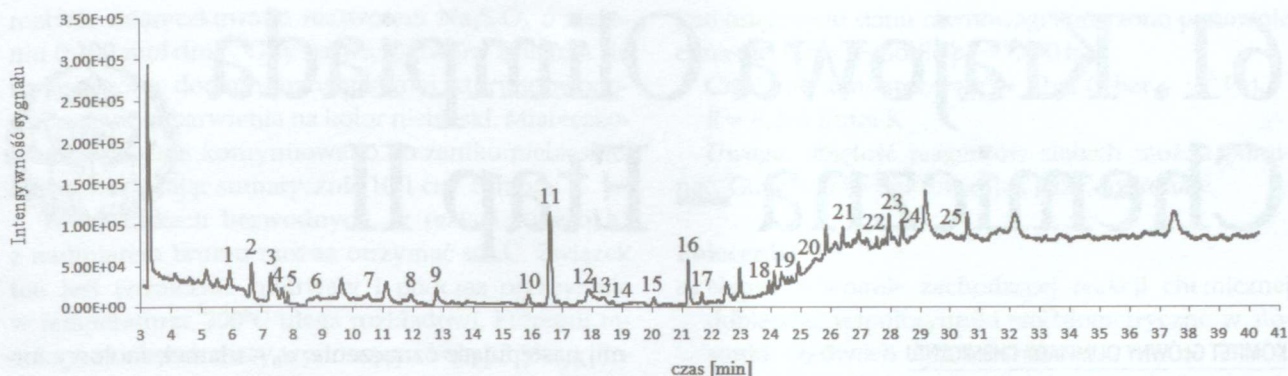
W próbce zapachu, pobranej ze skóry 65-letniej kobiety, zidentyfikowano 2-nonenal, związek proponowany jako biomarker procesu starzenia (rys. 7).

### Podsumowanie

Każdy człowiek posiada swój własny, niepowtarzalny zapach, na który składa się bardzo wiele różnorodnych związków chemicznych, występujących w określonych zestawach i proporcjach.



Rys. 5. Częstość wykrywania lotnych związków organicznych z powierzchni ludzkiej skóry



Rys. 6. Chromatogram wykonany techniką TD/GC/MS próbki pobranej ze skóry 35-letniego mężczyzny (tryb SCAN)  
 1. alkohol etylowy, 2. acetonitryl, 3. aceton, 4. 2 – metylobutan, 5. alkohol izopropylowy, 6. izopren, 7. cyklopropan, 8. 2-metylopentan, 9. kwas octowy, 10. 1-butanol, 11. benzen, 12. 3-hydroksy-2-butanon, 13. 2,2-dimetyloheksan, 14. heptan, 15. metylocykloheksan, 16. toluen, 17. heksanal, 18. etylobenzen, 19. heptanal, 20. benzaldehyd, 21. oktanal, 22. limonen, 23. acetofenon, 24. nonanal, 25. dekanal

We wstępnych badaniach wykonanych w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów, w próbkach potu pobranych z powierzchni przedramienia od 14 ochotników zidentyfikowano grupę 50 związków, z czego grupa 12 związków powtarzała się u wszystkich badanych osób. Prawdopodobnie z powodu małej liczby grup nie udało się zaobserwować różnic w profilu zapachowym osób zróżnicowanych wiekowo. W świetle powyższych rozważań zasadne wydaje się więc przeprowadzenie badań na większej grupie uczestników, w kierunku zdefiniowania profilu zapachowego człowieka, zróżnicowanego pod względem płci, wieku lub istniejących chorób.

Z uwagi na mnogość czynników, wpływających na zmianę profilu zapachowego człowieka, tematyka analizy lotnych związków organicznych pochodzących ze skóry nie jest łatwym zagadnieniem ana-

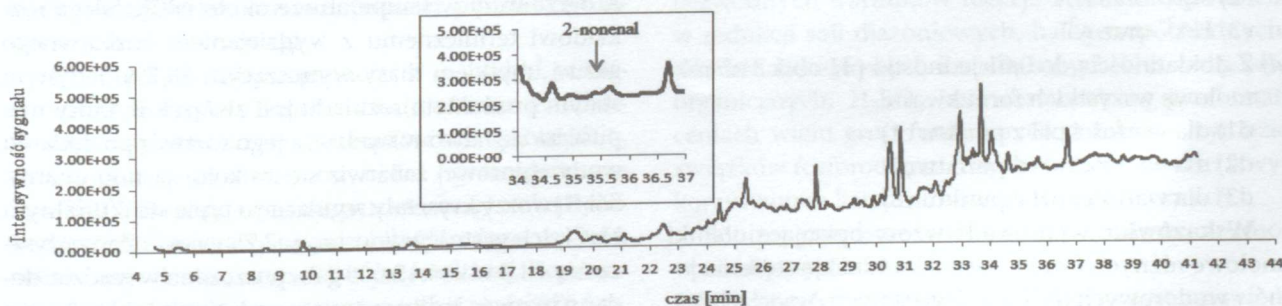
litycznym. Wymaga od uczestników zachowania wielu obostrzeń, związanych z przestrzeganiem higieny, rodzajem stosowanych kosmetyków, czy stosowanej diety. Z uwagi na różne rozmieszczenie zarówno flory bakteryjnej i gruczołów skórnych, celowe wydaje się również zbadanie profilu zapachowego próbek pobranych z różnych miejsc na ciele człowieka. Dalsze badania nad analizą zapachu skóry będą skierowane na dopracowanie metodyki pobierania próbek przez zastosowanie innych materiałów sorpcyjnych. Mamy nadzieję, że podjęta tematyka analizy lotnych związków organicznych, emitowanych ze skóry, zaowocuje opracowaniem profilu zapachowego człowieka charakterystycznego dla danej płci, wieku, czy istniejących chorób. Będzie to krokiem w kierunku stworzenia nanosensorów, mających zastosowanie w ratownictwie w poszukiwaniu osób

uwięzionych pod zwalami gruzu w wyniku, np. trzęsienia ziemi, a być może także we wczesnej diagnostyce schorzeń, już w gabinecie lekarza pierwszego kontaktu.

*Autorzy pracy pragną złożyć serdeczne podziękowania Panu Prof. Markowi Sępiewskiemu z Katedry Kosmetyki Profilaktycznej i Leczniczej MWS im. J. Dietla za wsparcie merytoryczne i naukowe konsultacje w problematyce śladowej analizy skóry.*

mgr inż. Monika Skowron,  
 dr inż. Beata Grabowska-Polanowska,  
 dr Jacek Faber,  
 dr hab. Ireneusz Śliwka, prof. nadzw. IFJ PAN  
 Zakład Fizykochemii Ekosystemów  
 Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego  
 PAN Kraków

Przedruk z czasopisma „Analityka”,  
 Nr 1/2014, s. 78–85, za zgodą  
 Redakcji Wydawnictwa „Malamut”



Rys. 7. Chromatogram wykonany techniką TD/GC/MS próbki pobranej ze skóry 65-letniej kobiety (tryb SCAN)

# 61. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap II



KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ

## Zadania teoretyczne

### Zadanie 1. Kwasy wieloprotonowe

Kwas cytrynowy (kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy) to trójprotonowy kwas organiczny o wzorze sumarycznym  $C_6H_8O_7$ . Wartości ujemnych logarytmów dziesiętnych ze stałych dysocjacji tego kwasu wynoszą odpowiednio:  $pK_{a1} = 3,29$ ,  $pK_{a2} = 4,71$ ,  $pK_{a3} = 6,40$ . Kwas ten jest używany jako regulator kwasowości i przeciwutleniacz w wielu produktach spożywczych. Kwas cytrynowy jest również istotnym produktem przejściowym w cyklu Krebsa, należącego do najważniejszych cykli biochemicznych w organizmach żywych. Jednym z etapów tego cyklu jest izomeryzacja kwasu cytrynowego do kwasu izocytrynowego (kwasu 1-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowego).

#### Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne lub półstrukturalne kwasu cytrynowego i kwasu izocytrynowego (dla elektroobojętniej formy  $H_3A$ ).
- Wyprowadź wzór opisujący ułamek molowy  $\alpha_3$  całkowicie zdysocjowanej formy kwasu trójprotonowego (czyli ułamek molowy formy  $A^{3-}$ ) jako funkcję stężenia jonów wodorowych  $[H^+]$  oraz jego stałych dysocjacji  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$ .  
Dla kwasu cytrynowego:
- Podaj, dla jakiej wartości pH będą sobie równe stężenia następujących form:
  - $H_3A$  oraz  $H_2A^-$
  - $H_2A^-$  oraz  $HA^{2-}$
  - $HA^{2-}$  oraz  $A^{3-}$
- Z dokładnością do 0,01 jednostki pH oblicz ułamki molowe wszystkich form kwasu:
  - dla wartości pH z punktu c1)
  - dla wartości pH z punktu c2)
  - dla wartości pH z punktu c3)

**Wskazówka:** wyprowadź wzory opisujące ułamki molowe różnych form kwasu jako funkcję stężenia jonów wodorowych  $[H^+]$  oraz jego stałych dysocjacji  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$  oraz skorzystaj z informacji z punktu c. Przyj-

mij następujące oznaczenia:  $\alpha_0$  – ułamek molowy formy  $H_3A$ ,  $\alpha_1$  – ułamek molowy formy  $H_2A^-$ ,  $\alpha_2$  – ułamek molowy formy  $HA^{2-}$ .

e) Naszkicuj przybliżone przebiegi zależności ułamków molowych poszczególnych form tego kwasu od wartości pH (w zakresie od 0 do 14) i wykonaj następujące polecenia:

- każdemu wykresowi jednoznacznie przypisz symbol formy ( $H_3A$ ,  $H_2A^-$ ,  $HA^{2-}$  lub  $A^{3-}$ ), której on dotyczy;
- dla każdej formy oszacuj osiąganą przez nią maksymalną wartość ułamka molowego i podaj tę szacunkową wartość (np. mniejsza od 1, ale większa od 0,5; równa dokładnie 0,5 itp.);
- wskaż na wykresie punkty przecięcia wykresów ułamków molowych dla form kwasu różniących się jednym protonem ( $H_3A/H_2A^-$ ,  $H_2A^-/HA^{2-}$ ,  $HA^{2-}/A^{3-}$ ). Podaj wartości pH dla tych punktów.

f) Dla kwasu cytrynowego można również wyznaczyć wartość czwartej stałej dysocjacji. Ujemny logarytm z tej stałej dysocjacji kwasu cytrynowego wynosi  $pK_{a4} = 14,4$ . Narysuj wzór strukturalny lub półstrukturalny dla formy  $A^{4-}$  kwasu cytrynowego.

### Zadanie 2. Od chloru do jodu

W wyniku roztwarzania bromu w wodnym roztworze wodorotlenku potasu, w temperaturze około  $60^\circ C$ , powstał bezbarwny roztwór zawierający sole potasowe **A** i **B**. Wykorzystując różnice w ich rozpuszczalności z roztworu wykrystalizowano czystą, bezwodną sól **A**. Natomiast z ługu pokryształizacyjnego, po zateżeniu wydzielono sól **B**, która jednak była zanieczyszczona niewielką ilością soli **A**. Stwierdzono, że związek **A** ogrzewany w temperaturze około  $400^\circ C$  ulega rozkładowi termicznemu z wydzieleniem bezbarwnego gazu i ubytkiem masy wynoszącym 28,7%. Jedynym stałym produktem rozkładu jest związek **B**, który rozpuszcza się łatwo w wodzie, a jego roztwór po dodaniu wody chlorowej zabarwia się na kolor jasnobrunatny. Sól **B** tworzy kryształy regularne o typie strukturalnym NaCl. Ich gęstość wynosi  $\rho_B = 2,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Zanieczyszczoną sól **B** w ilości 2,008 g rozpuszczono w wodzie, dodano roztwór jodku potasu w nadmiarze i zakwaszono kwasem siarkowym(VI). Otrzymany ciemnobrunatny

roztwór miareczkowano roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Gdy barwa roztworu zmieniła się na jasnożółtą, dodano roztwór skrobi, który spowodował zmianę zabarwienia na kolor niebieski. Miareczkowanie ostrożnie kontynuowano do zaniku niebieskiej barwy, zużywając sumarycznie  $10,1 \text{ cm}^3$  titranta.

W warunkach bezwodnych, w reakcji stałego KI z nadmiarem bromu można otrzymać sól C. Związek ten jest termicznie nietrwały i podczas ogrzewania w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  ulega rozkładowi, któremu towarzyszy ubytek masy wynoszący około  $63,5\%_{\text{mas.}}$ . Jedynym stałym produktem tej reakcji jest sól B.

#### Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji rozkładu termicznego soli A (zapis niejonowy). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie jonowej równania połówkowe i równanie sumaryczne reakcji roztwarzania bromu w roztworze KOH.
- Naszkić budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze soli A. Odpowiedź uzasadnij.
- Podaj w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej po dodaniu wody chlorowej do roztworu soli B.
- Wskaż jony odpowiedzialne za ciemnobrunatne zabarwienie roztworu otrzymanego z tego preparatu po dodaniu nadmiaru KI i zakwaszeniu. Zapisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Oblicz zawartość procentową soli A w preparacie soli B, wydzielonym z ługu pokryształizacyjnego.
- Naszkić komórkę elementarną soli B. Oszacuj promień jonowy anionu wiedząc, że promień jonowy  $\text{K}^+$  dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi  $1,38 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).
- Ustal wzór związku C i napisz równanie reakcji w formie niejonowej jego rozkładu. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- Opisz budowę przestrzenną anionów występujących w soli C. Odpowiedź uzasadnij.

**Uwaga:** Wartości mas molowych wybranych pierwiastków znajdują się na końcu arkusza

#### Zadanie 3. Wyznaczanie funkcji termodynamicznych reakcji heterofazowej poprzez pomiar ciśnienia w stanie równowagi

W naczyniu o stałej pojemności  $V = 1,0 \text{ dm}^3$ , w którym znajdowało się  $0,01$  mola azotu (nie biorącego udziału w reakcji) umieszczono pewną ilość stałego  $\text{NaHCO}_3$ , a następnie termostatowano układ w temperaturze  $T_1 = 77,0^\circ\text{C}$  do osiągnięcia stanu równowagi reakcji, prowadzącej do utworzenia pewnej ilości stałego węgla disodu oraz tlenku węgla(IV) i pary wodnej. Zmierzone ciśnienie równowagowe wynosiło  $p_1 = 0,7375 \text{ bar}$ . Następnie ogrzano układ do temperatury  $T_2 = 127,0^\circ\text{C}$

i po osiągnięciu stanu równowagi zmierzono ponownie ciśnienie, które wynosiło  $p_2 = 7,890 \text{ bar}$ .

Ciśnienie standardowe  $p^0 = 1 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ).

$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

**Uwaga:** objętość reagentów stałych można pominać. Gazy należy traktować jak gazy doskonałe.

#### Polecenia:

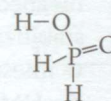
- Napisz równanie zachodzącej reakcji chemicznej dobierając współczynniki stechiometryczne w stosunku do dwóch moli substratu.
- Oblicz masę każdego z produktów reakcji w stanie równowagi w  $T_1 = 77,0^\circ\text{C}$ .
- Jaka musi być minimalna masa  $\text{NaHCO}_3$ , aby w układzie mogła ustalić się wspomniana równowaga w temperaturze  $T_1$ ?
- Ile razy zwiększy się liczba moli powstałego  $\text{CO}_2$  po zmianie temperatury z  $T_1$  do  $T_2$ ?
- Napisz wyrażenie określające stałą równowagi  $K$  reakcji zachodzącej w reaktorze oraz jej postać bezwymiarową. Podaj zależność  $K$  od ułamków molowych. Przekształć otrzymane wyrażenie uwzględniając wartości ułamków molowych.
- Oblicz wartość stałej równowagi w każdej z podanych temperatur  $T_1$  oraz  $T_2$ .
- Oblicz wartości  $\Delta G^0$  w temperaturach  $T_1$  oraz  $T_2$ .
- Wyznacz średnią wartość standardowej entalpii reakcji.
- Skomentuj znak otrzymanej wartości  $\Delta H^0$ .
- Na podstawie obliczonych stałych równowagi w punkcie f) oraz znaku  $\Delta H^0$  wykaż, czy otrzymane wyniki są zgodne z regułą przekory.
- Oblicz liczbę moli poszczególnych produktów reakcji w temperaturze  $T_3 = 100,0^\circ\text{C}$ .

#### Zadanie 4. Kwas fosfinowy w syntezie organicznej

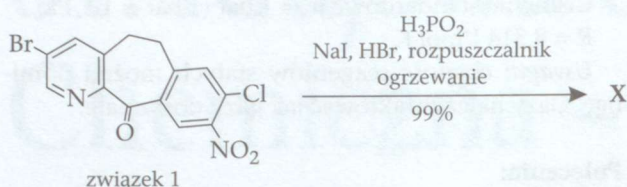
Kwas fosfinowy (lub kwas fosforowy(I),  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) jest bezbarwnym związkiem o niskiej temperaturze topnienia ( $26,5^\circ\text{C}$ ), handlowo dostępnym najczęściej w postaci 50% roztworu wodnego.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  jest silnym środkiem redukującym, nawet w roztworze wodnym, co odróżnia go od innych silnych reduktorów (np.  $\text{LiAlH}_4$ , DIBAL-woderek diizobutyloglinu), które zazwyczaj wymagają bezwodnych warunków reakcji. Poza zastosowaniem w redukcji soli diazoniowych, halogenopochodnych, alkoholi benzytowych i wielu innych klas związków organicznych,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  jest stosowany w przekształceniach wielu grup funkcyjnych, a także w syntezie związków fosforoorganicznych, w szczególności z wykorzystaniem katalizatorów metaloorganicznych.

Poniżej przedstawiono trzy przykładowe zastosowania kwasu fosfinowego w syntezie.

- Właściwości redukujące  $\text{H}_3\text{PO}_2$  wykorzystano w jednoetapowej syntezie potencjalnego leku przeciw-



nowotworowego X, której substratem jest związek 1:

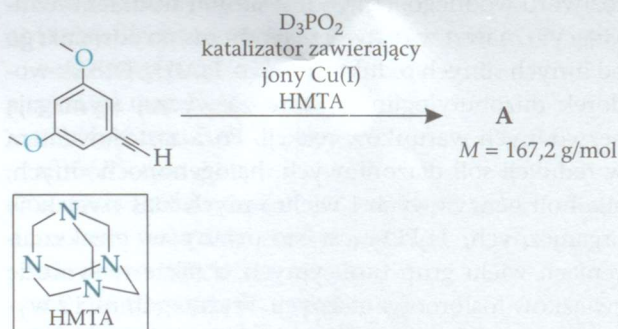


Analiza spaleniowa wykazała, że z jednego milimola związku X otrzymuje się 0,3136 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> i 0,1344 dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O w przeliczeniu na warunki normalne. Widmo masowe oczyszczonego związku X zawiera sygnały kilku jonów molekularnych M<sup>+</sup> (niefragmentacyjnych) o masach i względnych intensywnościach zestawionych w tabeli:

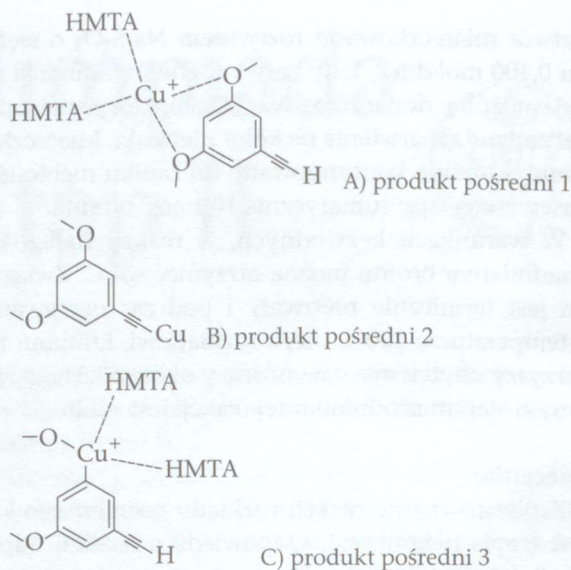
<i>m/z</i>	322,0	323,0	324,0	325,0	326,0	327,0	328,0
Względna intensywność w widmie	76,3%	12,2%	100%	15,9%	25,25%	3,9%	0,3%

Związek X reaguje z nadmiarem bezwodnika octowego tworząc związek Y jako wyłączny produkt. W reakcji 1,000 g związku X z nadmiarem bezwodnika octowego w pirydynie, w obecności katalizatora, otrzymano po oczyszczeniu 926,5 mg związku Y. Wydajność reakcji wynosiła 82%. Związki X i Y nie ulegają reakcji z CuO w podwyższonej temperaturze, ani reakcji z wodorem w obecności katalizatora niklowego.

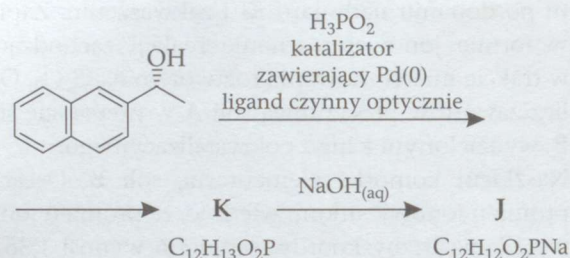
2. Całkowicie deuterowany odpowiednik H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> (D<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) można wykorzystać do wydajnej syntezy związków znakowanych izotopowo. W syntezie związku A, przedstawionej na schemacie poniżej, niezbędnym katalizatorem reakcji są jony miedzi(I), stabilizowane obecnością odpowiedniego ligandu w mieszaninie reakcyjnej (heksametylenotetraaminy, HMTA).



Reakcja przebiega z utworzeniem kluczowego produktu pośredniego, którego uproszczoną strukturę przedstawia jeden z poniższych wzorów:



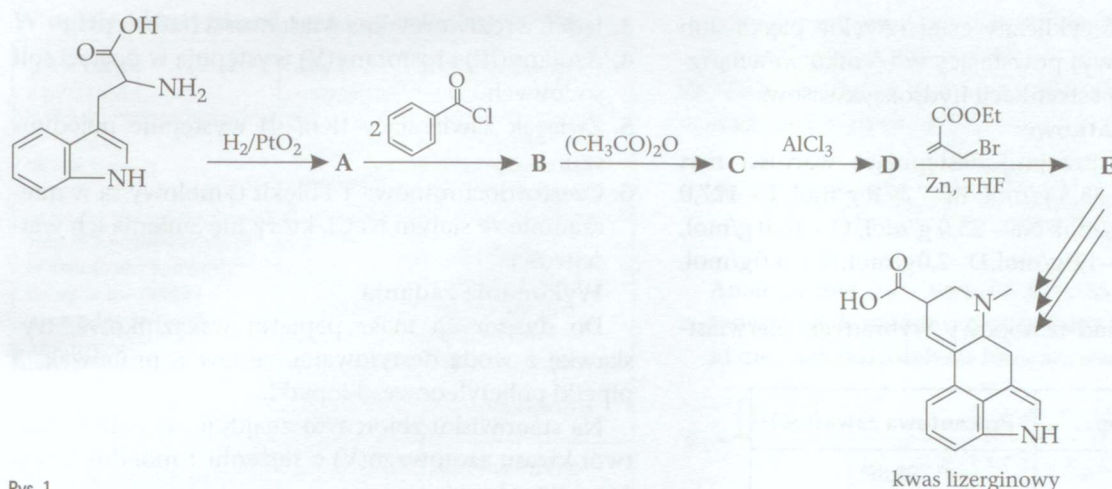
3. Kwas fosfinowy wykorzystano także do syntezy enancjomerycznie czystej pochodnej fosforoorganicznej K, która w reakcji z nadmiarem wodnego roztworu NaOH tworzy sól J. Wiadomo, że związki K i J są odporne na hydrolizę w warunkach kwaśnych i zasadowych. W widmie <sup>1</sup>H NMR związku J występuje sygnał grupy metylowej przy 1,51 ppm, który jest dubletem dubletów o stałych sprzężenia równych 16,3 Hz i 7,3 Hz.



Informacja dodatkowa: Jądro <sup>31</sup>P jest jądrem aktywnym w NMR i posiada spin równy 1/2, a zatem zachowuje się w polu magnetycznym podobnie do jądra <sup>1</sup>H.

**Polecenia:**

- Oblicz, ile atomów węgla i wodoru zawiera cząsteczka związku X.
- Na podstawie intensywności jonów molekularnych oblicz masę molową związku X.
- Oblicz, z iloma cząsteczkami bezwodnika octowego reaguje jedna cząsteczka związku X.
- Narysuj wzory strukturalne związków X oraz Y
- Wyjaśnij krótko, dlaczego w widmie masowym związku X występuje aż 7 sygnałów odpowiadających jonom molekularnym.
- Narysuj wzór strukturalny produktu A.
- Spośród zaproponowanych produktów pośrednich wybierz ten, który tłumaczy strukturę związku A.
- Narysuj wzór strukturalny związków K oraz J nie uwzględniając ich stereochemii.



Rys. 1

- i) We wzorze strukturalnym produktu **K** zaznacz gwiazdką centrum stereogeniczne oraz podaj jego konfigurację absolutną, wiedząc, że reakcja przebiega z inwersją konfiguracji.
- j) Wyjaśnij dlaczego w widmie  $^1\text{H NMR}$  związku **J** sygnał grupy metylowej występuje jako dublet dubletów.

#### Zadanie 5. Aminokwasy w syntezie związków naturalnych

Aminokwasy są wykorzystywane jako substraty zarówno w syntezie chemicznej peptydów, jak i w syntezie innych związków naturalnych zawierających azot. Przykładem może być synteza alkaloidów ergotowych, w której substancją wyjściową jest tryptofan.

W pierwszym etapie syntezy tryptofan poddano reakcji uwodornienia w obecności  $\text{PtO}_2$ , uzyskując związek **A**. Następnie, w wyniku reakcji **A** z chlorkiem benzoilu otrzymano związek **B**, o masie cząsteczkowej 414 u, który następnie poddano działaniu bezwodnika octowego w podwyższonej temperaturze i uzyskano związek **C**. W wyniku reakcji związku **C** z  $\text{AlCl}_3$  uzyskano keton **D**. Reakcja związku **D** z bromometyloakrylanem etylu w obecności cynku (reakcja Reformatskiego) prowadzi do powstania związku **E**, zawierającego ugrupowanie laktonowe. Dalsze przekształcenia związku **E** prowadzą do otrzymania alkaloidów ergotowych, m.in. kwasu lizerginowego (rys. 1).

#### Polecenia:

- a) Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.
- b) Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) izomerycznych ketonów, które powstawałyby zamiast związku **D**, gdyby w pierwszym etapie syntezy nie przeprowadzono redukcji tryptofanu.
- c) Przedstaw metodę syntezy chlorku benzoilu wykorzystując benzen oraz inne potrzebne odczynniki.
- d) Wyjaśnij, w jakim celu przeprowadzono reakcję związku **A** z chlorkiem benzoilu.

- e) Zaznacz we wzorze kwasu lizerginowego, zamieszczonym w karcie odpowiedzi:

- i) fragment, który pochodzi z cząsteczki tryptofanu (pogrub wiązania);
- ii) centra stereogeniczne (zaznacz gwiazdką);
- iii) atom azotu o bardziej zasadowym charakterze, czyli ten, który będzie łatwiej ulegał protonowaniu (obwiedź kółkiem);

- f) Wskaż zakres, w którym mieści się wartość pH punktu izoelektrycznego tryptofanu:

I 2,0–3,5    II 5,0–6,5    III 7,5–9,0    IV 9,5–11,0

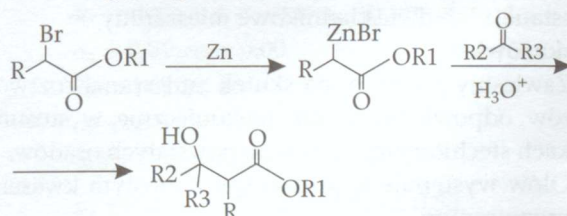
#### Wskazówki:

1. Związek **A** można zidentyfikować na podstawie porównania widm  $^1\text{H NMR}$ .

Sygnały w widmie $^1\text{H NMR}$ tryptofanu (ppm)		Sygnały w widmie $^1\text{H NMR}$ związku <b>A</b> (ppm):	
3,1–3,3	2H	2,1–2,3	2H
4,4	1H	3,3	1H
6,9–7,3	5H	3,5	1H
		3,7–3,8	2H
		6,6–7,2	4H

**Uwaga!** W obu widmach, dla uproszczenia, pominięto sygnały pochodzące od protonów związanych z heteroatomami.

2. Reakcja Reformatskiego jest to reakcja estrów  $\alpha$ -halogenokwasów z aldehydami i ketonami w obecności cynku, prowadząca do otrzymania estrów  $\beta$ -hydroksykwasów. Estry niektórych  $\beta$ -halogenokwasów, np. bromometyloakrylan etylu, również mogą ulegać tej reakcji.



3. Lakton jest to cykliczny ester (zwykle pięcio- lub sześcioczłonowy) powstający w wyniku wewnątrzcząsteczkowej estryfikacji hydroksykwasów.

**Informacje dodatkowe:**

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych: Cl – 35,5 g/mol, Br – 79,9 g/mol, I – 127,0 g/mol, K – 39,1 g/mol, Na – 23,0 g/mol, O – 16,0 g/mol, C – 12,0 g/mol, H – 1,0 g/mol, D – 2,0 g/mol, N – 14,0 g/mol, P – 31,0 g/mol

Naturalny skład izotopowy wybranych pierwiastków

Izotop	Procentowa zawartość
<sup>12</sup> C	98,89
<sup>13</sup> C	1,11
<sup>1</sup> H	99,985
<sup>2</sup> H	0,015
<sup>16</sup> O	99,759
<sup>17</sup> O	0,037
<sup>18</sup> O	0,204
<sup>14</sup> N	99,63
<sup>15</sup> N	0,37
<sup>31</sup> P	100
<sup>35</sup> Cl	75,53
<sup>37</sup> Cl	24,47
<sup>79</sup> Br	50,6
<sup>81</sup> Br	49,4
<sup>127</sup> I	100

**Zadanie laboratoryjne**

W probówkach opisanych numerami 1–8 znajdują się roztwory wodne lub zawiesiny badanych substancji, a w ampułkach oznaczonych literami A–D substancje stałe. Substancje stałe to błękit tymolowy (BT), czerń eriochromowa T (CET), heksaazotano(III)kobaltan(III) trisodu i heksacyjanożelazian(III) tripotasu.

W skład 12 substancji, obecnych w probówkach, wchodzi następujące jony lub pierwiastki (w nawiasie podano stopnie utlenienia): azot(–III), azotany(III), azotany(V), bar(II), chlorki, chlorany(VII), fosforany(V), jodki, ołów(II), magnez, mangan(II), potas, sód, siarczany(VI), srebro, tlen(–II), tlen(–I), węgiel i wodór. Jony metali (poza sodem występującym trzy razy) występują we wszystkich probówkach tylko raz. W probówkach 1–8 mogą znajdować się pojedyncze substancje lub dwuskładnikowe mieszaniny.

**Wskazówki:**

1. Zawiesiny powstały na skutek zmieszania roztworów odpowiednich soli, niekoniecznie w stosunkach stechiometrycznych do powstałych osadów.
2. Ołów występuje w postaci soli z prostym kwasem organicznym.

3. Jeden z roztworów ma właściwości buforu pH.
4. Azotany(III) i fosforany(V) występują w postaci soli sodowych.
5. Związek zawierający tlen(–I) występuje pojedynczo.
6. Czerń eriochromowa T i błękit tymolowy są w mieszaninie ze stałym NaCl, który nie zmienia ich właściwości.

**Wykonanie zadania**

Do dyspozycji masz papierki wskaźnikowe, tryskawkę z wodą destylowaną, zestaw 8 probówek, 3 pipetki polietylenowe, 3 łopatki.

Na stanowisku zbiorczym znajduje się palnik, roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol·dm<sup>–3</sup>, skazony etanol.

Do identyfikacji zawartości probówek należy użyć substancji z ampułek i odwrotnie.

**Uwaga 1.** Substancje stałe (szczyptę, ok. 0,05 g) należy przed odpowiednią próbą rozpuścić w kilku kroplach wody. Próby należy wykonywać ze świeżo przygotowanym roztworem substancji.

**Uwaga 2.** Nie mieszaj zawartości probówek z osadem. Wykonaj próby z roztworem i zawiesiną. Może to być pomocne przy identyfikacji.

**Polecenia:**

- a) Przeprowadź badania odczynu roztworów i wyglądu zawartości probówek. Na podstawie danych przedstawionych w zadaniu i przeprowadzonych badań wstępnych, zaproponuj, jakie substancje mogą znajdować się pojedynczo, a jakie w mieszaninach. Podaj krótko plan analizy uwzględniając reakcje z kwasem azotowym(V).
- b) Potwierdź przypuszczenia gruntownymi badaniami. Zidentyfikuj jony i substancje występujące w probówkach 1–8.
- c) Podaj rozmieszczenie substancji w ampułkach A–D. Uzasadnij identyfikację.
- d) Podaj, jakie substancje mogły być użyte do sporządzenia mieszanin.
- e) Wskaż substancje o charakterze amfoterów redoks (czyli substancje, które mogą zachowywać się albo jako utleniacz, albo reduktor). Podaj reakcje potwierdzające ten charakter.
- f) Podaj równania reakcji (zapis jonowy) zachodzących podczas prób, wykonywanych w celu identyfikacji substancji. W reakcjach, w których biorą udział wskaźniki, zastosuj ich podane skróty.

**Uwaga! Obejrzyj uważnie arkusz odpowiedzi. Zaplanuj i wpisz rozwiązanie tak, by mieściło się w wyznaczonym miejscu.**

**Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.**



W opisie identyfikacji zastosuj czytelne skróty:

pr4 – roztwór z próbówki 4	amp D – ampulka D	czno – ciecz znad osadu
bz – bez zmian	K – kwas azotowy(V)	rozpwnadm – rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika
rozp w K – rozpuszczalny w kwasie azotowym(V) nrozp w K – nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V)	roztw – roztwór	nrozwnadm – nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika
↓ – osad	+ – po dodaniu	→ – przechodzi w
BT – błękit tymolowy		CET – czerń eriochromowa T

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1.

a) Wzory półstrukturalne



b) Wzór na ułamek molowy formy  $A^{3-}$ :

$$\alpha_3 = \frac{[A^{3-}]}{c} = \frac{[A^{3-}]}{[A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]}$$

Wzory na poszczególne stałe dysocjacji:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}, \quad K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

Podstawiając za  $[A^{3-}]$ ,  $[HA^{2-}]$  i  $[H_2A^-]$  odpowiednio przekształcone wzory i upraszczając otrzymujemy:

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

c) Wartości

- 1) Stężenia form  $H_3A$  oraz  $H_2A^-$  będą jednakowe dla pH równego  $pK_{a1} = 3,29$ .
- 2) Stężenia form  $H_2A^-$  oraz  $HA^{2-}$  będą jednakowe dla pH równego  $pK_{a2} = 4,71$ .

3. Stężenia form  $HA^{2-}$  oraz  $A^{3-}$  będą jednakowe dla pH równego  $pK_{a3} = 6,40$ .

d) Wzór na ułamek molowy formy  $A^{3-}$  został wyprowadzony w punkcie b):

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Analogicznie do wyprowadzenia wzoru na  $\alpha_3$  w punkcie b, możemy wyprowadzić wzór na ułamek molowe pozostałych form kwasu:

$$\alpha_2 = \frac{[HA^{2-}]}{c} = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2A^-]}{c} = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3A]}{c} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Podstawiając odpowiednie wartości  $[H^+]$  dla danego pH możemy obliczyć wartości tych ułamków molowych.

1. Dla pH = 3,29,  $[H^+] = 10^{-3,29}$ . Podstawiając do wzorów na  $\alpha_3$  oraz  $\alpha_2$  otrzymujemy:

$$\alpha_3 = 0,00; \alpha_2 = 0,02$$

Zauważając, że:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

oraz, że  $\alpha_1 = \alpha_0$ , otrzymujemy:

$$\alpha_1 = 0,49; \alpha_0 = 0,49.$$

2. Dla pH = 4,71,  $[H^+] = 10^{-4,71}$ . Podstawiając do wzorów na  $\alpha_3$  oraz  $\alpha_2$  otrzymujemy:

$$\alpha_3 = \frac{10^{-3,29} \cdot 10^{-4,71} \cdot 10^{-6,40}}{10^{-4,71 \cdot 3} + 10^{-3,29} \cdot 10^{-4,71 \cdot 2} + 10^{-3,29} \cdot 10^{-4,71} \cdot 10^{-4,71} + 10^{-3,29} \cdot 10^{-4,71} \cdot 10^{-6,40}}$$

$$\alpha_3 = 0,01; \alpha_0 = 0,02$$

Zauważając, że:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

oraz, że  $\alpha_2 = \alpha_1$ , otrzymujemy:

$$\alpha_2 = 0,485 \approx 0,49; \alpha_1 = 0,485 \approx 0,49.$$

3. Dla pH = 6,40,  $[H^+] = 10^{-6,40}$ . Podstawiając do wzorów na  $\alpha_1$  oraz  $\alpha_0$  otrzymujemy:

$$\alpha_1 = 0,01; \alpha_0 = 0,00$$

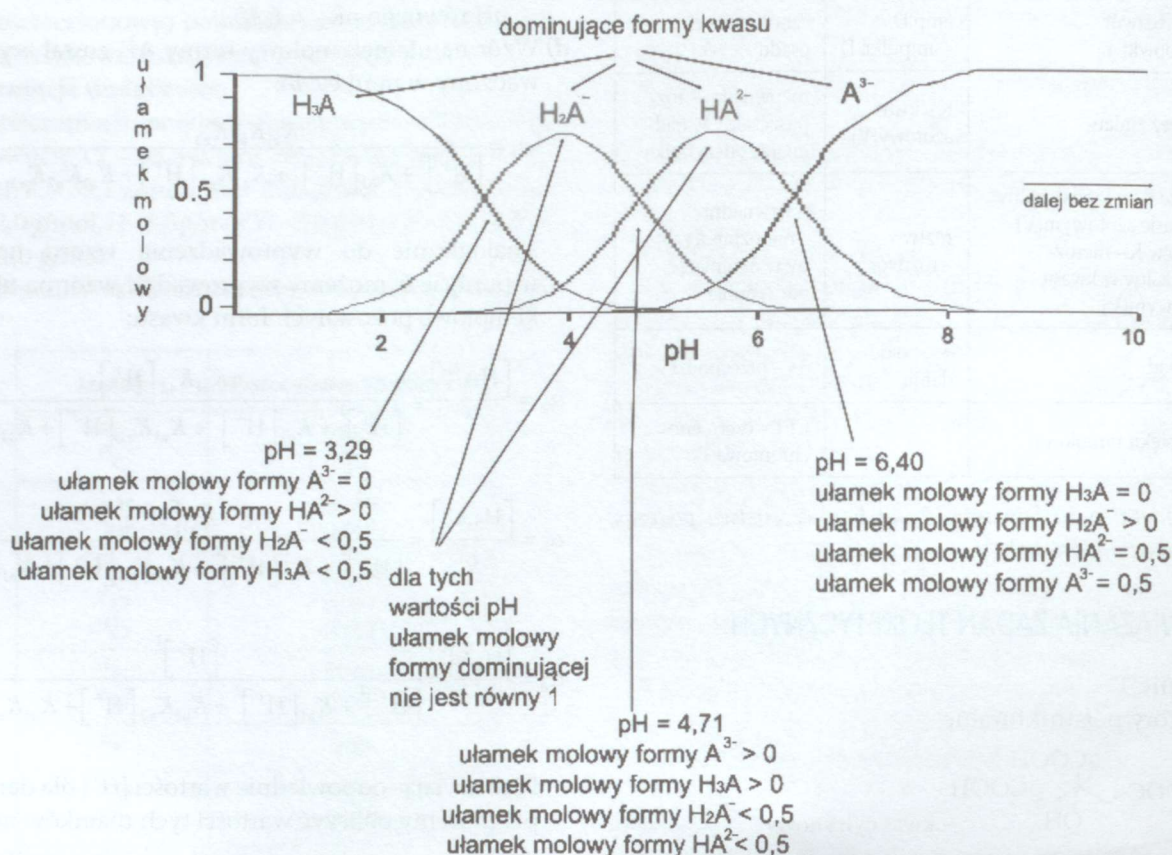
Zauważając, że:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

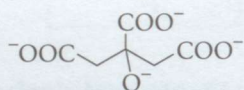
oraz, że  $\alpha_3 = \alpha_2$ , otrzymujemy:

$$\alpha_3 = 0,495 \approx 0,50; \alpha_2 = 0,495 \approx 0,50.$$

e) Szkic wykresu:



f) Forma  $A^{4-}$  kwasu cytrynowego:



**Zadanie 2.**

a) W wyniku roztwarzania  $Br_2$  w roztworze  $KOH$  zachodzi reakcja dysproporcjonowania redoks. Brom spełnia w niej zarówno rolę utleniacza, jak i reduktora. Reakcja taka jest również charakterystyczna dla chloru i jodu. W podanych warunkach brom utlenia się do bromianu(V) i redukuje do bromku. Na podstawie właściwości soli **B** opisanych w zadaniu (reakcja z wodą chlorową, struktura typu  $NaCl$ ) można stwierdzić, że solą tą jest bromek potasu,  $KBr$ . Drugim produktem reakcji jest bromian(V) potasu (sól **A**), który ma silne właściwości utleniające. Sól **A** ulega rozkładowi na  $KBr$  (sól **B**) i tlen, zgodnie z równaniem:

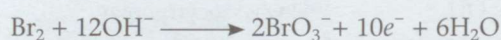
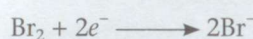


Ubytek masy dla tej reakcji wynosi:

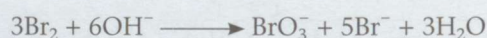
$$\frac{3M_{O_2}}{2M_{KBrO_3}} \cdot 100\% = \frac{3 \cdot 32,0}{2 \cdot 167,0} = 28,7\%$$

i jest zgodny z podanym w treści zadania.

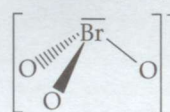
b) Równania półkowe reakcji roztwarzania bromu mają postać:



Równanie sumaryczne reakcji redoks:



c) Anion bromianowy(V) ma formę piramidy o podstawie trójkąta, wywodzącej się z czworoscianu foremnego, w którym jeden z wierzchołków zajęty jest przez wolną parę elektronów walencyjnych bromu (hybrydyzacja  $sp^3$ ):



d) Chlor cząsteczkowy zawarty w wodzie chlorowej jest silniejszym utleniaczem od bromu. Z roztworów bromków wypiera brom, który nadaje roztworowi brunatne zabarwienie:

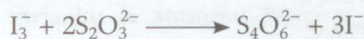


e) W środowisku kwaśnym bromian(V) wykazuje silne właściwości utleniające. Utlenia jony jodkowe do jodu. Wydzielony jod jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie (około 0,03 g na 100 g wody). Jednak w obecności nadmiaru jonów jodkowych rozpuszczalność wzrasta, gdyż tworzą się jony tri-

jodkowe  $I_3^-$ , które nadają roztworowi ciemnobrunatną barwę.



W trakcie miareczkowania zachodzi reakcja, w której aniony tiosiarczanowe utleniają się redukując jod, a dokładniej jony  $I_3^-$  do bezbarwnych jonów jodkowych:



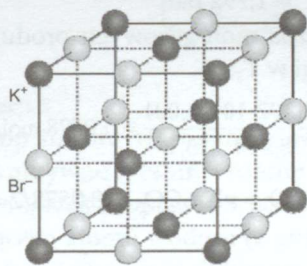
Uwzględniając stechiometrię powyższych reakcji można obliczyć masę  $\text{KBrO}_3$  (soli A) zawartej w badanej próbce:

$$m_{\text{KBrO}_3} = \frac{1}{6} M_{\text{KBrO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6} \cdot 167,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,0101 \text{ dm}^3 \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,0281 \text{ g}$$

Zawartość  $\text{KBrO}_3$  w zanieczyszczonym  $\text{KBr}$  wynosi (w procentach masowych):

$$\frac{m_{\text{KBrO}_3}}{m} \cdot 100\% = \frac{0,0281}{2,008} \cdot 100\% = 1,40\%$$

- f) Bromek potasu tworzy kryształy jonowe izotypowe z  $\text{NaCl}$ , w których aniony i kationy mają liczbę koordynacyjną 6. Kryształy należą do układu regularnego, czyli komórka elementarna ma kształt sześcianu. Jony jednego rodzaju (np.  $\text{K}^+$ ) znajdują się w wierzchołkach komórki elementarnej i na środkach ścian, natomiast ich przeciwjony zajmują pozycje na środkach krawędzi i w środku komórki. Na jedną komórkę elementarną przypadają 4 kationy potasu i 4 aniony bromkowe.



Objętość komórki elementarnej  $V$  i długość krawędzi (parametr  $a$ ) można oszacować na podstawie podanej gęstości kryształu  $\text{KBr}$ :

$$\rho_{\text{KBr}} = \frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{V \cdot N_A} = \frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{a^3 \cdot N_A}$$

stąd

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{\rho_{\text{KBr}} \cdot N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 119,0}{2,75 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 6,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,60 \text{ \AA}$$

Ponieważ suma promieni jonowych  $\text{K}^+$  i  $\text{Br}^-$  jest równa  $a/2$ , to promień jonowy  $\text{Br}^-$  wynosi:

$$r_{\text{Br}^-} = \frac{a}{2} - r_{\text{K}^+} = \frac{6,60 \text{ \AA}}{2} - 1,38 \text{ \AA} = 1,92 \text{ \AA}$$

- g) Uwzględniając utleniające właściwości bromu można przewidzieć, że w wyniku reakcji jodku potasu z bromem nastąpi przyłączenie bromu i powstanie sól zawierająca jony wielohalogenkowe o ogólnym wzorze  $\text{KIBr}_x$ . Aby określić jej stechiometrię, należy dokonać obliczeń na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas rozkładu termicznego. Liczbę  $x$  we wzorze soli można obliczyć z równania:

$$\frac{M_{\text{KBr}}}{M_{\text{KI}} + xM_{\text{Br}}} = 1 - 0,635 = 0,365.$$

Stąd

$$x = \frac{M_{\text{KBr}}}{0,365 \cdot M_{\text{Br}}} - \frac{M_{\text{KI}}}{M_{\text{Br}}} = \frac{119,0}{0,365 \cdot 79,9} - \frac{166,1}{79,9} \approx 2,00$$

Sól C ma więc wzór  $\text{KIBr}_2$ . Rozkład zachodzi wg równania:



- h) Ze względu na różnicę elektroujemności bromu i jodu, centrum koordynacji w anionie  $\text{IBr}_2^-$  stanowi jod na stopniu utlenienia I. Oznacza to, że w jego otoczeniu znajdują się trzy wolne pary elektronowe oraz dwie pary elektronów wiązań z ligandami bromkowymi. Na podstawie modelu VSEPR można przewidzieć, iż budowa przestrzenna tych jonów będzie liniowa. Wywodzi się ona bowiem z geometrii bipiramidy trygonalnej, w której wolne pary elektronowe zlokalizowane są w narożach podstawy bipiramidy (płaszczyzna ekwatorialna), natomiast ligandy znajdują się w wierzchołkach bipiramidy (pozycje aksjalne), a kąt pomiędzy wiązaniami  $\text{IBr}$  wynosi  $180^\circ$ .

### Zadanie 3.



- b) Ciśnienie cząstkowe azotu w temperaturze  $T_1$ :

$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT_1}{V} = 0,2911 \text{ bar.}$$

Ciśnienie cząstkowe produktów gazowych:

$$p_{\text{g1}} = p_1 - p_{\text{N}_2} = 0,7375 - 0,2911 = 0,4464 \text{ bar.}$$

Łączna liczba moli gazowych produktów w stanie równowagi:

$$n = \frac{p_{\text{g1}} V}{RT_1} = \frac{0,4464 \cdot 10^5 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 350,2} = 0,0153 \text{ mola}$$

$$n\text{CO}_2 = n\text{H}_2\text{O} = n\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,0153/2 = 0,0076 \text{ mola}$$

$$m \text{CO}_2 = 0,0076 \text{ mol} \cdot 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,33 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0076 \text{ mol} \cdot 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,14 \text{ g}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0076 \text{ mol} \cdot 106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,81 \text{ g}$$

- c) Minimalna masa substratu wynika z warunku, że w stanie równowagi muszą współistnieć wszystkie reagenty. Z racji tego, że utworzyło się po 0,0076 mola każdego z produktów, liczba moli wodorowęglanu wprowadzonego do układu musi wynosić przynajmniej  $2 \cdot 0,0076$  mola, czyli  $84 \text{ g/mol} \cdot 0,0152 \text{ mola} = 1,28 \text{ g}$ .
- d) (2 pkt.) Ciśnienie cząstkowe azotu w temperaturze  $T_2$ :

$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT_2}{V} = 0,3327 \text{ bar.}$$

Ciśnienie cząstkowe produktów gazowych:

$$p_{\text{g}_2} = p_2 - p_{\text{N}_2} = 7,890 - 0,3327 = 7,557 \text{ bar.}$$

Porównując liczby moli gazowych produktów w stanie równowagi w obu temperaturach:

$$n_1 = \frac{p_{\text{g}_1} V}{RT_1} \text{ oraz } n_2 = \frac{p_{\text{g}_2} V}{RT_2},$$

otrzymujemy  $n_2/n_1 = 14,8$ . Ilość powstałego  $\text{CO}_2$  zwiększyła się 14,8 razy.

- e) Dla reakcji z udziałem fazy gazowej oraz faz skondensowanych, które w założeniu są fazami jednorodnymi, można wyrazić bezwymiarową stałą równowagi  $K$  (zależną tylko od temperatury) uwzględniając wyłącznie składniki fazy gazowej. W wyrażeniu określającym  $K$  występują ciśnienia cząstkowe ( $p_i$ ) reagentów gazowych (przy założeniu, że faza gazowa stanowi gaz doskonały), przy czym  $p^0 = 1 \text{ bar}$ . Tak więc otrzymujemy:

$$K = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{postać bezwymiarowa } K = \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right) \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)$$

Wiedząc, że  $p_{\text{CO}_2}$  i  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  są ciśnieniami cząstkowymi powiązаныmi z całkowitym ciśnieniem równowagowym ( $p_g$ ) możemy zapisać:

$$p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot p_g \text{ oraz } p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_g.$$

$$K = \left( x_{\text{CO}_2} \frac{p_g}{p^0} \right) \left( x_{\text{H}_2\text{O}} \frac{p_g}{p^0} \right)$$

Z uwagi na to, że na początku w reaktorze obecny jest tylko substrat i gaz obojętny, niezależnie od stopnia zaawansowania reakcji musi być spełniony warunek  $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ . Tak więc **ostatecznie otrzymujemy**:

$$K = \left( \frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) \left( \frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) = \frac{1}{4} \left( \frac{p_g}{p^0} \right)^2$$

- f) Dla  $T_1 = 77,0 + 273,15 = 350,2 \text{ K}$ :  $p_{\text{g}_1} = 0,4464 \text{ bar}$   
 $K_1 = 0,25 \cdot (0,4464)^2 = 0,0498$

$$\text{Dla } T_2 = 127,0 + 273,15 = 400,2 \text{ K}: p_{\text{g}_2} = 7,557 \text{ bar}$$

$$K_2 = 0,25 \cdot (7,557)^2 = 14,277$$

$$\text{g) } \Delta G^0(350,2 \text{ K}) = -8,314 \cdot 350,2 \cdot \ln 0,0498 = 8733,9 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^0(400,2 \text{ K}) = -8,314 \cdot 400,2 \cdot \ln 14,277 = -8846,0 \text{ J/mol}$$

- h) Szukaną wartość  $\Delta H_{\text{sr}}^0$  można obliczyć z układu równań:

$$\Delta G^0(T_1) = \Delta H_{\text{sr}}^0 - T_1 \Delta S_{\text{sr}}^0$$

$$\Delta G^0(T_2) = \Delta H_{\text{sr}}^0 - T_2 \Delta S_{\text{sr}}^0$$

$$8733,9 = \Delta H_{\text{sr}}^0 - 350,2 \Delta S_{\text{sr}}^0$$

$$-8846,0 = \Delta H_{\text{sr}}^0 - 400,2 \Delta S_{\text{sr}}^0$$

$$\Delta H_{\text{sr}}^0 = 131,9 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{sr}}^0 = 351,6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

- i)  $\Delta H_{\text{sr}}^0 > 0$  oznacza reakcję endotermiczną (układ w czasie reakcji pobiera ciepło z otoczenia).

- j) Wzrost temperatury (wywołany dostarczeniem ciepła do układu) wpływa na zwiększenie wartości  $K$ , co powoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia produktów (w prawo). Jest to charakterystyczne dla reakcji endotermicznej. Jej przebieg wiąże się z pochłonięciem części ciepła dostarczonego do układu. W rezultacie wzrost temperatury będzie mniejszy, niż byłby wówczas, gdyby układ był niezdolny do reakcji.

- k) Dla  $T_3 = 373,15 \text{ K}$  otrzymamy:

$$\Delta G^0(T_3) = \Delta H_{\text{sr}}^0 - T_3 \Delta S_{\text{sr}}^0 = 131900 - 373,2 \cdot 351,6 = 682,9 \text{ J/mol}$$

$$\text{Stąd } K(T_3) = \exp(-\Delta G^0/RT_3) = 0,8025$$

$$\text{Wiedząc, że } K = \left( \frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) \left( \frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) = \frac{1}{4} \left( \frac{p_g}{p^0} \right)^2$$

$$p_g = p^0 2K^{0,5} = 1,792 \text{ bar}$$

Łączna liczba moli gazowych produktów w stanie równowagi w  $T_3$ :

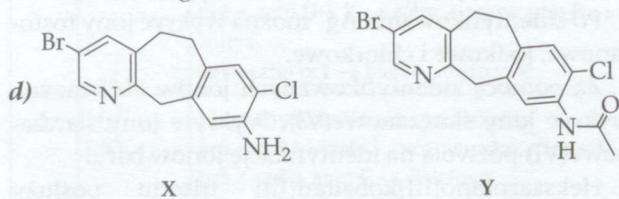
$$n = \frac{pV}{RT_3} = \frac{1,792 \cdot 10^5 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 373,2} = 0,0578 \text{ mola}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0578/2 = 0,0289 \text{ mola.}$$

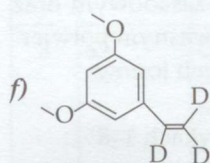
#### Zadanie 4

- a)  $0,3136 \text{ dm}^3/22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 14 \text{ mmol CO}_2$ ; 14 at. C  
 $0,1344 \text{ dm}^3/22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 6 \text{ mmol H}_2\text{O}$ ; 12 at. H
- b)  $M_X = (322,0 \cdot 76,3\% + 323,0 \cdot 12,2\% + 324,0 \cdot 100\% + 325,0 \cdot 15,9\% + 326,0 \cdot 25,25\% + 327,0 \cdot 3,9\% + 328,0 \cdot 0,3\%) / (76,3\% + 12,2\% + 100\% + 15,9\% + 25,25\% + 3,9\% + 0,3\%) = 323,6 \text{ g/mol}$
- c)  $n_X = 1000 \text{ mg}/323,6 \text{ g/mol} = 3,09 \text{ mmol}$   
 $M_Y = 926,5 \text{ mg}/(82\% \cdot 3,09 \text{ mmol}) = 365,7 \text{ g/mol}$   
 $M_Y - M_X = 365,7 - 323,6 = 42,1 \text{ g/mol}$ , co odpowiada masie molowej pojedynczej reszty acetylowej ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) pomniejszonej o masę molową wodoru.

Związek Y reaguje więc z jedną cząsteczką bezwodnika octowego.

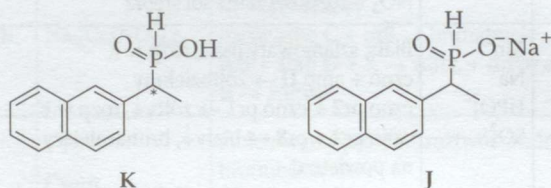


e) Jest to związek z występowaniem w cząsteczce związku X atomów, które mają po dwa stabilne izotopy o znaczącej naturalnej zawartości. Dotyczy to szczególnie atomów chloru (około 75%  $^{35}\text{Cl}$  i 25%  $^{37}\text{Cl}$ ) i bromu ( $^{79}\text{Br}$  i  $^{81}\text{Br}$  po około 50%), ale także węgla (około 99%  $^{12}\text{C}$  i 1% izotopu  $^{13}\text{C}$ ).



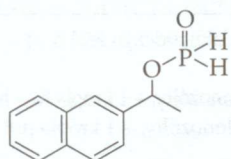
g) Odpowiedź B) (komentarz: reakcja jest reakcją redukcji alkinu do alkenu. Masa cząsteczki A wskazuje, że dodatkowo jeden atom wodoru występujący w substracie został zastąpiony deuterem. Wiadomo, że atomy wodoru w terminalnych alkinach charakteryzują się stosunkowo dużą kwasowością, na co wskazuje m.in. tworzenie soli, takich jak acetylenek sodu. Zaproponowany produkt pośredni ma więc racjonalną strukturę, a jednocześnie tłumaczy mechanizm wymiany terminalnego atomu wodoru na deuter.

h) oraz i)

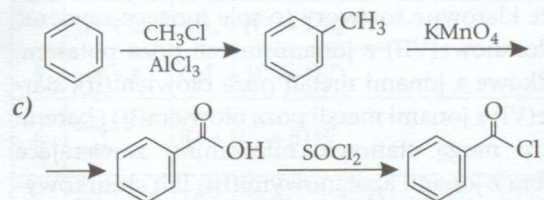
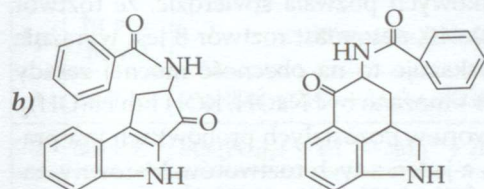
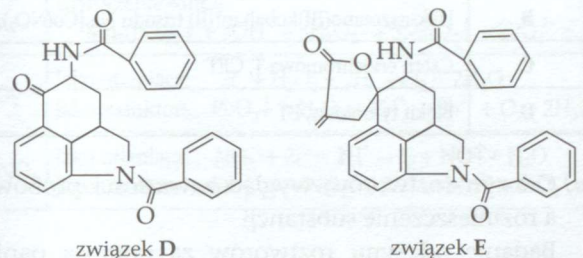
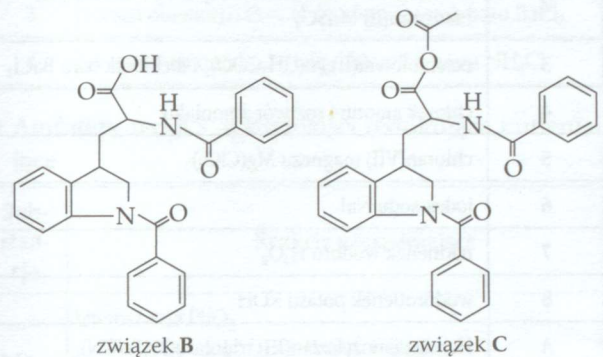
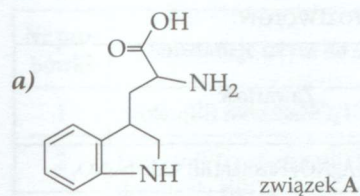


konfiguracja S

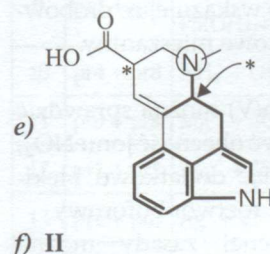
j) Jedyny izotop fosforu występujący w przyrodzie,  $^{31}\text{P}$ , ma jądro aktywne w NMR. Protony grupy metylowej są więc sprzężone przez 3 wiązania z protonami sąsiadującego atomu wodoru (z grupy CH) oraz z jądrem fosforu i dlatego są dubletem dubletów. Komentarz: Alternatywna struktura produktu „estrowego” nie spełnia warunków zadania, gdyż ester uległby hydrolizie w warunkach kwaśnych i zasadowych, oraz nie wykazywałby właściwości kwasowych. Nie występowałoby także sprzężenie między jądrem fosforu a protonami grupy metylowej (4 wiązania; patrz punkt j).



### Zadanie 5.



d) Grupa benzoilowa spełnia funkcję grupy ochronnej dla grupy aminowej. Zapobiega reakcjom atomu azotu w trakcie syntezy.



**Zadanie laboratoryjne**

Przykładowy zestaw roztworów:

Probówka lub ampulka	Zawartość
1	azotan(V) srebra $\text{AgNO}_3$ i azotan(III) sodu $\text{NaNO}_2$
2	wodorofosforan(V) disodu $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ i siarczan(VI) manganu(II) $\text{MnSO}_4$
3	octan ołowiu(II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i dichlorek baru $\text{BaCl}_2$
4	chlorek amonu i roztwór amoniaku
5	chlorań(VII) magnezu $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
6	jodek sodu $\text{NaI}$
7	nadtlenek wodoru $\text{H}_2\text{O}_2$
8	wodorotlenek potasu $\text{KOH}$
A	Heksacyjanożelazian(III) tripotasu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,
B	Heksaazotano(III)kobaltan(III) trisodu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,
C	Czerń eriochromowa T, CET
D	Błękit tymolowy, BT

a) Odczyn roztworów, wygląd zawartości probówek a rozmieszczenie substancji

Badanie odczynu roztworów za pomocą papierków wskaźnikowych pozwala stwierdzić, że roztwór 4 ma pH około 10, natomiast roztwór 8 jest wyraźnie alkaliczny. Wskazuje to na obecność mocnej zasady w probówce 8 – może to być  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  lub  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Odczyn roztworu w pozostałych probówkach jest prawie obojętny, a jeden z tych roztworów, klarowny, zawiera prawdopodobnie nadtlenek wodoru – tlen(-I). Pozostałe klarowne roztwory to sole mogące zawierać jony chlorańowe(VII) z jonami metali poza potasem, jony jodkowe z jonami metali poza ołowiem(II), siarczanowe(VI) z jonami metali poza ołowiem(II) i barem. Zawiesiny mogą stanowić mieszaniny zawierające jony srebra z jonami azotanowymi(III) lub chlorkowymi, jony ołowiu(II) z jonami chlorkowymi, fosforanowymi(V) lub hydroksylowymi, jony manganu(II) z jonami fosforanowymi(V).

Z treści zadania wiadomo, że dwanaście substancji znajduje się w 8 probówkach, co wskazuje, że probówki zawierają cztery dwuskładnikowe mieszaniny.

**Plan analizy**

Za pomocą kwasu azotowego(V) można sprawdzić rozpuszczalność zawiesin, wykryć obecność jonu  $\text{NO}_2^-$ , kwasu organicznego. Dysponując dodatkowo błękitem tymolowym można wykryć roztwór buforowy.

Wykrytym roztworem mocnej zasady można sprawdzić, gdzie występują jony  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , a także substancje w ampulkach, dzięki charakterystycznym reakcjom. Potwierdzeniem wykrycia

tych jonów będzie charakterystyczne zabarwienie osadów z heksacyjanożelazianem(III) tripotasu.

Po zidentyfikowaniu  $\text{Ag}^+$  można wykryć jony fosforanowe, jodkowe i chlorkowe.

Za pomocą zidentyfikowanych jonów  $\text{Pb}^{2+}$  można wykryć jony siarczanowe(VI). Wykryte jony siarczanowe(VI) pozwolą na identyfikację jonów baru.

Heksaazotano(III)kobaltan(III) trisodu posłuży do wykrycia jonów potasu i  $\text{NH}_4^+$ .

Zidentyfikowane jony potasu pozwolą wykryć jony chlorańowe(VII).

Czerń eriochromowa T pozwoli potwierdzić obecność jonów magnezu.

Reakcje nadtlenku wodoru z wodorotlenkami ołowiu(II) i manganu(II) w środowisku zasadowym oraz z jonami jodkowymi w środowisku kwaśnym potwierdzą wykrycie  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz wspomnianych jonów.

**b) Identyfikacja roztworów w probówkach 1–8**

Nr prob.	Wykryto	Uzasadnienie
1	$\text{Ag}^+$ $\text{Na}^+$ $\text{NO}_3^-$ $\text{NO}_2^-$	Białoszary osad, rozp w K, ostry zapach tlenków azotu czno pr1 + czno pr2 → żółty↓, rozp w K czno pr1 + czno pr3 → biały↓, nrozp w K, ciemniejący na świetle czno pr1 + pr8 → czarnobrunatny↓, rozp w K osad pr1 + K + pr6 → żółty↓, nrozp w K, brunatne zabarwienie roztworu $\text{Na}^+$ – z warunków zadania, azotany(III) w postaci soli sodowej $\text{NO}_3^-$ – rozpuszczalna sól srebra
2	$\text{Mn}^{2+}$ $\text{Na}^+$ $\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-}$	Biały, szlamowaty osad, rozp w K czno + amp D → żółtozielony czno pr2 + czno pr1 → żółty↓, rozp w K czno pr2 + pr8 → biały↓, brunatniejący na powietrzu czno pr2 + czno pr3 → biały, krystaliczny↓, nrozp w K osad pr2 + pr8 + pr7 → brunatny↓, nrozp w K czno pr2 + amp A → brunatny↓, nrozp w K
3	$\text{Pb}^{2+}$ $\text{Ba}^{2+}$ $\text{Cl}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Nikły biały osad, nrozp w K, po dodaniu kwasu zapach octu Odczyn roztworu niemal obojętny czno pr3 + pr8 → biały↓, rozpwnadm, rozp w K czno pr3 + pr6 → żółty↓, nrozp w K czno pr3 + pr6 + K → żółty↓, po dekantacji czno + czno pr2 → biały, krystaliczny↓ czno pr3 + czno pr1 → biały↓, nrozp w K, ciemniejący na świetle
4	$\text{NH}_3\text{aq}$ $\text{NH}_4^+$ $\text{Cl}^-$	Ciecz, zapach amoniaku, odczyn lekko zasadowy pr4 + amp D → zielonożółty, + 1 kropla K → bz pr4 + amp D → zielonożółty, + 1 kropla pr8 → bz

		pr4 + amp C → niebieskogrnatowy pr4 + pr5 + amp C → fioletowy pr4 + amp D + K → żółty, + roztw amp B → żółty↓ pr4 + czno pr1 → biały↓, nrozp w K
5	Mg <sup>2+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Klarowny roztwór, odczyn obojętny pr5 + pr8 → biały↓, nrozpwnadm, rozp w K pr5 + pr4 + amp C → fioletowy pr5 + pr8 + K + etanol → biały↓
6	Na <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	Klarowny roztwór, odczyn obojętny pr6 + roztw amp B → brak reakcji pr6 + pr7 + K → brunatny roztwór
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Klarowny roztwór, odczyn obojętny osad pr2 + pr8 + pr7 → brunatny↓, nrozp w K czno pr3 + pr8 + pr7 → brunatny↓, nrozp w K
8	K <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	Ciecz, odczyn mocno alkaliczny pr8 + amp D → granatowy pr8 + amp C → fioletowy pr8 + amp D + K → żółty, + roztw amp B → żółty↓ pr8 + roztw amp B → brunatny↓

## c) Identyfikacja substancji w ampułkach

Nr	Wykryto	Uzasadnienie
A	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Żółtopomarańczowy proszek, roztwór wodny żółty czno pr1 + K + amp A → pomarańczowy↓ czno pr3 + amp A → biały↓, nrozp w K
B	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Pomarańczowy proszek, roztwór wodny czerwony roztw amp C + pr8 → brunatny↓ pr8 + amp D + K → żółty, + roztw amp B → żółty↓
C	Czerń Eriochromowa T	Fioletowawy proszek, roztwór wodny brudnofioletowy amp C + pr4 → granatowy; + pr5 → fioletowy amp C + pr8 → czerwony
D	Błękit Tymolowy	Niebieskawy proszek, roztwór wodny żółty amp D + K → czerwony amp D + pr8 → granatowy

Stosowane skróty: czno – ciecz znad osadu; nrozp w K – nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V); rozp w K – rozpuszczalny w kwasie azotowym(V); rozpwnadm – rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika; nrozpwnadm – nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika; → – przechodzi w; ↓ – osad; + – po dodaniu;

## d) Substancje w mieszaninach

Nr próbki	Substancje użyte do sporządzenia mieszanin
1	Azotan(III) sodu NaNO <sub>2</sub> i azotan(V) srebra AgNO <sub>3</sub>
2	Siarczan(VI) manganu(II) MnSO <sub>4</sub> i wodorofosforan(V) disodu Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
3	Octan ołowiu(II) Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> i chlorek baru BaCl <sub>2</sub>
4	Roztwór amoniaku NH <sub>3</sub> aq, chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl

## e) Amfotery redoks, właściwości redukujące i utleniające

Substancja	Reakcje uzasadniające
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Utworzenie PbO <sub>2</sub> Pb(OH) <sub>2</sub> ↓ + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → PbO <sub>2</sub> ↓ + 2H <sub>2</sub> O Utworzenie MnO <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ + 3OH <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 3MnO <sub>2</sub> ↓ + 2PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + 3H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Jako utleniacz: 2I <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> → I <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O Jako reduktor: PbO <sub>2</sub> ↓ + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> → Pb <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
NaNO <sub>2</sub>	Jako utleniacz: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2I <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> → I <sub>2</sub> + NO↑ + H <sub>2</sub> O Jako reduktor: MnO <sub>2</sub> ↓ + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> → Mn <sup>2+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O

## f)

Lp.	Nr próbki	Równanie reakcji
1	pr1 + K	2AgNO <sub>2</sub> ↓ + 2H <sup>+</sup> → 2Ag <sup>+</sup> + NO↑ + NO <sub>2</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O
2	pr2 + K	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ + 4H <sup>+</sup> → 3Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
3	pr3 + K	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → CH <sub>3</sub> COOH↑
4	pr4 + K	NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5	pr8 + K	OH <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> O
6	amp. D + K	BT + H <sup>+</sup> → BTH <sup>+</sup>
7	pr1 + pr8	2Ag <sup>+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → Ag <sub>2</sub> O↓ + H <sub>2</sub> O
8	pr2 + pr8	2Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ + 12OH <sup>-</sup> + 3O <sub>2</sub> → → 6MnO(OH) <sub>2</sub> ↓ + 4PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
9	pr3 + pr8	Pb <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → Pb(OH) <sub>2</sub> ↓ Pb(OH) <sub>2</sub> ↓ + 2OH <sup>-</sup> → Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
10	pr4 + pr8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → NH <sub>3</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O
11	pr5 + pr8	Mg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → Mg(OH) <sub>2</sub> ↓
12	pr1 + pr2	3Ag <sup>+</sup> + 2HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↓ + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
13	pr1 + pr3	Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → AgCl↓
14	pr1 + pr6	Ag <sup>+</sup> + I <sup>-</sup> → AgI↓

15	pr1 + pr6 + K	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
16	pr2 + pr3	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow$
17	pr2 + pr3	$\text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaHPO}_4\downarrow$ $\text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbHPO}_4\downarrow$
18	pr2 + pr3 + K	$\text{BaHPO}_4\downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{PbHPO}_4\downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
19	pr2 + pr6	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow$
20	pr6 + pr7 + K	$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
21	pr5 + pr8 + K	$\text{K}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{KClO}_4\downarrow$
22	pr1 + amp. A + K	$3\text{Ag}^+ + \text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$
23	pr8 + K + amp. B	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$
24	pr5 + pr4 + amp. C	$\text{Mg}^{2+} + \text{HCET} \rightarrow \text{MgCET}^+ + \text{H}^+$ $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$
RAZEM		

**Uwaga!** Możliwe jest inne, logiczne uzasadnienie planu analizy i identyfikacji substancji. Uzasadnienie identyfikacji każdej substancji nieorganicznej powinno być poparte co najmniej jednym równaniem zachodzącej reakcji.

**Komentarz do rozwiązania zadania laboratoryjnego:** W komentarzu przedstawiony jest tok rozumowania oraz przykładowy opis przeprowadzonych prób, jaki zawodnik może prowadzić w brudnopisie, przed wypełnieniem karty odpowiedzi.

b) Identyfikacja jonów zawartych w próbkach.

Działanie kwasem na próbki 1–7. Do 0,5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu dodano po 1 kropli kwasu azotowego(V). Wyniki przedstawia tabela:

Nr próbki	1	2	3	4	5	6	7
roztwór	↑brun	bz	bz	+BT, bz	bz	bz	bz
zawiesina	rozp ↑brun	rozp	osad bz ↑og oct	x	x	x	x

rozp – rozpuszczalny, ↑brun – po chwili brunatny gaz, bz – bez zmian; ↑og oct – zapach octu po ogrzaniu; +BT – dodatek błękitu tymolowego, bz – bez zmian po dodaniu kwasu.

**Wniosek:** W 1 znajduje się NO<sub>2</sub>; w próbce 2 prawdopodobnie fosforan jednego z jonów: Mg(II), Mn(II), Pb(II); w próbce 3 znajdują się jony octanowe, w 4 prawdopodobnie bufor.

Roztworem z próbki 8, o mocnym odczynie zasadowym, należy podzielić na roztwory z próbek 1–7. Wyniki przedstawia tabela:

Nr próbki	1	2	3	4	5	6	7
roztwór	↓brun. nrwn	↓biały cmpow	↓biały rwn	↑am, pap ziel	↓biały nrwn	bz	bz
zawiesina	↓brun. nrwn	↓biały cmpow	↓biały rwn	x	x	x	x

↓brun. – osad brunatny, nrwn – nierozpuszczalny w nadmiarze, rwn – rozpuszczalny w nadmiarze, cmpow – ciemniejący na powietrzu, ↑ am – zapach amoniaku, pap ziel – papierek wskaźnikowy zielenieje

**Wniosek:** W próbce 1 prawdopodobnie są jony srebra, w 2 jony manganu(II), w 3 jony ołowiu, w 4 jony amonowe, a w 5 magnezu. Potwierdzeniem identyfikacji będzie reakcja roztworów z próbek z wykrytymi jonami z roztworem ampułki A. Utworzenie osadu białego z roztworem z próbki 1 i 3, a brunatnego z roztworem z próbki 2 oraz brak osadów pozostałych próbkach potwierdza identyfikację.

Działanie roztworu z próbki 8 na substancje z ampułek powoduje powstanie brunatnego osadu dla roztworu substancji B, fioletowego zabarwienia dla C i granatowego zabarwienia dla D. Roztwór sporządzony z substancji z ampułki A nie zmienia zabarwienia po dodaniu mocno alkalicznego roztworu.

Działanie roztworem z próbki 1 (prawdopodobnie Ag<sup>+</sup>) na roztwory z próbek 2–7. Wyniki przedstawia tabela:

Nr próbki	2	3	4	5	6	7
roztwór	↓żółty rozp	↓biały cns nrozp	↓biały zm nrozp	bz	↓biało-żół +K brun nrozp	bz

rozp – rozpuszczalny w kwasie; nrozp – nierozpuszczalny w kwasie; cns – ciemniejący na świetle; zm – zmętnienie; +K brun – brunatne zabarwienie po dodaniu kwasu,

**Wniosek:** Probówka 2 zawiera jony fosforanowe(V), 3 i 4 jony chlorkowe, a 6 jony jodkowe. W próbce 1 są jony srebra i jony azotanowe(III).

Dodając roztwór z próbki 3, zawierający octan ołowiu i inną sól zawierającą jony chlorkowe do roztworów z próbek 2, 4, 5, 6 i 7 uzyskuje się wyniki przedstawione w tabeli:

Nr próbki	2	4	5	6	7
roztwór	↓biały nrozp	↓biały cns nrozp	bz	↓żółty nrozp	bz



**Wniosek:** Probówka 2 zawiera jony siarczanowe, potwierdzenie obecności jonów chlorkowych w próbówce 4 i jonów jodkowych w próbówce 6.

Obecność jonów chlorkowych oraz octanowych razem z ołowiem(II) w próbówce 3 może wskazywać na obecność jonów innego metalu, np. baru. Aby to potwierdzić, należy zdekantować roztwór z nad strąconego jodku ołowiu i dodać do niego roztwór z próbówki 2. Wystąpienie białego, krystalicznego osadu świadczy o obecności jonów baru w próbówce 3 wraz z jonami ołowiu(II).

W celu wykrycia jonów potasu i jonów amonowych do roztworów z próbek 4, 5, 6 i 8 (roztworów alkalicznych po zobojętnieniu kwasem wobec błękitu tymolowego) dodaje się roztwór substancji z ampułki B (jako jedyny wykazał tworzenie osadu z mocno alkalicznym roztworem). Wytrącenie żółtego osadu następuje tylko w przypadku próbek 4 i 6, co może świadczyć o obecności jonów potasu w próbówce 6. Potwierdza się obecność jonów amonowych w próbówce 4, a próbówka 8 nie zawiera jonów potasu.

Wykrycie jonów chloranowych(VII) jest możliwe po zmieszaniu roztworu z próbówki 5 z roztworem z próbówki 6 oraz dodanie metanolu. Powstaje biały, krystaliczny osad chloranu(VII) potasu.

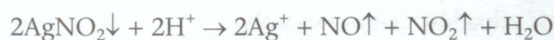
Aby potwierdzić obecność nadtlenu wodoru w próbówce 7, należy wykorzystać fakt, że w środowisku alkalicznym wodorotlenek ołowiu(II) (uzyskany z próbówki 3) i wodorotlenek manganu(II) (uzyskany z próbówki 2) są utleniane, odpowiednio, do  $PbO_2$  i  $MnO_2$ , co powoduje wytrącanie ciemnego osadu. Zakwaszony roztwór nadtlenu wodoru utlenia jony jodkowe z próbówki 6 do jodu, co powoduje powstawanie brunatnego roztworu.

Substancje występujące w zestawie, które mają charakter amfoterów redoks, to  $H_2O_2$  i jony azotanowe(III). Ich utleniający charakter już pokazano, a dla wykazania właściwości redukujących można wykorzystać utworzony  $MnO_2$  i reakcje przeprowadzić w środowisku kwaśnym. Zarówno w przypadku  $H_2O_2$ , jak i jonów azotanowych(III) po zakwaszeniu roztworów następuje roztworzenie ciemnego osadu.

#### Równania reakcji podczas identyfikacji:

- Działanie kwasem azotowym(V).

1. Probówka 1.



2. Probówka 2.  $Mn_3(PO_4)_2 \downarrow + 4H^+ \rightarrow 3Mn^{2+} + 2H_2PO_4^-$

3. Probówka 3.  $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH \uparrow$

4. Probówka 4.  $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

5. Probówka 8.  $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

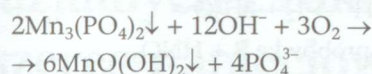
6. Ampułka D.  $BT + H^+ \rightarrow BTH^+$

- Reakcje krzyżowe.

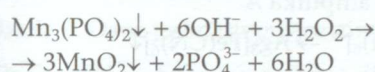
7. Probówka 1 + probówka 8



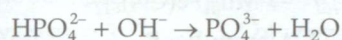
8. Probówka 2 + probówka 8 +  $O_2$



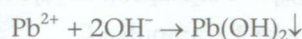
9. Probówka 2 + probówka 8 + probówka 7



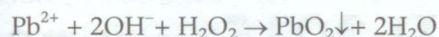
10. Probówka 2 + probówka 8



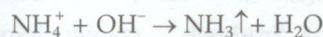
11. Probówka 3 + probówka 8



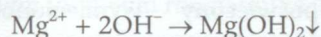
12. Probówka 3 + probówka 8 + probówka 7



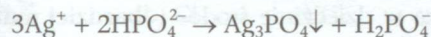
13. Probówka 4 + probówka 8



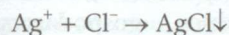
14. Probówka 5 + probówka 8



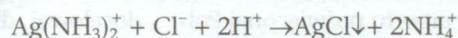
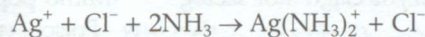
15. Probówka 1 + probówka 2



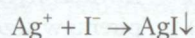
16. Probówka 1 + probówka 3



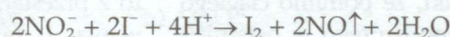
17. Probówka 1 + probówka 4



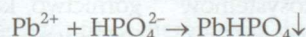
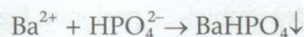
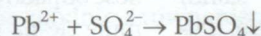
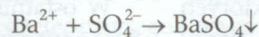
19. Probówka 1 + probówka 6



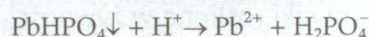
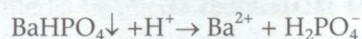
20. Probówka 1 + probówka 6 +  $HNO_3$



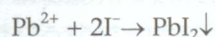
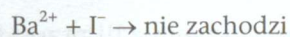
21. Probówka 2 + probówka 3



22. Probówka 2 + probówka 3 +  $HNO_3$



23. Probówka 3 + probówka 6



24. Probówka 3 + probówka 6; roztwór z nad osadu PbI<sub>2</sub> + probówka 2 (roztwór) + HNO<sub>3</sub>  
 $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
25. Probówka 6 + probówka 7 + HNO<sub>3</sub>  
 $2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$
26. Probówka 5 + probówka 8 + HNO<sub>3</sub>  
 $K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4 \downarrow$
27. Probówka 1 + ampulka A  
 $3Ag^+ + Fe[(CN)_6]^{3-} \rightarrow Ag_3[Fe(CN)_6] \downarrow$
28. Probówka 2 + ampulka A  
 $3Mn^{2+} + 2Fe[(CN)_6]^{3-} \rightarrow Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$
29. Probówka 8 + HNO<sub>3</sub> + ampulka B  
 $2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$
30. Probówka 5 + probówka 4 + ampulka C  
 $Mg^{2+} + HCET \rightarrow MgCET^+ + H^+$
31. Probówka 8 + ampulka C  
 $HCET + OH^- \rightarrow CET^- + H_2O$
32. Probówka 4 + ampulka B  
 $2NH_4^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$
33. Probówka 8 + ampulka B  
 $3OH^- + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow Co(OH)_3 \downarrow + 6NO_2^-$
- Równania reakcji dla potwierdzenia redukującego charakteru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i jonów azotanowych(III)  
 $MnO_2 \downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O$   
 $MnO_2 \downarrow + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$

Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Janusz Zachara, zadanie 3 – Tomasz Kliś, zadanie 4 – Joanna Kowalska, zadanie 5 – Ewa Witkowska, zadanie laboratoryjne – Stanisław Kuś.

## SOER 2015 – raport o stanie środowiska

**E**uropejska Agencja Środowiska (EEA) opublikowała raport SOER 2015 poświęcony stanowi środowiska w Europie. Stwierdzono w nim, że europejska polityka w dziedzinie środowiska i klimatu przyniosły znaczne korzyści dla jakości życia w Europie oraz kondycji ekosystemów. Jednocześnie zwrócono uwagę, że przed Europą w dalszym ciągu stoi szereg wyzwań.

W części raportu poświęconej Polsce odnotowano, że w ostatnich 20 latach dokonaliśmy znaczącego postępu w dziedzinie ochrony i zmniejszenia presji na środowisko. Wskazywany jest fakt, że pomimo ciągłego wzrostu gospodarczego w ostatnich dwóch dekadach, nie zaobserwowano wzrostu emisji, a w niektórych przypadkach (dwutlenek siarki) zanotowano znaczne redukcje. Pozytywnie oceniono również zmniejszenie obciążeń dla ekosystemów wodnych oraz powiększanie ob-

szarów leśnych. Wśród wyzwań, z którymi Polska musi się zmierzyć, wymieniono zanieczyszczenie powietrza.

**Polska pozostaje jednym z najbardziej materiało- i energochłonnych gospodarek Unii Europejskiej (UE), co związane jest z rozwojem gospodarczym w ostatnich dwóch dekadach.**

Mimo poprawy jakości powietrza w Polsce, przekroczenie wartości docelowej dla ozonu troposferycznego w sezonie letnim oraz pyłów zawieszonych PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i benzo-pirenu w sezonie zimowym pozostaje poważnym problemem. Wiąże się to z przestarzałym systemem ogrzewania i przestarzałymi środkami transportu.

W ostatnim dziesięcioleciu łączna ilość odpadów przemysłowych utrzymuje się na stosunkowo podobnym poziomie. Jego głównym źródłem jest górnictwo, kopalnictwo i produkcja. Od połowy 2000 roku ilość odpadów

komunalnych nieznacznie maleje i wynosi obecnie 314 kg na mieszkańca (2012). Wysypiskach pozostają główną metodą unieszkodliwiania odpadów komunalnych. Odsetek ludności korzystającej z oczyszczalni ścieków wzrósł z 53% w roku 2000 do 68,5% w roku 2012.

Gwałtowny wzrost liczby samochodów od początku tego stulecia spowodował wzrost hałasu ruchu na drogach. Około trzech milionów mieszkańców narażonych jest na przekroczenia dopuszczalnych poziomów hałasu przez całą dobę i dwa miliony w nocy.

Autorzy raportu zauważają, że Polska jest krajem o wyjątkowo bogatej przyrodzie i krajobrazie. Fakt, że Polska jest naturalnym siedliskiem rzadkich gatunków na skalę ogólnoeuropejską sprawia, że jest szczególnie odpowiedzialna za ochronę dziedzictwa przyrodniczego a 32,5% terytorium Polski jest chroniona w ten czy inny sposób.

W następujących numerach:

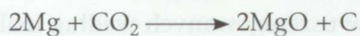
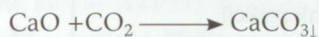
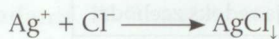
- Naturalne barwniki roślinne w żywności
- Otrzymywanie dendrytycznych kryształów srebra
- Zadania maturalne i zadania z III etapu Krajowej Olimpiady Chemicznej

# Propozycja zadań testowych

## dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych z zakresu reakcje utlenienia i redukcji, szereg napięciowy metali

Małgorzata Czaja

**Zadanie 1.** Ustal, która z następujących reakcji jest reakcją redoks?



**Zadanie 2.** Wskaż zmiany, które towarzyszą procesowi utleniania.

- Zmniejszenie się stopnia utlenienia pierwiastka
- Przyłączenie atomów tlenu do pierwiastka lub związku chemicznego
- Przyłączanie elektronów przez cząsteczkę, atom lub jon
- Przyłączenie atomów wodoru do cząsteczki

**Zadanie 3.** Wskaż związek lub jon, w którym stopień utlenienia azotu jest najwyższy.

- $\text{Li}_3\text{N}$
- $\text{N}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4^+$
- $\text{NO}_3^-$

**Zadanie 4.** Wskaż związek lub jon, w którym jod wykazuje +I stopień utlenienia.

- $\text{NaIO}_4$
- $\text{I}_3^-$
- $\text{IO}_3^-$
- $\text{OI}^-$

**Zadanie 5.** Wskaż związek, w którym wodór wykazuje -I stopień utlenienia.

- $\text{NaH}$
- $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{KOH}$

**Zadanie 6.** Ustal stopień utlenienia węgla w szczawianie wapnia  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

- +II
- +III
- +IV
- +VI

**Zadanie 7.** W niżej podanym równaniu połówkowym ustal liczbę przyjmowanych elektronów.



- 2
- 3
- 4
- 6

**Zadanie 8.** Brunatny gaz  $\text{NO}_2$  kondensuje tworząc bezbarwną substancję  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Stopień utlenienia azotu w tej przemianie:

- wzrasta o 2
- wzrasta o 4
- wzrasta o 8
- nie ulega zmianie.

**Zadanie 9.** Dane jest następujące równanie połówkowe:



Stopień utlenienia antymonu w tym procesie:

- wzrasta o 3
- wzrasta o 6
- zmniejsza się o 3
- zmniejsza się o 6.

**Zadanie 10.** Wskaż formę zredukowaną utleniacza w podanym jonowym równaniu reakcji.



- $\text{MnO}_4^-$
- $\text{Mn}^{2+}$
- $\text{CH}_3\text{CHO}$
- $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Zadanie 11.** Wskaż formę utlenioną reduktora w podanym jonowym równaniu reakcji.



- $\text{Pb}^{2+}$
- $\text{Cl}_2$
- $\text{Cl}^-$
- $\text{H}_2\text{O}$

**Zadanie 12.** Zidentyfikuj utleniacz w następującym jonowym równaniu reakcji.



- $\text{Cl}_2$
- $\text{Cr}^{3+}$
- $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

**Zadanie 13.** Zidentyfikuj związek lub jon, który utlenia się w podanym równaniu reakcji.



- $\text{Ag}$
- $\text{Ag}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_2$

**Zadanie 14.** Po wprowadzeniu tlenku miedzi(I) do rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) zachodzi reakcja zgodnie z równaniem:



Zidentyfikuj pierwiastek, który utlenia się i pierwiastek, który redukuje się:

- Utlenia się miedź, redukuje się miedź
- Utlenia się miedź, redukuje się siarka
- Utlenia się siarka, redukuje się miedź
- Utlenia się miedź, redukuje się wodór

**Zadanie 15.** Ustal, które z podanych niżej reakcji połówkowych jest poprawnie uzgodnione.

- a)  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 c)  $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^-$   
 d)  $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

**Zadanie 16.** Jeżeli jon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  reaguje tworząc jon  $\text{Cr}^{3+}$ , to jon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ulega:

- a) redukcji, ponieważ stopień utlenienia chromu rośnie  
 b) redukcji, ponieważ stopień utlenienia chromu maleje  
 c) utlenieniu, ponieważ stopień utlenienia chromu rośnie  
 d) utlenieniu, ponieważ stopień utlenienia chromu maleje.

**Zadanie 17.** Zakwaszony roztwór dichromianu(VI) potasu może być stosowany do wykrywania obecności par etanolu w oddechu człowieka. Próba jest pozytywna, jeżeli roztwór zmieni barwę z pomarańczowej na zieloną. W tym teście etanol pełni rolę:

- a) wskaźnika                      b) reduktora  
 c) utleniacza                    d) kwasu

**Zadanie 18.** Wybierz związek, który zmieszany z roztworem manganianu(VII) potasu i siarczanem(IV) sodu może utworzyć związek o wzorze  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

- a) NaOH                      b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       d)  $\text{H}_2\text{O}$

**Zadanie 19.** Wskaż substancję, która może działać redukująco.

- a) tlenek węgla(II)                      b) dwutlenek węgla  
 c) fluor                                      d) tlen

**Zadanie 20.** Wskaż substancję, która nie może działać utleniająco.

- a) tlenek osmu(VIII)                      b) żelazo  
 c) kwas azotowy(V)                      d) nadutlenek wodoru

**Zadanie 21.** Wskaż substancję, która może pełnić funkcję zarówno utleniacza, jak i reduktora w reakcjach chemicznych.

- a)  $\text{KNO}_2$                       b)  $\text{CO}_2$                       c)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                       d)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Zadanie 22.** Wybierz odpowiedni składnik, który weźmie udział w reakcji utlenienia i redukcji po wprowadzeniu do wodnego roztworu siarczanu(VI) żelaza(II).

- a) chlorek baru  
 b) azotan(V) chromu(III)  
 c) zakwaszony dichromian(VI) potasu  
 d) wodorotlenek sodu

**Zadanie 23.** Stężony kwas azotowy(V) nie będzie reagował z pojemnikiem wykonanym z:

- a) Cu                      b) Al                      c) Fe                      d) Sn

**Zadanie 24.** Metaliczny cynk wprowadzono do wodnego roztworu azotanu(V) ołowiu(II) o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Zaszła reakcja redoks. Wskaż reduktor w tej reakcji.

- a) Zn                      b)  $\text{Pb}^{2+}$                       c)  $\text{H}_2\text{O}$                       d)  $\text{NO}_3^-$

**Zadanie 25.** Próbkę trzech metali A, M, C umieszczono w roztworach zawierających jony metali  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ . Obserwacje umieszczono tabeli.

Metal	Jon	Obserwacja
C	$\text{A}^{3+}$	Reakcja redoks zachodzi
A	$\text{M}^{2+}$	Reakcja redoks zachodzi
C	$\text{M}^{2+}$	Reakcja redoks zachodzi
M	$\text{C}^{3+}$	Brak reakcji

Wskaż zbiór jonów uszeregowanych według malejących właściwości utleniających.

- a)  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{C}^{3+}$                       b)  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$   
 c)  $\text{C}^{3+}$ ,  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$                       d)  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ ,  $\text{A}^{3+}$

**Zadanie 26.** Na podstawie szeregu aktywności metali, wskaż, która z podanych niżej reakcji może samorzutnie zachodzić.

- a)  $\text{Co} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$   
 b)  $\text{Cu} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$   
 c)  $\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Fe}$   
 d)  $2\text{Ag} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 2\text{AgNO}_3 + \text{Zn}$

**Zadanie 27.** Metal X wypiera z roztworu jony metalu  $\text{A}^{2+}$  co ilustruje następujące jonowe równanie reakcji:



Na podstawie szeregu aktywności metali ustal, która para metali może być odpowiednio X i  $\text{A}^{2+}$ .

- a) Co i  $\text{Cr}^{2+}$                       b) Cu i  $\text{Pb}^{2+}$   
 c) Cu i  $\text{Co}^{2+}$                       d) Zn i  $\text{Ni}^{2+}$

**Zadanie 28.** Granulkę niklu umieszczono w następujących roztworach:

- I.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                       II.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   
 III.  $\text{AgNO}_3$                       IV.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

Na podstawie szeregu aktywności metali wskaż numer próbki, w której reakcja nie zachodzi.

- a) I                      b) II                      c) III                      d) IV

**Zadanie 29.** Na podstawie szeregu aktywności metali, wskaż, co zaobserwujesz po wrzuceniu granulek ołowiu do roztworu azotanu(V) miedzi(II).

- a) Barwa roztworu zmieni się na ciemnoniebieską.  
 b) Nie będzie żadnej widocznej zmiany.  
 c) Granulki ołowiu pokryją się różowo-brązową substancją, a roztwór zmieni barwę.

d) Masa granulek ołowiu wzrośnie, a roztwór nie zmieni barwy.

**Zadanie 30.** Metal X reaguje samorzutnie z jonami  $Z^+$  a nie reaguje z jonami  $Y^+$ . Na tej podstawie ustal zbiór metali X, Y, Z uporządkowanych według rosnącej aktywności.

- a) Z, X, Y      b) Y, X, Z      c) X, Z, Y      d) Z, Y, X

**Zadanie 31.** Wskaż metal, który wypiera wodór z zimnej wody.

- a) K              b) Cu              c) Zn              d) Fe

**Zadanie 32.** Wskaż metal, który wypiera wodór z kwasów, ale nie wypiera wodoru z zimnej wody.

- a) Fe              b) Ag              c) Cu              d) Ca

**Zadanie 33.** Przeprowadzono doświadczenie z czterema metalami A, B, C i D, a następnie zapisano trzy obserwacje.

- I. Metal D wypiera metal C z roztworu jego soli.
- II. Tylko metal A reaguje z zimną wodą.
- III. Metal C reaguje szybciej z kwasem niż metal B.

Wskaż uszeregowanie tych metali w kolejności malejącej aktywności.

- a)  $A > C > D > B$               b)  $A > D > C > B$   
 c)  $B > D > C > A$               d)  $D > A > C > B$

**Odpowiedzi do zadań.**

1. c	13. c	24. a
2. b	14. a	25. a
3. d	15. d	26. a
4. d	16. b	27. d
5. a	17. b	28. d
6. b	18. a	29. c
7. a	19. a	30. a
8. d	20. b	31. a
9. c	21. a	32. a
10. b	22. c	33. b
11. b	23. b	
12. a		

dr Małgorzata Czaja  
 Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

## Buty z pianki

Firma BASF oferuje nowe systemy poliuretanowe Elastopan® przeznaczone do użytku w ekstremalnie niskich temperaturach, w produktach o wysokich wymaganiach hydrolytycznych oraz obuwia specjalistycznym, popularnym i sportowym.

Jeden z nich pod nazwą Elastopan® Extreme Frost łączy własności elastyczne, które zachowywane są nawet przy największych mrozach, z bardzo dobrą odpornością na poślizg na mokrych i pokrytych lodem nawierzchniach. Materiał ten charakteryzuje się również niską ścieralnością i wysokim stopniem pochłaniania drgań. Dzięki takim właściwościom może być stosowany w obuwia roboczym przeznaczonym do pracy w Arktyce i na Syberii. W odróżnieniu od tradycyjnych rozwiązań, podeszwy wykonane z nowych materiałów z powodzeniem przechodzą kanadyjski test Rossa, polegający na poddaniu ich 50 tysiącom cykli zginania w temperaturze  $-45^{\circ}\text{C}$ , oraz test wykonywany zgodnie

z rosyjską normą GOST, w którym przeprowadza się 8 tysięcy cykli zginania.

Inny poliuretanowy materiał Hydrolysis Plus charakteryzuje się m.in. wysoką gęstością zewnętrznych warstw i odpornością na wilgoć, dlatego też najlepiej sprawdza się w podeszwach jednorodnych stosowanych w zwyczajnych półbutach. Jak wykazały badania, względna utrata twardości po standardowym teście hydrolizy (100% wilgotności względnej, 21 dni w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ ) wynosi w jego przypadku mniej niż 15%. Wytrzymałość na rozciąganie sprawdzana w tych samych warunkach zmniejsza się o niecałe 30%. Nawet najbardziej odporne na hydrolizę materiały, które są dostępne dzisiaj na rynku tracą

podczas testów przeprowadzanych w tak wymagających warunkach ponad 50% swojej odporności na rozciąganie. Dzięki takim właściwościom Elastopan® Hydrolysis Plus jest wyjątkowo trwały nawet przy niezwykle wysokim poziomie temperatury i wilgotności.



# Co tak ładnie pachnie

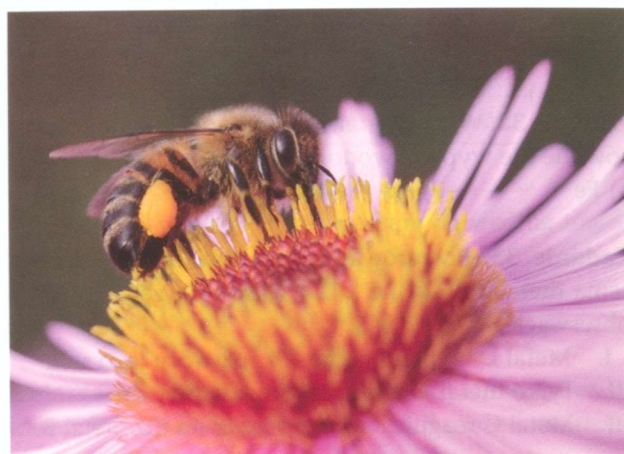
## – o olejkach eterycznych: teoria, doświadczenia i zadania

Joanna Kurek

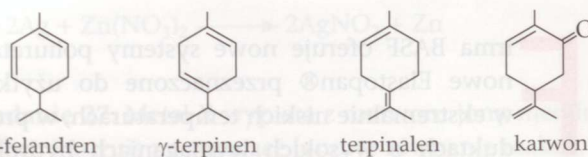
**W**ystępujące w większości składniki roślinnych substancji zapachowych to mono- i seskwiterpeny, alkohole, aldehydy, ketony i estry, zwane ogólnie olejkami eterycznymi. Biologiczna rola tych związków w kwiatach i liściach polega na wabieniu owadów-zapylaczy lub przeciwdziałaniu zżeraniu przez roślinożerne zwierzęta. Mono- i seskwiterpeny to najczęściej spotykane substancje zapachowe – są to węglowodory o 10 lub 15 atomach węgla oraz ich tlenowe pochodne (alkohole, aldehydy, ketony, kwasy i estry). Monoterpeny zaliczane są do olejków eterycznych, gdyż posiadają odświeżający aromat. Terpenoidy ogólnie zaliczane są do metabolitów wtórnych, a ich szlak metaboliczny zaczyna się od kondensacji acetylo-CoA i powstania kwasu mewalonowego, a następnie jego dalszych przemian. Związki zawierające grupę karbonylową należą do najbardziej aktywnych substancji organicznych, przy czym aktywność aldehydów jest znacznie większa niż ketonów. Wiele reakcji, których substraty zawierają grupę karbonylową, zwłaszcza aldehydy, przebiega w warunkach nadzwyczaj łagodnych. Pod tym względem reakcje te zbliżone są do wielu procesów zachodzących w żywych komórkach organizmów roślinnych i zwierzęcych.

**Terpeny**, zaliczane do substancji zapachowych pochodzenia naturalnego to węglowodory o składzie  $C_{10}H_{16}$  (przykłady pokazano na rys. 1), występujące zwłaszcza w żywicach drzew iglastych, np. sosny pospolitej (*Pinus silvestris*) czy czarnej sosny nadmorskiej (*Pinus maritima*), rzadziej świerku, jodły i modrzewia oraz w olejkach eterycznych, w których znajdują się także liczne związki o podobnej do terpenów budowie, zawierające atomy tlenu. Z pni drzew wycieka żywica (dawniej zwana terpentyną), której głównymi składnikami są terpeny, np. pinen i karen. Po poddaniu terpentyny destylacji z parą wodną uzyskuje się ciekły olejek terpentynowy.

W oleju kopru włoskiego, imbiru, w cejlońskim olejku cyminowym i w żywicy elemi znajduje się D- $\alpha$ -felandren, a w australijskim olejku eukaliptusowym – L- $\alpha$ -felandren. W olejku kardamonowym, ko-



lendrowym występuje  $\alpha$ -terpinen oraz  $\gamma$ -terpinen, który jest obecny również w olejku cytrynowym. Terpinolen wykryto w olejku kolendrowym i w żywicy elemi.



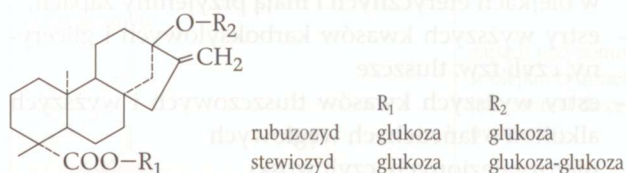
Rys. 1. Wzory terpenoidów będących składnikami wielu olejków eterycznych

Karwon to tlenowa pochodna terpenów, odznaczająca się zapachem kminku (rys. 1). Głównym jego składnikiem, odpowiedzialnym za charakterystyczny zapach, jest D-karwon. Z kolei L-karwon występuje w olejku mięty kędzierzawej (*Mentha Crispa*).

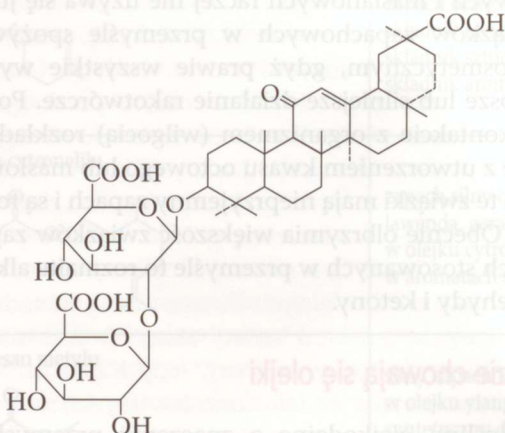
Monoterpeny, w postaci olejków, są wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym jako środki lecznicze lub aromatyzujące. Terpeny acykliczne (łańcuchowe) to: geraniol, nerol, citral, mircen, ocymen, monocykliczne: mentan, mentol, menton, limonen, pulegon,  $\alpha$ -terpineol, natomiast aromatyczne to: eugenol i izoeugenol. Geraniol i nerol mają zapach róży i są wykorzystywane do produkcji perfum. (+)-Limonen znajduje się między innymi w olejku ze skórek pomarańczy i cytryny oraz owoców kminku i selera, natomiast (-)-limonen jest składnikiem olejku z igieł świerka i jodły, przy czym oba stereoisomery mają przyjemny zapach cytryny. Mentol posiada właściwości antyseptyczne i znieczulające, co uzasadnia jego wykorzystanie w produkcji

preparatów o działaniu antyseptycznym i przeciwreumatycznym (np. Amol, Neoangin, Reumosol). Mentol ma również zastosowanie jako substancja zapachowa, a ponadto używany jest w przemyśle spożywczym do produkcji esencji miętowej.

Ciekawymi związkami są diterpeny: stewiozyd (składnik liści *Stevia rebaudiana* – Asteraceae) i rubuzoyd (główny składnik liści *R. suavissimus*) (rys. 2), występujące w postaci glikozydów, przy czym pierwszy jest 300-krotnie słodszy od sacharozy, a drugi 100 razy i obydwa stanowią zamienniki cukru (sacharozy) w przemyśle spożywczym, stosowane, między innymi, jako niskokaloryczne substancje słodzące do napojów.



Rys. 2. Diterpeny: stewiozyd i rubuzoyd



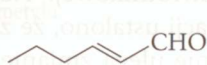
Rys. 3. Triterpen – glicyryzyna

**Triterpeny** – glicyrytyna i glicyryzyna wykazują działanie przeciwzapalne i są stosowane w chorobie wrzodowej żołądka: glicyryzyna (rys. 3) jest ponadto wykorzystywana jako naturalny środek słodzący (50 razy słodszy od cukru trzcinowego).

**Tetraterpenoidy** to przede wszystkim karotenoidy. Ich cząsteczki zawierają dużą liczbę sprzężonych wiązań podwójnych, odpowiedzialnych za intensywne zabarwienie, np. likopenu i karotenu. Na poniższym rysunku 4 przedstawiono przykładowe związki zapachowe należące do różnych grup związków organicznych.

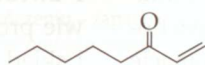
**Estry** to związki dość szeroko rozpowszechnione w przyrodzie – między innymi wchodzi w skład: tłuszczów, wosków, substancji zapachowych – olejków eterycznych (stanowiąc ich znaczną część) i feromonów. Na przykład, salicylan metylu jest składnikiem olejku z ostrokrzewu, a cynamonian etylu jest feromonem orientalnej muszki owocowej. Do estrów należą także tłuszcze (lipidy właściwe), będące estrami wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny. Istnieją również estry innych związków, np. kwasów nieorganicznych i cukrów (np. azotan celulozy, DNA).

Estry są podstawowymi składnikami aromatu kwiatów, owoców i ziół. Około 6000 różnych estrów znaleziono w aromatach naturalnych. Estry należą do najważniejszych składników zapachowych olejków eterycznych, stanowiąc ich znaczną część. Salicylan metylu jest prawie wyłącznym składnikiem olejku wintergrilowego i olejku z brzozy amerykańskiej. Na przykład, mrówczan etylu wchodzi w skład aromatu jabłek, brzoskwiń i rumu; octan butylu – jabłek, gruszek, moreli i tymianku; octan heksylu znaleziono w aromacie jabłek, moreli, bananów, whisky i wina; octan benzylu w zapachu jaśminu; propionian etylu – w aromacie jabłek, pomidorów, owoców guajawy;



(E)-2-heksenal

składnik zapachu świeżych ryb i ogórków



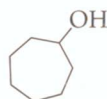
okt-1-en-3-on

zapach gotowanych grzybów



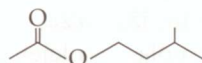
biacetyl

składnik zapachu masła, kefiru i jogurtu



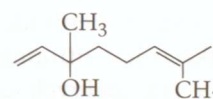
cykloheptanol

zapach pieśni



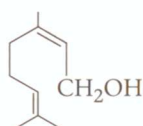
octan izopentylu

składnik zapachu bananów



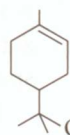
linalol

zapach konwalii



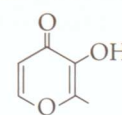
nerol

składnik olejku bergamotowego



α-terpineol

zapach bzu



maltol

składnik zapachu karmelu i pieczywa

Rys. 4. Terpeny, alkohole, aldehydy, ketony i inne związki zapachowe

maślan etylu – w jabłkach, bananach, gruszkach, truskawkach i sokach cytrusów. Mrówczan butylu ma zapach malinowy, mrówczan decylu – pomarańczowy, octan winylu – bananowy, a mrówczan benzylu pachnie jaśminem. Mrówczan cytronelilu ma zapach cytrynowo-różany, mrówczan terpinylu – przyjemny zapach świeżych liści, maślan terpinylu – przyjemny zapach kwiatowy, octan bornylu – silny orzeźwiający zapach drzew iglastych, a octan benzylu – silny zapach owocowo-kwiatowy, zbliżony do jaśminu. Najlicniejszą grupą estrów o intensywnym i przyjemnym zapachu są pochodne kwasu octowego i kwasu masłowego: maślan butylu (zapach ananasa), octan izoamylu (zapach bananów), octan oktylu (zapach pomarańczy), octan benzylu (zapach jaśminu), octan etylu (zapach gruszek), maślan etylu (zapach jabłek) oraz mrówczan etylu (zapach rumu). Estry o przyjemnym zapachu wykorzystywane są w przemyśle kosmetycznym i spożywczym (jako aromaty). To właśnie estry nadają tę miłą woń kwiatom i owocom, tworząc w nich specyficzne, często złożone mieszaniny różnorodnych połączeń. Niektóre estry występują w przyrodzie jako składniki aromatyczne owoców jadalnych, np. w oleju ananasowym: octan etylu, heksanian allilu, maślan butylu, maślan etylu i heksanian pentylu, czy w aromacie truskawki: cynamonian metylu, octan izobutylu, butanian etylu, octan benzylu.

Przykłady estrów można mnożyć, ale już z tych wyżej wymienionych widać, że aromaty naturalne są złożonymi, wieloskładnikowymi mieszaninami, w których estry odgrywają ważną rolę. Oprócz typowych estrów znajdują się w nich również laktony (cykliczne estry). Uznano, np. że octan etylu ma zapach rumu, daleko mu jednak do zapachu prawdziwego rumu. Uważa się, że ester metylowy kwasu antranilowego ma zapach winogron, a octan 3-metylobutylu – bananów. Estry często stanowią główny składnik zapachowy lotnych produktów fermentacji, np. w aromacie piwa znaleziono 94 estry.

W tabeli 1. przedstawiono przykładowe wzory strukturalne estrów terpenowych i aromatycznych.

Wydzielenie i identyfikacja estrów znajdujących się w olejkach jest utrudniona ze względu na to, iż nie tworzą one żadnych charakterystycznych połączeń (związków pochodnych), a jedynie wydziela się je z olejków przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Estry można otrzymać kilkoma metodami. W reakcji bezpośredniej estryfikacji z kwasu karboksylowego i alkoholu z dodatkiem niewielkiej ilości mocnego kwasu nieorganicznego (jako katalizatora) lub z chlorków kwasowych czy bezwodników. Stosowana jest także transestryfikacja, gdy z jednego estru można uzyskać drugi poprzez zamianę grupy acylowej lub alkoksylowej. Tę metodę stosuje się często w syntezach

wieloetapowych w przypadku, gdy duży lub cenny podstawnik wprowadza się na końcu cyklu reakcji. Transestryfikację przeprowadzić można zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym.

Cząsteczki estrów nie mogą tworzyć między sobą wiązań wodorowych, są średnio polarne i słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w nich różne związki organiczne, dlatego często stosowane są jako rozpuszczalniki (np. octan etylu).

Podział estrów kwasów karboksylowych jest następujący:

- estry niższych kwasów monokarboksylowych i alkoholi monohydroksylowych; występują one w olejkach eterycznych i mają przyjemny zapach,
- estry wyższych kwasów karboksylowych i gliceryny, czyli tzw. tłuszcze
- estry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi o łańcuchach węglowych nierozgałęzionych, czyli woski.

Wbrew rozpowszechnionym opiniom estrów octanowych i maślanowych raczej nie używa się już jako związków zapachowych w przemyśle spożywczym i kosmetycznym, gdyż prawie wszystkie wykazują słabsze lub silniejsze działanie rakotwórcze. Ponadto, w kontakcie z organizmem (wilgocią) rozkładają się one z utworzeniem kwasu octowego lub masłowego – oba te związki mają nieprzyjemny zapach i są toksyczne. Obecnie olbrzymia większość związków zapachowych stosowanych w przemyśle to rozmaite alkohole, aldehydy i ketony.

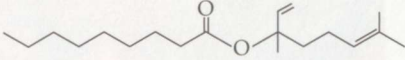
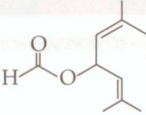
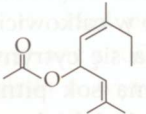
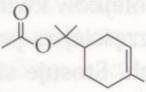
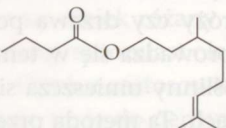
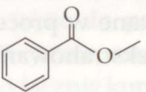
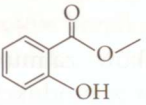
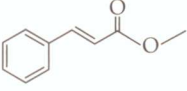
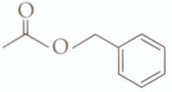
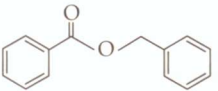
### Gdzie chowają się olejki

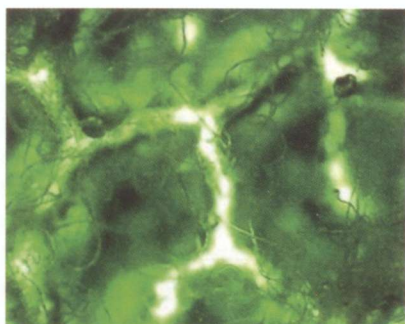
Rośliny olejkodajne o znaczeniu przemysłowym występują zarówno w strefie umiarkowanej, jak i zwrotnikowej oraz podzwrotnikowej. Na podstawie prowadzonych obserwacji ustalono, że zawartość i skład olejku w nasieniu nie ulega zmianie podczas kiełkowania, a także, że komórki zawierające olejek są przeważnie oddzielone od pozostałych warstwą korkową, a więc nieprzepuszczalnymi komórkami martwymi. Istotne są też warunki zachowane podczas gromadzenia roślin czy ich części, z których olejek ma zostać wyizolowany. W czasie wzrostu rośliny zawartość olejku i jego skład chemiczny ulegają zmianom, np. zawartość olejku w młodych liściach w stosunku do ich masy jest zdecydowanie niższa niż w starszych. Na ogół wydajność olejków izolowanych z rośliny wzrasta w miarę dojrzewania, a następnie spada w okresie przekwitania.

Rozmieszczenie w roślinach komórek zawierających olejek jest różne. Olejki eteryczne znajdują się w roślinach we włoskach gruczołowych, w zbiornikach wewnątrztkankowych i w specjalnych komórkach olejkowych.



Tabela 1. Nazwy, wzory, występowanie i zastosowanie estrów terpenowych i aromatycznych

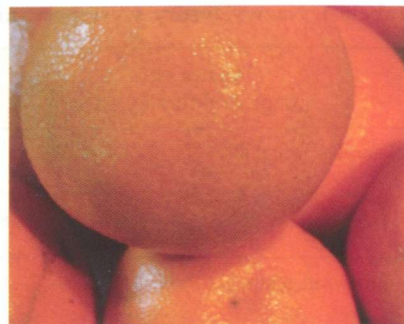
Nazwa estru wzór strukturalny estru	Występowanie, zastosowanie
kaprylan D-linalilu 	składnik olejku pomarańczy słodkiej
mrówczan geranylu 	zapach liści róży
octan geranylu 	zapach przypominający różę i lawendę w olejku: cytronelowym cejlońskim, eukaliptusowym, lawendowym, jako aromat do celów spożywczych (bananowy, poziomkowy, brzoskwiński, czarna porzeczka)
octan terpinylu 	zapach orzeźwiający składnik olejku kardamonowego, cyprysowego, kajeputowego składnik sztucznego olejku bergamotowego i kompozycji do perfumowania mydeł składnik aromatów do celów spożywczych (gorzkie migdały, brzoskwiński, agrestowy)
maślan cytronelilu 	zapach silny owocowo-różany, stosowany jako składnik kompozycji typu róża, konwalia, lawenda, geranium, w olejku cytronelowym cejlońskim, w aromatach spożywczych (jabłkowy, morelowy, gruszkowy, agrestowy)
benzoesan metylu 	silny zapach kwiatowy w olejku ylang-ylang, goździkowym, syntetyczny do produkcji syntetycznego olejku ylang-ylang, do perfumowania mydeł w aromatach spożywczych (malinowy, ananasowy, poziomkowy)
salicylan metylu 	po rozcieńczeniu – zapach poziomek w olejku wintergrinowym, ylang-ylang, akacjowym, goździkowym, w Europie jako środek lecniczy w balsamach przy nerwobólach, rzadziej jako składnik kompozycji perfumeryj- nych typu chypre w USA do aromatyzowania środków do pielęgnacji jamy ustnej, gum do żucia,
cynamonian metylu 	intensywny owocowy zapach syntetyczny, stosowany w kompozycjach perfumeryjnych, przede wszystkim mydła, jako aromaty do celów spożywczych (malinowy, poziomkowy, jeżynowy)
octan benzylu 	zapach owocowo-kwiatowy główny składnik olejku jaśminowego, gardeniowego oraz w hiacyntowym i ylang-ylang, stosowany do olejków kwiatowych i fantazyjnych w perfumerii i kosmetyce, składnik aroma- tów spożywczych (arakowego, jabłkowego, malinowego)
benzoesan benzylu 	główny składnik olejku z balsamu peruwiańskiego i olejku ylang-ylang stosowany w perfumerii jako rozpuszczalnik sztucznych piżm i do wyrobu perfum bezal- koholowych, w aromatach do celów spożywczych jest utrwalaczem, ma duże znaczenie w leczeniu świerzbu



Włoski gruczołowe u melisy lekarskiej (spód liścia)



Laski cynamonu (kora drzewa)



Skórka (naowocnia) mandarynki – schizozoygeniczne zbiorniki olejkowe

Fot. 1. Różne olejkodajne części roślin

Włoski gruczołowe, czyli wydzielnicze lub gruczoły olejkowe, są to zbiorniki zewnątrztkankowe (egzogeniczne) znajdujące się na powierzchni danego organu – liści lub części kwiatu (narządy naziemne). Pospolicie występują u roślin z rodziny Wargowych, np. na liściach mięty, szalwi i tymianku. Od ilości i wielkości włosków wydzielniczych zależy zawartość olejku w danej części rośliny. Do zbiorników wewnątrztkankowych (endogenicznych) należą pojedyncze komórki, wielokomórkowe mieszki lub kanały – przewody olejkowe, znajdujące się np. w tkance mięsistej. Zbiorniki te powstają przez rozsuniecie komórek nie zawierających olejku (schizogeniczne) lub przez rozpuszczenie się komórek (lizygeniczne). Do pierwszego typu należą zbiorniki olejkowe charakterystyczne dla liści (igieł), a do drugiego typu należą zbiorniki olejkowe naowocni owoców cytrusowych. Istnieją także zbiorniki olejkowe powstałe równocześnie przez rozsuniecie i rozpuszczenie się komórek (zbiorniki schizolizygeniczne). Tworzą się także specjalne komórki olejkowe (jednokomórkowe), które mogą występować w różnych narządach roślinnych. Znaleźć je można już we wczesnej fazie rozwoju np. liści. Początkowo komórki te nie wytwarzają olejku, ale wyróżniają się mulistym kształtem, wielkością, większym jądrem i gęstą protoplazmą. W miarę rozwoju liścia protoplazma i jądro zanikają, a ich miejsce zajmuje olejek, przy czym błona komórkowa korkowacieje i staje się nieprzepuszczalna. Przykładowe części roślin, z których pozyskuje się olejki eteryczne przedstawiono na powyższych zdjęciach (fot. 1).

### Metody pozyskiwania olejków eterycznych

Olejki z surowca roślinnego można pozyskiwać za pomocą destylacji z parą wodną, wytlaczanie, macerację, *enfleurage* (patrz niżej), ekstrakcję lotnymi rozpuszczalnikami. Wytlaczanie stosuje się wyłącznie do pozyskiwania olejków cytrusowych (cytrynowego, pomarańczowego, grejfrutowego, limetkowego i bergamotowego). W Hiszpanii olejek pomarańczowy otrzymuje się przez ścieranie warstwy olejkowej na-

owocni i tak uzyskaną oleistą mączkę wyciska się w prasie hydraulicznej. Innym przykładem są Stany Zjednoczone (Kalifornia, Floryda), gdzie w całkowicie zmechanizowanych zakładach przerabia się cytryny, pomarańcze i grejfruty równocześnie na sok pitny i olejek, jednak nie jest on tak wysokiej jakości, jak pozyskiwany tradycyjnie.

Metoda *enfleurage* polega na absorpcji olejków kwiatowych w temperaturze pokojowej, najczęściej za pomocą tłuszczów stałych, czasem ciekłych. Stosuje się ją wówczas, gdy biosynteza olejku przebiega dalej w zebranych płatkach kwiatów, w czasie wielogodzinnego procesu absorpcji (kwiaty jaśminu i tuberozy, rzadziej rezedy, żonkili, akacji, róży czy drzewa pomarańczowego). Macerację przeprowadza się w temperaturze 50–70°C, a surowiec roślinny umieszcza się w olejach lub stopionych tłuszczach. Tą metodą przerabia się na przykład kwiaty akacji, fiołka, hiacyntu, kwiatu pomarańczy, narcyzy, róży i żonkili. Wonne tłuszcze nazywa się tak samo jak uzyskane w procesie *enfleurage*: pomadami i olejami. Wyekstrahowany tłuszcz przerabia się na mydła toaletowe.

### Produkcja olejków

Pierwsze miejsce w produkcji olejków zajmuje Francja, która słynie przede wszystkim z produkcji olejków destylowanych z lawendy i lawandyny (ponad 400 ton rocznie). Przetwarzane są one przez wysoko rozwinięty przemysł perfumeryjno-kosmetyczny do produkcji: perfum, wód toaletowych, preparatów kosmetycznych, preparatów higienicznych i do pielęgnacji włosów. Na drugim miejscu są Włochy (Kalabria i Sycylia) specjalizujące się w produkcji olejku bergamotowego oraz olejków cytrusowych. Pozostałe państwa przodujące w produkcji naturalnych olejków eterycznych to: Hiszpania (olejek spikowy, tymiankowy, eukaliptusowy, rozmarynowy i szalwiowy), Bułgaria (przede wszystkim olejek różany oraz miętowy, kolendrowy, rumiankowy, bazyliowy, jałowcowy, akacjowy), Turcja (olejek różany). W Polsce produkuje się między innymi olejek sosnowy, miętowy, kolendrowy,



Fot. 2. Zapachy-mieszanki aldehydów, ketonów i estrów zamknięte we flakonach perfum

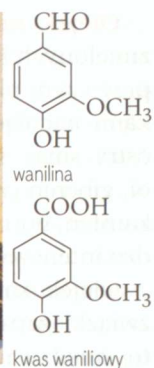
tatarakowy, jodłowy, fenkułowy, świerkowy, majeran-kowy, anyżowy i szaflwiowy.

W skład perfum wchodzi olejki eteryczne, otrzy-mywane z roślin przez proces destylacji z parą wodną. Olejki te wytwarza się głównie w krajach o klimacie zwrotnikowym, a także w Europie (Francja, Włochy, Bułgaria). W Polsce pozyskiwane są, między innymi: olejek sosnowy, jodłowy i miętowy. Skład i rodzaj wyizolowanych olejków uzależniony jest od części rośliny, z których jest pozyskiwany. Przykładem jest drzewo pomarańczowe, z którego uzyskuje się olejki: petitgrain (liście i gałęzie), pomarańczowy (owoce) i neroli (kwiaty). Do dobrej jakości perfum stosowane są: olejek różany (płatki róży), jaśminowy i ylang-ylang, natomiast olejek neroli – do wód kolońskich.

Oprócz zastosowania olejków do perfum wykorzystuje się je do perfumowania mydeł (olejek spikowy), past do zębów (olejek wintergrinowy), pudrów i kremów (olejek różany) czy gałek do kąpieli (jodłowy), a także do perfumowania kadzideł i tytoniu. Olejki eteryczne mogą wywoływać alergię, jednak prawie wyłącznie kontaktową, rzadko na drodze pokarmowej, a wyjątkowo na drodze inhalacyjnej. Olejki eteryczne dodawane są do wielu produktów spożywczych: napojów bezalkoholowych, gum do żucia, win, likierów, wódek gatunkowych, wyrobów cukierniczych, czekolad i pralin. Obok olejków eterycznych do perfum dodawane są syntetyczne środki zapachowe, np. aldehyd benzoesowy (zapach gorzkich migdałów), cytral (zapach cytryny), alkohol cynamonowy (zapach hiacyntów), geraniol (zapach róż).

Wanilina (aldehid 4-hydroksy-3-metoksybenzo-esowy) jest podstawową substancją zapachową pozyskiwaną z owoców wanilii płaskolistnej (*Vanilla planifolia* – *Orchidaceae*) i jest łatwo glukozylowana. Glukozyd waniliny pozbawiony jest charakterystycznego zapachu, ale wykazuje charakterystyczne dla wanilin właściwości antymutagenne i przeciwbakteryjne. Przemysł spożywczy zużywa ogromne ilości naturalnej waniliny i składników zapachu waniliowego.

Roczne zapotrzebowanie na naturalną wanilinę sięga 30 ton, przy czym jej cena jest stukrotnie wyższa

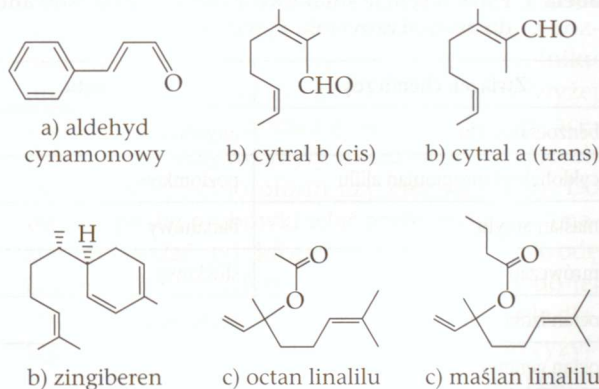


Fot. 3. Laski wanilii oraz wzory chemiczne składników olejku waniliowego

od ceny waniliny syntetycznej. Komplex związków tworzących zapach waniliowy jest bardzo złożony i obejmuje, między innymi: alkohol hydroksybenzo-esowy, kwas hydroksybenzoesowy, aldehyd hydroksybenzoesowy, kwas waniliowy, wanilinę, aldehyd protokatechowy i jeszcze kilka innych składników.

Na bardzo charakterystyczny zapach jaśminu składa się ponad 200 składników, ale podstawowymi są: *cis*-jasmon, *cis*-jasmonian metylu, octan benzylowy, alkohol benzylowy, benzoesan benzylu, benzoesan *cis*-heksen-3-olu, *N*-acetyloantranilic metylu.

Olejek cynamonowy: olejkodajne są liście, korzenie i kora drzewa, z której uzyskuje się właściwy olejek. W olejku cynamonowym najwięcej jest aldehydu cynamonowego (75–90%) i eugenolu (5–10%) oraz nieznaczne ilości: aldehydu benzoesowego, aldehydu dihydrocynamonowego, octanu cynamylu i kumino-lu. Destylacja z parą wodną nie jest łatwa, bo aldehyd cynamonowy ulega szybkiemu utlenieniu do kwasu. Zapach olejku jest przyjemny – cynamonowy, korzenny, słodki, charakteryzujący się palącym smakiem. Ma duże znaczenie w przemyśle spożywczym do aromatyzowania wyrobów cukierniczych, napojów orzeź-wiających, sosów, w perfumerii i kosmetyce, natomiast ma ograniczone zastosowanie do wyrobu perfum typu orientального i aromatyzowania środków do pielęgnacji jamy ustnej.



Rys. 5. Wzory i nazwy niektórych składników olejków: a) cynamonowego, b) imbirowego, c) lawendowego

**Olejek imbirowy** wytwarza się z wysuszonych, zmielonych kłączy w procesie destylacji z parą wodną, przy czym olejek eteryczny stanowi 1,5–3%. Składnikami nadającymi charakterystyczny zapach, a także ostry smak są: zingiberol  $C_{15}H_{25}OH$  (alkohol), cineol, giberen (węglowodór cykliczny), cytral a, cytral b, kamfen, borneol. Olejek ma barwę bursztynową i bardzo intensywny miodowo-korzenny zapach.

Olejek kawowy: jego główne składniki to lotne związki zapachowe, składające się na aromat kawy to, między innymi: (E)- $\beta$ -damascenon, 2-izopropyl-3-metoksypyrazyna, wanilina, 4-hydrokso-2,5-dimetylo-3(2H)-furanon.

Składnikiem nadającym charakterystyczny zapach lawendzie są dwa estry: octan linalilu i maślan linalilu.

Związki o zapachu, np. owoców uzyskać można także sztucznie poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach różnych związków, najczęściej estrów; przykładowe kompozycje zapachowe prezentuje tabela 2. Wymienione składniki mieszanin stosowano w ciągu lat do imitowania zapachów naturalnych.

Tabela 2. Syntetyczne mieszaniny zapachowe

Zapach	Składniki (części masowe)
Ananasowy	maślan etylu (19), izowalerianian izopentylu (81), etanol (500)
Bananowy	octan benzylu (15), octan pentylu (4), wanilina (1), laurynian butylu (8)
Czekoladowy	trisulfid dimetylowy (1), 2,6-dimetylopirazyna (3342), etylowanilina (143), izowareloaldehid (100)
Gruszkowy	octan pentylu (20), maślan pentylu (2,5), octan etylu (2,5), chloroform (4), spirytus 90% (30)
Truskawkowy	maślan etylu (5), mrówczan etylu (1), salicynian etylu (1), octan etylu (5), octan amylu (3), gliceryna (2), etanol
Morelowy	octan pentylu (5), maślan pentylu (2), mrówczan pentylu (1,5), maślan etylu (1), octan etylu (1.2), spirytus 90% (24)

Tabela 3. Estry (esencje smakowo-zapachowe) stosowane do aromatyzowania żywności

Związek chemiczny	Typ aromatu
benzoesan etylu	anyżowy
cykloheksylopropionian allilu	poziomkowy
maślan amylu	bananowy
mrówczan izoamylu	śliwkowy
octan izobutylu	ananasowy
octan geranylu	agrestowy
izowalerianian izoamylu	jabłkowy

Estrów używa się również do produkcji esencji smakowych i zapachowych, stosowanych przy wyrobie produktów cukierniczych. W tabeli 3 zestawiono estry stanowiące esencje smakowo-zapachowe, stosowane do aromatyzowania żywności.

### Odczuwanie zapachu, receptory

Znaczna ilość środków zapachowych, dzięki obecności charakterystycznej grupy funkcyjnej – osmoformowej, jest nośnikiem zapachu. Grupy osmoformowe w związkach chemicznych o przyjemnej woni to: hydroksylowe (–OH), eterowe (–C–O–C–), aldehydowe (–CHO), estrowe (–COOR), karbonylowe (–COR),

Tabela 4. Przykłady zależności pomiędzy strukturą cząsteczki a rejestrowanym zapachem

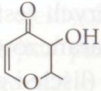


Wrażenie zapachowe	Cechy charakterystyczne struktury cząsteczek	Przykłady związków
Zapach karmelu	obecny układ $C=C(OH)-CO-$	 maltol
Zapach piżma	kilka typów układów, np. cykliczne ketony ( $C_{14}-C_{19}$ )	 muskon  cybeton

Tabela 5. Próg wyczuwania zapachu różnych substancji organicznych i nieorganicznych

Substancja	X (graniczne stężenie, przy którym wyczuwa się zapach danej substancji) [ppm]
fenol	0,04 <sup>a</sup>
propan	0,02–0,3% <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> S	0,0005 <sup>a</sup>
wanilina	0,02 <sup>a</sup>
eugenol	0,006 <sup>a</sup>
ozon	0,00002 <sup>a</sup>
kwas mrówkowy	30–50 <sup>a</sup>
chlor	0,01 <sup>b</sup>
metanotiol	0,00002 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> stężenie wodnego roztworu, którego zapach jeszcze się wyczuwa

<sup>b</sup> stężenie objętościowe w powietrzu

natomiast o nieprzyjemnej woni to: merkaptanowa (-SH), tioeterowa (-C-S-C), tioformylowa (-CSH), tiokarboksylowa (COSH) i aminowe o różnej rzędowości (pierwszorzędowa -NH<sub>2</sub>, drugorzędowa -NHR, trzeciorzędowa -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>). Interesującym zagadnieniem jest także próg wykrywania niektórych zapachów substancji w zależności od obecności w danych związkach określonych grup funkcyjnych, co zostało przedstawione na kilku przykładach w tabeli 4 i tabeli 5.

## Przechowywanie olejków

Tylko nieliczne olejki po dłuższym przechowywaniu nabierają lepszego zapachu (paczulowy, geraniowy, ylang-ylang). Do nietrwałych olejków, ulegających rozpadowi w ciągu kilku miesięcy, należą: cytrynowy, pomarańczowy słodki i gorzki, limetowy, mandarynkowy. Jest to spowodowane utlenianiem się limonenu (stanowi ok. 90% tych olejków) do karweolu i karwonu. W procesie psucia się olejków ma także znaczenie cytral i „wyższe” aldehydy alifatyczne. Do głównych czynników powodujących psucie należą: wysoka tem-

peratura, powietrze (tlen), jony metali i światło. Przechowywać najlepiej w temperaturze 5–10°C, chronić od światła w butelkach z ciemnego szkła i tak dobrać butelkę, aby olejek wypełniał ją prawie po szyjkę i uszczelnić warstwą parafiny (zabezpiecza przed wilgocią i pleśnieniem). Jony metali wpływają niekorzystnie na olejki nie tylko pod względem zapachowym i smakowym, ale także wywołują zmianę ich barwy, np. jony żelaza tworzą połączenia z olejkami barwy, czerwonej lub czarnej, a jony miedzi – zielonej. Dodanie do olejków niewielkich ilości substancji, takich jak eter dietylowy, propylowy, oktylowy, kwas galusowy i α-tokoferol (witamina E) powoduje skuteczne niweczenie działania tlenu.

### Doświadczenie 1.

#### Izolowanie olejku ze skórki pomarańczy, grejfruta czy mandarynki

##### Odczynniki:

- rozdrobniona skórka z pomarańczy, grejfruta czy mandarynki
- dostępny rozpuszczalnik organiczny, np. aceton, octan etylu, chloroform, eter naftowy

##### Aparatura:

- moździerz z tłuczkiem
- lejek
- zlewka

Rozdrobnioną skórkę z pomarańczy, grejfruta czy mandarynki należy umieścić w moździerzu i energicznie rozgnieść tłuczkiem, przy czym można zaobserwować pojawienie się nieznacznej ilości cieczy na dnie naczynia. Następnie dodać około 10 ml rozpuszczalnika organicznego i kontynuować rozcieranie. Po kilku minutach wytlóczyzny można delikatnie przesączyć przez lejek (można w szyjkę lejka umieścić nieco waty, co zapobiegnie przelaniu drobniejszych fragmentów wytlóczyzny do zlewki). W celu zwiększenia wydajności uzyskanego olejku można raz lub dwa ponownie przemyć wytlóczyzny i przesączyć. Tak otrzymany olejek eteryczny można pozostawić na jakiś czas (najlepiej pod dygestorium) do odparowania rozpuszczalnika.

### Doświadczenie 2.

#### Wykazywanie nienasyconego charakteru związków chemicznych zawartych w olejku ze skórki pomarańczy, grejfruta czy mandarynki

##### Odczynniki:

- olejek ze skórki pomarańczy, grejfruta czy mandarynki (otrzymany we wcześniejszym doświadczeniu)
- dostępny rozpuszczalnik organiczny, np. aceton, octan etylu, chloroform, eter naftowy
- woda bromowa

##### Aparatura:

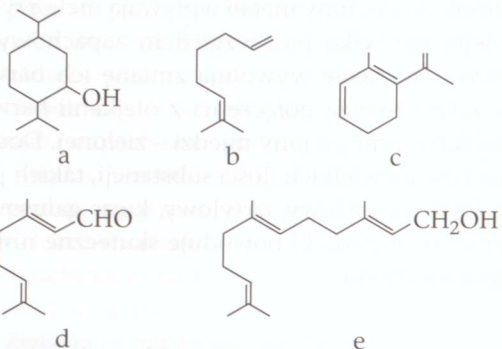
- statyw na próbówki
- próbówki
- pipeta Pasteura, wkraplacz

Olejek z cytrusów zawiera w swoim składzie związki o charakterze nienasyconym, między innymi: limonen i pinen, które powinny odbarwiać wodę bromową ulegając reakcji addycji. Otrzymany wcześniej olejek należy rozpuścić (jeśli odparował rozpuszczalnik po wykonaniu Doświadczenia 1. w niewielkiej ilości dostępnego rozpuszczalnika organicznego i ze zlewki przelać do próbówki.

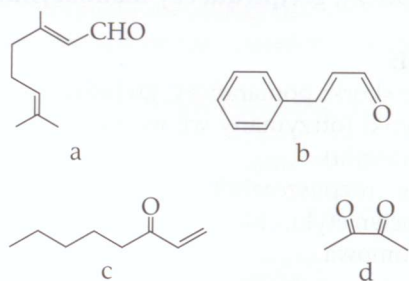
W statywie umieścić 3 próbówki: jedną z mocno rozcieńczoną wodą bromową, a drugą z roztworem olejku w dostępnym rozpuszczalniku organicznym (niektóre z wymienionych wyżej rozpuszczalników mieszają się z wodą, np. aceton, a inne będą tworzyły układ niemieszających się cieczy, np. chloroform czy eter naftowy). Do trzeciej pustej próbówki wlać roztwór olejku, a następnie dodać po kropelce rozcieńczoną wodę bromową i za każdym razem wstrząsać, aż do jej odbarwienia. Olejku w roztworze jest niewiele dlatego doświadczenie należy wykonywać precyzyjnie, żeby nie dodać za dużo wody bromowej i móc zaobserwować moment jej odbarwienia.

**Zadania**

1. Które z poniższych związków można zaliczyć do terpenów, związków zbudowanych z wielokrotności 5 atomów węgla (np. 10 at. C to monoterpény):

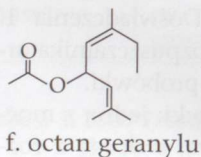
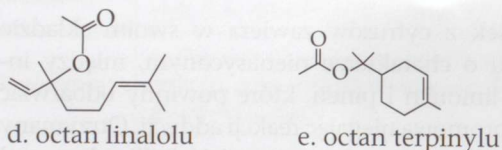


2. Przypisz do odpowiedniej grup: aldehydy nienasycone lub ketony nienasycone  
Podane niżej wzory związków:

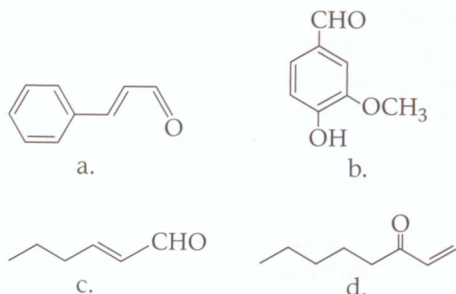


3. Zaproponuj otrzymanie podanych estrów z odpowiednich alkoholi i kwasów karboksylowych:

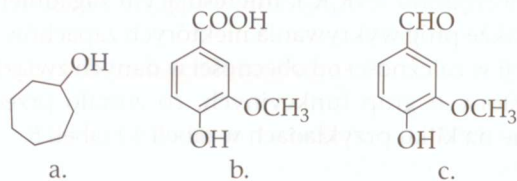
a. mrówczan butylu,                      b. benzoesan benzylu,  
c. cynamonian metylu



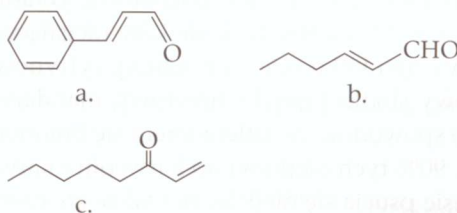
4. Jakie alkohole byłyby substratami w reakcji utleniania, jeśli otrzymano podane aldehydy i ketony:



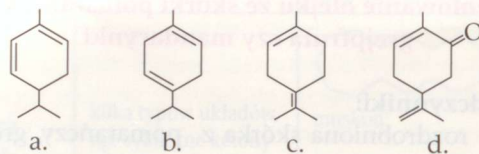
5. Czy przedstawione związki mogą ulegać dalszemu utlenieniu, jeśli tak, to dlaczego (określ formalny stopień utlenienia atomu węgla), podaj produkt reakcji i zaproponuj jego nazwę systematyczną.



6. Jakim znanym reakcją mogą ulegać podane nienasycone aldehydy i ketony – zaproponuj schemat reakcji oraz nazwy systematyczne produktów.



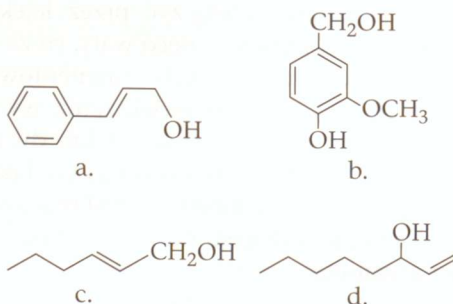
7. Podane niżej związki można poddać reakcji addycji wodoru oraz bromu, a także cząsteczek typu HX (H<sub>2</sub>O, HCl, HBr). Podaj przewidywane produkty oraz zaproponuj do nich nazwy systematyczne.



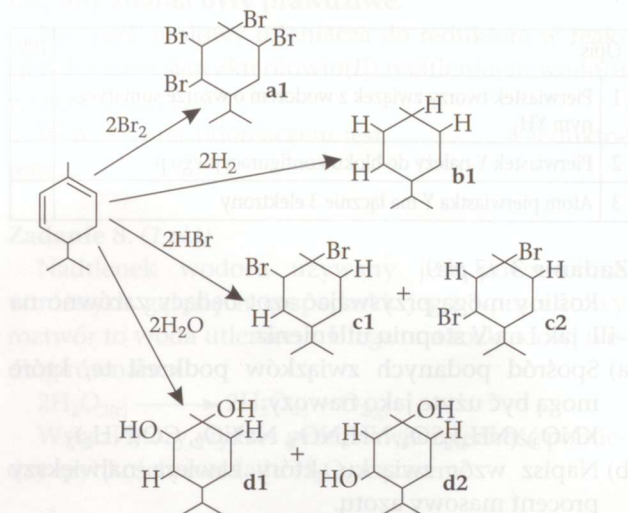
8. Napisz reakcję utleniania aldehydu cynamonowego do kwasu. Zaproponuj nazwy systematyczne dla tych związków.

**Odpowiedzi do zadań:**

- Terpenami są związki: c, d, e.
- Aldehydy nienasycone to: a, b. Ketony nienasycone: c. Związek d to nasycony diketon.
- a. kwas mrówkowy i butan-1-ol; b. kwas benzoesowy i alkohol benzylowy; c. kwas cynamonowy i metanol; d. kwas octowy i linalol (nienasycony alkohol); e. kwas octowy i terpineol; f. kwas octowy i geraniol
- Alkohole będące substratami to:



5. a: tak (alkohol utleni się do ketonu), st. utl. I, cykloheptanon  
 b: nie (substratem jest kwas karboksylowy), st. utl. III,  
 c: tak (aldehid utleni się do kwasu karboksylowego), st. utl. I, kwas 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy
6. Przykładowo związek **a**. ulega typowym reakcjom addycji: wodoru ( $H_2$ ), bromu ( $Br_2$ ), bromowodoru ( $HBr$ ), chlorowodoru ( $HCl$ ) i wody ( $H_2O$ ), przy użyciu 2 moli reagentów (są dwa wiązania podwójne) otrzymuje się produkty przedstawione na poniższym schemacie.

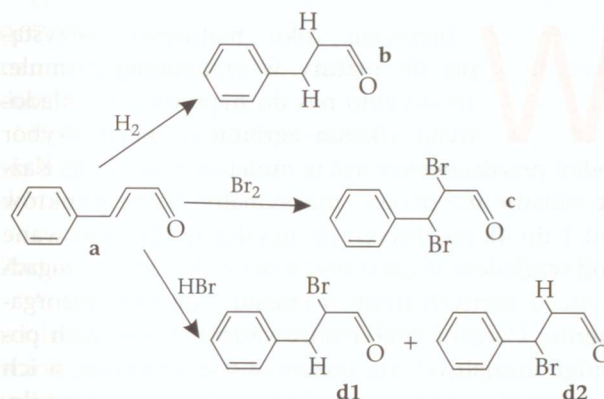


Gdy zachodzi addycja  $HCl$ , to w miejscach atomów bromu znajdują się atomy chloru.

W wyniku addycji 2 moli bromu powstaje produkt z czterema atomami bromu, podobnie w wyniku addycji 2 moli wodoru otrzymuje się cykliczny węglowodór nasycony. Addycja cząsteczek typu  $HX$  jest już bardziej skomplikowana, gdyż powstaje mieszanina produktów. W podobny sposób reakcjom będą ulegały pozostałe substraty: **b**, **c**, **d**.

Nazwy systematyczne poszczególnych związków to:  
**a1**: 1,2,3,6-tetrabromo-4-izopropylometylocykloheksan,  
**b1**: 1-izopropyl-4-metylocykloheksan,

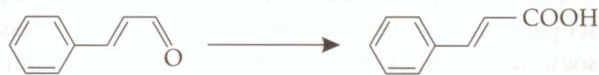
- c1**: 1,2-dibromo-4-izopropyl-1-metylocykloheksan,  
**c2**: 1,3-dibromo-4-izopropyl-1-metylocykloheksan,  
**d1**: 4-izopropyl-1-metylocykloheksano-1,2-diol,  
**d2**: 4-izopropyl-1-metylocykloheksano-1,3-diol.
7. Przykładowo związek **a** (aldehid cynamonowy = aldehid 3-fenylpropenowy), może ulegać typowym reakcjom addycji do wiązania podwójnego:



Gdy zachodzi addycja  $HCl$  czy  $H_2O$ , to w miejscach atomów bromu znajdują się odpowiednio atomy chloru lub grupy hydroksylowe.

Nazwy poszczególnych produktów to:

- b**: aldehid 3-fenylpropanowy,  
**c**: aldehid 2,3-dibromo-3-fenylpropanowy,  
**d1**: aldehid 2-bromo-3-fenylpropanowy,  
**d2**: aldehid 3-bromo-3-fenylpropanowy.
- W podobny sposób reakcjom będą ulegały pozostałe substraty: **b**, **c**, **d**.
8. W wyniku reakcji utlenienia aldehidu cynamonowego (aldehidu 3-fenylpropenowego) powstaje kwas 3-fenylpropenowy (kwas cynamonowy)



Dr Joanna Kurek  
 Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

### Literatura:

- [1] Cziczibabin A.E., *Podstawy chemii organicznej*, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa 1961
- [2] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003
- [3] Kączkowski J., *Podstawy biochemii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, wyd. 14, Warszawa 2004
- [4] Bialecka-Floriańczyk E., Włostowska J., *Chemia organiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003
- [5] Mastalerz P., *Chemia organiczna*, wyd. 1, Wydawnictwa Chemiczne, Wrocław 2000
- [6] Klimek R., *Olejki eteryczne*, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957
- [7] Pr. zb. pod red. S. Malepszego, *Biotechnologia roślin*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2001
- [8] Wrzeczono W., Zaprutko L., *Chemia związków naturalnych*, Wydawnictwa Akademii Medycznej im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2001
- [9] B. Piotrowska, *Aromaterapia i inne terapie naturalne. ABC olejków eterycznych. Zastosowanie. Kompozycje kwiatowe*, Wydawnictwo Rea, Białystok 2006
- [10] Jabłońska-Trypuć A., Fabiszewski R., *Sensoryka i podstawy perfumierii*, MedPharm, Polska 2008
- [11] Brud W.S., Konopacka-Brud I., *Podstawy perfumierii. Historia, pochodzenie i zastosowania substancji zapachowych*, Oficyna Wydawnicza MA Łódź 2009
- [12] Kołodziejczyk A., *Naturalne związki organiczne*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2006

# Przykładowy arkusz maturalny

## – wybór zadań

Jadwiga Stachowicz, Urszula Głaszcz, Jadwiga Berecka

**W**bieżącym roku maturzyści przystąpią do matury w zmienionej formule. To skłoniło nas do napisania przykładowego arkusza egzaminacyjnego. Wybór zadań przedstawiony jest w niniejszym artykule. Każde zadanie ma podaną maksymalną liczbę punktów (od 1 do 4), możliwych do uzyskania. Zróżnicowane pod względem stopnia trudności zadania łączą zagadnienia z różnych działów chemii – ogólnej, nieorganicznej i organicznej, realizowanych w szkołach ponadgimnazjalnych na poziomie rozszerzonym, a ich rozwiązanie wymaga umiejętności logicznego myślenia. Wszystkie zadania rachunkowe uczeń powinien wykonać przy użyciu prostego kalkulatora i tablic maturalnych zgodnych ze standardami CKE. Zaproponowane zadania są także zróżnicowane pod względem udzielania odpowiedzi, przy czym ilość zadań zamkniętych jest niewielka, dominują zadania otwarte. Rozwiązania zadań mają zawierać równania reakcji chemicznych, wzory związków, obliczenia, a także wyjaśnienia opisywanych przemian chemicznych. Mamy nadzieję, że zaproponowany wybór zadań będzie dobrym materiałem do sprawdzenia wiedzy uczniów przygotowujących się do egzaminu maturalnego.

### Zadanie 1. (2 pkt)

Poniżej, w przypadkowej kolejności, podano wartości pierwszej i drugiej energii jonizacji atomów potasu, sodu i magnezu: 418,8 kJ/mol, 495,8 kJ/mol, 737,7 kJ/mol, 1450,7 kJ/mol, 4562 kJ/mol.

Uzupełnij tabelę:

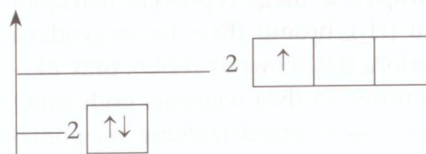
$E_{j1}Na$	$E_{j2}Na$	$E_{j1}K$	$E_{j1}Mg$	$E_{j2}Mg$
			737,7 kJ/mol	

Podaj wartość energii, którą należy dostarczyć do atomów magnezu, aby przekształcić 2 mole atomów magnezu w dwudodatnie jony magnezu?

### Zadanie 2. (1 pkt)

Na diagramie poziomów energetycznych zapisano konfigurację elektronów walencyjnych pewnego pierwiastka Y (rys. 1).

Uzupełnij tabelę, wpisując literę P obok zdań prawdziwych a literę F – obok fałszywych.



Rys. 1.

Opis	P/F
1 Pierwiastek tworzy związek z wodorem o wzorze sumarycznym $YH_3$	
2 Pierwiastek Y należy do bloku konfiguracyjnego p	
3 Atom pierwiastka Y ma łącznie 3 elektrony	

### Zadanie 3. (3 pkt)

Rośliny mogą przyswajać azot będący zarówno na –III, jak i na V stopniu utlenienia.

- Spośród podanych związków podkreśl te, które mogą być użyte jako nawozy:  
 $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_2$ ,  $CO(NH_2)_2$
- Napisz wzór związku, który zawiera największy procent masowy azotu.
- Podaj nazwy związków, które wprowadzone do gleby nie spowodują zmiany zakwaszenia gleby.

### Zadanie 4. (2 pkt)

Do 300 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> z dodatkiem fenoloftaleiny dolano 100 gramów 5% roztworu kwasu solnego. Stwierdzono odbarwienie roztworu.

Uczeń postawił hipotezę: **Odczyn wodnego roztworu po reakcji jest obojętny.** Dokonaj odpowiednich obliczeń i na ich podstawie oceń poprawność hipotezy.

Ocena poprawności hipotezy: .....

### Zadanie 5. (1 pkt)

Dane są następujące jony:  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ .

Podaj wzory czterech dobrze rozpuszczalnych związków chemicznych, które po wprowadzeniu do wody utworzą wyżej wymienione jony, a ich wodne roztwory nie będą wykazywały odczynu obojętnego.

### Zadanie 6. (1 pkt)

W trzech zatopionych ampułkach o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> znajdują się równe ilości moli azotu, tlenku węgla(II) i etenu.

Zaznacz P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub F jeśli jest fałszywe.



Ciśnienie w ampułkach jest jednakowe	P/F
Gęstość molowa tych gazów w warunkach normalnych jest różna	P/F
Liczba atomów w ampułce z azotem i tlenkiem węgla jest taka sama, a w ampułce z etenem jest większa	P/F

**Zadanie 7. (2 pkt)**

Malowidła olejne z upływem czasu ciemnieją, gdyż wytwarza się na nich czarny siarczek ołowiu(II). Do ich wybielenia stosuje się roztwór nadtlenu wodoru, który przekształca siarczek ołowiu w biały siarczan(VI) ołowiu(II).

**Napisz równanie reakcji siarczku ołowiu(II) z nadtlakiem wodoru a następnie uzupełnij tekst tak, aby zdania były prawdziwe.**

Stosunek molowy utleniacza do reduktora w reakcji utleniania siarczku ołowiu(II) nadtlakiem wodoru wynosi .....

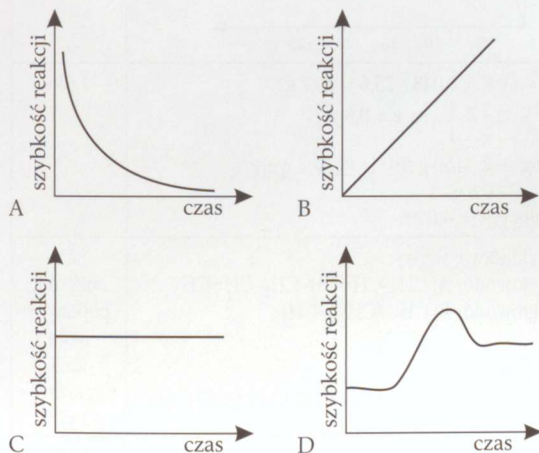
W reakcji tej utleniaczem jest ....., a reduktorem .....

**Zadanie 8. (1 pkt)**

Nadtlenek wodoru używany jest powszechnie w różnych gałęziach gospodarki. Jego 3-procentowy roztwór to woda utleniona. Ulega ona rozkładowi według równania:



Wskaż, który wykres przedstawia zależność pomiędzy szybkością rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  a czasem?



**Zadanie 9. (2 pkt)**

Tlenek azotu(II) reaguje z wodorem według następującego równania:



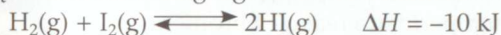
W tabeli przedstawiono wyniki otrzymane przez uczniów badających zależność pomiędzy szybkością reakcji a stężeniem reagentów.

Doświadczenie	[NO] mol·dm <sup>-3</sup>	[H <sub>2</sub> ] mol·dm <sup>-3</sup>	Szybkość reakcji mol·(N <sub>2</sub> )·dm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup>
1	0,1	0,1	2,53·10 <sup>-6</sup>
2	0,1	0,2	5,05·10 <sup>-6</sup>
3	0,2	0,1	1,01·10 <sup>-5</sup>
4	0,3	0,1	2,28·10 <sup>-5</sup>

- a) Przeanalizuj tabelę i zapisz równanie kinetyczne dla badanej reakcji chemicznej.
- b) Na podstawie danych z doświadczenia 1 oblicz wartość stałej szybkości reakcji i podaj jej jednostkę.

**Zadanie 10. (2 pkt)**

Reakcja syntezy jodowodoru przebiega do ustalenia się stanu równowagi zgodnie z równaniem:

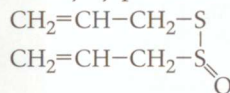


Do zbiornika o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wprowadzono 0,07 mola  $\text{H}_2(g)$  i 0,06 mola  $\text{I}_2(g)$ . Stan równowagi dynamicznej ustalił się w 15. minucie przy ilości jodowodoru równej 0,06 mola.

Dokonaj stosownych obliczeń, a następnie narysuj wykresy obrazujące schematycznie zmiany stężeń wodoru, jodu i jodowodoru w przedziale od 0 do 30 minut.

**Zadanie 11. (1 pkt)**

Antybiotyki to substancje chemiczne, które mają zdolność hamowania rozwoju bakterii. W naturalnych warunkach antybiotyki wytwarzane są przez drobnoustroje, a w warunkach laboratoryjnych przez człowieka. Czosnek zawiera allicynę zaliczaną do naturalnych antybiotyków o działaniu m.in. przeciwzapalnym. Wzór allicyny przedstawiono poniżej:



Próbkę preparatu czosnkowego o masie 10 g poddano reakcji z 3% roztworem wody bromowej o gęstości 1,043 g/cm<sup>3</sup>. W reakcji zużyto 25,6 cm<sup>3</sup> wody bromowej. Oblicz zawartość procentową allicyny w tym preparacie.

**Zadanie 12. (2 pkt)**

Uczniowie mieli za zadanie zidentyfikować 4 ciekłe węglowodory A, B, C i D, będące przedstawicielami różnych szeregów homologicznych i zawierające taką samą ilość atomów węgla w cząsteczce. Dodatkowo uczniowie otrzymali informację, że związek C ma płaską budowę oraz wszystkie atomy węgla o jednakowej hybrydyzacji.

W tym celu wykonali szereg doświadczeń i na ich podstawie sformułowali następujące spostrzeżenia:

Węglowodór B nie odbarwia wody bromowej ani roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Związek C w reakcji z stężonym roztworem  $\text{HNO}_3$ , w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tworzy produkt barwy żółtej. Próbkę związków A i D zawierające po 0,01 mola tych związków przereagowały z 3,2 g  $\text{Br}_2$ . W wyniku utlenienia związku D roztworem  $\text{KMnO}_4$  w środowisku kwaśnym wydziela się  $\text{CO}_2$  oraz powstaje kwas karboksylowy.

**Na podstawie powyższych informacji podaj wzory półstrukturalne węglowodorów A, B, C i D mogących spełniać warunki zadania.**

Węglowodór A	Węglowodór B	Węglowodór C	Węglowodór D

**Zadanie 13. (3 pkt)**

Kwas butenodiowy występuje w postaci izomerów geometrycznych. Izomer cis tworzy bezwodnik kwasowy oraz jest inhibitorem dehydrogenazy bursztynianowej.

Kwas ten poddano reakcji z bromem.

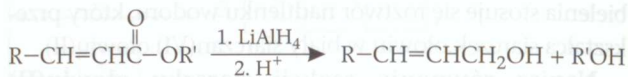
- Napisz równanie zachodzącej reakcji z użyciem wzorów półstrukturalnych związków organicznych
- Określ typ i mechanizm tej reakcji
- Produkt reakcji kwasu butenodiowego z bromem wykazuje inny typ stereoizomerii. Napisz w **projekcji Fischera wzory wszystkich stereoizomerów** produktów tej reakcji i zaznacz ten, którego roztwór nie będzie wykazywał czynności optycznej.

**Odpowiedzi**

Nr zad.	Przykład rozwiązania	Liczba punktów										
1	a) <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td><math>E_{11}Na</math></td> <td><math>E_{12}Na</math></td> <td><math>E_{11}K</math></td> <td><math>E_{11}Mg</math></td> <td><math>E_{12}Mg</math></td> </tr> <tr> <td>495,8 kJ/mol</td> <td>4562 kJ/mol</td> <td>418,8 kJ/mol</td> <td>737,7 kJ/mol</td> <td>1450,7 kJ/mol</td> </tr> </table> b) 4376,8 kJ	$E_{11}Na$	$E_{12}Na$	$E_{11}K$	$E_{11}Mg$	$E_{12}Mg$	495,8 kJ/mol	4562 kJ/mol	418,8 kJ/mol	737,7 kJ/mol	1450,7 kJ/mol	1 pkt  1 pkt
$E_{11}Na$	$E_{12}Na$	$E_{11}K$	$E_{11}Mg$	$E_{12}Mg$								
495,8 kJ/mol	4562 kJ/mol	418,8 kJ/mol	737,7 kJ/mol	1450,7 kJ/mol								
2	1 - P; 2 - P; 3 - F	1 pkt										
3	a) $KNO_3, (NH_4)_2SO_4, NH_4NO_3, NaNO_2, CO(NH_2)_2$ b) $CO(NH_2)_2$ c) Azotan(V) potasu, mocznik	1 pkt 1 pkt 1 pkt										
4	Przykładowe obliczenia: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ $n_{NaOH} = 0,03$ mola; $m_{HCl} = 5$ g; $n_{HCl} = 0,137$ mola W roztworze jest nadmiar kwasu Ocena poprawności hipotezy: <i>Hipoteza jest błędna. Fenoloftaleina jest wskaźnikiem, który barwi roztwór tylko w środowisku zasadowym, w środowisku obojętnym i kwaśnym jest bezbarwna. Z obliczeń wynika, że odczyn jest kwaśny.</i>	1 pkt										
5	Podanie wzorów 4 związków (np. $KOH, NH_4NO_3, CuSO_4, Fe_2(SO_4)_3$ )	1 pkt										
6	P, F, P	1 pkt										
7	$PbS + 4 H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4 H_2O$ Stosunek molowy utleniacza do reduktora w reakcji utleniania siarczku ołowiu(II) nadtlenkiem wodoru wynosi 4:1. W reakcji tej utleniaczem jest $H_2O_2$ , a reduktorem $PbS$	1 pkt 1 pkt										
8	A	1 pkt										
9	a) $v = k[NO]_2 \cdot [H_2]$ b) $k = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1 pkt 1 pkt										
10	Obliczenia: $[HI] = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $[H_2] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $[I_2] = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 pkt										

**Zadanie 14. (1 pkt)**

Glinowoderek litu ( $LiAlH_4$ ) redukuje zarówno ugrupowanie karbonylowe do drugorzędowego alkoholu, jak i ugrupowanie estrowe do grupy hydroksymetylowej  $-CH_2OH$ . Borowoderek sodu ( $NaBH_4$ ) redukuje tylko ugrupowanie karbonylowe, a nie redukuje ugrupowania estrowego. Oba te związki nie redukują wiązań nienasyconych.



Poddano redukcji pewien ester X za pomocą glinowodoru litu i w wyniku tej reakcji otrzymano propano-1,2-diol i etanol. Reakcja redukcji związku X z  $NaBH_4$  prowadzi do otrzymania 2-hydroksypropanianu etylu. Na podstawie informacji podaj wzór półstrukturalny związku X.

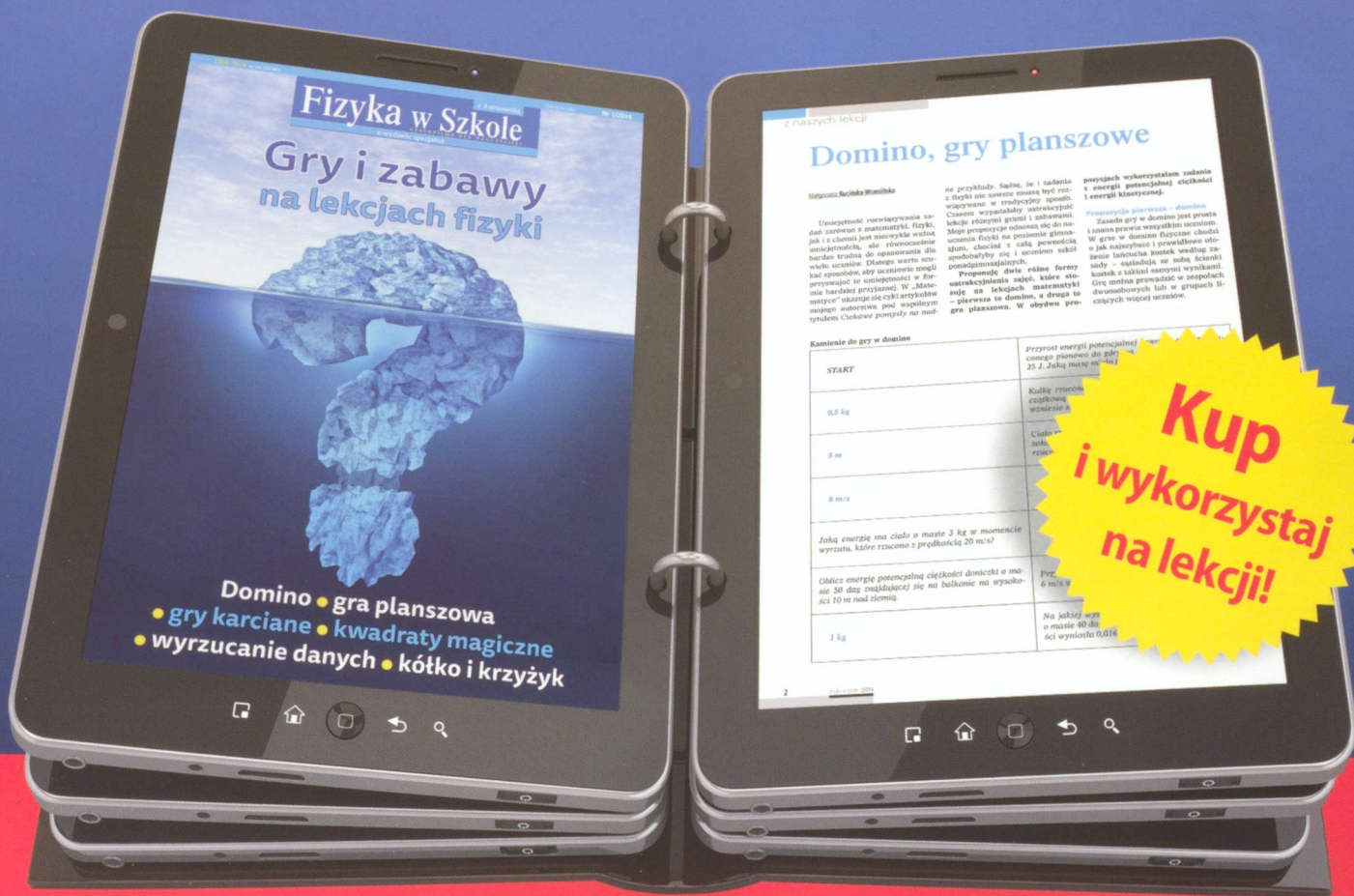
Wykres	1 pkt
	1 pkt
11 $m_r = d \cdot V = 1,043 \cdot 25,6 = 26,7$ g $\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g} - 3 \text{ g} \\ 26,7 - x \end{array} \right\} \Rightarrow x = 0,8$ g $\left. \begin{array}{l} 162 \text{ g} - 2 \cdot 160 \text{ g } Br_2 \\ x - 0,8 \text{ g} \end{array} \right\} \Rightarrow x = 0,405$ g % allicyny = 4,05%	1 pkt
12 Przykładowe wzory: Węglowodór A: $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$ Węglowodór B: $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$  Węglowodór C: Węglowodór D: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C \equiv CH$	Za wszystkie poprawne 2 pkt Za 3 poprawne - 1 pkt
13 a) $HOOC-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-COOH + Br_2 \rightarrow HOOC-\overset{H}{C}-\overset{Br}{C}-\overset{Br}{C}-COOH$ b) addycja elektrofilowa  c)	1 pkt 1 pkt
14 $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-COOC_2H_5$	1 pkt

dr Jadwiga Stachowicz  
 Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, jadwiga.stachowicz@up.lublin.pl  
 dr inż. Urszula Głaszcz  
 Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, urszula.glaszcz@up.lublin.pl  
 mgr Jadwiga Berecka  
 Liceum Ogólnokształcące im. Jana III Sobieskiego w Lublinie

Jak zainteresować uczniów fizyką?  
 Jak zachęcić do nauki trudnych tematów?  
 Jak skutecznie uczyć przez zabawę?

Pomoże ci w tym wydanie specjalne Fizyki w Szkole

# Gry i zabawy na lekcjach fizyki

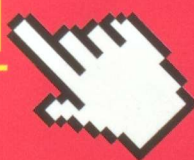


**Kup i wykorzystaj na lekcji!**

Dla nauczycieli gimnazjum i szkół ponadgimnazjalnych

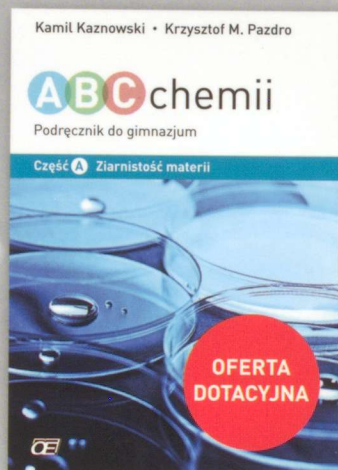
Do kupienia tylko w wersji elektronicznej

[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)



# ABC chemii

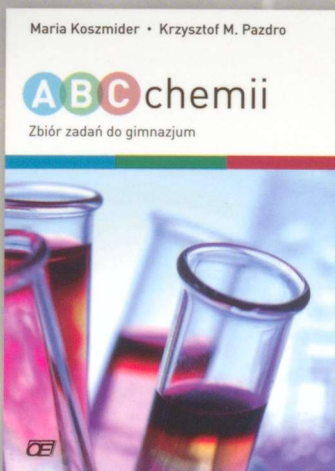
## Nowa seria do gimnazjum



### podręczniki



### zeszyty ćwiczeń



### zbiór zadań

### Prezentowana seria to:

#### dla ucznia

- trzy części podręcznika obejmującego wszystkie treści z nowej podstawy programowej, oraz treści dodatkowe, wykraczające poza podstawę;
- trzy zeszyty ćwiczeń ściśle skorelowanych z odpowiednimi częściami podręcznika;
- zbiór zadań na trzy lata nauki, powiązany z podręcznikiem i spełniający wymagania podstawy programowej dotyczące celów kształcenia;

#### dla nauczyciela

- propozycja programu nauczania;
- propozycja rozkładu materiału;
- propozycja planu wynikowego;
- sprawdziany po każdym rozdziale, testy i kartkówki;
- propozycja wymagań na poszczególne oceny;
- filmowa wersja doświadczeń do każdej części podręcznika (na DVD).

