

**Osman Achmatowicz**  
– senior

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

# Chemia

## w Szkole

**Nr 1**  
styczeń/luty 2020  
344 (LXV) indeks 354562  
CENA 27,50 zł  
(w tym 8% VAT)

### Zadania

- dla szkół podstawowych  
Jednofunkcyjne pochodne węglowodorów
- z 66. Krajowej Olimpiady Chemicznej
- laboratoryjne z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

### Hormony sterydowe i kwasy żółciowe

### Reakcja odwracalna, czyli kolorowa chemia



# KAWA

## i jej tajemnice



# Tylko u nas!

## Pod jednym adresem

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

#### Prenumerata

w wersji drukowanej  
– nie ponosicie dodatkowych opłat za przesyłkę!

#### E-Prenumerata

– pliki PDF – wysyłamy bezpośrednio na Twój komputer!

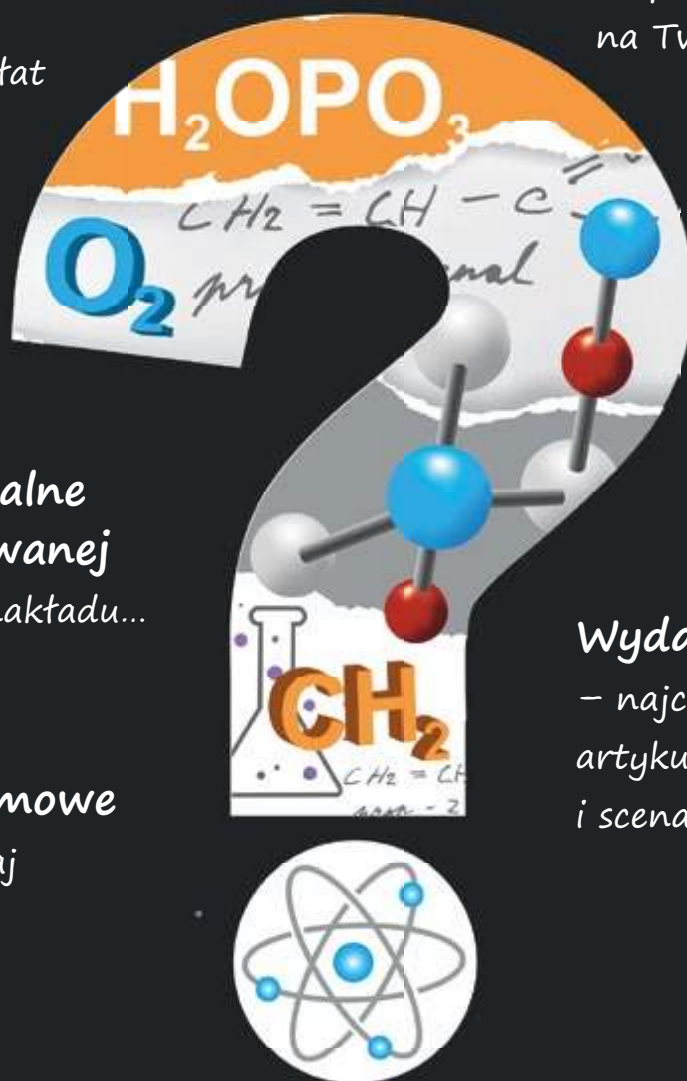
Roczniki archiwalne w wersji drukowanej  
– do wyczerpania nakładu...

#### Wydania darmowe

– Zamów, Czytaj i wiedz więcej!

#### Wydania specjalne

– najciekawsze zbiory artykułów, zadań i scenariuszy lekcji!



Wszystkie wydania od 2009 roku w wersji PDF – bez ograniczeń!



## Szanowni Państwo

Czy wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne? Na to pozornie proste pytanie padają, jak pokazuje praktyka szkolna i akademicka, różne odpowiedzi. Teoretycznie czy praktycznie? W danych warunkach prowadzenia procesu czy w zależności od zmieniających się warunków? Temat godny jest zapewne po raz kolejny głębszej analizy, może na łamach naszego czasopisma... Piszę o tym także dlatego, że w niniejszym numerze zamieszcza swoje wielobarwne (w przenośni i dosłownie) opracowanie p. mgr Marek Ples, o tytule jednoznacznie wskazującym na opis reakcji odwracalnej. W tym przypadku chodzi jednak o wyrafinowany przypadek wielokrotnej odwracalnej transformacji stanu układu pod wpływem zewnętrznej ingerencji, a przyczyną tego zjawiska jest... o, nie chciałbym odbierać Czytelnikom przyjemności zastanawiania się w trakcie lektury nad mechanizmem zachodzących zjawisk, zanim przeczytają ostatnie zdania artykułu... Ponadto zaletą opisywanego w nim doświadczenia, poza bardzo efektywnym przebiegiem, jest prostota jego wykonania nawet w warunkach szkolnego laboratorium – ku niewątpliwiej ucieście młodzieży i nauczycieli.

Smakoszki kawy zapewne zainteresuje artykuł p. mgr inż. Anny-Marii Tryby, opisujący nie tylko rodzaje tego napoju, ale i sposoby chemicznej analizy na zawartość kluczowych składników. Z kolei p. dr Joanna Kurek ukazuje złożoność, a przy tym podobieństwo struktur hormonów sterydowych i pokrewnych połączeń, opisując zarazem ich istotne znaczenie w naszych organizmach.

Chciałbym zwrócić też Państwa uwagę na kolejną biografię w naszym cyklu „Polscy chemicy u progu niepodległości”, tym razem poświęconą profesorowi Osmanowi Achmatowiczowi seniorowi – postaci bardzo ważnej dla rozwoju chemii organicznej, a zarazem o barwnym życiorysie, ukazany na tle dramatycznych wydarzeń XX wieku przez p. prof. dr. hab. inż. Tomasza Janeckiego.

Czytelnicy zainteresowani problemami chemicznymi ponownie znajdą zestawy zadań na bardzo różnych poziomach kształcenia – od szkół podstawowych (pióra zespołu Autorów z Gliwic), poprzez zadania z I etapu 66. Krajowej Olimpiady, aż po najbardziej zaawansowane zadania z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Paryżu.

Życzę Państwu przyjemnej lektury

## Nauka i technika

### 4 Ciekawostki • Marek Orlik

- „Amonity” dowodzą życia na Marsie? • Wodorowy pierścień wokół galaktyki
- Nowy antybiotyk z... robaczych jelit • Chemiczna maszyna Turinga

### 6 Chemiczne tajemnice kawy

#### • Anna-Maria Tryba

W artykule autorka przybliży pochodzenie kawy, sposób obróbki wpływający na jej właściwości oraz to, co w praktyce chemika jest bardzo ważne – metody analizy jej składu. Autorka w ramach pracy magisterskiej prowadziła badania nad naparami z różnych gatunków kaw, określając zawartość kofeiny metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej – jednej z najważniejszych metod chemii analitycznej. Ponadto badała istotne – antyoksydacyjne właściwości kawy.



### 45 Grzyby kontra leki przeciwnowotworowe. Kropki kwantowe do zadań specjalnych • opracowanie redakcyjne

### 46 Hormony sterydowe i kwasy żółciowe • Joanna Kurek

Pojęcie hormonów uległo nieco rozmyciu od czasu ich odkrycia. W konsekwencji obecnie nie ma już ściśle ustalonych substancji hormonalnych, które należą do różnych klas związków chemicznych. Zatarł się też podział na witaminy i hormony.



## Polscy chemicy u progu niepodległości

### 11 Osman Achmatowicz senior (1899-1988) – chemik, Tatar, polski patriota • Tomasz Janecki

Profesor Osman Achmatowicz senior to postać ogromnie zasłużona dla polskiej chemii i jednocześnie człowiek o bardzo ciekawym, barwnym życiorysie. Przeżył zarówno I wojnę światową i odzyskanie przez Polskę niepodległości, jak i okropności II wojny światowej.



## Metodyka i praktyka szkolna

### 14 Niebiesko-pomarańczowa reakcja odwracalna.

#### Kolorowa chemia • Marek Ples

Heraklit głosił, że najważniejszą cechą bytu jest ciągłe stawanie się i przemijanie. Wszystko co istnieje się zmienia – nie ginie bezpowrotnie i nie powstaje z niczego. Znakomicie w myśl Heraklita wpisuje się chemia – jest to przecież nauka zajmująca się opisem właściwości substancji, a także ich przemian zachodzących pod wpływem zróżnicowanych czynników.



### 17 Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część VIII. JEDNOFUNKCYJNE

#### POCHODNE WĘGLOWODORÓW • Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron,

Ewa Maczko, Zofia Broł, Maria Gogołowicz, Ewelina Szewczyk, Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czapla

## Olimpiady i konkursy

### 22 51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

– Zadania laboratoryjne • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

### 30 51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

– Rozwiązanie zadań teoretycznych • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

### 37 66. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Zadania – Etap I

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

## „Amonity” dowodzą życia na Marsie?

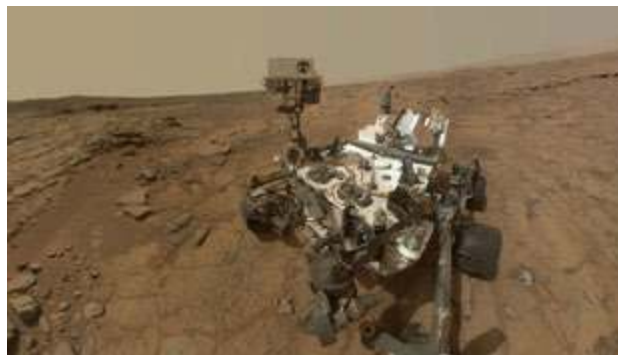


Któż z nas nie widział, przynajmniej na zdjęciach, intrygujących spiralnych skamieniałości, pozostałych po amonitach – wymarłych na Ziemi co najmniej kilkadziesiąt milionów lat temu, w okresie dewonu i kredy – głowonogów. Skamieniałości te, które w naszym kraju najłatwiej jest znaleźć w Górach Świętokrzyskich, w Tatrach i na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej, są często wykorzystywane do oceny wieku zawierających je skał osadowych. Nic więc dziwnego, że wykonane przez marsjański łazik *Curiosity* zdjęcie struktury do złudzenia przypominającej tę ziemską skamieniałość wzbudziło sensację, ponieważ mogłoby dobitnie świadczyć o istnieniu na tej planecie wymarłych już form życia, zbliżonych do tych występujących w przeszłości na Ziemi.

Jeśli na Marsie istniały w przeszłości oceany, a dziś jest to niemal pewne, można uznać za prawdopodobne także powsta-

wanie w nim podobnych do ziemskich i podobnie jak na naszej planecie wymarłych już form życia. Niestety nie mamy pewności czy sfotografowana formacja nie jest złudzeniem optycznym, które interpretujemy zgodnie z naszymi pragnieniami, że nie jesteśmy (byliśmy?) sami we Wszechświecie. Choć intrygujące zdjęcie „amonitu” wykonano już kilka lat temu, łazik *Curiosity* nie próżnuje i w 2019 roku zarejestrował szczególnie wysokie (w skali marsjańskiej) stężenie metanu („aż” 20 ppb) [3].

Jak wiadomo, metan może pochodzić ze źródeł biologicznych, ale może być również wytwarzany w wyniku procesów geologicznych, niemających nic wspólnego z żywą materią. Niestety nie wiadomo, czy możemy bezkrytycznie wierzyć w informacje przesyłane przez *Curiosity*. Operujący od 2017 roku znacznie czulszy instrument TGO (*Trace Gas Orbiter*) nie wykrył na Marsie ... nawet śladu metanu [3]. Jest więc oczywiste, że trzeba będzie w końcu osobiście się tam wybrać ...



- [1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-niewyjasnione/strona-glowna/news-amonity-na-marsie-moga-dowodzic-ze-kiedys-istnialo-tam-zycie,nld,4236792>
- [2] <http://www.thefossilforum.com/index.php?topic/45696-ammonite-found-on-mars-by-msl-in-sol551/>
- [3] <https://www.bbc.com/news/science-environment-48743551>

## Wodorowy pierścień wokół galaktyki

Pozostając w tematyce kosmicznej, odnotujmy najnowszą, bo pochodzącą ze stycznia 2020 roku informację o zaskakującym odkryciu przez hinduskich astronomów gigantycznego pierścienia wodoru, otaczającego galaktykę AGC 203001, odległą od nas aż o ok. 260 mln lat świetlnych. Pierścień wodoru jest przy tym znacznie większy niż... sama galaktyka i ma średnicę ok. 380 tysięcy lat świetlnych, tzn. cztery razy większą niż nasza Droga Mleczna. Dodajmy, że jest to dopiero drugi znany przykład odkrycia wodorowego pierścienia otaczającego galaktykę.

Oczywistym jest pytanie o pochodzenie i formowanie się takich pierścieni. Stwierdzono, że wódór istnieje w dużej ilości w galaktykach, w których dochodzi do powstawania nowych gwiazd, ale istnienia takich gwiazdotwórczych procesów nie stwierdzono w przypadku galaktyki AGC 203001. Zagadką jest tym większa, że otaczający ją pierścień wodoru nie zawiera w ogóle żadnych gwiazd, a dotychczas uważano, że takie pierścienie powstają w wyniku zderzeń dwóch galaktyk i wtedy owe gwiazdy powinny zawierać. Mechanizm powstawania okołoga-

laktycznych pierścieni wodorowych pozostaje więc tajemnicą. W celu jej wyjaśnienia trwają obecnie intensywne poszukiwania innych galaktyk o analogicznej sytuacji, aby poprzez analizę ich struktur zrozumieć sposób powstawania takich niezwyklejchemicznie-galaktycznych konstrukcji.

Dodajmy, że tego rodzaju badania są przedmiotem radioastronomii. Wódór w przestrzeni kosmicznej znajduje się w postaci atomowej lub cząsteczkowej. W roku 1944 Hendrik van de Hulst przewidział, że tzw. zimny atom wodoru w fazie gazowej powinien emitować promieniowanie w zakresie fal radiowych o długości 21,1 cm (częstotliwości 1420,4 MHz). Właśnie to promieniowanie od atomów neutralnego wodoru pozwala radioastronomom na określanie jego ilości i przestrzennego rozkładu w galaktykach we Wszechświecie.

- [1] <https://www.urania.edu.pl/wiadomosci/olbrzymi-pierscien-wodoru-wokol-odleglej-galaktyki>
- [2] <https://academic.oup.com/mnras/article/492/1/1/5603752>

## Nowy antybiotyk z... robaczych jelit

W dzisiejszych czasach każda wiadomość o nowym antybiotyku jest godna uwagi, ze względu na narastającą oporność bakterii na dotychczas stosowane specyfiki z tej grupy leków. Najnowsze osiągnięcie w tej dziedzinie dotyczy odkrytej w 2019 r. substancji o nazwie darobaktyna [1], występującej u bakterii *Photorhabdus* w jelitach nicieni, czyli ogólnie – obłych robaków żyjących w naturalnym środowisku, ale będących też często pasożytami u ludzi i zwierząt. Bakterie *Photorhabdus* są szczególnie ciekawe jako organizmy bioluminescencyjne (stąd ich nazwa – *photo* – produkujące światło, *rhabdus* – o kształcie pręcika) [2].

Co prawda zawarta w tych bakteriach darobaktyna nie jest jeszcze gotowym preparatem farmaceutycznym, ale trwają badania, aby go z niej uzyskać. Gdyby to się udało, na rynku leków pojawiłby się nowy antybiotyk, który mógłby sobie poradzić ze szczególnie trudnymi do pokonania chorobotwórczymi bakteriami Gram-ujemnymi. Zewnętrzna błona komórkowa tego typu bakterii jest bowiem trudna do pokonania, jednak darobaktyna, zakłócając działanie odpowiedniego białka, uniemożliwia bakteriom Gram-ujemnym wytworzenie błony komórkowej, przez co one giną.

Trzeba podkreślić, że (nieszczęście, jak zawsze) myszy laboratoryjne zostały już wykorzystane do stosownych badań i pomyślnie przeszły kurację darobaktyną po zainfekowaniu ich bakteriami *Escherichia coli* i *Klebsiella pneumoniae*, bez objawów ubocznych, jak twierdzą autorzy badań z Uniwersytetu Northwestern w Massachusetts (USA) [2-4]. Interesujące jest także to, jak badacze wpadli na trop tak misternie ukrytego w przyrodzie antybiotyku. Stało się tak dzięki analizie sposobu odżywiania się



nicieni larwami owadów, w trakcie którego uwalniają się bakterie Gram-ujemne. Trudno przecenić znaczenie tego typu badań ze względu na wspomniane wyżej, narastające zagrożenie trudnymi do wyleczenia zakażeniami wywołane przez bakterie Gram-ujemne. Artykuł na ten temat opublikowano w prestiżowym czasopiśmie *Nature* [5] w listopadzie 2019 roku.

[1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Darobactin>

[2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Photorhabdus>

[3] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-w-jelitach-nicieni-odkryto-nowy-antybiotyk,nld,3361268>

[4] <https://www.sciencealert.com/a-new-antibiotic-has-been-found-inside-a-tiny-worm-that-could-save-us-from-superbugs>

[5] <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1791-1>

## Chemiczna maszyna Turinga

Zapewne wielu entuzjastów komputerów zna pojęcie maszyny A. M. Turinga, uznawanego za twórcę idei działania komputera. Jest to w istocie matematyczny model obliczeń, który definiuje abstrakcyjną maszynę realizującą algorytmy obliczeniowe. Pracujący na Uniwersytecie Harvarda (USA) hiszpańscy naukowcy w poszukiwaniu układów chemicznych symulujących żywe organizmy zwrócili uwagę na to, że ich istotną cechą jest sposób traktowania informacji, który można uważać za proces obliczeniowy przebiegający głęboko w komórkach. Tym samym żywy organizm może być uważany w pewnym sensie za maszynę obliczeniową. Opracowany przez autorów badań model takiej sytuacji, zachowujący i przetwarzający informacje na sposób chemiczny, może być uważany za chemiczną maszynę Turinga.

Stan początkowy takiej maszyny określony jest przez skład roztworu kwasu o odpowiednim pH, umieszczonego w zlewce

jako reaktorze chemicznym. Prostota tego układu ma w założeniach symbolizować nieskomplikowany skład mieszanin, z których wyłoniło się (w nieznanym sposób) życie.

Istnienie i działanie chemicznego komputera mogłoby w zasadniczym stopniu zdecydować o dalszej ewolucji układu ze stanu początkowego. W poszukiwaniu analogii z oryginalną koncepcją maszyny Turinga badacze odwołali się do przewidzianego w jej konstrukcji języka złożonego z liter „a”, „b” i „c”, których prawidłowe uszeregowanie powinno być zgodne z porządkiem alfabetycznym i litery nie powinny się dublować. Maszyna Turinga powinna odróżniać sekwencje liter i jest to podstawowy element jej działania, przewidujący możliwość rozwiązywania także bardziej złożonych problemów.

W zaproponowanej wersji chemicznej poszczególnym literom przyporządkowano roztwory: a – bromianu(V), b – kwasu malonowego, c – zasady sodowej; dwa pierwsze odczynniki to zasadnicze substraty reakcji oscylacyjnej Biełousowa-Zabotyńskiego, a roztwór NaOH służy zmianie pH środowiska reakcji. Działanie chemicznej maszyny polegało na zasilaniu reaktora powyższymi reagentami, co pozwalało na kontynuowanie oscylacyjnego przebiegu reakcji, o charakterystyce zależnej od sekwencji użytych roztworów (a, b, c) lub wywoływało stłumienie oscylacji. Innymi słowy, dynamika oscylacyjna lub stacjonarna układu wykrywała sekwencję liter ukrywających się za dopływającymi do reaktora odpowiednimi odczynnikami. To oczywiście bardzo wstępny, ale interesujący projekt chemicznego komputera.

[1] [https://www.vice.com/en\\_ca/article/dyg84z/scientists-have-created-the-first-chemical-turing-machine](https://www.vice.com/en_ca/article/dyg84z/scientists-have-created-the-first-chemical-turing-machine)

[2] <https://www.popularmechanics.com/science/a30455677/chemical-turing-machine/>



Foto: Artystyczna wizja maszyny Turinga [https://commons.wikimedia.org/wiki/Turing\\_Machine#/media/File:Turing\\_Machine.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/Turing_Machine#/media/File:Turing_Machine.png)

# Chemiczne tajemnice kawy

**Większość z nas rozpoczyna każdy dzień od filiżanki swojej ulubionej kawy. W jej doborze kierujemy się głównie aromatem i smakiem tego pobudzającego, czarnego, gorącego napoju, ale co jest źródłem tych doznań?**

Anna-Maria Tryba

**W** niniejszym artykule chciałabym przybliżyć Czytelnikom pochodzenie kawy, sposób obróbki wpływający na jej właściwości oraz to, co w praktyce chemika jest bardzo ważne – metody analizy jej składu. W ramach swojej pracy magisterskiej prowadziłam badania nad naparami z różnych gatunków kaw, określając zawartość kofeiny metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej – jednej z najważniejszych metod chemii analitycznej. Ponadto badałam również istotne – antyoksydacyjne właściwości kawy.

Kto wie, może nasz świat wyglądałby dzisiaj inaczej, gdyby naukowcy, głowy państw czy artyści nie prowadzili długich dywagacji nad filiżanką gorącej, aromatycznej kawy. Bohater tej opowieści – ziarno kawy – rodzi się wewnątrz okrągłych owoców kawowca i schowane jest we wnętrzu jego pestki. Ziarna kawy wydobyte świeżo z jej wnętrza można posadzić w ziemi i uzyskać po kilku tygodniach następną sadzonkę lub poddać je licznym zabiegom (suszeniu, prażeniu itp.), aby otrzymać aromatyczny napar.

**Kawowce** to wiecznie zielona roślina, która naturalnie rośnie głównie w Afryce. Odkryto aż 104 gatunki tej rośliny, z których część to kilkumetrowe drzewa, a inne przyjmują postać wysokich krzewów.

Dla smakoszy kawy szczególnie istotne są jednak tylko dwa gatunki: *Coffea arabica* oraz *Coffea canephora* (z której otrzymujemy ziarna o nazwie robusta) (fot. 2).

Ziarna arabiki są duże, płaskie, z charakterystyczną bruzdą w kształcie litery S, o zawartości kofeiny 0,9 – 1,4%, z których powstaje wysokiej jakości kawa, aromatyczna, o łagodnym, lekko czekoladowym smaku i lekko kwaskowata. Ziarna robusty są natomiast mniejsze, kawa z nich powstała ma specyficzny zapach, wyrazisty, gorzkawy

smak i cierpki posmak, wynikające ze znacznie większej zawartości kofeiny (1,8 – 4%). Różnice te spowodowało 70% udział arabiki w światowej produkcji kawy i ponad dwukrotnie mniejszy robusty.

Niezależnie od gatunku kawowce żyją około 40 lat, a dojrzałość uzyskują mając 3-4 lata i wtedy można spodziewać się pierwszych owoców. Proces dojrzewania owoców jest dość długi – trwa 6-8 miesięcy w przypadku arabiki i 9-11 miesięcy w przypadku robusty, a zbiory rozpoczynają się, gdy na gałęziach pojawiają się czerwone owoce. Na południe od równika przypadają one na kwiecień/maj, natomiast na północ od równika trwają od września do grudnia. Kraje równikowe są pod tym względem znacznie uprzywilejowane, ponieważ w tej strefie zbiory trwają praktycznie nieprzerwanie przez cały rok.

W przemyśle kawowym przydatne są tylko ziarna z owoców dojrzałych, dlatego najczęściej zrywa się je ręcznie, dwoma sposobami: poprzez ściąganie lub zrywanie selektywne. Pierwszy sposób polega na przesuwaniu zaciśniętej dłoni po gałęzi od jej nasady po koniec. Nie gwarantuje to jednak tego, że wśród zebranych owoców



Fot. 1. Ziarna kaw z rodzaju Arabica i Robusta.

będą tylko te w pełni dojrzałe. Drugi sposób zapewnia pełną jednorodność zbioru, ale wymaga kilkakrotnego zrywania owoców z tych samych gałęzi w odstępach parodniowych, co jednak podnosi cenę kawy.

W celu wydobycia ziarna kawy z owocu, należy pozbyć się miąższu. Można to osiągnąć także dwoma sposobami: metodą suchą i mokrą. Pierwszy z nich jest najstarszą i zarazem najtańszą metodą przygotowywania ziaren do wyluskania. Owoce należy wystawić na działanie słońca, rozkładając je na dużej powierzchni, tak aby ciepło słoneczne dotarło do każdego z nich. Przypomina to suszenie pokrojonych grzybów po grzybobraniu. Trzeba dopilnować, aby żadna ze stron owocu nie została wilgotna, bo to spowoduje, że staną się podatne na ataki pasożytów.

W przeciwieństwie do metody suchej, w której ziarenka pozostają w owocach przez pewien czas od zerwania z gałęzi, w metodzie mokrej istotne jest to, by tkwiły one wewnątrz owocu jak najkrócej. Wyluskiwanie tą metodą jest przeprowadzane w ciągu 24 godzin od zbiorów za pomocą specjalistycznych maszyn. Specjalne noże i tarcze miażdżą miąższ i zdejmują go, pozostawiając pestkę okrytą tylko cienką, kleistą otoczką, która zostanie usunięta podczas fermentacji. Ten proces, trwający od 12 do 36 godzin, wymaga zanurzenia ziaren w zbiornikach z wodą i stałej kontroli, która pozwoli we właściwym czasie przerwać go, jednocześnie dając możliwość wyluskania zepsutych ziaren.

W następnym etapie, podczas płukania ziaren w specjalnych kanałach, pozbawia się pestki otoczki i dopiero teraz poddaje je suszeniu w warunkach podobnych jak w metodzie suchej. Wszystkie te procesy mają na celu zabezpieczenie ziaren przed niepożądanymi zmianami, jakie mogłyby nastąpić w miarę upływu czasu. Istnieje jednak proces, który działa w odwrotnym kierunku. Monsunowanie, bo o nim mowa, ma na celu przyspieszenie procesów starzenia się ziarna przez wystawienie go na działanie wiatrów monsunowych. Zabieg stosowany jest głównie w południowych Indiach i wynika z powodów historycznych.

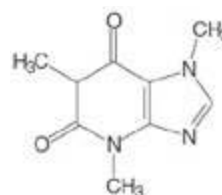
Kolor kawy jaki znamy ze sklepów zawdzięcza ona procesowi **prażenia**. Polega on na podgrzaniu ziaren, bez użycia wody czy tłuszczu, do 240°C i utrzymywaniu w niej od 5 do 20 minut. W tym czasie ziarno zmienia kolor na brązowy, traci prawie całą wilgoć, staje się lżejsze i większe, a jednocześnie kruche i lśniące. Wszystko to jest efektem zmian chemicznych, jakie w nim zaszły m.in. karmelizacji cukrów i rozłożenia białek na peptydy, które na powierzchni ziaren tworzą oleistą powłokę.

## Skład chemiczny ziaren kawy

Otrzymane w ten sposób ziarna kawy zawierają następujące związki chemiczne:

1) **kofeinę** – naturalny związek chemiczny (występujący w wielu roślinach, rys. 1), mający odstraszący wpływ na szkodniki, głównie ze względu na gorzki smak i intensywny zapach. Po spożyciu przez człowieka wykazuje pobudzające i stymulujące właściwości poprzez wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. Zawartość kofeiny w ziar-

nach kawy zależna jest nie tylko od gatunku kawowca, ale także od sposobu przygotowywania nasion do spożycia (im dłużej wypalane jest ziarno, tym więcej kofeiny traci) i metody przyrządzania kawy. Decydującym czynnikiem jest przede wszystkim długość jej zaparzania. Im dłużej zmielona kawa poddawana jest wysokiej temperaturze, tym więcej cząsteczek kofeiny przedostaje się do naparu. Dlatego też najbardziej pobudzającymi napojami są kawa po turecku lub kawa parzona bezpośrednio w filizance. Wbrew powszechnemu przekonaniu, espresso zawiera stosunkowo mało kofeiny, ponieważ, po pierwsze, jest przyrządzane tylko z 7 g mielonej kawy, a po drugie czas jej ekstrakcji, czyli czas kontaktu z gorącą wodą, wynosi jedynie ok. 25 sekund.



Rys. 1 Struktura cząsteczki kofeiny

2) **lotne związki chemiczne**, stanowiące substancje zapachowe oddziałujące na ludzki zmysł węchu. Występują one zarówno w zielonych ziarnach kawy, jak i tych wypalonych, z tą różnicą, że w ziarnach wypalonych jest



Fot. 2. Suszenie kawy na brazylijskiej farmie w Bahia – foto Dreamstime



Fot. 3. Na plantacji w Ugandzie po zerwaniu ziarna kawy wędrują do tuskania – foto Dreamstime

ich o wiele więcej, ze względu na różne procesy chemiczne zachodzące w podwyższonej temperaturze. Zawartość związków lotnych w kawie zależy także od jej gatunku, warunków wzrostu i zbiorów, a także sposobu przechowywania do momentu palenia, a nawet od typu urządzenia prażącego. W kawie zielonej wyodrębniono do tej pory 300 związków lotnych, zaś w palonej – aż 841. Należą do nich: związki siarkowe, pirazyny, pirydyny, pirole, oksazole, furany, związki karbonylowe, fenole, kwasy karboksylowe i inne. Każdy z tych związków w mniejszym lub większym stopniu wpływa na ogólne odczucia zapachowe. Główną przyczyną powstawania nieprzyjemnego, tak zwanego „zwiertzałego” zapachu kawy jest utlenianie się właśnie związków lotnych. Szczególnie wrażliwe na procesy utleniania są aldehydy, ketony, alkohole, fenole i tiole. Aldehydy, w reakcjach z tlenem, przekształcają się w kwasy nadając kawie nieprzyjemny zapach i smak.

3) **polifenole i kwasy fenolowe**, stanowiące około 6% masy ziarna gatunku arabica i około 10% masy ziarna robusty. Najważniejsze z nich to kwas chlorogenowy, kawowy i ferulowy. Szczególne znaczenie ma kwas chlorogenowy, który wykazuje bardzo duże właściwości antyoksydacyjne i prawdopodobnie wykazuje również właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwgrzybicze. Spośród wszystkich surowców roślinnych ziarno kawy jest

jego największym źródłem. Tak samo jak w przypadku kofeiny, im dłuższe wypalanie ziaren, tym mniejsza jest zawartość kofeiny.

4) **białka**, wchodzące w skład surowego ziarna kawy w ilości ok. 13% ogólnej masy; w procesie palenia ulegają rozkładowi, tworząc wraz z innymi składnikami nowe związki smakowo-zapachowe.

5) **węglowodany**, stanowiące około 40% masy zielonego ziarna. Odgrywają one szczególną rolę podczas wypalania ziaren, ponieważ wchodząc w reakcje z innymi ich składnikami są odpowiedzialne za wytwarzanie się komponentów aromatycznych. Gatunek arabica zawiera prawie dwa razy więcej sacharozy niż robusta (arabica – średnio 73 mg/g, robusta – średnio 45 mg/g). W wyniku palenia ziaren powstają także nierozpuszczalne w wodzie substancje cukrowe, które po zaparzeniu wchodzą w skład tak zwanych fusów.

6) **kwasy tłuszczowe**; tłuszcze (7-17%), w formie kwasów tłuszczowych, to głównie: kwas linolowy, palmitynowy, oleinowy, stearynowy, arachinowy, linolenowy i behenowy. Zawartość tłuszczów w gotowym napoju możemy modyfikować za pomocą różnych metod przygotowywania kawy. Kawa filtrowana będzie zawierała ich mniej, gdyż nie przedostaną się do naparu przez papierowy filtr. Na wydobywanie się tłuszczów z kawy ma również wpływ stopień jej zmielenia. Im drobniej, tym więcej cząsteczek tłuszczów zostanie uwolnionych do naparu. Również temperatura wody, którą zalejemy kawę ma znaczenie. Parzenie kawy wodą o temp. poniżej 80°C sprawi, że tłuszcze pozostaną w fusach.

7) **inne kwasy organiczne**. W trakcie palenia kawy powstają, w różnych ilościach, kwasy organiczne: mrówkowy, octowy, glikolowy i mlekowy, które odpowiedzialne są za kwaskowość kawy.

8) **witaminy**. Każdy rodzaj kawy to źródło wielu witamin, głównie: B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, witaminy E i kwasu foliowego.

9) **związki mineralne**, których zawartość w ziarnie kawy wynosi około 4%. Należą do nich głównie związki wapnia, potasu, magnezu i fosforu, a w mniejszych ilościach – żelaza, sodu, cynku, miedzi, kobaltu, niklu, manganu i chromu. W śladowych ilościach występują związki fluoru i jodu.

10) **wodę** – przed przystąpieniem do palenia ziarno powinno zawierać nie więcej niż 13% wody. Powyżej tej zawartości jest ono uważane za ziarno niskiej jakości. Po wypaleniu ziarno zawiera około 1% wody.

### Jak można badać kawę?

Przykładowo, do moich badań użyte zostały następujące gatunki kawy:

**Kawa zielona** (Fot. 4) pochodząca z Brazylii. Swoją kolor zawdzięcza temu, że



Fot. 4. Zmielona zielona kawa

obróbka ziaren zakończyła się jeszcze przed procesem palenia. Są to więc zwykle ziarna kawy niepoddane obróbce termicznej ani fermentacji. Dzięki temu, że wysoka temperatura nie przeniknęła do wnętrza ziaren, zachowane zostały pewne jej właściwości. Za właściwości zielonej kawy odpowiada kwas chlorogenowy, który nie występuje w czarnych ziarnach, ponieważ substancja ta ginie w trakcie procesu palenia.

**Kawa rozpuszczalna Nescafé** powstająca w wyniku procesu mielenia ziaren i ich ekstrakcji ciśnieniową wodą o temperaturze 175°C. Ekstrakt zagęszcza się następnie poprzez odparowywanie lub częściową liofilizację, a otrzymany koncentrat suszy poprzez dalszą liofilizację, połączoną z granulowaniem. Metoda ta zachowuje pełen aromat kawy, bo ekstrakt nie jest podgrzewany i zawarte w nim związki aromatyczne nie ulegają utlenianiu. Kawa rozpuszczalna jest pozyskiwana z gatunku robusta.

**Lavazza Qualità Oro (mielona)**, pochodząca z Ameryki Środkowej, składa się z ziaren arabiki (80%) pochodzących z Hondurasu, Brazylii i Gwatemali, z niewielkim dodatkiem (20%) dobrej jakości indonezyjskiej robusty.

**Tchibo Family (mielona)**; ten rodzaj kawy składa się w całości z arabiki uprawianej w Etiopii. Uznawana jest za szlachetny gatunek kawy, z którego można uzyskać delikatny, aromatyczny napar.

Z każdej badanej kawy trzeba sporządzić napar według tego samego przepisu: 10 g suchej kawy, zmielonej w identyczny sposób, należy zalać 100 ml przegotowanej i schłodzonej do 80°C wody. Otrzymany ekstrakt jest gotowy do badań.

### Badania chromatograficzne

Chromatografia jest techniką analityczną i preparatywną, która umożliwia rozdział mieszaniny na poszczególne składniki lub frakcje. Wykorzystuje ona różnice w zachowaniu się poszczególnych związków w układzie dwufazowym, w którym jedna z faz nie zmienia swojego położenia (faza stacjonarna), druga natomiast porusza się względem pierwszej w określonym kierunku (roztwór rozwijający). Proces chromatograficzny to wielokrotna sorpcja i desorpcja substancji z fazy stacjonarnej do fazy ruchomej i odwrotnie, tzn. z fazy ruchomej do stacjonarnej. Różne związki oddziałują z każdą z faz w charakterystyczny dla siebie sposób i z tego względu przemieszczają się z różną szybkością, co umożliwia ich rozdział. Czas ich wędrówki określa się mianem retencji. Obecnie znanych jest wiele wariantów chromatografii, a bardzo istotne jest to, iż jako jedna z nielicznych metod, umożliwiających uzyskanie wyników zarówno jakościowych jak i ilościowych dla wielu oznaczanych substancji w jednym cyklu pomiarowym, nawet dla niskich stężeń i w obecności innych związków. W przypadku chromatografii cieczowej (ang. *Liquid Chromatography*) faza ruchoma jest cieczą.



Fot. 5. Filizanka kawy

W analizie kawy tą fazą jest mieszanina równych objętości wody i metanolu, przepływająca z szybkością 0,5 ml/min, a temperatura pomiaru wynosi 40°C. Otrzymany chromatogram składa się z serii pików charakteryzujących rodzaj i zawartość konkretnych związków chemicznych.

### Badania zdolności antyoksydacyjnej

W większości przypadków antyoksydanty działają według bardzo podobnego schematu, czyli unieczynnijają wolne rodniki (atomy lub cząsteczki o niesparowanych elektronach) poprzez łączenie się z nimi i przenoszenie elektronu. W efekcie dochodzi do neutralizacji utleniających właściwości rodników, czyli inhibicji reakcji utleniania. Antyoksydanty usuwają również z komórek uszkodzone cząsteczki lub szkodliwe substancje, które powstały w wyniku działania wolnych rodników.

W metodach oznaczania zdolności antyoksydacyjnych doprowadza się do zatem reakcji redoks ekstraktu kawy z odpowiednim odczynnikiem. Jednym z nich jest odczynnik Folina-Ciocalteu, za pomocą którego oznacza się całkowitą zawartość związków fenolowych dzięki zachodzeniu barwnej reakcji.

Zaletą tej metody jest jej duża prostota i użyteczność do standaryzacji materiałów biologicznych, wadą zaś mała specyficzność. Odczynnik Folina-Ciocalteu jest mieszaniną wolframianu sodu ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), molibdenianu sodu ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), siarczanu litu ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), bromu w postaci wody bromowej, w roztworze zawierającym ponadto kwas solny



Rys. 2. Blokowy schemat budowy chromatografu



Fot. 6. Ziarna kawy po wypaleniu – foto Dreamstime

i fosforowy w dużych stężeniach. Prawdopodobnie powstają w nim heteropolisforanowe połączenia wolframu i molibdenu. W środowisku alkalicznym (pH 10) fenole reagują z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, redukując Mo(VI) do Mo(V) z wytworzeniem niebiesko zabarwionego połączenia, co stanowi podstawę analizy na podstawie pomiaru absorbancji. W badaniach na podstawie krzywej kalibracyjnej wyznaczono stężenie kwasu galusowego jako antyoksydanta odpowiadające absorbancji badanej próbki oraz obliczono całkowitą zawartość polifenoli w mg/ml próbki w przeliczeniu na kwas galusowy.

Inna metoda oznaczania zdolności antyoksydacyjnej polega na wykorzystaniu 2,2-difenylo-1-pikrylohydrozylu (DPPH) – substancji o charakterze wolnego rodnika, ale o stosunkowo dużej trwałości. Alkoholowe roztwory DPPH mają barwę purpurową (maksimum absorbancji dla 515 nm), która w wyniku redukcji przez antyoksydant zmienia się na żółtą.

Ograniczeniem tej metody jest to, że DPPH rozpuszcza się jedynie w rozpuszczalnikach organicznych, co nie pozwala na oznaczenia właściwości antyoksydacyjnych substancji hydrofilowych. Metoda z zastosowaniem odczynnika DPPH jest szeroko stosowana do pomiarów zdolności antyoksydacyjnej nie tylko kawy, ale także innych naturalnych surowców: owoców, soków, wyciągów roślinnych i innych rodzajów żywności.

Przykładowy roztwór do badań zawiera 9,8 mg DPPH w 50 ml etanolu. W opisywanej metodzie o silnych właściwościach antyoksydacyjnych związków w kawie (istotnej inhibicji procesów utleniania) świadczy niewielka pozostałość nieprzereagowanego rodnika DPPH w analizowanej próbce.

W Tabeli 1 zestawione są wyniki badań różnych rodzajów kawy.

Powyższa tabela zawiera wyniki uzyskane w wyniku badań: HPLC, zdolności antyoksydacyjnych z użyciem od-

Tabela 1. Wyniki przedstawiające zawartość kofeiny, kwasu galusowego oraz % inhibicji utleniania dla poszczególnych kaw.

Rodzaj kawy	Zawartość kofeiny [mg/l]	Zawartość kwasu galusowego [mg/ml]	% inhibicji utleniania
Rozpuszczalna Nescafé	7,17±0,05	0,46±0,05	40,75±0,06
Kawa Zielona	5,77±0,01	0,32±0,02	11,65±0,09
Lavazza	3,51±0,02	0,24±0,04	8,33±0,03
Tchibo	1,95±0,13	0,29±0,05	12,29±0,09

czynnika F-C oraz DPPH. Jak można zaobserwować, największą zawartością kofeiny, jak i zdolnościami antyoksydacyjnymi cechowały się kawa rozpuszczalna Nescafé oraz kawa zielona. Ma to niewątpliwie związek z procesem ich otrzymywania i obróbki. Kawa rozpuszczalna podczas otrzymywania jest poddawana ekstrakcji i zagęszczaniu, a ponadto była uzyskiwana z rodzaju robusty, która cechuje się wyższą zawartością kofeiny w ziarnach. Kawa zielona natomiast nie jest poddawana żadnym obróbkom, zwłaszcza termicznym i to powoduje, że zachowuje najwięcej kofeiny, jak i polifenoli. Kawy marki Lavazza oraz Tchibo uzyskały zgodną z przewidywaniami zawartość kofeiny, przy czym Lavazza wyższą, gdyż jest ona mieszanką arabiki i robusty, a Tchibo niższą, gdyż zawiera w sobie tylko arabikę – łagodniejszą w smaku oraz zawierającą naturalnie mniej kofeiny niż robusta.

*Badania nad kawą wykonywałam w ramach swojej pracy magisterskiej pod kierownictwem dr inż. Dągmary Maliny.*

Mgr inż. Anna-Maria Tryba

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH

# Osman Achmatowicz senior (1899-1988) – chemik, Tatar, polski patriota

**Profesor Osman Achmatowicz senior to postać ogromnie zasłużona dla polskiej chemii i jednocześnie człowiek o bardzo ciekawym, barwnym życiorysie. Przeżył zarówno I wojnę światową i odzyskanie przez Polskę niepodległości, jak i II wojnę światową, biorąc w tych wydarzeniach aktywny udział. Był też Tatarem, a przy tym polskim patriotą.**

Tomasz Janecki

**O**sman Achmatowicz był potomkiem tatarskiego rodu z dawną osiadłego na Litwie. Jego przodkowie, należący do starszyny tatarskiej Złotej Ordy i Krymu przybyli z Chanatu Krymskiego do Wielkiego Księstwa Litewskiego na przełomie XIV i XV wieku, najprawdopodobniej jako uchodźcy polityczni. Zostali przyjęci przez księcia Witolda, osadzeni na Litwie i służyli w chorągwiach jazdy tatarskiej. Najprawdopodobniej brali też udział w bitwie pod Grunwaldem. O wiele później, za króla Stanisława Poniatowskiego walczyli po stronie Konfederatów Barskich, ale potem przeszli na stronę króla i ten w nagrodę nadał Achmatowiczom majątek Bergaliszki na Litwie.

I tam właśnie, w Bergaliszkach (ówczesny okręg wileński, powiat oszmiański, obecnie Białoruś), 16 marca 1899 roku urodził się Osman Achmatowicz, jako szóste z ośmiorga dzieci znanego prawnika, Aleksandra Achmatowicza i jego żony Emilii z Kryczyńskich. Warto tu wspomnieć, że Aleksander Achmatowicz był kolegą szkolnym Bronisława i Józefa Piłsudskich, a później inicjatorem utworzenia Pułku Tatarskich Ułanów im. Mustafy Achmatowicza w Wojsku Polskim oraz senatorem II Rzeczypospolitej.



Kotwica – herb rodowy Achmatowiczów



(źródło: depot.ceon.pl)

skowej imperium rosyjskiego, w Korpusie Paziów w Petersburgu, a w 1916 roku został studentem Instytutu Górniczego. Wybuch rewolucji bolszewickiej sprawił jednak, że rodzina Achmatowiczów wyjechała z Rosji i powróciła do rodzinnego majątku na Litwie, a Osman Achmatowicz w 1919 roku rozpoczął studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Był wyróżniającym się studentem, został stypendystą funduszu Józefa Piłsudskiego, a na czwartym roku asystentem profesora Kazimierza Sławińskiego w Katedrze Chemii Organicznej. W tym czasie ożenił się z Heleną Staniewiczówną, córką profesora matematyki, Wiktora Staniewicza, ówczesnego rektora Uniwersytetu Stefana Batorego. Ślub odbył się poza Wilnem, bo panna była katoliczką, zaś narzeczony wyznawcą islamu.

W intercyzie zapisano, że potomkowie płci męskiej będą chowani w wierze tatarskich przodków. We wspomnieniach profesora Osmana Achmatowicza juniora, syna Osmana Achmatowicza seniora, można jednak wyczytać, że cała jego, niezbyt duża, wiedza o islamie pochodzi od matki katoliczki, która zadanie potraktowała serio.

W 1925 roku Osman Achmatowicz otrzymuje tytuł zawodowy magistra chemii na podstawie pracy „O polskim olejku terpentynowym”, a trzy lata później przedstawia dysertację doktorską „O nowym szeregu  $\alpha$ -pochodnych bornylenu”, której promotorem był prof. Kazimierz Sławiński.

Po uzyskaniu stopnia doktora Achmatowicz otrzymał stypendium z Funduszu Kultury Narodowej i wyjechał do Oksfordu na staż w laboratorium Williama Perkina, odkrywcy pierwszego syntetycznego barwnika – moweiny. Prowadził tam badania dotyczące struktury naturalnych alkaloidów roślinnych, strychniny i brucyny. Po śmierci Perkina kontynuował badania pod kierunkiem Roberta Robinsona, światowej sławy chemika organika, który

## Wykształcenie i kariera naukowa

Rodzice zapewnili Osmanowi bardzo dobre wykształcenie. Maturę uzyskał w najbardziej prestiżowej szkole woj-



Przyjęcie u prof. Kazimierza Sławińskiego – 28 luty 1928 r. Od lewej siedzą: prof. Kazimierz Sławiński, prof. Mieczysław B. Limanowski, prof. Juliusz Rudnicki, prof. Wiktor Staniewicz, prof. Bronisław Żongolowicz, prof. Władysław Zawadzki. Stoją od prawej: Leon Kamiński i Osman Achmatowicz – asystenci prof. Sławińskiego. (źródło: Biblioteka Uniwersytecka UMK w Toruniu, Zbiory Specjalne, Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie – kadra akademicka)

w 1947 roku otrzymał nagrodę Nobla z chemii. Za swoje prace Achmatowicz otrzymuje stopień doktora filozofii Uniwersytetu w Oksfordzie.

Po powrocie do Wilna kontynuuje prace poświęcone strukturze alkaloidów strychninowych. Opracowuje nową metodę degradacji przez hydrogenolizę czwartorzędowych soli amoniowych zawierających azot w pozycji allilowej, w obecności palladu na węglu aktywnym. Za odkrycie katalitycznej hydrogenolizy, która została uznana za duży postęp w metodach degradacji związków organicznych Achmatowicz otrzymał tytuł docenta w 1933 roku. W tym czasie staje się on już znanym chemikiem organikiem i w 1934 roku przenosi się do Warszawy, gdzie obejmuje stanowisko kierownika Katedry Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Warszawskiego. Zajmuje się tam izolacją i charakteryzacją kilku nieznanых alkaloidów z roślin leczniczych. W latach 1936 – 1938 jest Dziekanem Wydziału Farmaceutycznego UW.

### Wojenne bezrobocie

Wojna zastaje Achmatowicza w majątku Osmanówka na Litwie. We wrześniu 1939 roku Achmatowicz jedzie do Warszawy, żeby wstąpić do wojska i bronić Warszawy. Po zajęciu Warszawy przez Niemców Uniwersytet Warszawski zostaje zamknięty, a Achmatowicz dostaje propozycję objęcia kierownictwa Zakładu Chemii Organicznej Uniwersytetu w Wilnie, które zostało zajęte przez armię sowiecką. Wyjeżdża więc do Wilna z nadzieją na kontynuowanie pracy naukowej. Niestety w grudniu 1939 roku władze litewskie likwidują Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie jako ośrodek polonizacji Wileńszczyzny i ten, bardzo zasłużony dla polskiej nauki, założony w 1579 roku

uniwersytet, przestaje istnieć. Z Wilna Achmatowicz z rodziną przedostaje się do Warszawy i tam zostaje aż do upadku powstania warszawskiego, mocno angażując się w tajne nauczanie. Tak sam pisze o tamtym czasie w ankiecie wypełnionej w 1957 roku: „Okres okupacji: bezrobotny, praca na wsi, a następnie do końca wojny tajne nauczanie akademickie w Warszawie i Częstochowie”.

### Organizator, naukowiec, wykładowca

Po wojnie, w 1945 roku, Achmatowicz włącza się aktywnie w organizację odradzającego się życia akademickiego. W Polsce, również w Łodzi, powstają nowe uczelnie i prof. Bohdan Stefanowski, któremu powierzono misję utworzenia Politechniki Łódzkiej, proponuje Achmatowiczowi organizację Wydziału Chemicznego i stanowisko prorektora.

W latach 1948 – 1952 prof. Achmatowicz zostaje już rektorem Politechniki Łódzkiej. Organizuje też bardzo sprawnie Wydział Chemiczny, a jego szczególną zasługą było stworzenie wspaniale wyposażonej Biblioteki Chemicznej, na którą uzyskuje fundusze m.in. w formie grantu Królewskiego Towarzystwa w Londynie (the Royal Society), dzięki swoim kontaktom z Sir Robertem Robinsonem, ówczesnym prezesem the Royal Society. Przez długi czas była to najlepiej wyposażona biblioteka chemiczna w Polsce. W 1992 roku nadano jej imię Osmana Achmatowicza.

Podczas pracy w Politechnice Łódzkiej prof. Achmatowicz kontynuuje swoje zainteresowania naukowe strukturą alkaloidów oraz rozpoczyna prace dotyczące chemii silnie toksycznego cyjanku karbonylu, związku otrzymanego po raz pierwszy w 1937 roku przez prof. Romana Małachowskiego z Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie. Ta nowa tematyka naukowa przynosi wiele publikacji poświęconych reakcjom cyjanku karbonylu z alkenami, dienami, alkoholami, fenolami czy ketonami. Współautorami tych prac byli uczniowie prof. Achmatowicza, tacy jak Jerzy Wróbel, Aleksander Zamojski, Jan Michalski, Mirosław Leplawy czy Andrzej Zwierzak, którzy wkrótce

POLITECHNIKA ŁÓDZKA



EX LIBRIS  
BIBLIOTEKA CHEMICZNA  
im. OSMANA  
ACHMATOWICZA

Exlibris Biblioteki Chemicznej PŁ im. Osmana Achmatowicza

sami stali się znanymi w Polsce i za granicą chemikami organikami. Achmatowicz był też świetnym wykładowcą, zawsze przychodził na wykłady w muszce w nienagannie skrojonym, ciemnym garniturze. Miał też bardzo wysokie wymagania wobec studentów, dlatego egzamin u niego był zawsze ogromnym przeżyciem i studenci wymyślili nawet



Profesor Osman Achmatowicz otrzymuje doktorat honoris causa Politechniki Łódzkiej, rok 1960.

nową jednostkę grozy – 1 achmat. Za swoje osiągnięcia prof. Achmatowicz otrzymał w roku 1960 doktorat honoris causa Politechniki Łódzkiej.

W 1953 roku Achmatowicz opuścił Łódź i przeniósł się do Warszawy, gdzie otrzymał stanowisko podsekretarza stanu w Ministerstwie Szkolnictwa Wyższego. Został też profesorem Uniwersytetu Warszawskiego i kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej PAN, gdzie zajmował się tioalkaloidami, związkami o budowie alkaloidów, ale zawierającymi siarkę. W 1961 roku został też członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk. Na zakończenie swojej bogatej kariery naukowej i organizacyjnej objął stanowisko dyrektora Instytutu Kultury Polskiej w Londynie, którym kierował w latach 1964 – 1969.

Osman Achmatowicz senior (miał jeszcze dwóch synów, Osmana i Selima, którzy również zostali chemikami) zmarł 4 grudnia 1988 roku w Warszawie i został pochowany na Powązkach, na Cmentarzu Muzułmańskim. Był wybitnym chemikiem organikiem i wstawił się głównie pracami nad alkaloidami i cyjankiem karbonylu. Był potomkiem rodu tatarskiego, który się spolonizował i żył na Litwie. Był też polskim patriotą, co wykazał całym swoim życiem. Na zakończenie tej opowieści o Osmanie Achmatowiczu chciałbym zacytować myśl księdza Waleriana Meysztowicza, żyjącego na Litwie w czasach współczesnych Achmatowiczowi, która w obecnym czasie narastającego nacjonalizmu i ksenofobii, wydaje się szczególnie ważna: „...wszyscy byliśmy Litwinami – w pałacach, chatach i dworach, a nikomu to nie przeszkadzało być Polakiem” („Gawędy o czasach i ludziach” ks. Walerian Meysztowicz). Myślę, że całe życie prof. Achmatowicza jest pięknym przykładem realizacji tego sposobu myślenia, tej filozofii.

Prof. dr hab. inż. Tomasz Janecki  
Instytut Chemii Organicznej  
Politechnika Łódzka

#### Wykorzystane materiały:

- [1] Mirosław T. Leplawy, Osman Achmatowicz (1899-1988) profesor, kierownik Katedry Chemii Organicznej (1945-1953) współtwórca, prorektor 1945-1948 i 1952/53) i drugi rektor (1948-1952) Politechniki Łódzkiej, „Zeszyty Historyczne Politechniki Łódzkiej” 2002.
- [2] Halina Lichočka, Portrety Uczonych. Profesorowie Uniwersytetu Warszawskiego po 1945, Osman Achmatowicz 1899-1988. e-MONUMENTA\_WUW 2016.
- [3] Teresa (Mira) Achmatowicz-Szmałke, Dwór Teniunkowszczyzna, www.radzima.org/pl
- [4] Teresa Bajer „Achmatowicze” Forum Akademickie, 12/1988 (<https://forumakademickie.pl/fa-archiwum/archiwum/98/12/artykuly/20-rody.htm>)
- [5] Bolesław Bochwic, Professor Osman Achmatowicz, Polish Journal of Chemistry, tom 53, str. 3-11 (1979).
- [6] Zeszyty Historyczne Politechniki Łódzkiej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej 1945-2015, zeszyt 15, str. 15,16 (2015).

## Czysty chemicznie polimer

**Nowy sposób produkcji czystego chemicznie polimeru opracowali naukowcy z Uniwersytetu Śląskiego. To polikaprolakton (PCL-u) naturalnie rozkładający się i wykazujący zgodność tkankową, który może być wykorzystywany m.in. w lekach czy wchłanialnych niciach chirurgicznych.**

Jak podała sekcja prasowa uczelni, PCL ulega naturalnemu rozkładowi w okresie około dwóch lat, wykazuje zgodność tkankową, posiada dobre właściwości przetwórcze, jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych oraz może tworzyć mieszalne blendy polimerowe.

Dlatego może być on stosowany m.in. jako nośnik leków, podłoże do hodowli tkanek w inżynierii tkankowej bądź materiał wypielający, a także może być wykorzystywany do produkcji m.in. wchłanialnych nici chirurgicznych czy implantów z pamięcią kształtu, takich jak klamry do łączenia złamań kości czy specjalne pręty stosowane do leczenia schorzeń kręgosłupa. Ma on także zastosowanie w przemyśle – jako dodatek do opakowań i folii biodegradowalnych, a w połączeniu ze skrobią może być używany do wyrobu tworzywa, z którego otrzymywane są jednorazowe talerzyki czy kubki.

PAP – Nauka w Polsce

# Niebiesko-pomarańczowa reakcja odwracalna

## Kolorowa chemia

Marek Ples

**H**eraklit z Efezu, grecki myśliciel żyjący na przełomie V i VI wieku przed naszą erą, stwierdził, że cechą właściwą wszystkiemu co nas otacza jest zmiana. Wyraził to w swojej słynnej maksymie *πάντα ῥεῖ* (panta rhei, z gr. „wszystko płynie”). Heraklit głosił, że najważniejszą cechą bytu jest ciągle stawanie się i przemijanie. Wszystko co istnieje się zmienia – nie ginie bezpowrotnie i nie powstaje z niczego [1]. Fascynujące jest, że w ten poetycki sposób filozof przeczuł to, do czego nauka doszła w wiele wieków później, a mianowicie zasadę zachowania energii, a także jej równoważność z materią.

Znakomicie w myśl Heraklita wpisuje się chemia – jest to przecież nauka zajmująca się opisem właściwości substancji, a także ich przemian zachodzących pod wpływem zróżnicowanych czynników. W murach szkoły, na etapie zaznajamiania z tajnikami tej dziedziny do młodych umysłów najbardziej przemawiają te aspekty, które można zwizualizować za pomocą prostych, ale efektownych doświadczeń. Dlatego prezentowany dzisiaj eksperyment pozwala uzmysłowić sobie w naoczny sposób, jak zaskakujące mogą być przemiany chemiczne. W tym wypadku przejawiają się one odwracalnymi i kontrastowymi zmianami koloru cieczy.

### Doświadczenie

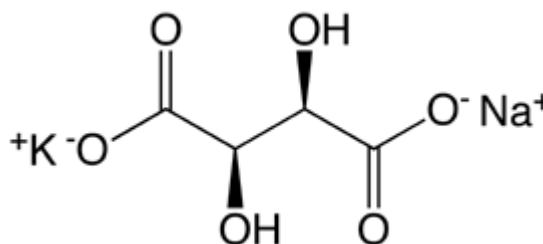
W celu przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy zgromadzić substancje z poniższej, na szczęście niezbyt długiej listy:

- tetrahydrat winianu potasu sodu  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- pentahydrat siarczanu(VI) miedzi(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- nadtlenek wodoru 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Winian potasu sodu jest organicznym związkiem chemicznym, solą podwójną dikarboksylogowego kwasu winowego  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  oraz dwóch metali alkalicznych: potasu K i sodu Na (Rys. 1).

W handlu najczęściej występuje w postaci czterowodnej jako ciało krystaliczne o barwie białej (Fot. 1).

Związek ten ma szerokie zastosowanie w przemyśle i nauce. Jest wykorzystywany między innymi jako czynnik kompleksujący kationy miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w reakcjach na wykrywanie właściwości redukujących aldoz za pomocą odczynnika Fehlinga lub innych [2].



Rys. 1 – Jony tworzące winian potasu sodu



Fot. 1 – Kryształy winianu potasu sodu

Winian potasu sodu jest stosowany od dawna w lecznictwie jako środek przeczyszczający, gdzie jest nazywany inaczej solą Seignette’a lub solą z Rochelle. Jako dodatek E337 znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym – pełni rolę przeciwutleniacza i regulatora kwasowości.

Nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  o stężeniu 3% to woda utleniona, do nabycia w każdej aptece. Pamiętajmy jednak, że w większych stężeniach substancja ta jest silnie żrąca i z łatwością niszczy nasze tkanki powodując zmiany martwicze i trudno gojące się oparzenia.

Jako źródło potrzebnych w układzie reakcyjnym dwudodatnich jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  użyjemy siarczanu(VI) miedzi(II) w postaci pentahydratu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Jest to ciało krystaliczne o pięknej niebieskiej barwie (Fot. 2).

Do ciekawostek należy zaliczyć fakt, że substancja ta była znana alchemikom jako witról miedzi (łac. *Vitriol coeruleum*). Pamiętajmy, że związek ten jest solą metalu



Fot. 2 – Siarczan(VI) miedzi(II)

ciężkiego i jako taki ma toksyczne działanie na nasz organizm – wykazuje też dosyć silne właściwości grzybobójcze.

By móc przeprowadzić doświadczenie musimy przygotować następujące roztwory:

A – 8,5 g  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w  $30 \text{ cm}^3$  wody,

B –  $20 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  3%,

C – 1,25 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w  $5 \text{ cm}^3$  wody (**do doświadczenia bierzemy  $0,5 \text{ cm}^3$  tego roztworu**) [3].

We wszystkich przypadkach musimy wykorzystać wodę destylowaną. Roztwory są trwałe, można je dosyć długo przechowywać w ciemności i najlepiej w obniżonej temperaturze, np. w lodówce.

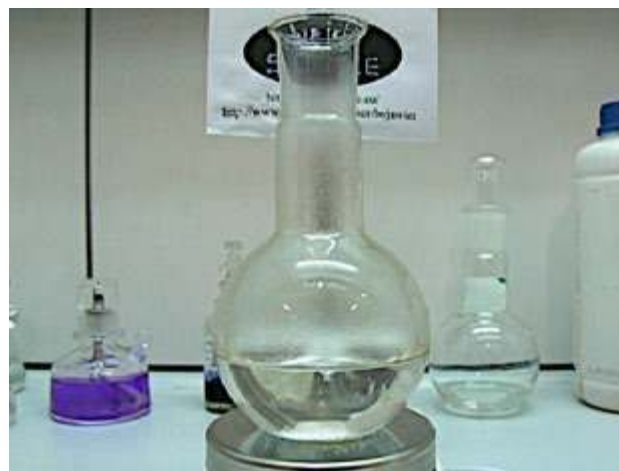
### Sposób wykonania

Roztwór A i B trzeba zmieszać razem – powstała w ten sposób ciecz jest w dalszym ciągu całkowicie bezbarwna i przezroczysta (Fot. 3).



Fot. 3 – Próbką mieszaniny roztworów A i B

Mieszaninę następnie umieszczamy w kolbie o pojemności przynajmniej  $100 \text{ cm}^3$  i ostrożnie ogrzewamy mierząc jej temperaturę. Przydatna jest wtedy płyta grzewcza wyposażona w mieszadło magnetyczne, ale to ostatnie nie jest bezwzględnie konieczne (Fot. 4).



Fot. 4 – Bezbarwny roztwór

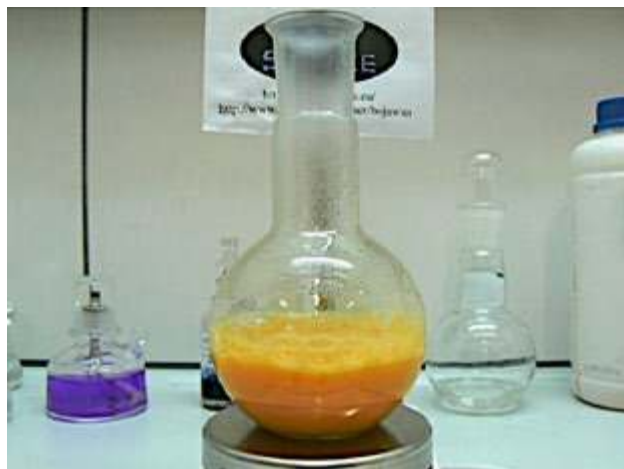
Kiedy temperatura roztworu osiągnie  $50^\circ\text{C}$ , należy dodać roztwór C w objętości  $0,5 \text{ cm}^3$ . Ciecz przyjmuje wtedy głęboki, niebieski kolor – dużo bardziej intensywny niż barwa dodawanego roztworu (Fot. 5). Pozostaje jednak w dalszym ciągu przezroczysta.



Fot. 5 – Błękitny roztwór

Kontynuując obserwacje możemy zauważyć, że po chwili roztwór zaczyna się silnie pieniać, a jego temperatura wzrasta samorzutnie do prawie  $90^\circ\text{C}$ . W pewnym momencie ciecz przyjmuje piękną pomarańczowo-złotą barwę (Fot. 6). Staje się wtedy także nieprzezroczysta. Zmiana jest bardzo gwałtowna – zachodzi dosłownie w mgnieniu oka.

Przejście barwne jest bardzo kontrastowe i widowiskowe. Często można usłyszeć wtedy mniej lub bardziej wyraźny okrzyk zdziwienia widzów.



Fot. 6 – Pomarańczowa zawiesina

Dodatek nowej porcji roztworu B powoduje powrót do postaci klarownej o niebieskiej barwie. Wystarczy jednak poczekać chwilę, by ciecz stała się na powrót pomarańczowa. Przejścia barwne można w ten sposób powtarzać wielokrotnie, pod warunkiem zachowania odpowiednio wysokiej temperatury cieczy.

Chciałbym jeszcze raz podkreślić, że ważne jest, aby prowadzić reakcję w naczyniu o odpowiednio dużej objętości. Powodem jest wydzielanie się w czasie procesu dużych ilości gazu i pienienie się cieczy – może dochodzić wtedy do rozprysku, a nawet wylania się części mieszaniny reakcyjnej z naczynia, jak to widać na Fot. 7.

## Wyjaśnienie

Przedstawiona reakcja jest ciekawym przykładem procesu redoks. W jej trakcie skompleksowane przez reszty winianowe  $C_4H_4O_6^{2-}$  jony miedzi  $Cu^{2+}$  zostają zredukowane z drugiego stopnia utlenienia na pierwszy. W opisanych warunkach powstaje wtedy zawiesina nierozpuszczalnego tlenku miedzi(I) zwanego inaczej kuprytem  $Cu_2O$  – tego samego, który obserwujemy w razie uzyskania pozytywnego wyniku wspomnianej wcześniej reakcji Fehlinga [4]. Tlenek ten w postaci litej ma barwę ciemnoczerwoną lub nawet brązową, ale jako drobnokrystaliczna zawiesina w wodzie jest jasnopomarańczowy [5]. Z układu reakcyjnego wydostaje się mieszanina gazów, w większości składająca się z tlenem  $O_2$  uzyskanego na drodze rozkładu nadtlenu. Ważnym szczególnie jest jednak fakt, że wraz z tlenem powstają tutaj niewielkie ilości dwutlenku węgla  $CO_2$ , najwyraźniej w wyniku utleniania winianu. Z obserwacji wynika, że w każdym cyklu zmiany barwy jedynie około 2-3% winianu ulega utlenieniu, dzięki czemu proces może być powtarzany kilkakrotnie dzięki dodatkowi nowych porcji nadtlenu wodoru i zachowaniu odpowiedniej temperatury. Można także zauważyć stopniowy wzrost pH środowiska reakcji od wartości bliskiej 5 na początku, do około 9 po kilku cyklach. Moment zmiany barwy (redukcja miedzi) jest związany z wyczerpaniem się w środowisku reakcji utleniacza, czyli nadtlenu wodoru. Kolejny dodatek tej substancji powoduje ponowne przeniesienie miedzi na drugi stopień utlenienia, a więc wyklarowanie roztworu i jego zmianę barwy na niebieską, co zapoczątkowuje kolejny cykl zmian koloru [6].



Fot. 7 – Efekt zastosowania zbyt małego naczynia lub zbyt dużej objętości roztworów

mgr Marek Ples

www.weirdscience.eu

marek.ples@o2.pl

Katedra Biomechatroniki

Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

## Literatura:

- [1] Leszczyński D., *Filozofowie i ich filozofie. Opowieści dla niewtajemniczonych*, Atlas, Wrocław, 2002, str. 19 – 21
- [2] Ples M., *Kto pomieszał cukry? Mała analiza*, Biologia w Szkole, 1 (2018), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 58 – 63
- [3] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2001, str. 63 - 64
- [4] Ples M., *Reakcja Fehlinga*, w serwisie: <https://weirdscience.eu>, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Pr%C3%B3b%C3%9C%20Fehlinga.html> [dostęp: 12.01.2020]
- [5] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1981, str. 632
- [6] Sherman M. C., Weil D., A reversible blue-and-gold reaction, *Journal of Chemical Education*, 1991, 68(12), str. 1037

# Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część VIII.

## JEDNOFUNKCYJNE POCHODNE WĘGLOWODORÓW

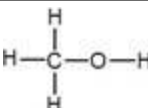
Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Ewa Mączko, Zofia Brol, Maria Gogołowicz, Ewelina Szewczyk,  
Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czapla

### 1. Alkohole

1.1. Uzupełnij informacje o alkoholach.

Alkohole są pochodnymi ....., które w cząsteczkach zawierają grupę funkcyjną o nazwie ..... i wzorze ..... Ogólny wzór alkoholi ma postać  $C_nH_{2n+1}OH$ , gdzie  $n$  oznacza liczbę atomów .....

1.2. Uzupełnij tabelę.

liczba atomów węgla w cząsteczce alkoholu – n	Nazwa systematyczna alkoholu	Nazwa zwyczajowa alkoholu	Wzór sumaryczny $C_nH_{2n+1}OH$	Wzór strukturalny
1	metanol	alkohol metylowy	$CH_3OH$	
2				
3				
4				

Przykład:

masa cząsteczkowa metanolu

$$M_{CH_3OH} = 12u + 4 \cdot 1u + 16u = 32u$$

lub  $M_{CH_3OH} = 12u + 3 \cdot 1u + 16u + 1u = 32u$

1.3. Oblicz masę cząsteczkową podanych alkoholi.

a) etanolu .....

b) propanolu .....

1.4. Oblicz stosunek masowy węgla do wodoru do tlenu w metanolu.

Przykład:

etanol  $C_2H_5OH$

$$2m_C : 6m_H : m_O = (2 \cdot 12u) : (6 \cdot 1u) : (16u)$$

$$= (24u) : (6u) : (16u) = 12 : 3 : 8$$

metanol  $CH_3OH$

.....

1.5. Oblicz skład procentowy (procent masowy) pierwiastków chemicznych w etanolu. Wynik podaj z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

Przykład:

metanol  $CH_3OH$

$$m_{CH_3OH} = 32u$$

$$\%C = \frac{m_C \cdot 100\%}{m_{CH_3OH}} = \frac{12u \cdot 100\%}{32u} = \frac{1200\%}{32} = 37,5\%$$

$$\%H = \frac{4 \cdot m_H \cdot 100\%}{m_{CH_3OH}} = \frac{4u \cdot 100\%}{32u} = \frac{400\%}{32} = 12,5\%$$

$$\%O = 100\% - 37,5\% - 12,5\% = 50\%$$

etanol  $C_2H_5OH$

.....

1.6. Uzupełnij informacje o **metanolu** wybierając poprawne odpowiedzi z poniższej ramki.

*pierwszym, drugim, alkanów, alkoholi,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , bezbarwną cieczą, białym ciałem stałym*

1. Metanol jest ..... związkem chemicznym w szeregu homologicznym .....

2. Jego wzór sumaryczny ma postać .....

3. Metanol w temperaturze pokojowej jest ..... o charakterystycznym zapachu.

1.7. Uzupełnij zdania dotyczące jednego z alkoholi monohydroksylowych.

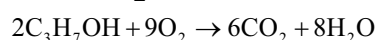
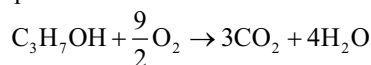
Jest to alkohol silnie trujący. Po spożyciu nawet niewielkiej ilości tego alkoholu lub wdychanie jego par może spowodować ....., a nawet .....

Dlatego na opakowaniach z tym alkoholem umieszczony jest piktogram przedstawiający trupa czaszkę. Tym alkoholem jest .....

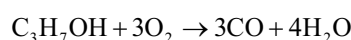
1.8. Napisz równania reakcji spalania metanolu.

Równania reakcji spalania propanolu:

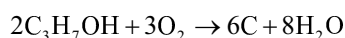
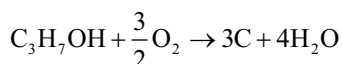
a) spalanie całkowite



b) spalanie niecałkowite, w wyniku którego powstaje tlenek węgla(II)



c) spalanie niecałkowite, w wyniku którego powstaje węgiel



metanol  $CH_3OH$

- spalanie całkowite.....
- spalanie niecałkowite, którego produktem jest tlenek węgla(II) .....
- spalanie niecałkowite, którego produktem jest węgiel .....

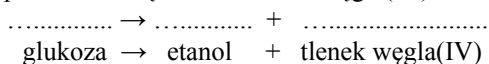
1.9. Napisz równania reakcji spalania etanolu przy podanych produktach i określ rodzaj spalania (całkowite/niecałkowite).

- produktem reakcji spalania jest tlenek węgla(IV)  
..... + ..... → ..... + .....  
spalanie.....
- produktem reakcji spalania jest tlenek węgla(II)  
..... + ..... → ..... + .....  
spalanie.....
- produktem reakcji spalania jest węgiel  
..... + ..... → ..... + .....  
spalanie.....

1.10. Podkreśl poprawne informacje w zdaniach.

Etanol można otrzymać w procesie fermentacji *mlekowej / alkoholowej / octowej*. Proces ten zachodzi pod wpływem *enzymów / tlenku węgla(IV) / tlenku węgla(II) / tlenku*.

1.11. Napisz równanie reakcji fermentacji alkoholowej wiedząc, że produktami są etanol i tlenek węgla(IV).



1.12. *Etanol ma mniejszą gęstość niż woda. Dobrze miesza się z wodą.*

Do probówki A bardzo ostrożnie wlało wodę i etanol, tak że utworzyły się dwie warstwy cieczy. Następnie przelano wszystko do probówki B i zawartość wymieszano.



- Wskaż w probówce A, gdzie znajduje się woda, a gdzie etanol.
- Wykreśl błędne sformułowania we wnioskach:

Wnioski:

- Gęstość wody jest *mniejsza / większa* od gęstości etanolu.
- Etanol z wodą tworzy mieszaninę *jednorodną / niejednorodną*.
- Zjawisko kontrakcji objętości polega na *zmniejszaniu się objętości / zwiększaniu się* objętości roztworu po zmieszaniu wody i etanolu.

1.13. Ustal prawdziwość poniższych zdań, wpisując X jako poprawną odpowiedź.

	PRAWDA	FAŁSZ
1. Etanol jest elektrolitem.		
2. Woda jest cieczą bardziej lotną niż etanol.		
3. Denaturat to skażony etanol.		
4. Wodny roztwór etanolu ma odczyn kwasowy.		
5. Białko ścina się pod wpływem etanolu.		

1.14. Podkreśl prawdziwe informacje dotyczące glicerolu.

Glicerol jest pochodną *etanu / propanu*, stąd jego nazwa systematyczna to *etanodiol / propanotriol*. Jest to alkohol *monohydroksylowy / polihydroksylowy*, ponieważ zawiera *jedną grupę -OH / trzy grupy -OH*.

1.15. Wyjaśnij, dlaczego glicerol używany jest do produkcji wyrobów cukierniczych.

1.16. Ustal prawdziwość poniższych zdań, zaznaczając X poprawną odpowiedź.

	PRAWDA	FAŁSZ
1. Glicerol ma właściwości higroskopijne, dlatego używa się go do produkcji kosmetyków nawilżających.		
2. Metanol i etanol ulegają reakcjom spalania.		
3. pH wodnych roztworów alkoholi wynosi 8.		
4. Roztwory wodne alkoholi mają odczyn obojętny.		

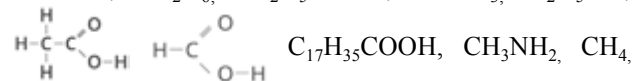
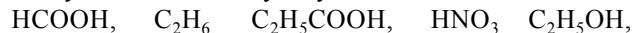
1.17. *Jodyna to 3-procentowy roztwór jodu w alkoholu etylowym.*

Oblicz, ile gramów jodu należy rozpuścić w 50 g alkoholu, aby otrzymać ten roztwór.

## 2. Kwasy karboksylowe

2.1. *W cząsteczkach kwasów karboksylowych występuje grupa funkcyjna zwana grupą karboksylową -COOH.*

W podanych wzorach związków chemicznych podkreśl wzory kwasów karboksylowych.



2.2. W pierwszej kolumnie podano nazwy systematyczne kwasów karboksylowych, a w drugiej kolumnie nazwy zwyczajowe.

Przyporządkuj nazwom systematycznym kwasów ich nazwy zwyczajowe.

1. kwas etanowy                    A. kwas propionowy  
 2. kwas butanowy                B. kwas jabłkowy  
 3. kwas metanowy                C. kwas masłowy  
 4. kwas propanowy                D. kwas octowy  
     E. kwas mrówkowy

1. ...    2. ...    3. ...    4. ...

2.3. Oceń prawdziwość poniższych zdań i uzupełnij tabelę. Wybierz literę P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub literę F, jeśli zdanie jest fałszywe.

1	Kwas etanowy jest bezwonną cieczą.	P	F
2	Kwas mrówkowy bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie.	P	F
3	Papierek uniwersalny zanurzony w roztworze kwasu octowego barwi się na czerwono.	P	F
4	W cząsteczce kwasu oleinowego pomiędzy atomami węgla występują trzy wiązania podwójne.	P	F
5	Wraz ze zwiększaniem się liczby atomów węgla w cząsteczkach kwasów karboksylowych zwiększa się ich rozpuszczalność w wodzie.	P	F

2.4. Przeczytaj opis doświadczenia, a następnie przedstaw jego przebieg w formie rysunku oraz uzupełnij podane obserwacje i wnioski.

Opis doświadczenia:

Do probówki z roztworem kwasu etanowego (octowego) wrzuć wiórki magnezu. Do wylotu probówki zbliż zapalony lucywo.

Rysunek przedstawiający doświadczenie:

Obserwacje:

1. W probówce wydziela się .....  
 2. Probówka staje się gorąca.  
 3. Otrzymany gaz zapala się z charakterystycznym .....

Wnioski:

1. Wydzielającym się gazem jest .....  
 2. Zachodzi reakcja (egzotermiczna / endotermiczna), bo energia na sposób ciepła wydziela się do otoczenia.  
 3. Kwas octowy reaguje z magnezem zgodnie z równaniem:  
 .....  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \dots\dots$

2.5

A. Dobierz współczynniki stechiometryczne w podanych równaniach reakcji chemicznych.

- a) ....  $\text{HCOOH} + \dots \text{Na} \rightarrow \dots \text{HCOONa} + \dots \text{H}_2$   
 b) ....  $\text{CH}_3\text{COOH} + \dots \text{Al} \rightarrow \dots (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al} + \dots \text{H}_2$   
 c) ....  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH} + \dots \text{KOH} \rightarrow \dots \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK} + \dots \text{H}_2\text{O}$   
 d) ....  $\text{CH}_3\text{COOH} + \dots \text{CuO} \rightarrow \dots (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \dots \text{H}_2\text{O}$   
 e) ....  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \dots \text{O}_2 \rightarrow \dots \text{CO}_2 + \dots \text{H}_2\text{O}$   
 f) ....  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \dots \text{H}_2 \rightarrow \dots \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$   
 g) ....  $\text{CH}_3\text{COOH} + \dots \text{O}_2 \rightarrow \dots \text{CO} + \dots \text{H}_2\text{O}$   
 h) ....  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \dots \text{NaOH} \rightarrow \dots \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \dots \text{H}_2\text{O}$

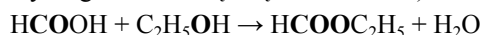
- i) ....  $\text{HCOOH} + \dots \text{LiOH} \rightarrow \dots \text{HCOOLi} + \dots \text{H}_2\text{O}$   
 j) ....  $\text{CH}_3\text{COOH} + \dots \text{MgO} \rightarrow \dots (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \dots \text{H}_2\text{O}$

B. Uzupełnij zdania korzystając z równań reakcji chemicznych zapisanych powyżej.

1. Sole otrzymano w równaniach reakcji oznaczonych literą (literami): .....  
 2. Spalanie całkowite przedstawia równanie reakcji oznaczone literą (literami): .....  
 3. Spalanie niecałkowite przedstawia równanie oznaczone literą (literami): .....  
 4. Nasycony kwas karboksylowy otrzymano w równaniu reakcji oznaczonej literą (literami): .....

3. Estry

3.1. Dokończ równania reakcji estryfikacji, wiedząc że reakcja ta zachodzi według następującego wzoru (zaznaczony fragment tworzą wiązanie estrowe):



- a)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \dots \text{COO} \dots + \text{H}_2\text{O}$   
 b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \dots \text{COO} \dots + \text{H}_2\text{O}$   
 c)  $\text{HCOOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \dots \text{COO} \dots + \dots$   
 d)  $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \dots + \dots$

3.2. Uzupełnij tabelę według wzoru. Zaznacz grupę estrową:


Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny
Metanian propylu	Mrówczan propylu	$\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	
Etanian .....	Octan metylu		
Metanian etylu	Mrówczan .....		
Etanian etylu	Octan .....		
Metanian metylu	Mrówczan .....		

3.3. Podaj nazwę alkoholu i kwasu, z których powstały podane estry:

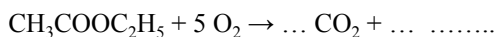
- kwas propanowy + alkohol etylowy  $\rightarrow$  propanian etylu  
 a) kwas ..... + alkohol .....  $\rightarrow$  etanian etylu  
 b) kwas ..... + alkohol .....  $\rightarrow$  metanian propylu

- c) kwas ..... + alkohol ..... → propanian metylu  
 d) kwas ..... + alkohol ..... → etanian metylu

3.4. Octan etylu o wzorze  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  jest estrem i ma zastosowanie jako zmywacz do paznokci.

Na jego etykiecie znajdziesz znak  oznacza to, iż jest to substancja .....

Uzupełnij równanie reakcji spalania całkowitego tego estru wiedząc, że powstaje tlenek węgla (IV) i para wodna:



3.5. Oblicz masy cząsteczkowe estrów używanych jako aromaty do ciast:

- a) Maślan etylu (zapach ananasowy) o wzorze  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$   
 b) Octan propylu (zapach gruszkowy) o wzorze  $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$   
 c) Octan butylu (zapach jabłkowy) o wzorze  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$   
 d) Octan pentylu (zapach bananowy) o wzorze  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$

## 4. Tłuszcze

4.1. Poniżej podano kilka przykładów tłuszczu. *oliwa z oliwek, masło, smalec, olej rzepakowy*

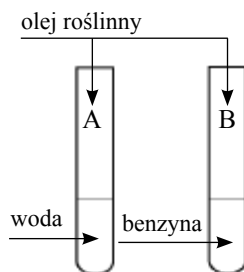
- a) Umieść je w odpowiednich miejscach w tabeli, w zależności od ich charakteru chemicznego.

Tłuszcze nasycone	Tłuszcze nienasycone

- b) Na podstawie wypełnionej tabeli uzupełnij poniższe zdania.

Tłuszcze nasycone są zazwyczaj pochodzenia *zwierzęcego / roślinnego* i są w *ciekłym / stałym* stanie skupienia. Wyjątkiem jest np.  *słonina / tran*.  
 Tłuszcze nienasycone są zazwyczaj pochodzenia *zwierzęcego / roślinnego* i są w *ciekłym / stałym* stanie skupienia. Wyjątkiem jest np. *masło kakaowe / olej słonecznikowy*.

4.2. Przeprowadzono doświadczenie opisane schematem:



Dobierz fragmenty zdań tak, aby powstało jedno zdanie o poprawnej treści.

Olej roślinny nie rozpuści się	A. w probówce A,	a warstwa tłuszczu będzie	C. unosić się po powierzchni cieczy.
	B. w probówce B,		D. opadać na dno probówki.

## ODPOWIEDZI

### 1. Alkohole

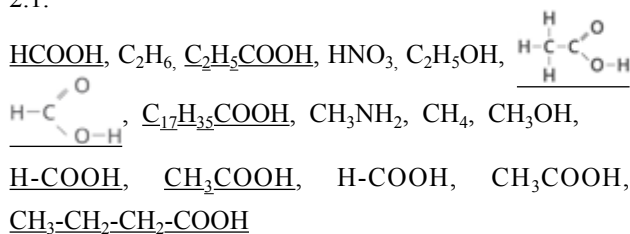
- 1.1. alkanów (węglowodorów), grupa hydroksylowa, -OH, węgla  
 1.2.

2	etanol	alkohol etylowy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
3	propanol	alkohol propylowy	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
4	butanol	alkohol butylowy	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	

- 1.3. a) 46u      b) 60u  
 1.4.  $m_{\text{C}} : m_{\text{H}} : m_{\text{O}} = 3 : 1 : 4$   
 1.5. %C = 52,2%,      %H = 13,0%,      %O = 34,8%  
 1.6. pierwszym, alkoholi,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , bezbarwną cieczą  
 1.7. ślepotą, paraliż, śmierć, metanol  
 1.8. a)  $2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$   
       b)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
       c)  $2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 1.9. a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  spalanie całkowite  
       b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O}$  spalanie niecałkowite  
       c)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C} + 3 \text{H}_2\text{O}$  spalanie niecałkowite  
 1.10. alkoholowej, enzymów  
 1.11.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$   
 1.12. a) W probówce A woda stanowi dolną warstwę, a etanol górną.  
       b) mniejsza, niejednorodną, zwiększaniu się  
 1.13. PRAWDA: 3, 5      FAŁSZ: 1, 2, 4  
 1.14. propanu, propanotriol, polihydroksylowy, trzy grupy -OH  
 1.15. słodki smak  
 1.16. PRAWDA: 1, 2, 4      FAŁSZ: 3  
 1.17. 1,55 g

### 2. Kwasy karboksylowe

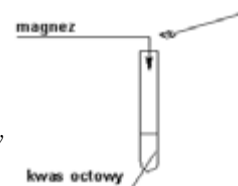
2.1.



- 2.2. 1. D    2. C    3. E    4. A  
 2.3. 1. F    2. P    3. P    4. F    5. F  
 2.4. Rysunek przedstawiający doświadczenie:

Obserwacje:

1. bezbarwny gaz (*nie podajemy nazwy gazu*)  
 3. dźwiękiem (*szzeknięciem, pyknięciem*)



Wnioski:

- wodór
- egzotermiczna
- $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2$

2.5 A.

- $2 \text{HCOOH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{HCOONa} + \text{H}_2$
- $6 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{Al} \rightarrow 2 (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al} + 3 \text{H}_2$
- $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CuO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 26 \text{O}_2 \rightarrow 18 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCOOH} + \text{LiOH} \rightarrow \text{HCOOLi} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MgO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$

- B. 1. a, b, c, d, h, i, j    2. e    3. g    4. F

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{HCOOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{HCOOC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

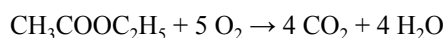
3.2.

Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny
metanian propylu	mrówczan propylu	$\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	
etanian metylu	octan metylu	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	
metanian etylu	mrówczan etylu	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	
etanian etylu	octan etylu	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	
metanian metylu	mrówczan metylu	$\text{HCOOCH}_3$	

- kwas etanowy + alkohol etylowy  
→ etanian etylu
  - kwas metanowy + alkohol propylowy  
→ metanian propylu
  - kwas propanowy + alkohol metylowy  
→ propanian metylu
  - kwas etanowy + alkohol metylowy  
→ etanian metylu

3.4. Octan etylu o wzorze  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  jest estrem i ma zastosowanie jako zmywacz do paznokci.

Na jego etykiecie znajdziesz znak oznacza to, iż jest to substancja **łatwopalna**



3.5. Masy cząsteczkowe estrów używanych jako aromaty do ciast:

- Maślanu etylu  
 $m = 6 \times 12u + 12 \times 1u + 2 \times 16u = 72u + 12u + 32u = 116u$
- Octan propylu  
 $m = 5 \times 12u + 10 \times 1u + 2 \times 16u = 60u + 10u + 32u = 102u$
- Octan butylu  
 $m = 6 \times 12u + 12 \times 1u + 2 \times 16u = 72u + 12u + 32u = 116u$
- Octan pentylu  
 $m = 7 \times 12u + 14 \times 1u + 2 \times 16u = 84u + 14u + 32u = 130u$

4. Tłuszcze

4.1. a)

Tłuszcze nasycone	Tłuszcze nienasycone
<i>masło, smalec</i>	<i>oliwa z oliwek, olej rzepakowy</i>

b) Tłuszcze nasycone są zazwyczaj pochodzenia zwierzęcego i są w stałym stanie skupienia. Wyjątkiem jest np. *tran*.

Tłuszcze nienasycone są zazwyczaj pochodzenia roślinnego i są w ciekłym stanie skupienia. Wyjątkiem jest np. *masło kakaowe*.

4.2. AC

mgr inż. Ewa Trybalska, V LO w Gliwicach, doradca metodyczny ds. chemii  
 mgr Zbigniew Gawron, I LO i SP nr 6 w Gliwicach  
 mgr inż. Ewa Mączko, I LO w Gliwicach  
 mgr Zofia Bról, SP nr 6 w Gliwicach  
 mgr Maria Gogołowicz, SP nr 19 w Gliwicach,  
 mgr Ewelina Szewczyk, SP nr 39 w Gliwicach  
 mgr inż. Dominika Sadowska, SP Filomata w Gliwicach  
 mgr inż. Michał Kwiatkowski, I LO w Gliwicach, SP nr 6 w Gliwicach  
 mgr Alicja Gierlotka, SP nr 1 w Gliwicach, SP nr 5 w Pyskowicach  
 mgr Katarzyna Czapla, I LO w Gliwicach

**W następnym wydaniu polecamy m.in.:**

- Lit – najlżejszy metal
- O błędach w podręcznikach chemii
- Zadania z II etapu 66. Krajowej Olimpiady Chemicznej



„making science together !”

# 51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

## ZADANIA LABORATORYJNE

### Odczynniki chemiczne

#### Do wszystkich zadań

Odczynniki	Oznaczony jako
Woda dejonizowana w: tryskawce (stanowisko) butelce plastikowej (stanowisko) plastikowym kanistrze (pod wyciągiem)	<b>Deionized Water</b>
Etanol, w tryskawce	<b>Ethanol</b>
Próbka białego wina, 300 cm <sup>3</sup> w bursztynowej plastikowej butelce	<b>Wine sample</b>

#### Do zadania laboratoryjnego 1

Odczynniki chemiczne	Oznaczone jako
4-nitrobenzaldehyd, 1,51 g w bursztynowej szklanej fiołce	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>
Eluent A, 20 cm <sup>3</sup> w szklanej fiołce	<b>Eluent A</b>
Eluent B, 20 cm <sup>3</sup> w szklanej fiołce	<b>Eluent B</b>
Oxone <sup>®</sup> (nadtlenomonosiarazan potasu), 7,87 g w plastikowej butelce	<b>Oxone<sup>®</sup></b>
Próbka 4-nitrobenzaldehydu do TLC	<b>TLC standard</b>

#### Do zadania laboratoryjnego 2

Odczynniki chemiczne	Oznaczone jako
1 M roztwór tiocyjanianu potasu, 20 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej	<b>KSCN 1 M</b>
0,00200 M roztwór tiocyjanianu potasu, 60 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej	<b>KSCN 0.00200 M</b>
1 M roztwór kwasu nadchlorowego, 10 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej	<b>HClO<sub>4</sub></b>
0,00200 M roztwór żelaza(III), 80 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>
0,000200 M roztwór żelaza(III), 80 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>
0,3% roztwór nadtlenku wodoru, 3 cm <sup>3</sup> w bursztynowej szklanej butelce	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>

#### Do zadania laboratoryjnego 3

Odczynniki	Oznaczone jako
0,01 M roztwór jodu, 200 cm <sup>3</sup> w brązowej plastikowej butelce	<b>I<sub>2</sub></b>
0,03 M roztwór tiosiarczanu sodu, 200 cm <sup>3</sup> w plastikowej butelce	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
1 M roztwór NaOH, 55 cm <sup>3</sup> w plastikowej butelce	<b>NaOH</b>
2,5 M roztwór kwasu siarkowego, 80 cm <sup>3</sup> w plastikowej butelce	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>

0,5 M roztwór jodku potasu, 25 cm <sup>3</sup> w plastikowej butelce	<b>KI</b>
Jodan potasu, ok. 100 mg (dokładna masa podana na etykietce), w szklanej fiołce	<b>KIO<sub>3</sub></b>
Roztwór skrobi, 25 cm <sup>3</sup> w plastikowej butelce	<b>Starch</b>

### Wyposażenie

#### Do wszystkich zadań

Wyposażenie osobiste	Ilość
Gruszka do pipet	1
Okulary ochronne	1
1 L plastikowa butelka na zlewki organiczne, z napisem “Organic waste”	1
Ręczniki papierowe	15 arkuszy
Delikatne chusteczki papierowe	30 arkuszy
Łopatka metalowa (duża)	1
Łopatka metalowa (mała)	1
Stoper	1
Ołówek	1
Gumka	1
Czarny długopis	1
Marker do pisania na szkle	1
Linijka	1

Wyposażenie wspólne	Ilość
Lampa UV do wizualizacji płytek TLC	2 lampy w laboratorium
Kolorymeter	5 urządzeń w laboratorium
Rękawiczki	Wszystkie rozmiary (S, M, L, XL) dostępne na życzenie u asystenta
Pojemnik na lód	1 w laboratorium

#### Do zadania 1

Wyposażenie osobiste	Ilość
Statyw laboratoryjny wyposażony w: łącznik z małą łapą	1 2
łącznik z dużą łapą	1
Szlifowa kolba Erlenmeyera na 100 cm <sup>3</sup>	1
Szlifowa kolba Erlenmeyera na 50 cm <sup>3</sup>	1
Chłodnica zwrotna	1
Mieszadło magnetyczne z płytką grzejącą	1
Kryształizator	1

Magnetyczny element mieszający	1
Kolba ssawkowa	1
Lejek Büchnera z gumowym adapterem	1
Zamykana torebka plastikowa z 3 kawałkami bibuły filtracyjnej (sączkami)	1
Szalka Petriego	1
Komora do TLC, oznaczona "TLC elution chamber"	1
Zamykana torebka plastikowa z 3 płytkami TLC (ze wskaźnikiem fluorescencyjnym), oznaczona Kodem Zawodnika	1
Kapilary do TLC (w szalce Petriego)	4
Plastikowa pęseta	1
Szklany pręt	1
Cylinder miarowy, 25 cm <sup>3</sup>	1
Zlewka, 150 cm <sup>3</sup>	2
Plastikowy lejek do przesypywania osadów (proszków)	1
Jednorazowa pipeta plastikowa	2
Fiolki z bursztynowego szkła do próbek TLC, o pojemności 1.5 cm <sup>3</sup> , z korkiem, oznaczone C i R	2
Zważona fiolka z bursztynowego szkła o pojemności 10 cm <sup>3</sup> , z korkiem, oznaczona <b>Kodem Zawodnika</b>	1
Magnetyczny pręt do wyciągania mieszadełka	1

## Do zadania 2

Wyposażenie osobiste	Ilość
Pipeta o ustalonej jednej objętości, 10 cm <sup>3</sup>	1
Pipeta z podziałką, 10 cm <sup>3</sup>	3
Pipeta z podziałką, 5 cm <sup>3</sup>	3
Statyw na probówki	1
Probówki	15
Korki do probówek	7
Kuweta do kolorymetru, o długości drogi optycznej 1,0 cm	2
Zlewka, 100 cm <sup>3</sup>	2
Jednorazowa pipeta plastikowa	15

## Do zadania 3

Wyposażenie osobiste	Ilość
Statyw laboratoryjny z uchwytem do biurety	1
Biureta, 25 cm <sup>3</sup>	1
Szklany lejek	1
Kolba Erlenmeyera, 100 cm <sup>3</sup>	3
Kolba Erlenmeyera, 250 cm <sup>3</sup>	3
Zlewka, 150 cm <sup>3</sup>	1
Zlewka, 100 cm <sup>3</sup>	2
Kolba miarowa, 100 cm <sup>3</sup> , z korkiem	1
Pipeta o ustalonej objętości, 50 cm <sup>3</sup>	1
Pipeta o ustalonej objętości, 25 cm <sup>3</sup>	1
Pipeta o ustalonej objętości, 20 cm <sup>3</sup>	1
Cylinder miarowy, 25 cm <sup>3</sup>	1
Cylinder miarowy, 10 cm <sup>3</sup>	1
Cylinder miarowy, 5 cm <sup>3</sup>	1
Jednorazowa pipeta plastikowa	3
Parafilm	20 arkuszy

## Zadanie laboratoryjne 1. Przyjazne dla środowiska utlenianie nitrobenzaldehydu

W ostatnich dekadach chemicy starają się zastępować szkodliwe odczynniki używane w procesach utleniania, aby zredukować konieczność oczyszczania toksycznych ścieków. W tym zadaniu jako środek utleniający wybrano nadtlenomonosiarczan potasu, ponieważ wytwarza on tylko nietoksyczne i niezanieczyszczające środowisko sole siarczanowe. Na stanowisku laboratoryjnym znajduje się on jako Oxone®. Ponadto, sama reakcja jest przeprowadzana w mieszaninie wody i etanolu, które są klasyfikowane jako rozpuszczalniki nie szkodzące środowisku (*green solvents*).

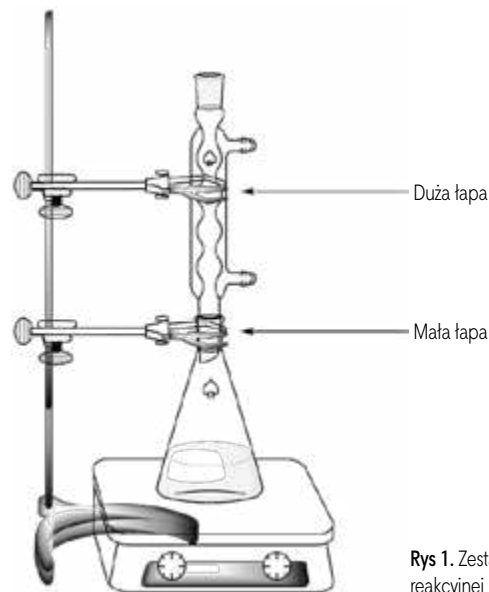
**Twoje zadanie będzie polegało na przeprowadzeniu utlenienia 4-nitrobenzaldehydu, rekrytalizacji produktu, porównaniu eluentów użytych do TLC i sprawdzeniu na płytkach TLC czystości produktu.**

**Uwaga: Zlewki etanolu i eluentów muszą być wylane do butelki z napisem "Organic waste".**

### Procedura

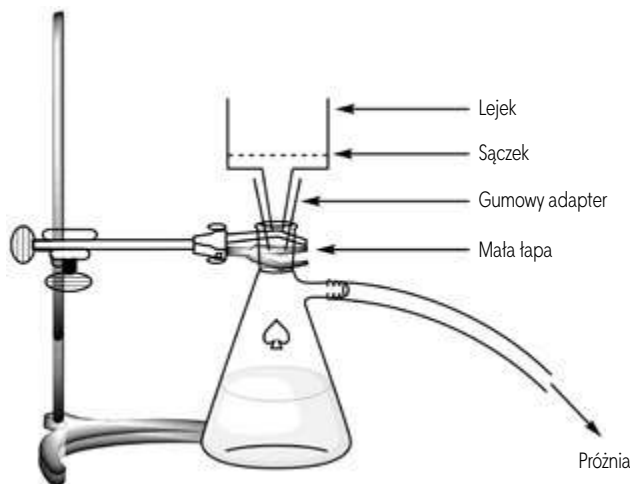
#### I. Utlenienie 4-nitrobenzaldehydu

- Zmieszaj** 20 cm<sup>3</sup> wody i 5 cm<sup>3</sup> etanolu.
- Umieść** mieszadełko magnetyczne w kolbie stożkowej Erlenmeyera ze **szlifem**, o poj. 100 cm<sup>3</sup>.
- Przenieś** do tej kolby Erlenmeyera wstępnie odważone 1,51 g 4-nitrobenzaldehydu. **Dodaj** całą wcześniej przygotowaną mieszaninę woda/etanol. **Przymocuj** kolbę Erlenmeyera do statywu. **Rozpocznij mieszanie**, a następnie **dodaj** wcześniej odważone 7,87 g odczynnika Oxone®.
- Połącz** chłodnicę zwrotną z kolbą, zaczynając od poluzowania dużej łapy, w której jest umieszczona chłodnica, a następnie dopasuj szlify (popatrz na rysunek 1). **Podnieś** swoją kartę HELP. **Asystent obecny w laboratorium podejdzie, aby podłączyć wodę do chłodnicy i ustawić ogrzewanie na mieszadle.**



Rys 1. Zestaw do ogrzewania mieszaniny reakcyjnej pod chłodnicą zwrotną

5. **Ogrzewaj** mieszaninę reakcyjną, utrzymując ją w łagodnym wrzeniu pod chłodnicą zwrotną (tak aby z chłodnicy spadała ok. 1 kropla na sekundę), przez 45 minut. Znak znajdujący się na podgrzewaczu odpowiada mocy niezbędnej do utrzymywania mieszaniny w łagodnym wrzeniu (refluksie).
6. Następnie **wyłącz** ogrzewanie płyty mieszadła. **Usuń** gorące mieszadło i **pozwól**, aby mieszanina reakcyjna ochładzała się przez 10 minut. Następnie **umieść** kolbę z mieszaniną w krystalizatorze wypełnionym wodą z lodem. **Pozostaw** ją tam na kolejne 10 minut.
7. **Zestaw** aparat do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (patrz rysunek 2) używając lejka Büchnera, krążka bibuły filtracyjnej i kolby ssawkowej przymocowanej do statywu za pomocą małej łapy. **Podnieś** swoją kartę "HELP". Wtedy podejdzie asystent i pokaże, jak podłączyć kolbę ssawkową do źródła podciśnienia.



Rys. 2. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

8. **Zwilż** bibułę filtracyjną wodą i **upewnij się**, że bibuła przykrywa wszystkie otwory w lejku Büchnera.
9. **Wylej** zawiesinę surowego produktu na lejek Büchnera i **podłącz** próżnię. **Przemyj** dokładnie stały osad wodą dejonizowaną (przynajmniej  $4 \times 20 \text{ cm}^3$ ).
10. **Pozwól**, aby powietrze było zasysane przez osad przez 5 min, w celu wstępnego osuszenia produktu. **Odlącz** źródło próżni. **Użyj** małej łopatki do przeniesienia niewielkiej ilości produktu (na końcu łopatki) do fiolki z bursztynowego szkła o pojemności  $1,5 \text{ cm}^3$ , **oznaczonej literą C**. **Zamknij** fiolkę i **zachowaj** ją do części III.
11. **Przenieś** cały pozostały osad do  $50 \text{ cm}^3$  szlifowej kolby Erlenmeyera.
12. **Wylej** przesącz do butelki oznaczonej "Organic waste" i **przemyj** kolbę ssawkową i lejek Büchnera etanolem i wodą. **Użyj** butelki "Organic waste" do pozbycia się zlewek etanolowych.

## II. Rekrytalizacja produktu

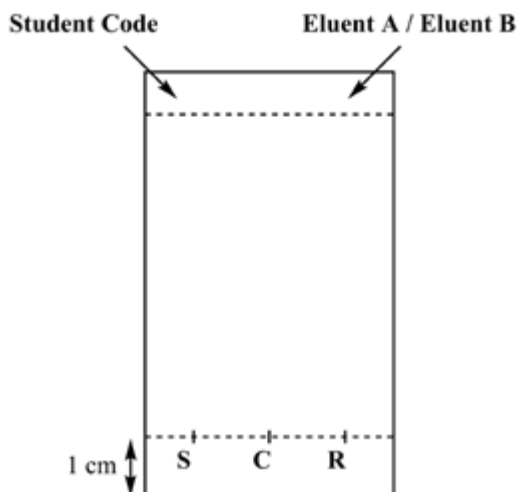
1. **Zmieszaj**  $9 \text{ cm}^3$  wody i  $21 \text{ cm}^3$  etanolu.
2. **Przeprowadź rekrytalizację** surowego produktu umieszczonego w  $50 \text{ cm}^3$  szlifowej kolbie Erlenmeyera,

za pomocą odpowiedniej ilości mieszaniny woda/etanol, wykorzystując ten sam zestaw, który był używany poprzednio do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną (patrz rys. 1). **Podnieś** swoją kartę HELP. Asystent podejdzie do Ciebie i włączy przepływ wody i ogrzewanie. Jeśli zachodzi taka potrzeba, **dodawaj** rozpuszczalnik przez górny wlot chłodnicy.

3. Kiedy produkt wykrystalizuje, **zastosuj** tę samą procedurę, co opisana poprzednio (I.7 do I.10) w celu odsączenia osadu. **Użyj** małej łopatki do przeniesienia na jej końcu jednej niewielkiej porcji przekryształowanego produktu do  $1,5 \text{ cm}^3$  fiolki z bursztynowego szkła, **oznaczonej literą R**. **Zamknij** fiolkę i zachowaj ją do części III.
4. **Przenieś** oczyszczony osad do wstępnie zważonej fiolki oznaczonej Kodem Zawodnika. **Zamknij** fiolkę.
5. **Wylej** przesącz do butelki "Organic waste" i **podnieś** kartę HELP. Asystent podejdzie do Ciebie i wyłączy przepływ wody w chłodnicy.

## III. Analiza TLC

1. **Przygotuj komorę do przeprowadzenia chromatografii TLC**. **Napełnij** komorę do ok.  $0,5 \text{ cm}$  wysokości eluentem A. Przykryj komorę szalką Petriego. **Poczekaj**, aż eluent wysyci przestrzeń komory chromatograficznej.
2. **Przygotuj swoje próbki**. Otrzymałeś próbkę 4-nitrobenzaldehydu umieszczoną w fiolce z bursztynowego szkła oznaczonej jako **TLC standard** (określany jako **S** na płytce TLC). Zachowałeś również próbkę swojego surowego produktu (fiolka **C**) i przekryształowanego produktu (fiolka **R**) w 2 innych fiolkach z bursztynowego szkła. **Dodaj** ok.  $1 \text{ cm}^3$  etanolu do każdej fiolki, w celu rozpuszczenia próbek.
3. **Przygotuj swoją płytkę TLC**. Za pomocą ołówka **narysuj** ostrożnie linię startową ( $1 \text{ cm}$  powyżej dolnego brzegu płytki) i **zaznacz** miejsca, w których naniesiesz 3 próbki. **Oznacz** je jako **S** (materiał wyjściowy), **C** (surowy produkt) i **R** (produkt rekrytalizowany), zgodnie z opisem na rys. 3. W lewym górnym rogu płytki, **napisz** swój **Kod Zawodnika**. W prawym górnym rogu płytki, **napisz** oznaczenie eluenta, którego używasz do rozwinięcia płytki (pierwszy to **Eluent A**, a następny to **Eluent B**). **Nanieś** trzy próbki na płytkę, używając przygotowanych kapilar.
4. **Przeprowadź analizę TLC**. Za pomocą pęsety **włóż** płytkę TLC do komory chromatograficznej i **przykryj** ją szalką Petriego. Pozwól, aby eluent **osiągnął** odległość ok.  $1 \text{ cm}$  poniżej górnej krawędzi płytki. Za pomocą pęsety **wyjmij** płytkę, zaznacz czoło eluentu ołówkiem i pozwól płytce wyschnąć na powietrzu.
5. **Wywołaj płytkę TLC**. **Umieść** płytkę TLC pod lampą UV znajdującą się na wspólnym stole laboratoryjnym. Za pomocą ołówka, **obrysuj** wszystkie widoczne plamki.
6. **Wylej eluent do butelki z napisem "Organic waste"**.

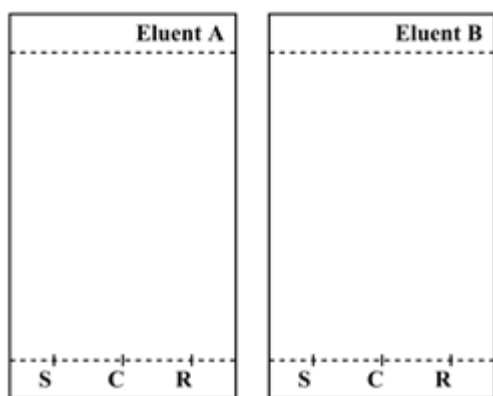


Rys. 3. Przygotowanie płytki TLC

- Powtórz** etapy 1, 3, 4, 5 i 6 używając eluentu B.
- Umieść** swoje płytki w zamykanej plastikowej torebce z Kodem Zawodnika.

Przedstaw wyniki swojej analizy TLC (**uzupełnij** poniższe schematy obrazami swoich wyników). Możesz użyć tych rysunków do stworzenia schematycznego obrazu swoich płytek TLC, co może pomóc Ci odpowiedzieć na następujące niżej pytania.

Schemat nie będzie oceniany.



Po zakończeniu zawodów, asystent w twoim laboratorium odbierze od Ciebie:

- szklaną fiolkę oznaczoną **Kodem Zawodnika**, zawierającą twój przekrystalizowany produkt;
- płytki TLC (A i B) umieszczone w zamykanej torebce plastikowej oznaczonej **Kodem Zawodnika**.

### Polecenia

- Zaproponuj** strukturę końcowego produktu organicznego powstającego w reakcji 4-nitrobenzaldehydu i odczynnika Oxone<sup>®</sup>.
- Na podstawie swoich wyników TLC, **odpowiedz** na następujące pytania.

- Który eluent jest lepszy do śledzenia postępu reakcji?
  - A
  - B
- Surowy produkt (C) zawiera śladowe ilości 4-nitrobenzaldehydu
  - Prawda
  - Fałsz
- Rekrystalizowany produkt (R) zawiera śladowe ilości 4-nitrobenzaldehydu.
  - Prawda
  - Fałsz

### Zadanie laboratoryjne 2.

#### Oznaczanie zawartości żelaza w winie

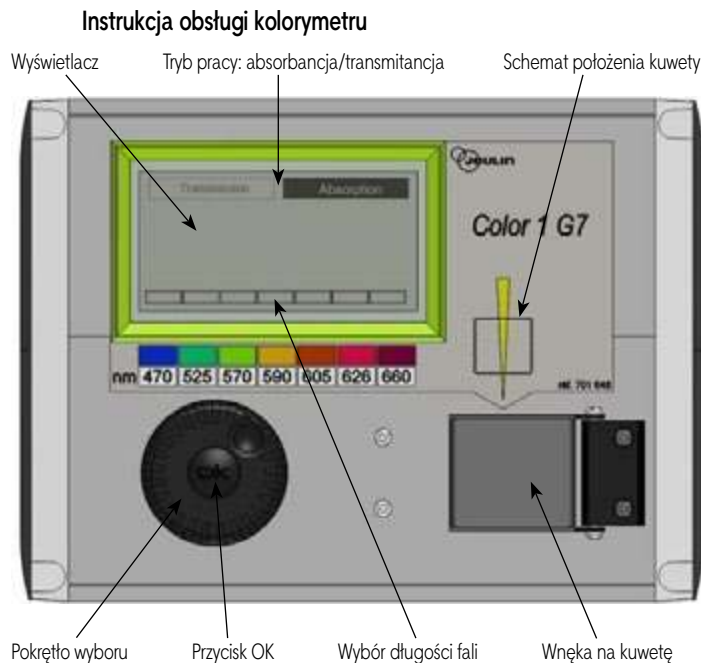
Żelazo jest pierwiastkiem, które może w sposób naturalny występować w winie. Jeśli jego stężenie przekracza od 10 do 15 mg na litr, to utlenianie żelaza(II) do żelaza(III) może doprowadzić do utraty jakości wina, z powodu tworzenia się osadu. Konieczne jest zatem oszacowanie zawartości żelaza w winie w trakcie jego wytwarzania.

Ze względu na bardzo niskie stężenie form żelaza, do jego ilościowego oznaczenia wykorzystuje się barwny kompleks żelaza(III) z tiocyjanianem SCN<sup>-</sup> jako ligandem i przeprowadza pomiar spektrofotometryczny.

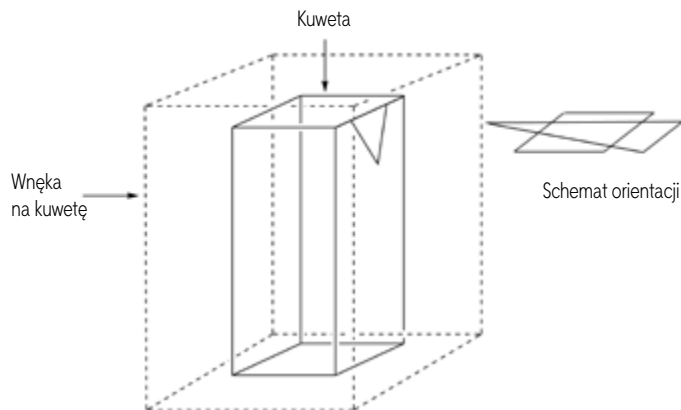
**Twoim zadaniem jest spektrofotometryczne oznaczenie całkowitej zawartości żelaza w otrzymanej próbce białego wina i wyznaczenie stechiometrii kompleksu tiocyjanian-żelazo(III).**

### OSTRZEŻENIA

- W celu wykonania tego zadania otrzymujesz dwa roztwory żelaza(III) i dwa roztwory tiocyjanianu potasu o różnych stężeniach. Zachowaj daleko posuniętą ostrożność, aby nie pomylić tych roztworów.
- Kiedy roztwory będą gotowe do wykonania pomiarów spektrofotometrycznych, zmierz absorbancje nie później niż po upływie godziny po dodaniu tiocyjanianu.
- Kiedy będziesz potrzebował użycia kolorymetru, podnieś rękę z kartą z napisem HELP. Asystent poda Ci kolorymetr oznaczony kodem. Będziesz mógł być jedynym użytkownikiem tego kolorymetru w ciągu nie więcej niż 15 minut. Po zakończeniu pracy przez Ciebie lub po upływie tych 15 minut asystent odbierze od Ciebie kolorymetr. Jeśli w danej chwili nie będzie dostępnego kolorymetru, zostaniesz wpisany na listę oczekujących.
- Instrukcja obsługi kolorymetru podana jest na następnej stronie.
- W celu rozwiązania niniejszego zadania możesz poprosić o kolorymetr tylko trzy razy.
- Włącz kolorymetr.
- Sprawdź czy podświetlony jest napis "Absorbance". Jeśli nie, obracaj pokrętkę wyboru trybu pracy tak długo, aż dookoła napisu "Absorbance" pojawi się linia przerywana i wtedy naciśnij przycisk OK.
- Obracaj pokrętkę wyboru, aż linia przerywana pojawi się dookoła pożądanej długości fali (470 nm). Naciśnij przycisk OK.



- strzałki, patrz rysunek obok) i naciśnij kuwetę aż do jej końcowego położenia. Zamknij pokrywę.
- Obracaj pokrętko wyboru tak długo, aż linia przerywana pojawi się wokół "Absorbance" i wtedy naciśnij przycisk OK. Za pomocą pokrętki wyboru doprowadź do podświetlenia "Calibration" i naciśnij przycisk OK.
- Poczekaj na ustalenie się odczytu na wartości 0,00 (lub -0,00).
- Umieść we wnęce kuwetę o wysokości ok. 3 cm z analizowanym roztworem. Zamknij pokrywę.
- Odczytaj wartość absorbancji.



- Umieść we wnęce pomiarowej kuwetę o wysokości ok. 3 cm z roztworem odniesienia (*blank*). Upewnij się, że wybrałeś odpowiednie położenie (sprawdź to na schemacie orientacji umieszczonym na kolorymetrze - promień skierowany jest zgodnie z kierunkiem żółtej

## I. Oznaczanie zawartości żelaza w winie

Do wykonania tej części zadania potrzebny będzie 0,000200 M roztwór żelaza(III) oraz 1 M roztwór tiocyjanianu potasu.

### Sposób postępowania

1. **Przygotuj** 6 próbek przez dodanie do każdej z nich wymaganej objętości dostarczonych roztworów, zgodnie z opisem w poniższej tabeli. Przyjmij, że objętości roztworów są addytywne.

Nr próbki #	1	2	3	4	5	6
0,000200 M roztwór żelaza(III)	1,0 cm <sup>3</sup>	2,0 cm <sup>3</sup>	4,0 cm <sup>3</sup>	6,0 cm <sup>3</sup>		
1 M roztwór kwasu nadchlorowego	1,0 cm <sup>3</sup>	1,0 cm <sup>3</sup>	1,0 cm <sup>3</sup>	1,0 cm <sup>3</sup>	1,0 cm <sup>3</sup>	1,0 cm <sup>3</sup>
Wino					10,0 cm <sup>3</sup>	10,0 cm <sup>3</sup>
Roztwór nadtlenku wodoru					0,5 cm <sup>3</sup>	0,5 cm <sup>3</sup>
Woda dejonizowana	9,5 cm <sup>3</sup>	8,5 cm <sup>3</sup>	6,5 cm <sup>3</sup>	4,5 cm <sup>3</sup>		1,0 cm <sup>3</sup>

2. **Zamknij korkiem** próbki i wymieszaj ich zawartość, aby stała się **jednorodna**.
3. **Dodaj** 1,0 cm<sup>3</sup> 1 M roztworu tiocyjanianu potasu do próbek 1, 2, 3, 4 i 5. **Nie** dodawaj go do próbki numer 6. **Zamknij korkiem** próbki i wymieszaj ich zawartość, aby stała się **jednorodna**.
4. Kiedy wszystkie próbki będą już przygotowane, **podnieś** rękę z kartą HELP, aby otrzymać kolorymetr od asystenta.
5. **Przygotuj** kolorymetr do pomiaru zgodnie z opisanym wcześniej (s. 17) sposobem postępowania. **Ustaw** długość fali na 470 nm. **Użyj** dejonizowanej wody jako ślepej próby (roztworu odniesienia, *blank*).
6. Dla każdej próbki (od 1 do 6) zmierz absorbancję dla tej długości fali. Wyniki **zapisz** w poniższej tabeli. Aby zwrócić kolorymetr, **podnieś rękę** z kartą HELP.

Nr próbki #	1	2	3	4	5	6
Absorbancja (dla 470 nm)						
Analityczne stężenie Fe <sup>3+</sup> w próbce c(Fe <sup>3+</sup> ) / μM	16	32	64	96		
Kod kolorymetru						

### Polecenia

1. **Narysuj wykres** zależności absorbancji *A*, dla próbek 1 – 4, od analitycznego stężenia Fe<sup>3+</sup> w próbce.
  - Poniżej zaznacz pola, odpowiadające danym, których użyjesz do swojej krzywej kalibracyjnej.

Nr próbki #	1	2	3	4
Wartości absorbancji użyte do krzywej kalibracyjnej				

2. Wykorzystując poprzedni przebieg i wybrane przez Ciebie dane, **narysuj** prostoliniowy wykres kalibracyjny na nim. **Wyznacz** analityczne stężenie  $\text{Fe}^{3+}$  (w  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) w próbówce 5.

Jeśli nie możesz wyznaczyć  $c(\text{Fe}^{3+})$ , przyjmij wartość  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  w dalszej części zadania  
 Jeśli nie możesz wyznaczyć  $c(\text{Fe}^{3+})$ , przyjmij wartość  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  w dalszej części zadania

3. **Oblicz stężenie** masowe żelaza, w mg na litr, w badanym białym winie.

## II. Wyznaczenie stechiometrii kompleksu

W tej części zadania potrzebne będą następujące roztwory: 0,00200 M roztwór żelaza(III) oraz 0,00200 M roztwór tiocyjanianu potasu.

### Sposób postępowania

W pierwszej części tego zadania wykorzystaliśmy barwę tiocyjanianowego kompleksu żelaza(III) do oznaczania stężenia żelaza w próbce wina. Celem realizacji części II tego zadania jest badanie stechiometrii kompleksu  $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  (skoordynowane cząsteczki wody nie są pokazane), gdzie  $a$  i  $b$  są liczbami całkowitymi nie większymi od 3.

Dla realizacji tej części zadania masz do dyspozycji następujące wodne roztwory:

- 0,00200 M roztwór żelaza(III) (wstępnie już zakwaszony) ( $80 \text{ cm}^3$ )
- 0,00200 M roztwór tiocyjanianu potasu ( $80 \text{ cm}^3$ )

Masz do dyspozycji także próbówki (z korkami, które możesz wymyć i wysuszyć), pipety z podziałką, kuwetę spektrofotometryczną, kolorymetr (na życzenie) oraz wszelkie inne akcesoria i sprzęt znajdujący się na Twoim stanowisku pracy, jeśli uznasz go za przydatny.

1. **Wypełnij** pierwsze trzy wiersze poniższej tabeli, które pozwolą Ci wyznaczyć stechiometrię kompleksu metodą spektrofotometryczną. *Nie musisz wypełniać wszystkich kolumn.* **Oblicz** ułamek molowy żelaza(III) w każdej próbówce na podstawie następującego wzoru:

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

Nr próbówki #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Objętość 0,00200 M roztworu żelaza(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{cm}^3$									
Objętość 0,00200 M tiocyjanianu potasu $V_{\text{SCN}^-} / \text{cm}^3$									
Ułamek molowy żelaza(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbancja (dla 470 nm)									
Kod kolorymetru									

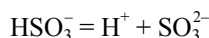
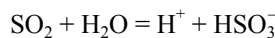
2. **Przygotuj** próbówki. Gdy wszystkie będą już gotowe, podnieś kartę HELP, aby otrzymać kolorymetr od asystenta.
3. **Przygotuj** kolorymetr do pomiaru na podstawie opisanego wyżej sposobu postępowania (strona 26). **Ustaw** długość fali na 470 nm. **Użyj** wody dejonizowanej jako roztworu odniesienia (*blank*).
4. **Zmierz** wartości absorbancji dla każdej próbówki, dla tej długości fali. Wyniki **zapisz** w poprzedniej tabeli.

### Polecenia

- I. **Narysuj** wykres absorbancji  $A$ , dla poszczególnych próbówek, w funkcji ułamka molowego żelaza(III)  $x(\text{Fe}^{3+})$ .
- II. Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń **wyznacz** stechiometrię kompleksu  $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ .

### Zadanie laboratoryjne 3. Przechowywanie wina

Dwutlenek siarki,  $\text{SO}_2$ , jest używany jako konserwant zwiększający trwałość win.  $\text{SO}_2$  wprowadzony do wina może reagować z wodą, tworząc jony wodorosiarczynowe (wodorosiarczanowe(IV))  $\text{HSO}_3^-$  i protony,  $\text{H}^+$ . Wodorosiarczyn może także ulec przemianom w siarczyn (siarczan(IV)),  $\text{SO}_3^{2-}$ , poprzez utratę drugiego protonu.



Te trzy różne formy dwutlenku siarki występujące w wodzie mogą reagować ze związkami chemicznymi zawartymi w winie, takimi jak aldehyd octowy, barwniki, cukry itd., z wytworzeniem produktów P. Całkowite stężenie dwutlenku siarki jest sumą stężeń "wolnych" form ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  i  $\text{SO}_3^{2-}$ ) oraz P.

Stężenie konserwantu musi być kontrolowane, ponieważ u niektórych osób siarczyny i dwutlenek siarki wywołują negatywne skutki. W Unii Europejskiej ustalono maksymalną całkowitą zawartość dwutlenku siarki na poziomie  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  dla wina czerwonego i  $150 \text{ mg dm}^{-3}$  dla wina białego lub różowego.

**Twoim zadaniem jest wyznaczenie całkowitego stężenia dwutlenku siarki w otrzymanym białym winie na podstawie wyników miareczkowania jodometrycznego.**

### Sposób postępowania

#### I. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu

1. **Otrzymałeś próbkę ok. 100 mg czystego jodanu potasu  $\text{KIO}_3$ . Dokładna masa napisana jest na etykiecie fiolki. Zapisz ją w poniższej tabeli.**
2. **Przygotuj**  $100 \text{ cm}^3$  roztworu jodanu potasu w kolbce miarowej o objętości  $100 \text{ cm}^3$ , używając całą próbkę stałego jodanu potasu i używając wody dejonizowanej. Roztwór ten jest oznaczony jako S.
3. Do kolbki Erlenmeyera o poj.  $100 \text{ cm}^3$ , **dołącz**:
- $20 \text{ cm}^3$  roztworu S – za pomocą pipety o takiej ustalonej objętości;

- 5 cm<sup>3</sup> roztworu jodku potasu (0,5 M) - za pomocą cylindra o poj. 5 cm<sup>3</sup> z podziałką;
  - 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (2,5 M) – za pomocą cylindra o poj. 10 cm<sup>3</sup> z podziałką.
4. **Wymieszaj ruchem wirowym** zawartość kolbki Erlenmeyera, **zaklej** jej wylot parafilmem i **włóż** do szafki na przynajmniej pięć minut.
  5. **Napełnij** biuretę otrzymanym roztworem tiosiarczanu, używając w tym celu zlewki. **Miareczkuj** zawartość kolby Erlenmeyera, stale mieszając ruchem wirowym jej zawartość. Kiedy ciecz stanie się bladeżółta, **dodaj** dziesięć kropli roztworu skrobi i **kontynuuj miareczkowanie** do czasu, aż roztwór stanie się bezbarwny. **Zapisz** objętość titranta  $V_1$ .
  6. **W miarę potrzeby powtórz** procedurę miareczkowania (etapy 3-5).

Masa jodanu potasu (zapisz wartość na etykiecie)	
---	--

Numer analizy	$V_1 / \text{cm}^3$
1	
2	
3	
<b>Ostateczna wartość <math>V_1 / \text{cm}^3</math></b>	

### II. Nastawianie miana roztworu jodu

1. Za pomocą pipety o ustalonej, pojedynczej objętości **przenieś** 25 cm<sup>3</sup> roztworu jodu oznaczonego jako  $I_2$  do kolbki Erlenmeyera o obj. 100 cm<sup>3</sup>.
2. **Miareczkuj** zawartość kolbki Erlenmeyera roztworem tiosiarczanu sodu. Kiedy ciecz stanie się bladeżółta, **dodaj** dziesięć kropli roztworu skrobi i **kontynuuj miareczkowanie** do czasu, aż roztwór stanie się bezbarwny. **Zapisz** objętość titranta  $V_2$ .
3. W miarę potrzeby **powtórz** procedurę miareczkowania (etapy 1-2).

Nr analizy	$V_2 / \text{cm}^3$
1	
2	
3	
<b>Ostateczna wartość <math>V_2 / \text{cm}^3</math></b>	

### III. Oznaczanie całkowitej zawartości dwutlenku siarki

1. Za pomocą pipety o ustalonej pojedynczej objętości **przenieś** 50 cm<sup>3</sup> wina do kolbki Erlenmeyera o poj. 250 cm<sup>3</sup>.
2. Za pomocą cylindra miarowego o poj. 25 cm<sup>3</sup> **dodaj** 12 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu (1 M). Zamknij wylot kolbki parafilmem, **wymieszaj** ruchem wirowym jej zawartość i pozostaw w spokoju na przynajmniej 20 minut.
3. **Dodaj** 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (2,5 M) i ok. 2 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi – za pomocą jednorazowej (plastikowej) pipety z podziałką.

4. **Miareczkuj** zawartość kolbki Erlenmeyera za pomocą roztworu jodu z biurety do czasu, aż pojawi się ciemne zabarwienie, utrzymujące się przez przynajmniej 15 sekund. **Zapisz** objętość titranta  $V_3$ .
5. W miarę potrzeby powtórz procedurę miareczkowania (etapy 1-4).

Nr analizy	$V_3 / \text{cm}^3$
1	
2	
3	
<b>Ostateczna wartość <math>V_3 / \text{cm}^3</math></b>	

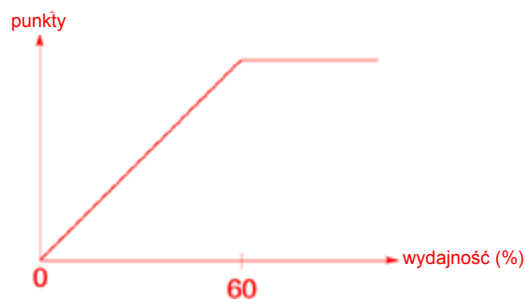
### Polecenia

1. **Zapisz** uzgodnione równania wszystkich reakcji zachodzących w trakcie nastawiania miana roztworu tiosiarczanu sodu.
2. **Oblicz** stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodu. Masa molowa jodanu potasu wynosi  $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g mol}^{-1}$ . (Jeśli nie możesz obliczyć  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , w dalszych obliczeniach przyjmij wartość  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ )
3. **Oblicz** stężenie molowe roztworu jodu.  $c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol dm<sup>-3</sup> (Jeśli nie możesz obliczyć  $c(\text{I}_2)$ , w dalszych obliczeniach przyjmij wartość  $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol dm}^{-3}$ )
4. **Zapisz** równanie reakcji między jodem  $\text{I}_2$  i dwutlenkiem siarki  $\text{SO}_2$ , zakładając, że dwutlenek siarki ulega utlenieniu do jonów siarczanowych  $\text{SO}_4^{2-}$ .
5. **Oblicz** stężenie masowe, w mg na litr, całkowitej ilości dwutlenku siarki w winie. Masa molowa dwutlenku siarki wynosi  $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$ .

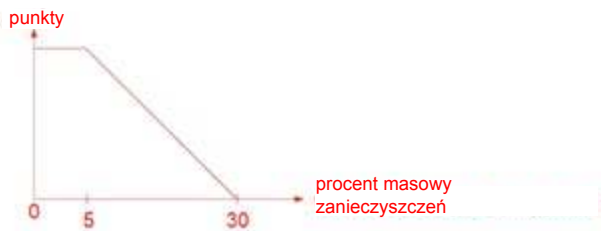
### Rozwiązania zadań laboratoryjnych

#### Zadanie laboratoryjne 1

Wyniki syntezy kwasu 4-nitrobenzoesowego oceniano na podstawie poniższego wykresu, przewidującego maksymalną liczbę punktów za min. 60% wydajność.

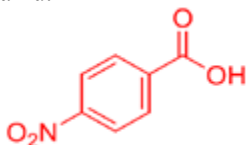


Z kolei czystość produktu oceniano na podstawie widma NMR i pomiarów przewodnictwa, przyjmując za kryterium procent masowy zanieczyszczeń:



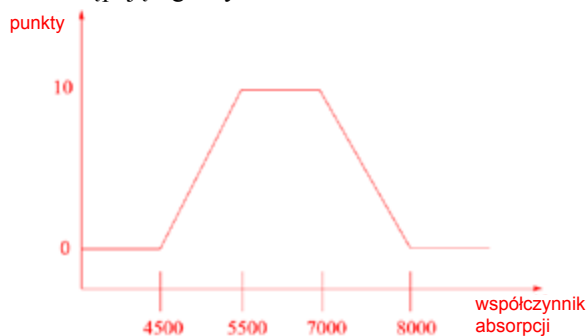
Chromatogram cienkowarstwowy oceniano, biorąc pod uwagę: (1) wykonanie rozwinięcia płytki, (2) zaznaczenie linii startowej, linii czoła rozpuszczalnika i miejsc nanieśnięcia próbek oraz (3) otoczenie plamek kółkami. Oceniano także to, czy został wybrany właściwy eluent i jakość otrzymanego dla niego chromatogramu.

1. Wzór strukturalny finalnego organicznego produktu reakcji między 4-nitrobenzaldehydem i Oxonem:
2. Odpowiedzi na pytania powinny być zgodne z otrzymanymi przez zawodnika wynikami analizy TLC.

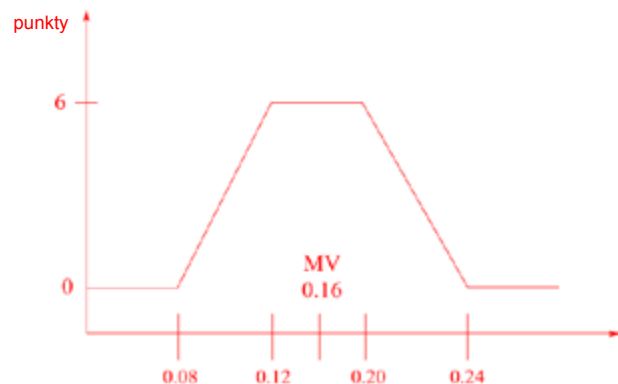


### Zadanie laboratoryjne 2

1. Oceny wartości wyznaczonego eksperymentalnie współczynnika absorpcji dokonywano na podstawie następującego wykresu:



2. Ocena wartości absorbancji  $A_5 - A_6$  wynikała z następującego diagramu (MV – master value, wartość idealna):



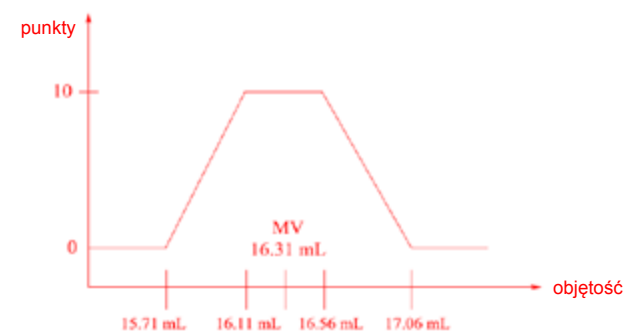
3. Stechiometria badanego kompleksu:  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ .

### Zadanie laboratoryjne 3

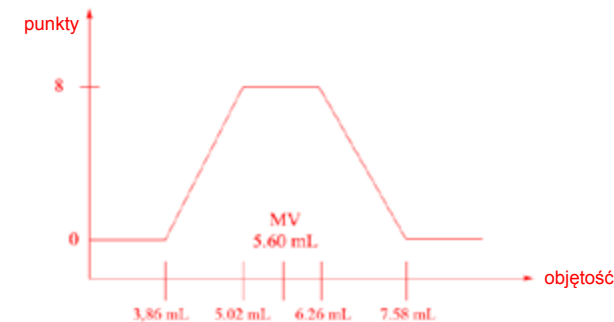
1. Wyniki nastawiania miana roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na odważkę  $\text{KIO}_3$  oceniano na podstawie wykresu:



2. Wyniki nastawiania miana roztworu jodu na mianowany roztwór  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oceniano na podstawie wykresu:

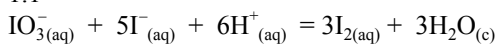


3. Wyniki miareczkowego oznaczania dwutlenku siarki za pomocą mianowanego roztworu jodu oceniano na podstawie wykresu:

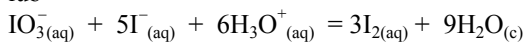


1. Równania reakcji przebiegających w trakcie nastawiania miana roztworu tiosiarczanu sodu:

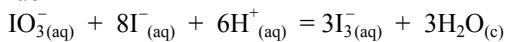
1.1



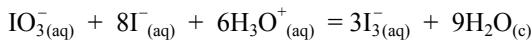
lub



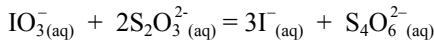
lub



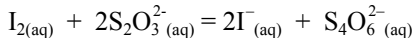
lub



1.2



lub





„making science together !”

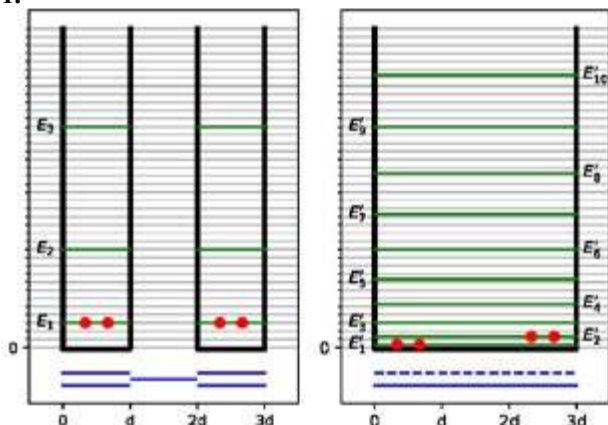
# 51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### Zadanie 1

1.



Model 1 (<<zlokalizowany>>): Elektrony  $\pi$  są zlokalizowane w najbardziej oddalonych wiązaniach i ich sytuacja odpowiada dwóm oddzielnym nieskończonym studniom potencjału o długości  $d$ .

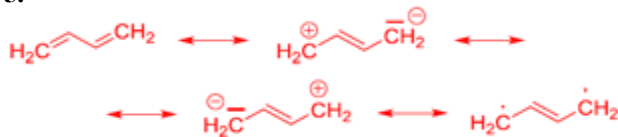
Model 2 (<<zdelokalizowany>>): Elektrony  $\pi$  są zdelokalizowane w obrębie całej cząsteczki i ich sytuacja odpowiada jednej nieskończonej studni potencjału o długości  $3d$ .

$$2. E(1) = 2 \times E_1 = \frac{h^2}{2m_e d^2}$$

$$3. E(2) = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{36m_e d^2}$$

$$4. \Delta E_C = E(2) - E(1) = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}$$

5.



$$6. E_C < E_A < E_B < E_D$$

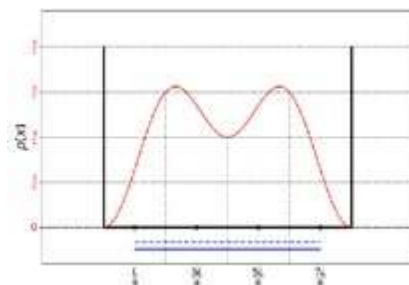
7. C i A

$$8. \Psi_1(0) = 0 \quad \Psi_1\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{1}{L}} \quad \Psi_1\left(\frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\Psi_2(0) = 0 \quad \Psi_2\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \Psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = 0$$

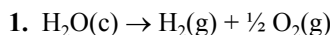
$$9. \rho(0) = 0 \quad \rho\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{6}{L} \quad \rho\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L}$$

10.



11.  $B_5 < B_1 = B_3 < B_2 < B_4$

### Zadanie 2



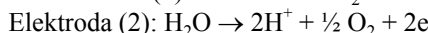
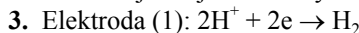
2.  $\Delta_r H^0 = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S^0 = 163,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

W temp. 298 K,  $\Delta_r G^0 = 237,1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

lub

$$K^0 = \exp(-\Delta_r G^0/RT) = 2,75 \times 10^{-42} = 10^{41,6} \ll 1.$$

Zatem reakcja nie jest termodynamicznie uprzywilejowana.



4.  $\Delta E_{\text{applied}}$  musi być większe od  $\Delta E_{\text{th}} = 1,229 \text{ V}$ .

$$\Delta E_{\text{th}} > \Delta_r G^0/2F = 237,1 \times 10^3 / (2 \times 96485)$$

5.  $\eta_{\text{elec}} = P_{\text{eff}}/P_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}/\Delta E_{\text{min}}$   
 $\eta_{\text{elec}} = 1,229/1,9 = 65\%$

6. Najbardziej wydajna anoda:  $\text{IrO}_x$

$$E(J) = hc/\lambda, \text{ zatem } E(\text{eV}) = hc/\lambda e$$

$$\lambda = (hc)/(1/E) = 1,240 \times 10^{-6} / E \text{ (m);}$$

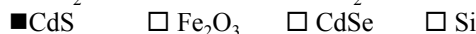
$$\lambda = 1240/E \text{ (nm)}$$

$$\text{TiO}_2 \quad \lambda = 1240/3,0 = 413 \text{ nm}$$

$$\text{CdS} \quad \lambda = 1240/2,4 = 517 \text{ nm}$$

$$\text{Si} \quad \lambda = 1240/1,1 = 1127 \text{ nm}$$

	Przybliżony ułamek
TiO <sub>2</sub>	1%
CdS	15%
Si	65%



8. CdS

9. Energia otrzymana z naświetlania:

$$E = P \times S \times \Delta t = 10^3 \times 3600 \times 16 \times 10^{-6} = 58 \text{ J.}$$

Energia zmagazynowana w H<sub>2</sub>:

$$n(\text{H}_2) = pV/RT = 1,013 \times 10^5 \times 0,37 \times 10^{-6} / (8,314 \times 298) = 15 \mu\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2) \times \Delta_r G^0 = 3,6 \text{ J.}$$

$$\text{Sprawność energetyczna } \eta_{\text{direct}} = 3,6/58 = 6,2 \text{ \%}$$

10. Bezpośrednia fotokataliza  $\eta_{\text{direct}} = 6,2\%$

Pośrednia fotokataliza  $\eta_{\text{indirect}} = 0,65 \times 0,20 = 13\%$

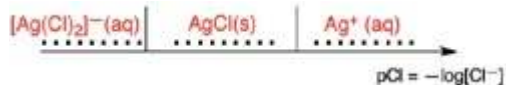
$\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$       $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$       $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

**Zadanie 3**

- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$
- $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$   
 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ , a zatem  $K_{s1} = S^2$

$$S = \sqrt{K_{s1}} = \sqrt{10^{-pK_{s1}}} = \sqrt{10^{-9,7}} = 1,41 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

3.



- $\text{AgCl}(\text{s}) + n \text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$   
 $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad K_{s1}$   
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + n \text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+(\text{aq}) \quad \beta_n$



$$K = K_{s1} \beta_n$$

$$K = 10^{-9,7+7,2} = 10^{-2,5} = 3,16 \times 10^{-3}$$

5. Ostatnia drobina  $\text{AgCl}$ :

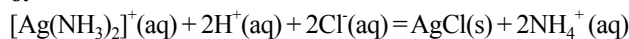
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K^0 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n}$$

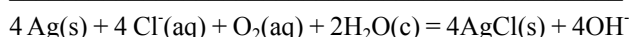
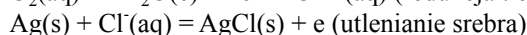
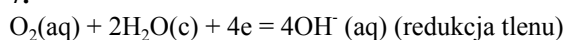
Stąd:

$$n = \frac{\log \left( \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ [\text{Cl}^-]}{K^0} \right)}{\log([\text{NH}_3])} = 2$$

6.



7.

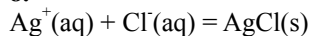


Jeden z wariantów rozwiązania:

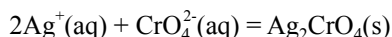
$$K = (1/K_{s1})^4 \times 10^{\frac{4}{0,06}[0,75-0,80]} = 2,93 \times 10^{35}$$

(jeśli zamiast czynnika 0,06 użyta zostanie bardziej dokładna wartość  $(RT \times \ln 10)/F = 0,059 \text{ V}$ , wartość  $K = 2,57 \times 10^{35}$ )

8.



$$K_1^0 = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9,7}$$



$$K_2^0 = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}$$

9. Stała substancja **A**:  $\text{AgCl}(\text{s})$ ,

stała substancja **B**:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$

10. Dla  $V_{\text{Ag}} = 4,3 \text{ cm}^3$ ,  $n_{\text{Ag}^+, \text{dodane}} = n_{\text{Cl}^-}$ , wprowadz, a zatem  $C_{\text{Cl}^-} \times 20 = 0,05 \times V_{\text{Ag}}$ ;  $C_{\text{Cl}^-} = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ .

11.  $\text{AgCl}(\text{s})$  wytrąca się, kiedy  $K_{s1} = Q_{r,\text{eq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ .

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}^-} \times \frac{20}{20,5 + V_{\text{Ag}}(\text{min})} \approx C_{\text{Cl}^-}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{0,05V_{\text{Ag}}(\text{min})}{20,5 + V_{\text{Ag}}(\text{min})} \approx \frac{0,05V_{\text{Ag}}(\text{min})}{20,5}$$

a zatem  $V_{\text{Ag}}(\text{min}) = 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$  (lub  $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$  bez uproszczenia  $[\text{Cl}^-] \approx C_{\text{Cl}^-}$ ).

12.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  wytrąca się, gdy  $K_{s2} = Q_{r,\text{eq}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$ .

$$\text{Wtedy } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{7,7610^{-3} \cdot 0,5}{20,5 + V_{\text{Ag}}} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Zatem } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 8,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{oraz } [\text{Cl}^-]_{\text{pozost}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = 2,49 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  jest dobrym wskaźnikiem punktu końcowego, ponieważ  $[\text{Cl}^-]_{\text{pozost}} \ll C$ .

**Zadanie 4**

1. Nie wiemy, który z azotanów **A** i **B** odpowiada któremu zanieczyszczeniu, trzeba zatem zbadać obie możliwości. Spróbujmy przyjąć, że obu azotanów jest mniej niż 1% i sprawdzmy czy w obu przypadkach odgadniemy prawidłowy metal. 1% to ilość tak mała, że można ją pominąć.

$$w(M_x) = \frac{M(M_x)}{M(M_x \text{NO}_3)} 100\%, \text{ stąd}$$

$$M(M_x \text{NO}_3) = \frac{M(M_x)}{w(M_x)} 100\% = \frac{M(\text{NO}_3^-)}{100 - w(M_x)} 100\%$$

Zatem, ułamek masowy  $M_A$  w **A** wynosi 38,4%, a  $M_B$  w **B** 22,4%.

W związku **A**:

$$M(M_A) = M(M_A(\text{NO}_3)_m) - m \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62m}{1 - 0,384} - 62m = 38,65m \text{ g mol}^{-1}$$

W związku **B**:

$$M(M_B) = M(M_B(\text{NO}_3)_n) - n \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62m}{1 - 0,224} - 62m = 17,9n \text{ g mol}^{-1}$$

Dla drugiego z azotanów nie możemy znaleźć odpowiedniego metalu, ale dla **A** tym metalem jest potas ( $m=1$ ).

Zatem azotan **B** zawiera od 6 do 12% zanieczyszczeń, co oznacza zawartość azotanu w granicach od 88 do 94%. Musimy ponownie sprawdzić zakres masy atomowej  $M_B$ , jako że wchodzi w grę dwaj kandydaci: Na i Ca.

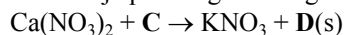
Ułamek masowy  $M_B$  w **B** zawiera się w przedziale między  $0,224/0,94 = 0,238$  i  $0,224/0,88 = 0,255$ . Zatem masa molowa  $M_B$  w **B** zawiera się w przedziale:

$$M(M_B) = M(M_B(\text{NO}_3)_n) - n \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,238} - 62n = 19,366n \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\mathbf{M}_B) = M(\mathbf{M}_B(\text{NO}_3)_n) - n \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62n}{1-0,255} - 62n = 21,22n \text{ g mol}^{-1}$$

Zatem związek **A** to  $\text{KNO}_3$ , a **B** to  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

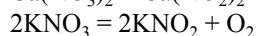
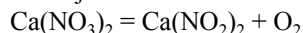
2. Reakcja przebiega według schematu:



Ze względu na nadmiar  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zakres reakcji jest ograniczony przez **C**, który ulega całkowitemu zużyciu z wytrąceniem **D**. Końcowa mieszanina **E** zawiera zatem nadmiar  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oraz utworzony  $\text{KNO}_3$ . Na podstawie prawa zachowania masy obliczamy masę **E**:

$$m(\text{azotany}) = m(\mathbf{A}) + m(\mathbf{B}) - m(\mathbf{D}) = 442,8 + 262,2 - 190 = 515,0 \text{ g}$$

Reakcje rozkładu obu azotanów:



Obliczamy liczbę moli tlenu:

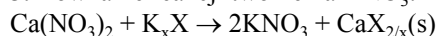
$$PV = n(\text{O}_2) \times RT, \text{ stąd } n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101,325 \times 60,48}{8,314 \times 273,15} = 2,70 \text{ mol}$$

Zakładając, że masa **A** wynosi  $x$  g, a masa **B** wynosi  $(515 - x)$  g, zapisujemy wyrażenie na liczbę moli:

$$\frac{x}{2101} + \frac{515-x}{164} = 2,70, \text{ a stąd } x = 383,3 \text{ g}$$

Tak więc masa **A** ( $\text{KNO}_3$ ) wynosi 383,3 g, a masa **B** ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) wynosi 131,2 g. Zatem procent masowy **A** to 74,5%, a procent masowy **B** to 25,5%.

3. Równanie reakcji tworzenia  $\text{KNO}_3$ :



Celem jest znalezienie anionu  $\text{X}^x$  na podstawie obliczenia jego masy molowej.

Jeśli  $n(\text{KNO}_3) = 383,3/101 = 3,8$  mol, to liczba moli  $n(\text{CaX}_{2/x}) = 1,9$  mol.

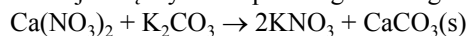
Wiedząc, że jego masa wynosi 190 g, otrzymujemy masę molową  $\text{CaX}_{2/x}$ :

$$M(\text{CaX}) = \frac{m}{n} = \frac{190}{1,9} = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

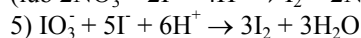
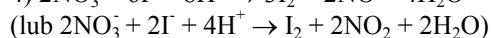
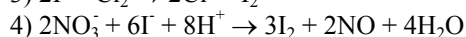
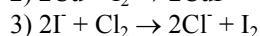
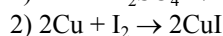
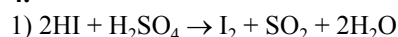
Skoro masa molowa Ca to  $40 \text{ g mol}^{-1}$ , to masa molowa  $\text{X}^x \times x/2 = 60 \text{ g mol}^{-1}$ . Odpowiada to anionowi węglanowemu  $\text{CO}_3^{2-}$  (najpierw bierzemy pod uwagę X jako czysty pierwiastek, a następnie rozważamy X jako związek dwuskładnikowy, zawierający tlen).

Ostatecznie **C** to  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oraz **D** to  $\text{CaCO}_3$ .

Reakcja między **B** i **C** przebiega według równania:



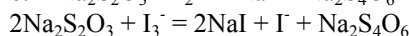
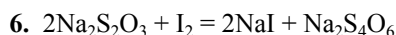
4.



5.

Etapy	Obrazek
1	<b>d</b>
2	<b>a</b>

3	<b>e</b>
4	<b>h</b>
5	<b>g</b>
6	<b>c</b>
7	<b>b</b>
8	<b>f</b>
9	<b>i</b>



7.

$$C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V} = \frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V} = \frac{14,908}{248,181} = 0,060 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$m(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \times n(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \times \left( \frac{V_1 + V_2}{1000} \right) \left( \frac{C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} \right) = 254 \left( \frac{16,2 + 8,0}{1000} \right) \frac{0,06}{2} = 0,184 \text{ g}$$

8. Dla fazy organicznej:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V = 0,06 \times 16,20 \times 10^{-3} = 9,72 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Na podstawie wartości stałej ekstrakcji obliczamy ilość jodu w roztworze wodnym:

$$K_{ex} = \frac{[\text{I}_2]_{org}}{[\text{I}_2]_{aq}} = \frac{\frac{n(\text{I}_2)_{org}}{V_{org}}}{\frac{n(\text{I}_2)_{aq}}{V_{aq}}} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{n(\text{I}_2)_{aq}} = 15$$

Stąd:

$$n(\text{I}_2)_{aq} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{15} = \frac{0,5n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{org}}{15} = \frac{0,5 \times 9,72 \times 10^{-4}}{15} = 3,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Dla fazy wodnej:

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} \times n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} \times V = 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} \times C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} \times V = \frac{1}{2} \times 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{aq} = [n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq}] - n(\text{I}_2)_{aq} = 2,4 \times 10^{-4} - 3,24 \times 10^{-5} = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Początkowa liczba moli KI jest równa całkowitej liczbie moli jodu i jonów trójjodkowych w roztworze wodnym:

$$n(\text{I}^-)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = n(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1112 \text{ g}}{166 \text{ g/mol}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

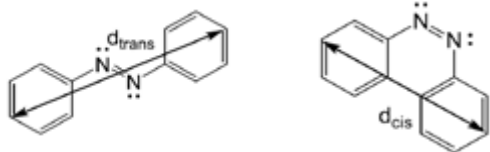
$$n(\text{I}^-)_{aq} = n(\text{KI}) - n(\text{I}_3^-)_{aq} = 6,7 \times 10^{-4} - 2,08 \times 10^{-4} = 4,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Stała równowagi wynosi:

$$K_{eq} = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{I}_2]} = \frac{2,08 \times 10^{-4} / 0,05}{4,62 \times 10^{-4} / 0,05 \times 3,24 \times 10^{-5} / 0,05} = 0,659 = K^0$$

**Zadanie 5**

1.



$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$$

2. Substraty N i P

$$\Delta A = A(\text{CM}_{\text{trans}}) + A(\text{M}_{\text{trans}}) - A(\text{czyste roztwory M}_{\text{trans}})$$

$$\Delta A = \epsilon_{\text{CMtrans}} \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}] + \epsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}] - \epsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}]_0$$

Ze względu na to, że:  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0 = [\text{CM}_{\text{trans}}] + [\text{M}_{\text{trans}}]$

$$\Delta A = \epsilon_{\text{CMtrans}} \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}] + \epsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times ([\text{M}_{\text{trans}}]_0 - [\text{CM}_{\text{trans}}]) - \epsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}]_0 =$$

$$= (\epsilon_{\text{CMtrans}} - \epsilon_{\text{Mtrans}}) \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}]$$

$$\alpha = L \times (\epsilon_{\text{CMtrans}} - \epsilon_{\text{Mtrans}})$$

$$4. [\text{C}] = [\text{C}]_0 - [\text{CM}_{\text{trans}}]$$

$$[\text{CM}_{\text{trans}}] \ll [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0, \text{ a zatem } [\text{C}] \approx [\text{C}]_0$$

5.

$$K_t = \frac{[\text{CM}_{\text{trans}}]}{[\text{M}_{\text{trans}}][\text{C}]} \quad [\text{M}_{\text{trans}}]_0 = [\text{CM}_{\text{trans}}] + [\text{M}_{\text{trans}}]$$

Zatem:  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0 = [\text{CM}_{\text{trans}}] \left(1 + \frac{1}{K_t[\text{C}]}\right)$

i  $[\text{CM}_{\text{trans}}] = [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \left(\frac{K_t[\text{C}]}{1 + K_t[\text{C}]}\right)$

Ponieważ  $[\text{C}] \approx [\text{C}]_0$ ,  $[\text{CM}_{\text{trans}}] = [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \left(\frac{K_t[\text{C}]_0}{1 + K_t[\text{C}]_0}\right)$

$$\Delta A = [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \frac{K_t[\text{C}]_0}{1 + K_t[\text{C}]_0}$$

$$\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$$

6.

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha\beta} \left( \frac{1}{[\text{C}]_0} + K_t \right) \quad K_t = \frac{\text{wyraz wolny}}{\text{nachylenie}}$$

Na podstawie wykresu lub wyznaczając z pomocą kalkulatora współczynniki regresji liniowej, otrzymujemy równanie linii prostej:

$$\frac{1}{A} = 0,0144 \left( \frac{1}{[\text{C}]_0} \right) + 2,76$$

Nachylenie =  $\frac{yZ - yY}{xZ - xY}$  Wyraz wolny =  $\frac{xZY - xZY}{xZ - xY}$

Zatem  $\frac{\text{wyraz wolny}}{\text{nachylenie}} = \frac{xZY - xZY}{yZ - yY}$

$$K_t = \frac{1000 \times 4,2 - 100 \times 17,2}{17,2 - 4,2} = 191$$

7.  $k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}]) = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2[\text{CM}_{\text{cis}}]$

oraz  $K_c = \frac{[\text{CM}_{\text{cis}}]}{[\text{M}_{\text{cis}}][\text{C}]}$ , a zatem  $[\text{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}]$

Tak więc  $[\text{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}]$   
Ostatecznie  $k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + K_c[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}]) = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2K_c[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}]$ , co można zapisać w postaci:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + K_c k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}; \quad \gamma = k_1; \quad \delta = K_c$$

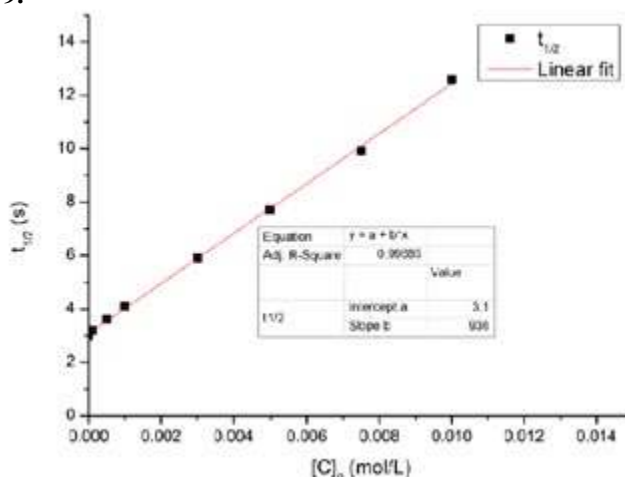
8. ■ Bardzo wolna izomeryzacja  $\text{M}_{\text{cis}}$  w obrębie cyklodekstryny

- Bardzo powolna izomeryzacja wolnego  $\text{M}_{\text{cis}}$
- $\text{CM}_{\text{cis}}$  bardzo trwałe
- $\text{CM}_{\text{trans}}$  bardzo trwałe

Uzasadnienie: potrzebujemy zależności  $k_{\text{obs}} \approx \frac{\gamma}{1 + K_c [\text{C}]}$ ,

zatem  $\gamma \gg k_2[\text{C}]_0$ , a zatem  $k_2 \approx 0$ .

9.



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0) = 3,1 + 936[\text{C}]_0$$

$$K_c = \frac{\text{nachylenie}}{\text{wyraz wolny}} = 302$$

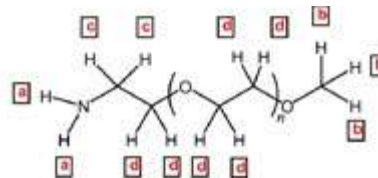
- 10.   $K_t \gg 1$    $K_t \gg 1$  oraz  $K_c \gg 1$
- $K_t \gg 1$  oraz  $K_c \ll 1$    $K_c \ll 1$
- $K_t / K_c \ll 1$

11.  $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$  (pod wpływem naświetlania trans-azobenzenu przechodzi w izomer cis, który ulega dysocjacji)

12.  $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$  (obserwuje się uwalnianie barwnika do roztworu).

**Zadanie 6**

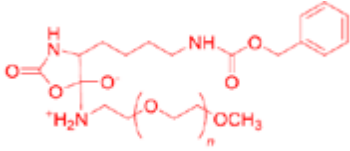
1.



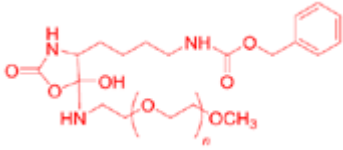
2.  $n = (A_{\text{OC}_2\text{H}_4}/4)/(A_{\text{OCH}_3}/3)$   $A_{\text{OC}_2\text{H}_4} = A_d - 0,6$

$$n = \frac{133,1 \times 3}{0,9 \times 4} = 111$$

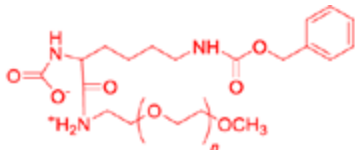
3.



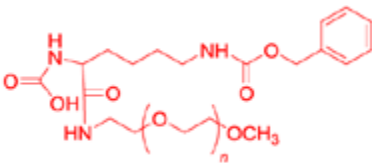
lub



lub



lub



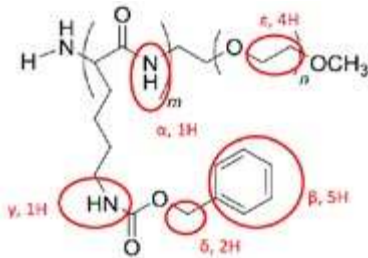
X = CO<sub>2</sub>

4.  1  2  3

1  2  3

1  2  3

5.



**Obliczenie n:**

*n* jest tożsamy z *n* w pytaniu 2, co pozwala obliczyć współczynnik konwersji  $\chi$  między względną liczbą protonów w cząsteczce i powierzchnią pików NMR (o tej samej wartości przesunięcia chemicznego jak sygnał *d* w pytaniu 1).  $n=111, A_\epsilon = 622$ , zatem  $\chi = 622/(4 \times 111) = 1,4$  ( $\chi = 1,6$  dla  $n = 100$ )

**Obliczenie m:**

Na przykład  $m = A_\beta / 5\chi = 17$  (dla  $n = 111$ ),  
 $m = 14,9$  (dla  $n = 100$ )

**Obliczenie M<sub>n</sub>:**

Liczbowo średnia masa molowa, dla  $m = 17, n = 111$ :  
 $M_n = 111 \times 44 + 262 \times 17 + 1 + 31 + 43 = 9,41 \text{ kg mol}^{-1}$ .

6. 3a:

X

Y

Z

3b:

X

Y

Z

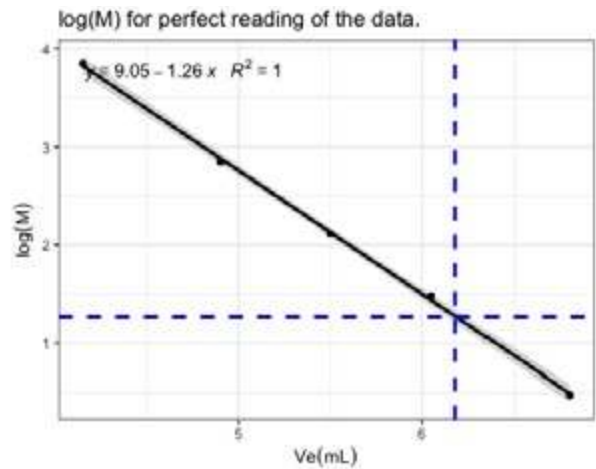
3c:

X

Y

Z

7. Objętość elucji pików  $V_e(X)$  ma maksimum dla 6,18 cm<sup>3</sup>. Graficzna zależność  $\log(M)$  od  $V_e$  przedstawiona jest na rysunku (razem z parametrami regresji liniowej).



Na podstawie krzywej kalibracyjnej można wyznaczyć wartość  $M_n(X)$ :

$\log M_n(X) = -1,26 \times 6,18 + 9,05$ , stąd  $M_n = 18,3 \text{ kg mol}^{-1}$

Obliczenie *m* na podstawie masy molowej:

$m = (M_n(X) - M(1))/262 = (M_n(X) - 44n - 75)/262$

(75 g mol<sup>-1</sup> odpowiada grupom końcowym)

lub, na przykład:

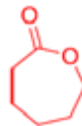
$m = [18330 - 100 \times 44 - 75]/262 = 52$  (dla  $n = 100$ )

$m = [18330 - 100 \times 44 - 75]/262 = 51$  (dla  $n = 111$ )

$m = 51$

8.

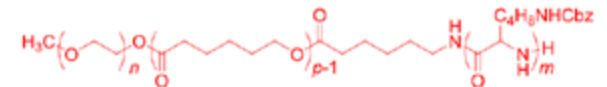
5:



7:



8:



9. A:

hydrofobowy

hydrofilowy

B:

hydrofobowy

hydrofilowy

C:

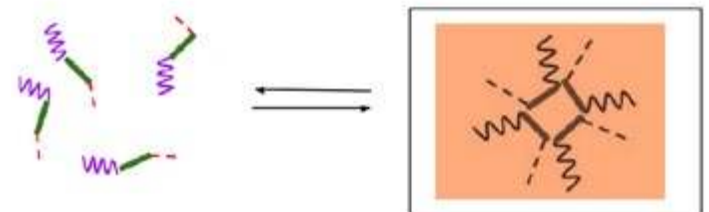
hydrofobowy

hydrofilowy

A

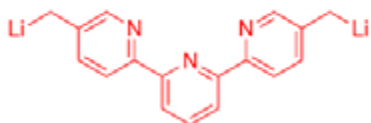
B

C

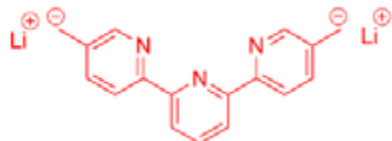


**Zadanie 7**

1. Struktura B:

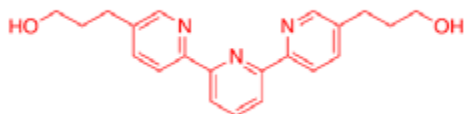


lub

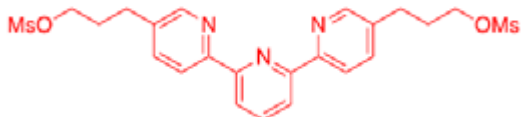


2.

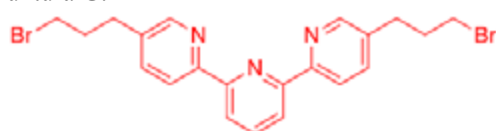
Struktura E:



Struktura F:



Struktura G:

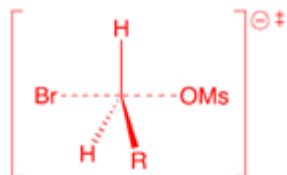


3.   $H^+$ ,  $H_2O$         $NaBH_4$ ,  $CH_3OH$   
  $OH^-$ ,  $H_2O$         $H_2$ ,  $Pd/C$ ,  $THF$

4.  Grupy opuszczające  
 Grupy zabezpieczające  
 Grupy deaktywujące  
 Grupy kierujące

5.  Elektrofilowe podstawienie aromatyczne  
 Nukleofilowe podstawienie aromatyczne  
  $S_N1$   
  $S_N2$

6. Stan przejściowy:



7. Konfiguracja elektronowa Cu(0)  
 $[Ar] 4s^1 3d^{10}$  lub  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$   
 Stopień utlenienia Cu w J: +1 ( $Cu^+$ )  
 Konfiguracja elektronowa Cu w J:  
 $[Ar] 3d^{10}$  lub  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

8.  Geometria Cu w L jest:  
 Oktaedryczna  
 Tetraedryczna  
 Kwadratowa płaska  
 Bipiramidalna trygonalna

Rozszczępienie orbitali d i schemat obsadzenia elektronami:  
 $S = 0$



9.   $CH_3CN$         $KCN$   
  $NH_4PF_6$        tren

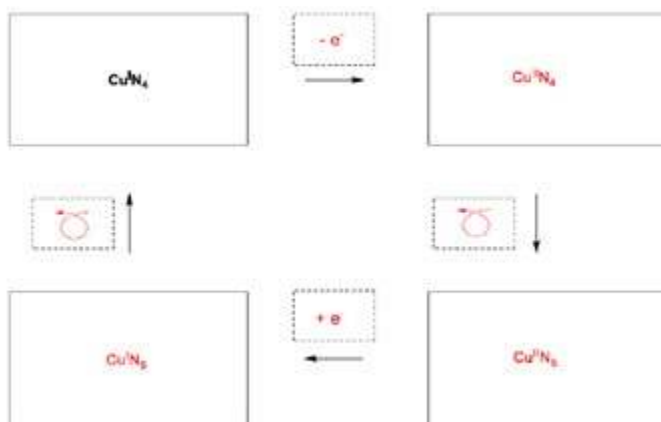
10.

Kompleks  $Cu^I N_4$  ma 18 elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

Kompleks  $Cu^I N_5$  ma 20 elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

Kompleks  $Cu^I N_4$  jest  bardziej /  mniej stabilny niż kompleks  $Cu^I N_5$

11.

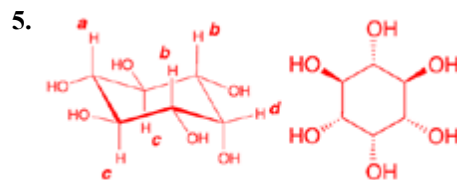


**Zadanie 8**

- 1.
- 2.

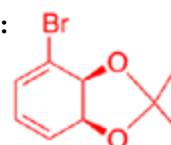
3.  $C_6H_6O_6D_6$

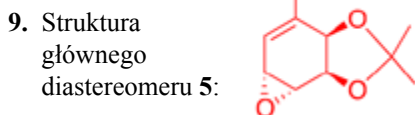
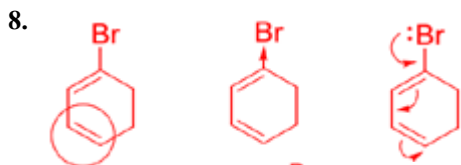
4. Liczba płaszczyzn symetrii = 1



6.  enancjomery       diastereoмеры  
 epimery       atropoizomery

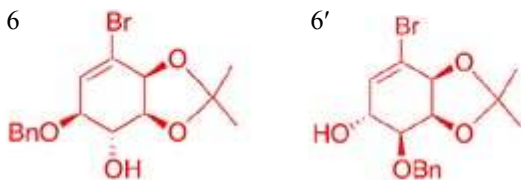
7. Struktura związku 4:



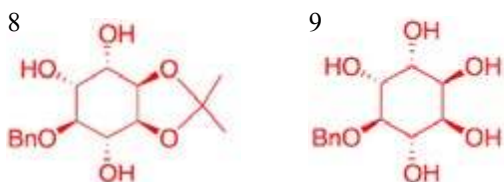


10. Liczba stereoizomerów = 2

11.



12.



13.   $H_2, Pd/C$    $HCOOH, H_2O$   
  $K_2CO_3, HF$    $BF_3 \cdot OEt_2$

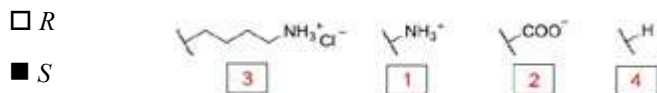
14.  enancjomery  
 epimery  
 diastereoizomery  
 atropoizomery

15.  1 → 4  6 → 7  9 → 2  
 4 → 5  7 → 8  
 5 → 6  8 → 9

Zadanie 9

1.

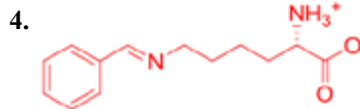
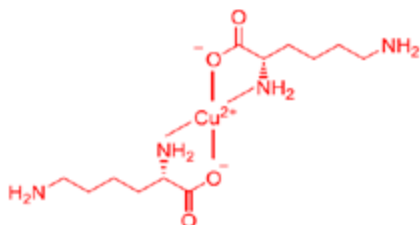
Konfiguracja: Ważność 1 > 2 > 3 > 4:



2.

- Wszystkie naturalne L-aminokwasy są lewoskrętne.  
 Naturalne L-aminokwasy mogą być lewo- albo prawoskrętne  
 Wszystkie naturalne L-aminokwasy są (S).  
 Wszystkie L-aminokwasy są (R).

3.



5. Transformacja L-lizyny w A jest:

- Rekcją enancjoselektywną.  
 Reakcją enancjospetyczną.  
 Reakcją regioselektywną.

6.

B $C_{14}H_{23}N_2O_4$ 	C $C_{13}H_{21}NO_4$ 
D 	E $C_{23}H_{34}N_2O_6S$ 
F $C_{21}H_{32}N_2O_6S$ 	

7.

- Grupa blokująca grupę aminową  
 Grupa blokująca grupę hydroksylową  
 Czynniki aktywujący w tworzeniu wiązania amidowego

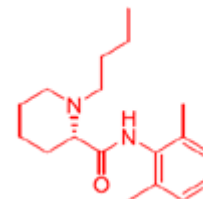
8.

- Podstawienie nukleofilowe grupy aminowej  
 Podstawienie elektrofilowe grupy aminowej  
 Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej.  
 Podstawienie elektrofilowe grupy hydroksylowej

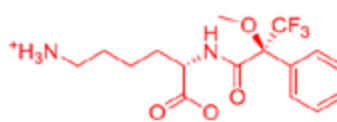
9.

- rozc. HCl  Zn/HCl  
  $K_2CO_3$    $H_2SO_4$   
 rozc.  $KMnO_4$   rozc. NaOH  
  $SOCl_2$    $PCl_5$

10. Struktura lewobupiwakainy  $C_{18}H_{28}N_2O$



11.



12.

- Dwa diastereoizomery.  
 Cztery diastereoizomery.  
 Mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów  
 Cztery związki: dwa enancjomery i dwa diastereoizomery

13.

- Spektroskopia NMR.  Spektrometria mas  
 Chromatografia cieczowa  Spektroskopia UV-vis.



## Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

## 66. Krajowa Olimpiada Chemiczna

## Etap I

**ZADANIE 1****Rozpuszczalność**

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków można opisać ilościowo za pomocą stężeniowego iloczynu rozpuszczalności  $K_{so}$ , który jest podstawową wielkością opisującą równowagi rozpuszczania w roztworach rozcieńczonych.

Na podstawie wartości iloczynu rozpuszczalności można obliczyć równowagową rozpuszczalność molową,  $S$ , która (w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) wyraża ilość moli rozpuszczonej substancji zawartej w jednym  $\text{dm}^3$  jej nasyconego roztworu.

Danych jest siedem soli trudno rozpuszczalnych w wodzie: fosforan(V) wapnia, jodek srebra(I), jodan(V) ołowiu(II), arsenian(V) kobaltu(II), jodek rtęci(II), siarczan(VI) baru i fluorek magnezu. Ujemne logarytmy dziesiętne z ich iloczynów rozpuszczalności są następujące:

$$\begin{aligned} pK_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= 32,7 & pK_{\text{AgI}} &= 16,1 & pK_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} &= 12,4 \\ pK_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} &= 28,2 & pK_{\text{HgI}_2} &= 28,5 & pK_{\text{BaSO}_4} &= 10,0 \\ pK_{\text{MgF}_2} &= 10,3 \end{aligned}$$

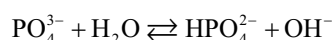
*Uwaga: W rozwiązaniach należy pominąć reakcje uboczne (np. protolizy), o ile nie jest to podane w poleceniu. W rozpatrywanych przykładach należy pominąć współczynniki aktywności, czyli posługiwać się stężeniami.*

**Polecenia:**

- Zapisz wyrażenia na iloczyny rozpuszczalności dla każdej z wymienionych soli.
- Oblicz rozpuszczalności molowe podanych soli w wodzie i uszereguj dane substancje zgodnie z rosnącą rozpuszczalnością.
- Porównaj iloczyny rozpuszczalności ( $K_{so}$ ) i obliczone rozpuszczalności molowe ( $S$ ) podanych soli. Czy szeregowi substancji ułożonych według rosnących rozpuszczalności molowych ( $S$ ), obliczonych w pkt. b, odpowiada taka sama kolejność ich iloczynów rozpuszczalności? Jeśli nie, to wyjaśnij, w przypadku których soli i dlaczego można wprost z szeregu iloczynów rozpuszczalności wnioskować o szeregu rozpuszczalności molowych? Odpowiedź zilustruj przykładowymi rozważaniami dla dwóch par z podanego wyżej zestawu soli.

Na rozpuszczalność soli mogą mieć wpływ inne substancje obecne w roztworze, w tym także wywołujące reakcje uboczne. Przykładem jest **efekt wspólnego jonu**, który

ma miejsce w przypadku wprowadzenia do roztworu substancji zawierającej przynajmniej jeden wspólny jon z solą trudno rozpuszczalną. Z kolei przykładem reakcji ubocznej wpływającej na rozpuszczalność soli jest reakcja hydrolizy. Dla fosforanów(V) przebiega ona zgodnie z równaniem:



- Oblicz rozpuszczalność molową siarczanu(VI) baru w roztworze siarczanu(VI) sodu o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Porównaj otrzymane wyniki z rozpuszczalnością siarczanu(VI) baru w czystej wodzie.

*Przedstaw dokładnie sposób prowadzenia obliczeń. Jeśli uznasz to w danym przypadku za uzasadnione, możesz skorzystać z przybliżenia upraszczającego obliczenia, tzn. równanie II stopnia uprościć do przybliżonego równania I stopnia.*

- Podaj, czy przytoczona reakcja hydrolizy fosforanu(V) zwiększa czy zmniejsza rozpuszczalność soli zawierającej dany anion.
- Czy dodatek mocnego kwasu do roztworu wpłynie na rozpuszczalność molową soli fosforanowej? Jeżeli tak, to sprecyzuj, czy zmaleje, czy wzrośnie. Odpowiedzi uzasadnij.

**ZADANIE 2****Rozkład soli**

Przeprowadzono badania dwóch soli zawierających w swoich składach takie same tlenowe aniony siarki. Związkiem **A** była bezwodna sól sodowa, natomiast związkiem **B** uwodniona sól cynkowa.

W kolbie miarowej o objętości  $100,0 \text{ cm}^3$  umieszczono  $2,52 \text{ g}$  bezwodnej soli **A**, rozpuszczono w niewielkiej ilości wody destylowanej, uzupełniono kolbę wodą do kreski i wymieszano. Otrzymano roztwór **R1** o odczynie lekko zasadowym, odbarwiający roztwór nadmanganianu potasu. Na podstawie wykonanego oznaczenia stwierdzono, że do całkowitego przereagowania  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu **R1** zużyto  $35,2 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  w środowisku kwasu siarkowego(VI).

W tyglu umieszczono próbkę związku **A** i wyprażono go w temperaturze około  $700^\circ\text{C}$  w atmosferze beztlenowej. Masa tygla nie uległa zmianie, ale wśród produktów reakcji dysproporcjonacji *red-ox* zidentyfikowano dwie nowe sole **A1** oraz **A2**. Oba związki były dobrze rozpuszczalne w wodzie, a w reakcji mieszaniny z mocnym kwasem wydzielali się gaz o bardzo nieprzyjemnym zapachu. Stwierdzono

także, że roztwór soli **A1** reaguje z azotanem(V) ołowiu(II) dając czarny osad, natomiast w reakcji roztworu związku **A2** z  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  powstaje biały osad, który występuje także w każdym akumulatorze kwasowo-ołowiowym.

W drugim tyglu umieszczono związek **B** i próbkę wyprażoną w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  w atmosferze beztlenowej. Masa próbki zmniejszyła się o  $55,2\%$  wag. W produktach rozkładu zidentyfikowano tylko związek **B1** o barwie białej, zawierający proste aniony o budowie izoelektronowej z anionami soli **A1**. Ogrzewaniu soli **B** towarzyszyło wydzielanie się gazu **X** o intensywnym, drażniącym zapachu. Produkty gazowe powstające podczas ogrzewania przepuszczono przez roztwór  $\text{NaOH}$  o stężeniu około  $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Z zateżonego roztworu wykrystalizowano następnie kryształy związku **A**.

**Polecenia:**

- Podaj wzory i nazwy soli **A1** oraz **A2**. Odpowiedź uzasadnij podając równania reakcji (w formie jonowo-cząsteczkowej) pomiędzy roztworami zawierającymi aniony tych soli z roztworem azotanu(V) ołowiu(II).
- Podaj równanie reakcji rozkładu soli **A**.
- Zapisz, w formie jonowej, równanie reakcji zachodzącej pomiędzy roztworem soli **A** z nadmanganianem potasu przebiegającej w środowisku kwasu siarkowego(VI).
- Potwierdź wzór soli **A** obliczeniami.
- Zidentyfikuj gaz **X** powstający w wyniku rozkładu soli **B**.
- Podaj wzór soli **B**, a odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Porównaj budowę przestrzenną cząsteczki gazu **X** oraz anionu soli **B**. Narysuj ich wzory elektronowe z zaznaczeniem struktur rezonansowych (jeśli występują).
- Oblicz skład mieszaniny (w % wagowych) składającej się ze związków **A** oraz **B** wiedząc, że ubytek masy towarzyszący jej rozkładowi termicznemu w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  wynosi  $36,4\%$ .

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

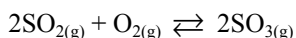
H – 1,008; O – 16,00; Na – 22,99; S – 32,07; Zn – 65,39

**ZADANIE 3**

**Równowaga chemiczna tlenków siarki w fazie gazowej**

Trójtlenek siarki (tlenek siarki (VI)) jest głównym substratem w reakcji otrzymywania kwasu siarkowego (VI). Tlenek ten otrzymuje się w reakcji utleniania dwutlenku siarki w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora, którym jest tlenek wanadu (ciało stałe).

W reaktorze o objętości  $0,1\text{ m}^3$  zmieszano  $4,0$  mole  $\text{SO}_2$ ,  $2,0$  mol  $\text{O}_2$  oraz tlenek wanadu (pomijalnie mała objętość). Po ustaleniu się równowagi reakcji:



w temperaturze  $T = 1200\text{ K}$  całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło  $p_1 = 5,0$  bar.

**Polecenia:**

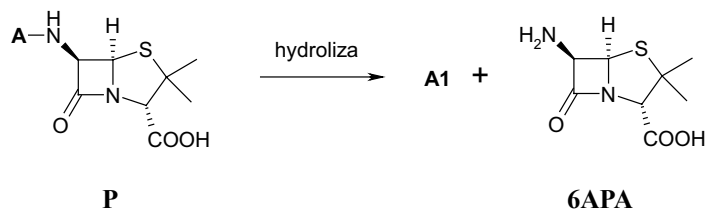
- Oblicz całkowite ciśnienie początkowe w reaktorze przed rozpoczęciem reakcji (w temperaturze  $T = 1200\text{ K}$ ). Wynik zaokrąglaj do  $0,1$  bar.
- Podaj czy po ustaleniu się równowagi w reaktorze ciśnienie uległo zmianie (nie uległo zmianie/ wzrosło/ zmalało)? Odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz liczbę moli każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do  $0,1$  mola.
- Oblicz ciśnienia cząstkowe każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do  $0,1$  bar.
- Zapisz wyrażenie na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi ( $K_p$ ) dla reakcji otrzymywania trójtlenku siarki.
- Oblicz wartość  $K_p$ . Wynik zaokrąglaj do  $0,1$ .
- Do reaktora wprowadzono dodatkowo  $8,0$  moli helu. Całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło  $p_2 = 13,0$  bar. Oblicz liczbę moli  $\text{SO}_3$  w stanie równowagi po wprowadzeniu helu. Wynik zaokrąglaj do  $0,1$  mola.
- Oblicz liczbę moli  $\text{SO}_3$  w stanie równowagi, gdyby zamiast  $8,0$  moli helu wprowadzono  $8,0$  moli tlenu. W tym przypadku całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wynosi  $p_3 \approx 12,5$  bar. Wynik zaokrąglaj do  $0,1$  mola.

Przyjmij, że gazy użyte w reakcji zachowują się jak gazy doskonałe i ciśnienie standardowe wynosi  $p^\circ = 1$  bar.  $R = 8,314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

**ZADANIE 4**

**Struktura antybiotyku**

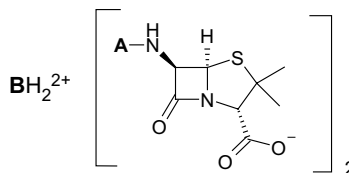
W wyniku enzymatycznej hydrolizy antybiotyku **P** powstał związek **A1** oraz kwas 6-amino-penicylanowy (**6APA**).



**Polecenia:**

- Przedstaw wzór sumaryczny związku **A1** zbudowanego z węgla, wodoru i tlenu wiedząc, że gdy próbkę  $0,34\text{ g}$  tego związku poddano spalaniu, otrzymano  $0,88\text{ g}$   $\text{CO}_2$  oraz  $0,18\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ , a jego masa cząsteczkowa jest mniejsza od  $150\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wzór uzasadnij przedstawiając obliczenia.
- Przedstaw wzory wszystkich izomerycznych związków o wzorze sumarycznym określonym w punkcie **a.** tego zadania, które:
  - nie reagują z wodą bromową;
  - ulegają reakcji z  $\text{HNO}_3$  w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - w obecności kwasu reagują z metanolem w stosunku równo molowym.

- c. Przedstaw wzory produktów utlenienia ( $\text{KMnO}_4$ , podwyższona temperatura) izomerów z punktu **b**. Produkt o najmniejszej masie cząsteczkowej powstaje w wyniku utleniania związku **A1**.
- d. Znając wzór związku **A1** przedstaw pełny wzór antybiotyku **P**.
- e. Ile centrów stereogenicznych zawarte jest w strukturze cząsteczki antybiotyku **P**? Zaznacz je gwiazdką na wzorze z punktu **d**.
- f. Jakiego rodzaju wiązanie łączy resztę **A** z pozostałą częścią cząsteczki antybiotyku **P**?
- g. Jakie jeszcze jedno wiązanie w cząsteczce antybiotyku **P** łatwo ulega hydrolizie?
- h. Przedłużone działanie antybiotyku **P** uzyskuje się przez aplikowanie go w formie soli utworzonej z pochodną 1,2-diaminoetanu, o strukturze:



Przedstaw budowę związku **B**, wiedząc, że jest związkiem symetrycznym o masie cząsteczkowej  $240,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , zbudowanym z węgla, wodoru oraz azotu, stosunek liczby atomów węgla do liczby atomów wodoru wynosi 4:5. Związek **B** ulega reakcji z  $\text{HNO}_3$  w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i można otrzymać go w wyniku alkilowania 1,2-diaminoetanu.

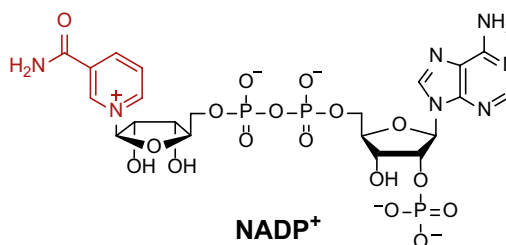
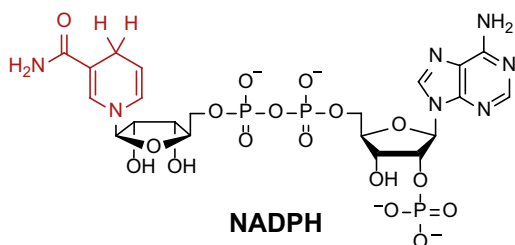
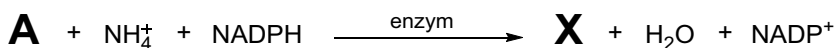
W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C – 12,01; H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00.

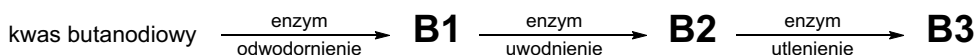
### ZADANIE 5

#### Biosynteza aminokwasów oczami chemika

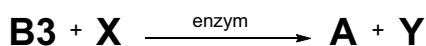
Pewien naturalny aminokwas **X** jest głównym źródłem grupy aminowej do syntezy pozostałych aminokwasów w organizmach żywych. Aminokwas ten powstaje m.in. w wyniku reakcji związku **A** z jonem  $\text{NH}_4^+$ , a następnie redukcji katalizowanej przez odpowiedni enzym (zwany aminotransferazą). W reakcji tej reduktorem jest cząsteczka NADPH, która utlenia się do  $\text{NADP}^+$  (cząsteczki tego typu, wiążące się z enzymem i niezbędne do jego aktywności, nazywamy *koenzymami*).



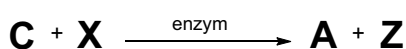
Związek **A** jest produktem pośrednim w cyklu kwasu cytrynowego (tzw. cykl Krebsa), złożonym w formie niezjonizowanej z węgla (41,11%<sub>wag.</sub>), tlenu (54,75%<sub>wag.</sub>) oraz wodoru i jest homologiem innego ważnego prekursora aminokwasów – związku **B3**, który również bierze udział w cyklu Krebsa, gdzie powstaje w trzech etapach (odwodornienie, uwodnienie, utlenienie) z kwasu bursztynowego (butanodiowego). Związek **B3** można otrzymać w laboratorium chemicznym np. przez katalityczne uwodnienie kwasu acetylenodikarboksylowego. Związek **B1** odbarwia wodę bromową.



Związek **B3** w reakcji z aminokwasem **X** w obecności odpowiedniego enzymu tworzy związek **A** oraz aminokwas **Y**:



W analogicznej reakcji ze związku **C** powstaje aminokwas **Z** o następującym składzie pierwiastkowym: 40,44%<sub>wag.</sub> C; 35,91%<sub>wag.</sub> O; 15,72%<sub>wag.</sub> N; 7,92%<sub>wag.</sub> H.



#### Polecenia:

- Narysuj wzory związków **A**, **B1**, **B2**, **B3**, **C**, **X**, **Y** oraz **Z** (bez uwzględniania konfiguracji absolutnej asymetrycznych atomów; możesz przedstawić dowolny sensowny fizycznie stan protonacyjny).
- Przedstaw strukturę enancjomerów *D* oraz *L* aminokwasów **X**, **Y** i **Z** w projekcji Fischera i zaznacz symbolem  $\text{N}$ , które z nich występują w naturalnych białkach.
- Podaj, które z etapów enzymatycznego przekształcenia kwasu butanodiowego do związku **B3** są procesami redoks – która forma koenzymu (utleniona czy zredukowana) występuje po stronie substratów?

d. Zapisz równania reakcji dysocjacji kwasowo-zasadowej aminokwasu **Z**, wychodząc z roztworu o odczynie kwasowym, przez obojętny, do zasadowego.

**Uwaga:** Jeśli nie potrafisz zidentyfikować aminokwasów **X**, **Y**, **Z**, wykonaj polecenia **b.** i **d.** dla dowolnych naturalnych aminokwasów (z wyjątkiem glicyny) – za poprawną odpowiedź otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Ścisły zapis iloczynu rozpuszczalności (na przykładzie pierwszej soli) ma następującą postać:

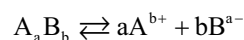
$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{c_0^5}$$

w której nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie danego indywiduum w stanie równowagi między osadem i (nasyconym) roztworem. Ze względu na podzielenie każdego stężenia przez stężenie standardowe  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  jest to wielkość bezwymiarowa. Dopuszczalny jest także i uznawany za prawidłowy zapis pomijający  $c_0$ :

$$\begin{aligned} K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 & K_{\text{AgI}} &= [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] \\ K_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 & K_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} &= [\text{Co}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 \\ K_{\text{HgI}_2} &= [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 & K_{\text{BaSO}_4} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ K_{\text{MgF}_2} &= [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \end{aligned}$$

ponieważ wartość liczbową iloczynu rozpuszczalności nie ulegnie zmianie, jeśli stężenia wszystkich indywiduów będą wyrażone w  $\text{mol dm}^{-3}$ . Wtedy także obliczane rozpuszczalności molowe będą miały wymiar  $\text{mol dm}^{-3}$ .

b. Równanie reakcji dysocjacji soli o stechiometrii  $\text{A}_a\text{B}_b$  ma postać:



której odpowiada następujące uproszczone wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{\text{A}_a\text{B}_b} = [\text{A}^{b+}]^a [\text{B}^{a-}]^b$$

Jeżeli rozpuszczalność  $S$  oznacza liczbę moli zdysocjowanej soli trudno rozpuszczalnej na  $1 \text{ dm}^3$  roztworu, to  $[\text{A}^{b+}] = a \cdot S$  oraz  $[\text{B}^{a-}] = b \cdot S$ , tym samym  $K_{\text{A}_a\text{B}_b} = (a \cdot S)^a \cdot (b \cdot S)^b$ .

Na przykładzie fosforanu(V) wapnia:

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S)^2 = 108S^5$$

Zatem

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{108}} = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Analogicznie, dla pozostałych soli:

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}} = 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2}}{4}} = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2}}{108}} = 8,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

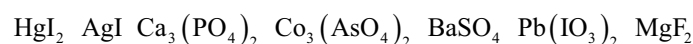
$$S_{\text{HgI}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{HgI}_2}}{4}} = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{\text{BaSO}_4}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{MgF}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MgF}_2}}{4}} = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{HgI}_2} < S_{\text{AgI}} < S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} < S_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} < S_{\text{BaSO}_4} < S_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} < S_{\text{MgF}_2}$$

Tym samym szereg substancji wygląda następująco:



c. W **ogólnym** przypadku sekwencja iloczynów rozpuszczalności **nie jest** tożsama z sekwencją rozpuszczalności molowych, ze względu na różne stechiometryczne składy różnych soli. Wynikają z tego różne zależności funkcyjne (pierwiastki różnych stopni i inne współczynniki liczbowe) między rozpuszczalnością molową i iloczynem rozpuszczalności.

Przykładowo można porównać iloczyny rozpuszczalności i rozpuszczalności molowe jodku srebra(I) i fosforanu(V) wapnia.

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} < K_{\text{AgI}}$$

Rozpuszczalność molowa fosforanu(V) wapnia

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{108}}$$

jest opisana funkcją o innej postaci matematycznej niż rozpuszczalność molowa jodku srebra(I):  $S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}}$ .

W konsekwencji, w tym przypadku ma miejsce odwrócona, w stosunku do sekwencji iloczynów rozpuszczalności, kolejność molowych rozpuszczalności tych soli:  $S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} > S_{\text{AgI}}$ .

W przypadku soli o tej samej stechiometrii, kiedy matematyczna relacja między iloczynem rozpuszczalności i rozpuszczalnością molową ma analogiczną postać, sekwencja iloczynów rozpuszczalności jest tożsama z sekwencją rozpuszczalności molowych. Przykładem może być porównanie iloczynów rozpuszczalności i rozpuszczalności molowej jodku srebra(I) i siarczynu(VI) baru.

$$K_{\text{AgI}} < K_{\text{BaSO}_4}$$

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}} \quad S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{\text{BaSO}_4}}$$

$$S_{\text{AgI}}^2 < S_{\text{BaSO}_4}^2 \quad S_{\text{AgI}} < S_{\text{BaSO}_4}$$

- d. W danej temperaturze iloczyn rozpuszczalności wiążący stężenia odpowiednich jonów jest dla danej substancji wartością stałą. Jeśli jednak zostaną wprowadzone dodatkowe jony wspólne z osadem, to ich całkowite stężenie będzie sumą stężenia pochodzącego z dysocjacji osadu i stężenia dodanego ( $x$ ).

$$K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot (S + x) = S^2 + S \cdot x$$

Ze względu na stałą wartość iloczynu rozpuszczalności oznacza to zmniejszenie rozpuszczalności osadu  $S$ . W ogólnym przypadku obliczenie nowej wartości  $S$  wymaga rozwiązania równania kwadratowego. Dotyczy to przypadku, gdy stężenie dodanych jonów siarczanowych(VI) jest porównywalne z rozpuszczalnością  $\text{BaSO}_4$  w czystej wodzie. Tak więc, skoro rozpuszczalność siarczanu(VI) baru w czystej wodzie wynosi  $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , to dla stężenia dodanego siarczanu(VI) sodu wynoszącego  $x_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , należy rozwiązać równanie kwadratowe.

$$K_{\text{BaSO}_4} = S_1^2 + S_1 \cdot x_1$$

$$\Delta = \sqrt{b^2 - 4ac} = \sqrt{x_1^2 - 4 \cdot K_{\text{BaSO}_4}}$$

$$S_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-x_1 \pm \sqrt{x_1^2 - 4 \cdot K_{\text{BaSO}_4}}}{2}$$

Ostatecznie przyjmujemy rozwiązanie, które ma sens fizyczny, co w tym przypadku oznacza dodatnią wartość stężenia. Zatem,  $S_1 = 6,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

W przypadku dodatku siarczanu(VI) sodu o stężeniu  $x_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (znacznie większego od molowej rozpuszczalności  $\text{BaSO}_4$ ) w pełni uzasadnione jest przybliżenie:

$$K_{\text{BaSO}_4} = S_2 \cdot (S_2 + x_2) \approx S_2 \cdot x_2$$

$$S_2 = \frac{K_{\text{BaSO}_4}}{0,01} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Obie wartości  $S_1 = 6,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz  $S_2 = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  są mniejsze od molowej rozpuszczalności siarczanu(VI) baru w czystej wodzie ( $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), co jest zgodne z oczekiwaniami.

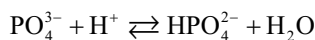
- e. Reakcja hydrolizy fosforanu(V) **zwiększa** rozpuszczalność fosforanów(V) co wynika z tego, iż ubywa w roztworze jonu fosforanowego(V)  $\text{PO}_4^{3-}$  (na rzecz jonów wodorofosforanowych  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) będącego w bezpośredniej równowadze z niezdisocjowaną solą.

Modelowo można przedstawić wpływ hydrolizy jako zjawiska odwrotnego do efektu wspólnego jonu, np. na przykładzie fosforanu(V) wapnia:

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S - y)^2$$

gdzie  $y$  oznacza ubytek jonów fosforanowych na skutek hydrolizy prowadzący do większej rozpuszczalności soli w porównaniu do sytuacji bez uwzględnienia reakcji ubocznych.

- f. Dodatek mocnego kwasu przesunie równowagę reakcji hydrolizy w prawo (zmniejszając stężenie jonów hydroksylowych). Uzasadnienie można też oprzeć na reakcji protonowania jonu fosforanowego(V), powiązanej z reakcją hydrolizy poprzez iloczyn jonowy wody.



Zatem samym dodatkiem mocnego kwasu wpływa na rozpuszczalność soli zawierających jon fosforanowy(V) – dodatek kwasu zmniejsza stężenie jonów fosforanowych(V) w roztworze, a tym samym przesuną położenie równowagi reakcji rozpuszczania w prawo, zwiększając rozpuszczalność soli.

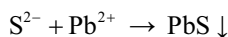
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. W wyniku reakcji rozkładu soli sodowej z tlenowym anionem siarki (związek **A**) powstają dwie inne sole sodowe. Ze względu na to, że czarnym osadem powstającym w reakcji z  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  jest siarczek ołowiu(II), to solą **A1** jest siarczek sodu –  $\text{Na}_2\text{S}$ .

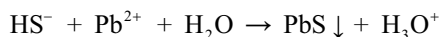
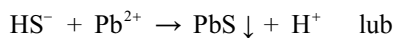
W wyniku reakcji roztworu soli **A2** z azotanem(V) ołowiu(II) powstaje biała sól – siarczan(VI) ołowiu(II), powstająca także na elektrodach w akumulatorach kwasowo-ołowiowych. Związek **A2** to siarczan(VI) sodu –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Dodatkowym potwierdzeniem jest wydzielanie się gazu o bardzo nieprzyjemnym zapachu (siarkowodoru) przy działaniu mocnym kwasem na mieszaninę produktów rozkładu związku **A**.

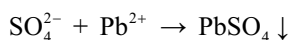
Reakcja pomiędzy roztworem soli **A1** oraz  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zachodzi zgodnie z równaniem reakcji:



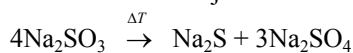
Ponieważ reakcja ta zachodzi w środowisku kwasowym, można również przedstawić zapis dla formy sprotonowanej jonu siarczkowego czyli:



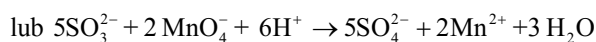
Reakcja pomiędzy roztworem soli **A2** oraz  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zachodzi zgodnie z równaniem:



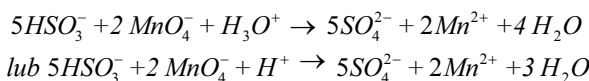
- b. Sól **A** jest bezwodną solą zawierającą anion o właściwościach redukujących (reakcja z  $\text{KMnO}_4$ ). Ulega ona dysproporcjonacji prowadząc do powstania siarczku oraz siarczanu(VI), zatem solą **A** jest siarczan(IV) sodu ulegający podczas ogrzewania rozkładowi zgodnie z równaniem reakcji:



- c.  $5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O}$



Ze względu na to, że reakcja ta zachodzi w środowisku kwasowym można również przedstawić zapis dla formy sprotonowanej jonu siarczanowego(IV), czyli:



- d. Masę molową związku **A** można wyznaczyć na podstawie wykonanego oznaczenia manganometrycznego. Liczba moli związku **A** w próbce pobranej do miareczkowania ( $50\text{ cm}^3$ ) wynosi:  $\frac{5}{2} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}$ , natomiast całkowita liczba moli związku **A** w próbce o masie  $2,52\text{ g}$  użytej do przygotowania roztworu wynosi:  $n_A = 5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}$ . Masa molowa związku wynosi zatem:

$$M_A = \frac{m_A}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}}$$

$$= \frac{2,52\text{ g}}{5 \cdot 35,2 \cdot 10^{-3}\text{ dm}^3 \cdot 0,1136\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 126\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

co potwierdza wzór związku **A**.

- e. W wyniku reakcji gazu **X** z roztworem NaOH powstaje siarczan(IV) sodu, zatem gazem **X** jest tlenek siarki(IV) –  $\text{SO}_2$ . Potwierdza to również informacja o drażniącym zapachu tego gazu.

- f. Związkiem **B** jest uwodniony siarczan(IV) cynku –  $\text{ZnSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , zatem podczas jego ogrzewania w pierwszym etapie wydziela się woda. W wyższej temperaturze następuje rozkład anionów siarczanowych(IV) z utworzeniem  $\text{SO}_2$  oraz stałego produktu **B1** – związku cynku. Aniony w tym związku są izoelektronowe z anionami siarczkowymi, czyli są to aniony tlenkowe, a związek **B1** to  $\text{ZnO}$ .

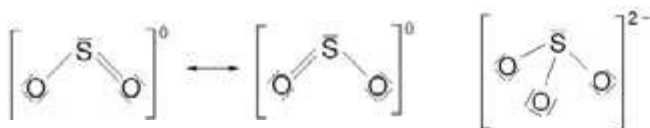
Stopień uwodnienia związku **B** można obliczyć na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas prażenia:

$$x = \frac{M_{\text{ZnO}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{(100 - \Delta m)} - \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

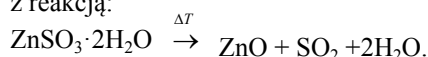
$$= \frac{81,39\text{ g/mol}}{18,02\text{ g/mol}} \cdot \frac{55,2\text{ g}}{44,8\text{ g}} - \frac{64,06\text{ g/mol}}{18,02\text{ g/mol}} = 2,0$$

Związek **B** to dwuwodny siarczan(IV) cynku –  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- g. Gazowa cząsteczka  $\text{SO}_2$  ma budowę kątową (hybrydyzacja walencyjnych orbitali siarki  $sp^2$ ), natomiast anion  $\text{SO}_3^{2-}$  ma budowę przestrzenną (hybrydyzacja walencyjnych orbitali siarki  $sp^3$ ).



- h. Skład mieszaniny związków **A** i **B** możemy obliczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy, który związany jest z dehydratacją i rozkładem tylko soli **B** zgodnie z reakcją:



Zakładając, że masa mieszaniny związków **A** i **B** wynosi  $100\text{ g}$ , to ubytek masy związany z dehydratacją oraz rozkładem soli **B** wynosi  $36,4\text{ g}$ . Na podstawie stechiometrii powyższej reakcji możemy obliczyć zawartość soli **B** w mieszaninie:

$$\% \text{ wag}_{\text{B}} = \frac{\frac{M_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta m}{M_{\text{SO}_2} + 2M_{\text{H}_2\text{O}}}}{m_A + m_B} \cdot 100\%$$

$$= \frac{181,49\text{ g/mol} \cdot 36,4\text{ g}}{64,06\text{ g/mol} + 2 \cdot 18,02\text{ g/mol}} \cdot 100\% = 66,0\%$$

a  $\% \text{ wag}_A = 34,0\%$ .

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.  $n_{\text{przed}} = 6\text{ moli}$

$$p_{\text{przed}} = \frac{n_{\text{przed}} \cdot RT}{V} \quad p_{\text{przed}} = 6,0\text{ bar}$$

- b. Po ustaleniu równowagi ciśnienie **zmałało**. Uzasadnienie: (i) porównać ciśnienie z punktu **a**, i ciśnienie podane w zadaniu lub (ii) uzasadnić, że w wyniku reakcji tworzy się mniej moli gazu, co powoduje spadek ciśnienia.

c.

	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
$n_{\text{przed}}$	4	2	0
$\Delta n$	$-2x$	$-x$	$+2x$
$n_{\text{równ}}$	$4-2x$	$2-x$	$2x$

$$n_{\text{crówn}} = 6-x$$

$$n_{\text{crówn}} = \frac{p_1 V}{RT} \quad n_{\text{crówn}} = 5,0\text{ moli}$$

$$x = 1,0\text{ mol}$$

$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
2,0 mole	1,0 mol	2,0 mole

- d.  $p_{\text{równO}_2} = \frac{n_{\text{równO}_2} RT}{V}$

Analogicznie dla  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ .

$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
2,0 bar	1,0 bar	2,0 bar

- e.  $K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)}$ , gdzie  $p^\circ$  – ciśnienie standardowe

- f.  $K_p = 1,0$  (lub  $0,9$  w zależności od przyjętych zaokrągleń)

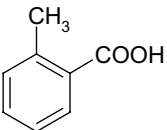
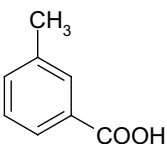
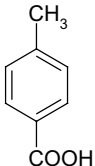
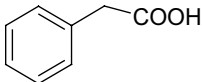
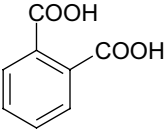
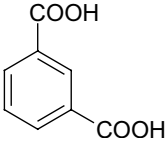
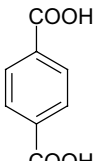
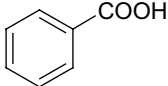
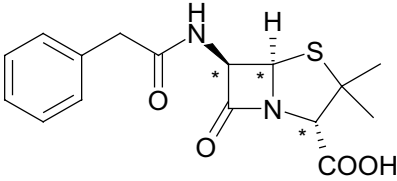
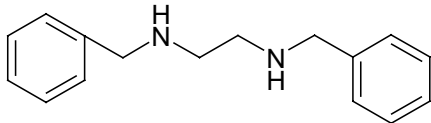
- g. Dodanie helu nie wpłynie na liczbę moli reagentów w stanie równowagi.

$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
2,0 mole	1,0 mole	2,0 mole

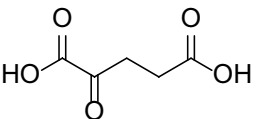
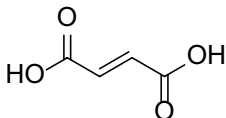
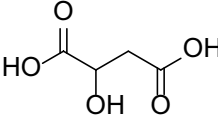
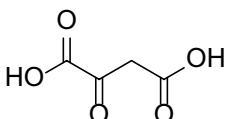
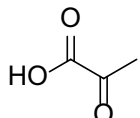
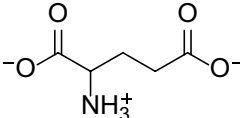
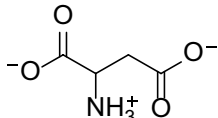
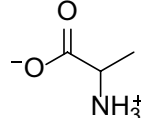
h. Po dodaniu 8 moli tlenu całkowita liczba moli w stanie równowagi ( $n_{\text{crown}}$ ) będzie wynosić  $13-x_3$ . Dla ciśnienia 12,5 bar  $x_3$  wynosi 0,5 mola, więc liczby moli gazów wynoszą:

SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
$2 - 2x_3$	$9 - x_3$	$2 + 2x_3$
1,0 mol	8,5 mola	3,0 mola

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

a.	<p>Obliczenie stosunku wagowego pierwiastków w próbce :                  węgiel: 44,01 g CO<sub>2</sub> zawiera 12,01 g C stąd w próbce - <math>12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,88 \text{ g} / 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,24 \text{ g C}</math>;                  wodór: 18,016 g H<sub>2</sub>O zawiera <math>2 \times 1,008 \text{ g H}</math> stąd w próbce - <math>2 \times 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,18 \text{ g} / 18,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ g H}</math>;                  tlen: <math>0,34 \text{ g} - (0,24 \text{ g} + 0,02 \text{ g}) = 0,08 \text{ g O}</math>.                  Skład związku w molach: C - <math>0,24 \text{ g} / 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ mola}</math>; H - <math>0,02 \text{ g} / 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ mola}</math>;                  O - <math>0,08 \text{ g} / 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,005 \text{ mola}</math>.                  Stosunek C:H:O w związku <b>A1</b> wynosi 0,02:0,02:0,005 czyli 4:4:1 lub wielokrotność.                  Warunki zadania spełnia związek o wzorze sumarycznym <b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>.</p>			
b.				
c.				
d.				
e.	Związek posiada 3 centra stereogeniczne, jak zaznaczono na rysunku w punkcie <b>d</b> .			
f.	Wiązanie amidowe (lub peptydowe)			
g.	Bardzo podatne na hydrolizę jest wiązanie amidowe (laktamowe) w czteroczłonowym pierścieniu antybiotyku <b>P</b> .			
h.				

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

a.	<p><b>A</b></p> 	<p><b>B1</b></p>  <p><i>Izomer Z również jest punktowany</i></p>	<p><b>B2</b></p> 	<p><b>B3</b></p> 
	<p><b>C</b></p> 	<p><b>X</b></p> 	<p><b>Y</b></p> 	<p><b>Z</b></p> 

b.	enancjomery <i>D</i>	enancjomery <i>L</i>
X	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ +\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array} \quad \textcircled{\text{N}}$
Y	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ +\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array} \quad \textcircled{\text{N}}$
Z	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ +\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \textcircled{\text{N}}$
c.	Przekształcenie	Forma redoks koenzymu
	kwas butanodiowy → B1	Utleniona
	B2 → B3	Utleniona
d.	$\text{H}_3\text{N}^+ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(=\text{O})\text{OH} \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{H}_3\text{N}^+ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(=\text{O})\text{O}^- \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Paulina Mieldzić, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Kamila Zarębska i Piotr Garbacz, zadanie 4 – Ewa Witkowska, zadanie 5 – Marcin Warmiński

## Nanowarstwy ochronią przed zakażeniami



**Cienkie antybakteryjne warstwy metali, którymi można pokryć klamki w szpitalach, łóżka, elementy chirurgiczne, a nawet tkaniny, mogą stać się kamieniem milowym w walce z rozprzestrzenianiem się chorób w placówkach medycznych – twierdzą naukowcy z Instytutu Fizyki PAN**

**oraz Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.**

Fizycy stworzyli nanowarstwy i opracowali metody nanoszenia ich na trójwymiarowe powierzchnie. Pracownicy Instytutu Medycyny Weterynaryjnej SGGW wybrali te o najlepszych właściwościach antybakteryjnych. Utworzone nanowarstwy mogłyby znaleźć zastosowanie w szpitalach, gdzie do zakażeń lekoopornymi bakteriami dochodzi bardzo często, ale także mogłyby być stosowane na klamkach w publicznych toaletach, na poręczach w autobusach i wszędzie tam, gdzie mogą znajdować się bakterie.

„To innowacyjne rozwiązanie tworzenia powłok antybakteryjnych, które zabijają albo zatrzymują rozmnażanie i wzrost mikroorganizmów, może z sukcesem być zastosowane do pokrywania produktów przemysłowych, medycznych, filtrów do uzdatniania

wody, a także w przetwórstwie żywności, przy przygotowywaniu i pakowaniu” – wylicza dr A. Słońska-Zielonka z SGGW, tegoroczna laureatka nagrody Lider Innowacji w kategorii kobieta wynalazca.

Badaczka uściśla, że w szpitalach będzie można pokrywać nanowarstwami nie tylko klamki, ale również elementy chirurgiczne, jak cewniki i implanty ortopedyczne, czy nawet chronić nimi opatrunki, fartuchy laboratoryjne i maseczki chirurgiczne.

Podkreśla, że na większość szczepów bakterii odpowiedzialnych za tzw. zakażenia szpitalne nie działają leki służące do ich zwalczania. Antybiotykooporność bakterii to poważny problem medyczny. Pomimo coraz większej liczby skutecznych leków i terapii, rośnie liczba szczepów bakterii opornych na działanie powszechnie stosowanych antybiotyków.

Póki bakterie świetnie radzą sobie z lekami, naukowcy próbują innych sposobów ochrony przed zakażeniami. Jednym z nich jest wykorzystanie nanowarstw, czyli warstw tlenków metali o grubości kilkudziesięciu nanometrów. Dotąd wykorzystywano je w elektronice i do produkcji ogniw fotowoltaicznych. Okazało się jednak, że wykazują także właściwości antybakteryjne. Cała idea polega na tym, by stworzyć takie nanowarstwy, które będą pokrywać różne gotowe już produkty i dzięki temu eliminować lub znacznie ograniczać namnażanie się na nich i rozprzestrzenianie bakterii chorobotwórczych.

PAP – Nauka w Polsce

## Grzyby kontra leki przeciwnowotworowe

**Grzyby, które potrafią rozkładać związki o skomplikowanej budowie chemicznej, mogą być przydatne w oczyszczaniu środowiska, szczególnie wód, z leków używanych w chemioterapii.**

Cytostatyki to leki przeciwnowotworowe używane w chemioterapii. „Ogólnie mówiąc, wywołują one spowolnienie lub całkowite zablokowanie replikacji DNA, czyli powielania materiału genetycznego w komórkach nowotworowych. Jednocześnie są to substancje, które mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. Przepadałam wpływ dwóch wybranych przez mnie cytostatyków na trzech poziomach troficznych: roślina (Rzęsa drobna) przestała rosnąć, skorupiak (Rozwielitka wielka) przestał się poruszać, bakteria (*Pseudomonas putida*) przestała się namnażać. To wszystko w tak niskich stężeniach tych substancji, że wyniki badań pozwoliły je zakwalifikować do grupy związków bardzo toksycznych” – mówiła doktorantka Marcelina Jureczko, biotechnolog z Politechniki Śląskiej w rozmowie z PAP.

Problemem jest więc oczyszczanie wód z pozostałości tych leków. Jureczko zwróciła uwagę, że coraz częściej pacjenci stosują chemioterapię doustną w domach, a niecałkowicie zmetabolizowane substancje aktywne z tych leków (czasem to nawet do 70 proc. przyjętej dawki) są przez nich wydalane i trafiają do ścieków komunalnych.

„Niestety, obecnie stosowane metody oczyszczania ścieków nie radzą sobie z rozkładem tych związków, więc często całkowicie nienaruszone przepływają one przez systemy i trafiają do wód – powierzchniowych, gruntowych, a nawet pitnych, co jest chyba najbardziej przerażające. Cytostatyki to przecież leki wywołujące działania: mutagenne, teratogenne, kancerogenne, embriotoksyczne i genotoksyczne, więc z jednej strony mogą leczyć raka, ale z drugiej go wywoływać” – podkreśliła Jureczko.

Badane przez naukowców stężenie cytostatyków w środowisku nie jest duże, jednak – jak wskazała doktorantka – nie zmniejsza to zagrożenia; poza tym może tu również działać tzw. efekt chroniczny, czyli długotrwałe oddziaływanie ich na różne organizmy.



Pomysłem Jureczko na rozwiązanie tego problemu jest wykorzystanie grzybów – a nie bakterii, które obecnie są używane w oczyszczaniu ścieków. „Grzyby mają zdolność rozkładania wielu związków o skomplikowanej budowie chemicznej. Dzieje się tak, ponieważ mają niskospecyficzne enzymy, dzięki którym są w stanie rozkładać ligninę i celulozę. Ale okazuje się, że te enzymy przyczyniają się również do rozkładu innych związków np. barwników, pestycydów czy różnych farmaceutyków, więc dłaczego nie wykorzystywać ich również do usuwania pozostałości leków przeciwnowotworowych ze środowiska” – mówiła badaczka.

Doktorantka sprawdza przydatność wykorzystania do tego grzybów białej zgnilizny drewna poprzez dwa mechanizmy: sorpcję (pochłanianie) substancji przez porowatą powierzchnię grzybów (grzybnię) oraz biodegradację tych substancji poprzez wytwarzane przez grzyby enzymy (...).

PAP – Nauka w Polsce, Agnieszka Kliks-Pudlik

## Kropki kwantowe do zadań specjalnych

Naukowcy z Warszawy we współpracy z kolegami z Grenoble zrobili kolejny krok milowy w kierunku otrzymywania stabilnych kropek kwantowych tlenku cynku (ZnO QDs) do zastosowań w nowoczesnych technologiach oraz w nanomedycynie. Wykorzystując zaawansowaną technikę DNP-NMR naukowcy jednoznacznie udowodnili, że ZnO QDs wytworzone metodą metaloorganiczną znacznie przewyższają QDs otrzymane tradycyjną metodą zol-żel zarówno pod względem stabilności, jak i stopnia uporządkowania warstwy organicznej stabilizującej nieorganiczny rdzeń ZnO. Nanokryształiczny tlenek cynku (ZnO NCs) z powodu swoich unikalnych właściwości jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych tlenkowych nanomateriałów półprzewodnikowych. Właściwości fizykochemiczne nanostruktur ZnO są w dużej mierze uwarunkowane zastosowaną metodą ich syntezy.

Wytwarzanie stabilnych ZnO NCs o zadanych właściwościach fizykochemicznych jest jednak wciąż ogromnym wyzwaniem dla chemików. W szczególności dotyczy to nanocząstek o rozmiarach

od 1 do 10 nm, czyli tzw. kropek kwantowych (QDs). Ostatnio naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (ICF PAN) w Warszawie i Politechniki Warszawskiej (PW) we współpracy z Interdyscyplinarnym Instytutem Badawczym w Grenoble (IRIG), wykorzystując technikę DNP-NMR (spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego z dynamiczną polaryzacją jądrową) dokładnie przebadali stabilność i charakter powierzchni ZnO QDs wytworzonych oryginalną metodą metaloorganiczną oraz porównali je z kropkami wytwarzanymi tradycyjną metodą zol-żel. Równolegle prowadzono badania nad projektowaniem i wytwarzaniem kwantowych kropek ZnO QDs stabilnych w środowisku biologicznym oraz nad określeniem parametrów fizykochemicznych wpływających na ich aktywność biologiczną. Wspomniane badania zostały opublikowane w renomowanych czasopismach „Angewandte Chemie” i „Scientific Reports”.

[http://www.ichf.edu.pl/ICf191203a\\_PL.pdf](http://www.ichf.edu.pl/ICf191203a_PL.pdf)

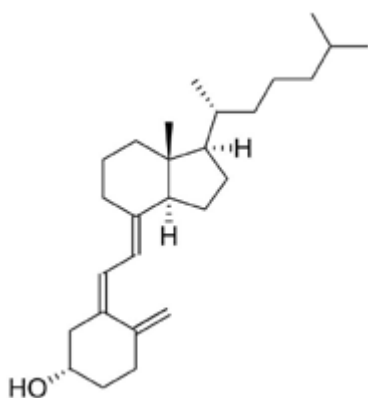
# Hormony sterydowe i kwasy żółciowe

Co łączy hormony płciowe, kwasy żółciowe i witaminę D? Choć wydaje się, że te związki pełnią odmienne role w organizmie, to jednak one wszystkie biosyntetyzowane są z tego samego substratu – cholesterolu i zawierają w cząsteczkach specyficznie zbudowany cykliczny szkielet węglowy (lub jego fragment), powstający w toku kilkietapowych reakcji biochemicznych z alifatycznych substratów.

Joanna Kurek

Hormony to złożone związki organiczne o różnej budowie wytwarzane w organizmach zwierzęcych przez gruczoły wewnętrznego wydzielania (dokrewne) lub tkanki układu hormonalnego i bezpośrednio lub za pośrednictwem układu limfatycznego przekazywane do krwi. Obieg krwi przynosi je do różnych organów. W organizmach ludzkich większość hormonów ulega dezaktywacji w wątrobie.

Hormony są regulatorami procesów życiowych, niektóre z nich działają na ustrój bezpośrednio, inne pośrednio, co oznacza, że warunkują prawidłowe funkcjonowanie poszczególnych gruczołów dokrewnych i umożliwiają wytwarzanie swoistych hormonów przez te gruczoły. Brak lub niedobór hormonów zakłóca równowagę fizjologiczną ustroju zwierzęcego i prowadzi do różnorodnych schorzeń, które można wyleczyć poprzez podawanie czystych hormonów. Gałąź medycyny zajmująca się schorzeniami układu hormonalnego to endokrynologia.

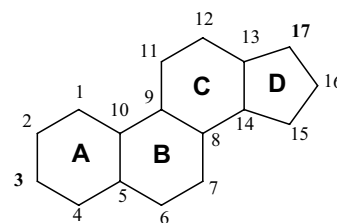


Rysunek 1. Struktura witaminy D<sub>3</sub>

Pojęcie hormonów uległo nieco rozmyciu od czasu ich odkrycia. W konsekwencji obecnie nie ma już ściśle ustalonych substancji hormonalnych, które należą do różnych klas związków chemicznych. Zatarł się też podział na witaminy i hormony, czego przykładem jest aktywna postać witaminy D<sub>3</sub> (cholekalcyferol, Rys.1), którą można uznać za hormon, a jej produkcja przebiega kolejno w skórze, wątrobie i nerkach. Można jednak zaproponować sposoby klasyfikacji hormonów ze względu na miejsce ich wytwarzania (gruczoły) lub chemiczną budowę cząsteczki.

## Steroidy

Steroidy są to związki szeroko rozpowszechnione w przyrodzie występujące w roślinach, organizmach zwierzęcych i w organizmach prostych, jak na przykład drożdże. Dzielimy je na: sterole (cholesterol, 7-dehydrocholesterol i ergosterol), kwasy żółciowe i hormony płciowe. Zbudowane są z czteropierścieniowego szkieletu węglowego cyklopentanoperhydrofenantrenu (inaczej steranowego, Rys. 2). Jest to uwodorniony układ fenantrenu z dodatkowym pięcioczłonowym pierścieniem (pier-



Rysunek 2. Szkielet węglowy steranu (cyklopentanoperhydrofenantrenu) z oznaczeniem pierścieni oraz numeracją atomów węgla.

ścień D). Dla steroli charakterystyczna jest obecność grupy hydroksylowej w pozycji C-3. Cząsteczki steroidów zawierają co najmniej jedno wiązanie podwójne.

Jak wynika z rys. 1, w cząsteczce witaminy D<sub>3</sub> nie ma wiązania między atomami C-9 i C-10; tego typu związki noszą nazwę seko-steroidów.

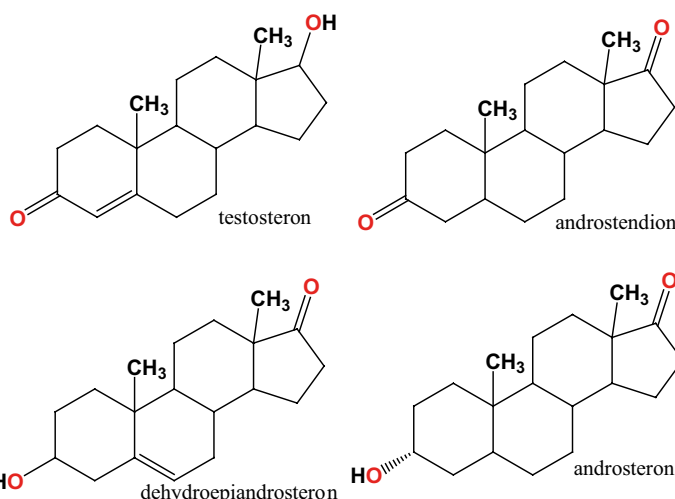
## Cholesterol

Cholesterol po raz pierwszy został wyizolowany w 1770 roku. Związek ten występuje w wielu organach, znajduje się we wszystkich komórkach, a szczególności w błonach komórkowych. W wątrobie, w której jest głównie syntetyzowany, przekształcany jest w **kwasy żółciowe** i **hormony płciowe**, a także w **hormony kory nadnerczy** (kortykosteroidy). W tkankach nerwowych wchodzi w skład tzw. otoczki mielinowej. Ponadto stanowi 10-15% suchej masy mózgu. W tkance tłuszczowej obok cholesterolu zawarty jest 7-dehydrocholesterol (prowitamina D<sub>3</sub>), przekształcany pod wpływem światła w witaminę D<sub>3</sub>. Duży udział w diecie nasyconych kwasów tłuszczowych zwiększa poziom cholesterolu, natomiast w obecności wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) jego poziom ulega obniżeniu. W osoczu krwi cholesterol występuje jako składnik lipoprotein. W związku z tym, że organizm potrafi biosyntetyzować cholesterol, dla zdrowia człowieka zbędne, a nawet zgubne mogą być jego duże, dodatkowe dawki przyswajane przez organizm wraz ze spożytym pokarmem. Przy nadmiernym stężeniu cholesterolu we krwi dochodzi do gromadzenia się pochodnych tego związku w połączeniu z jonami wapnia, tworzących nierozpuszczalne sole, które odkładają się w ścianach naczyń krwionośnych (miażdżycy) lub formują w pęcherzyku żółciowym kamienie żółciowe. Złogi w postaci kamieni żółciowych mogą zawierać nawet do 90% cholesterolu. Wydalanie cholesterolu, w zależności od frakcji (HDL, LDL) następuje głównie przez wątrobę, gdzie dochodzi do przekształcenia w jego pochodne oraz bezpośrednio przez błonę śluzową jelita.

Odpowiednikiem cholesterolu w mikroorganizmach np. u drożdży jest *ergosterol* (prowitamina D<sub>2</sub>).

## Hormony płciowe męskie

Produkcja hormonów męskich następuje w gonadach męskich – jądrach, które zbudowane są z pętli kanalików nasiennych krętych. W ścianach tych kanalików znajdują się pierwotne komórki płciowe oraz komórki podporowe Sertolego. Pomiedzy kanalikami nasiennymi znajdują się komórki śródmiąższowe Leydiga wydzielające *testosteron*. Poza testosteronem do męskich hormonów płciowych wytwarzanych w jądrach zalicza się: *androstendion*, *dehydroepiandrosteron* oraz *androsteron* – wykrywany w moczu (Rys. 3). Zadaniem hormonów męskich, a w szczególności testosteronu jest regulowanie rozwoju męskich organów płciowych oraz drugorzędowych cech płciowych.



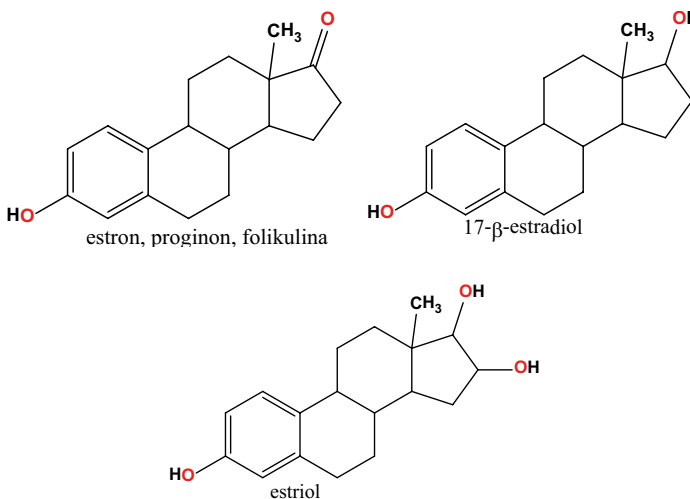
Rysunek 3. Męskie hormony płciowe

U mężczyzn estrogeny (żeńskie hormony płciowe) produkowane są w niewielkich ilościach w jądrach i przez korę nadnerczy.

## Hormony płciowe żeńskie

Za produkcję żeńskich hormonów odpowiadają jajniki, które rozpoczynają swoją aktywność dopiero w okresie dojrzewania. Poziom hormonów żeńskich w organizmie zmienia się cyklicznie w trakcie trwania cyklu miesięcznego. *Estron*, *estradiol* i *estriol* (Rys.4.) są naturalnie obecne w organizmach kobiet, natomiast *progesteron* wytwarzany jest wyłącznie w trakcie ciąży. Występują też w organizmach mężczyzn, a ich niedobór w jądrach może być powodem niepłodności.

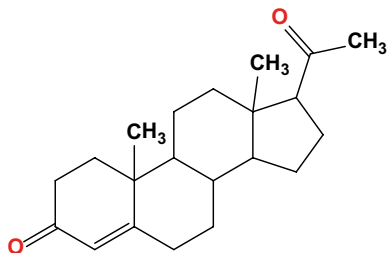
Należy zauważyć, że *estron*, *progionon* i *folikulina* (Rys. 4.) są związkami o tym samym wzorze, różniącymi się jedynie postaciami polimorficznymi o różnych temperaturach topnienia.



Rysunek 4. Wzory strukturalne żeńskich hormonów

## Hormon ciała żółtego – progesteron

W trakcie ciąży w organizmach kobiet oraz innych ssaków wytwarzany jest hormon **progesteron** (Rys. 5). Powstaje on w tak zwanym ciałku żółtym, które jest wytwarzane przez jajniki, gdy dojrzały już pęcherzyk pęknie. Ponadto znajduje się w łozysku i moczu kobiet w ciąży. Zadaniem tego hormonu jest podtrzymywanie procesu ciąży oraz pobudzenie gruczołów mleknych.



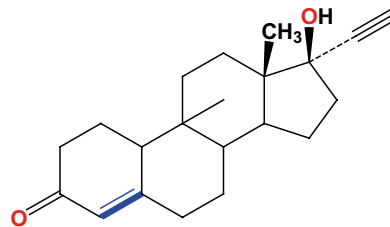
Rysunek 5. Struktura progesteronu

## Historia pigułki antykoncepcyjnej

Rozważania o żeńskich hormonach płciowych warto powiązać z badaniami nad pigułkami antykoncepcyjnymi. W połowie XX wieku znacząco spadła śmiertelność, także wśród dzieci, co było związane ze zwiększonym przestrzeganiem zasad higieny, wynalezieniem nowych leków i środków odkażających, rodziny nie były już zatem „zmuśzane” do posiadania gromadki dzieci, tak by przynajmniej jedno dożyło pełnoletności. Sytuacja ta spowodowała rozpoczęcie badań nad skutecznym, farmakologicznym ograniczeniem dzietności. Teoretycznie mógłby nim być progesteron, jako hormon wytwarzany w trakcie ciąży w sposób ciągły, co zapobiega dalszej owulacji, czyli stanowiący naturalny czynnik uniemożliwiający wywołanie kolejnej ciąży w trakcie już istniejącej. Jednak w praktyce progesteron nie sprawdził się jako doustny środek antykoncepcyjny, gdyż przy takim podawaniu okazał się mało efektywny, skuteczne byłyby natomiast jedynie iniekcje z niego wykonane. Podjęto więc prace nad wytworzeniem bardziej wygodnego w stosowaniu związku. Syntetyczny środek imitujący działanie progesteronu miał być odporny na soki żołądkowe, steroid do jego syntezy łatwo dostępny, a także odpowiednio stabilny w warunkach laboratoryjnych.

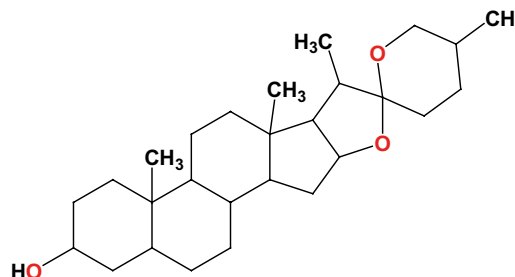
Pierwszym takim związkiem, który wykazywał działanie antykoncepcyjne, była pochodna progesteronu, wprowadzona na rynek farmaceutyczny w 1960 r. pod nazwą **noretyndron** (Rys. 6). Jest rzeczą znaną, że wywołało to prawdziwą rewolucję obyczajową, której efektem było między innymi znaczne zwiększenie liczby kobiet podejmujących pracę zawodową.

Historia syntezy tego związku wiąże się z nazwiskiem amerykańskiego chemika Russella Markera, który pracował nad tanią i prostą metodą syntezy steroidu – **kortyzonu**. W związku z tym, iż steroidy w organizmach zwierzęcych występują w nieznacznych ilościach, ich izolacja z moczu czy narządów rozrodczych była bardzo czasochłonna



Rysunek 6. Budowa cząsteczki noretyndronu.

i nieekonomiczna. Celem było zatem skuteczne izolowanie steroidów z surowców roślinnych, w których jest tych związków znacząco więcej. Sukcesem okazało się pozyskiwanie z kolokwoju saponiny steroidowej – **sarsapogeniny**, przekształcaniej następnie do steroidu **sarsasapogeniny** (Rys. 7).



Rysunek 7. Budowa cząsteczki sarsasapogeniny

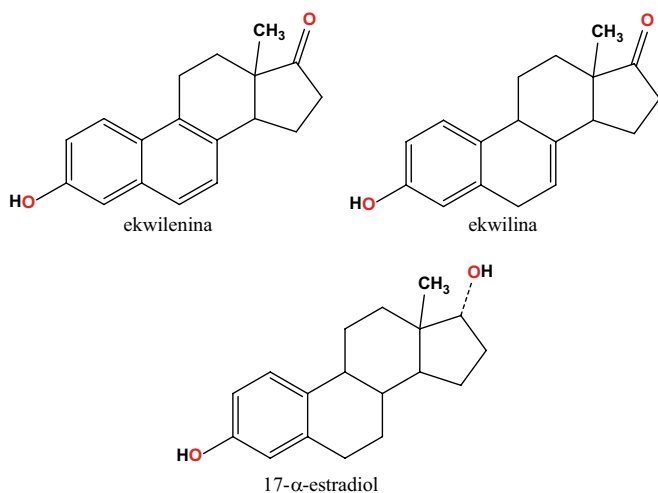
W konsekwencji Marker opracował metodę otrzymywania związków sterydowych, w tym progesteronu, która jest stosowana współcześnie pod nazwą „degradacji Markera”. Kolejną rośliną, z której pozyskał steroid – **diosgeninę**, był meksykański pochrzyn. Związek ten też posłużył do otrzymania progesteronu i innych steroidów w toku degradacji Markera. W 1944 roku Marker założył w Meksyku firmę farmaceutyczną Syntex, która w niedługim czasie stała się światowym gigantem w produkcji różnorodnych steroidów.

Carl Djerassi, inny chemik pracujący w firmie Syntex, miał za zadanie otrzymać **progestín**, związek o podobnym działaniu jak progesteron, ale stosowany do podtrzymania ciąży u kobiet, które wcześniej poroniły. W wyniku tych prac w 1951 roku opatentowano związek o działaniu 8 razy bardziej skutecznym od progesteronu – właśnie wspomniany wyżej **noretyndron**, który można było przyjmować doustnie, na początku w dawce 10 mg, następnie zmniejszonej do 5 mg i w końcu do 2 mg. Wtedy jednak miał to być tylko lek hormonalny na zaburzenia miesiączkowania i zapobiegający poronieniom.

Do wspomnianych tabletek dodawano też niewielkie ilości **estrogenu** zmniejszającego skutki uboczne stosowania tego leku. Obecnie stosuje się tabletki dwuskładnikowe: np. estrogen i progestagen czy etynyloestradiol i gestoden, zawierające odpowiednio znacznie niższą zawartość hormonów np. estrogenu 0,03 mg i progestagenu 0,15 mg oraz 0,02 mg etynyloestradiolu i 0,075 mg gestodenu. Nowszą wersją są jednoskładnikowe tabletki „ultralekkie” o zawartości progestagenu 0,075 mg. Kolejne generacje pigułek wprowadzanych na rynek charakteryzują się coraz to niższą dawką syntetycznych hormonów.

## Hormony żeńskie innych ssaków

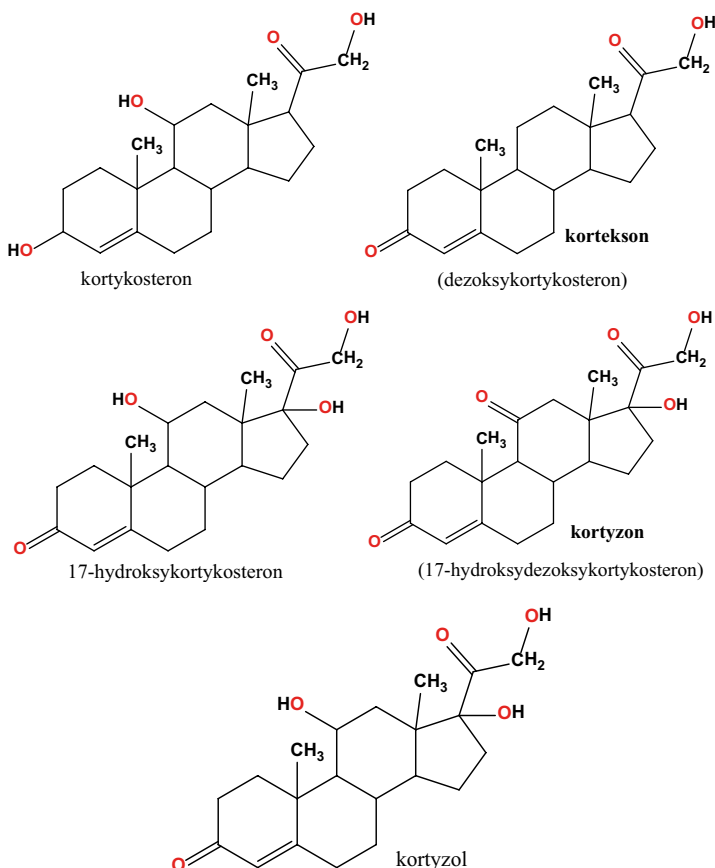
Okazuje się, że w moczu ssaków takich jak kłaczce znajdują się także żeńskie hormony płciowe (steroidowe), takie jak *ekwilenina*, *ekwilina* i *estradiol* (Rys. 8).



Rysunek 8. Przykładowe hormony płciowe innych ssaków

## Hormony kory nadnerczy

Obecność hormonów kory nadnerczy w organizmie jest niezbędna do podtrzymania życia. Hormony te regulują procesy glukoneogenezy, fosforylacji i gospodarki mine-



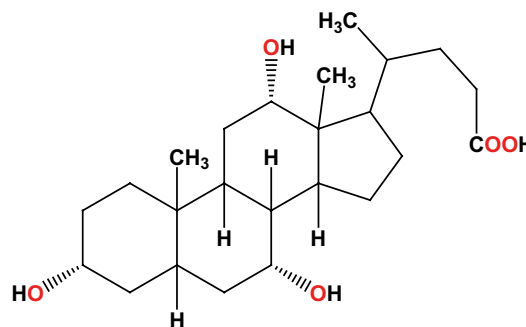
Rysunek 9. Wybrane hormony kory nadnerczy

ralnej jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Do hormonów wydzielanych przez ten narząd należy zaliczyć, m. in.: *glikokortykoidy* (regulują przemianę węglowodanów w organizmie, metabolizm glukozy, odkładanie się glikogenu w wątrobie i mięśniach) oraz *mineralokortykoidy* – odpowiedzialne za regulację bilansu elektrolitów w organizmie (Rys. 9). Ich niedobór prowadzi do choroby Addisona polegającej na braku apetytu oraz zakłóceniu w wydzielaniu wody i soli mineralnych, a ponadto wywołuje brunatną pigmentację skóry oraz obniżenie poziomu cukru i zarazem wzrost poziomu mocznika we krwi. Wszystkie te czynniki powodują osłabienie mięśni.

Wśród tych hormonów *kortyzon* wykazuje silne działanie przeciwzapalne i jest stosowany, na przykład, w reumatoidalnym zapaleniu stawów. W związku z zapotrzebowaniem na ten steroid jako użyteczny lek, prowadzi się jego syntezę laboratoryjną za pomocą wcześniej już wspomnianej degradacji Markera, a jako substrat służy wspomniana wyżej *diosgenina*, steroid pozyskiwany z surowca roślinnego.

## Kwasy żółciowe

W metabolizmie triacylogliceroli biorą udział tzw. *kwasy żółciowe*, (Rys. 10.) w postaci odpowiednich soli. Ich synteza odbywa się w wątrobie, gromadzone są w pęcherzyku żółciowym w postaci różnych kwasów cholewowych, a następnie wydzielane do jelita cienkiego. Kwasy żółciowe są końcowymi produktami metabolizmu *cholesterolu*, przy czym około 90% dziennej wytworzonej ich ilości (ok. 20 -30 g) ulega ponownej resorpcji w jelicie i włączeniu do obiegu wątrobowo-jelitowego. Zadaniem tych związków jest rozdrabnianie kuleczek tłuszczowych, czyli działanie emulgujące, a ponadto aktywują lipazy odgrywając istotną rolę w procesach trawienia i wchłaniania tłuszczów. Przykładem jest kwas cholowy (Rysunek 10) będący składnikiem żółci i obecny także w jelitach.

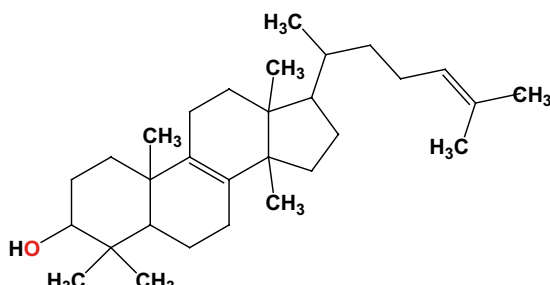


Rysunek 10. Kwas żółciowy – kwas cholowy.

## Inne steroidy

Związki steroidowe o różnorodnym działaniu występują też w innych organizmach zwierzęcych i roślinnych. U stawonogów, skorupiaków, pajęczaków, owadów obecne są *ekdysteroidy* – hormony (kokonowe) linienia

i metamorfozy. *Lanosterol* (Rys. 11.) jest składnikiem tłuszczu zwierzęcego wełny owczej jakim jest **lanolina**. U roślin rozpowszechnione są sterole, takie jak: *stigma-sterol* i *sitosterol*. Saponiny występujące u roślin (np. *digitonina*), czy digitaloidy oraz alkaloidy steroidowe (np. *solanina* w ziemniakach) są pochodnymi steroli (często w postaci glikozydów).



Rysunek 11. Wzór strukturalny lanosterolu

U roślin występują też **fitohormony** regulujące komórkowe procesy fizjologiczne np. warzywa strączkowe zawierają duże ilości **fitoestrogenów**, substancji działających na organizm podobnie jak estrogeny – żeńskie hormony, dlatego zaleca się spożycie tych warzyw kobietom po 40. roku życia, gdyż korzystnie zmniejszają objawy menopauzy.

Na zakończenie warto dodać, że do związków zawierających w swojej strukturze układ steranu, należą także glikozydy nasercowe – *kardenolidy* i *bufadienolidy*, izolowane z takich roślin jak naparstnica czy konwalia majowa. Najogólniej mówiąc, ich działanie polega na zwiększeniu siły skurczów mięśnia sercowego przy jednoczesnym zmniejszeniu ich częstotliwości. Jest to zjawisko bardzo charakterystyczne dla ludzi, podczas gdy zwierzęta nie wykazują tak silnej reakcji na tego typu substancje.

## Podsumowanie

Steroidy obejmują dużą grupę różnorodnych związków i choć zawierają w cząsteczkach taki sam charakterystyczny czterocykliczny szkielet steranu, to rodzaj podstawników w poszczególnych miejscach tego układu powoduje, że spełniają złożone funkcje: hormonów płciowych, kwasów żółciowych, czy też glikozydów nasercowych. Ich biosyntetycznym prekursorem jest cholesterol. Ponadto zarówno w świecie roślinnym jak i zwierzęcym znajduje się mnóstwo związków zawierających ten charakterystyczny szkielet. Steroidy są bardzo interesujące, a ich właściwości powodują, że dąży się do pozyskiwania metodami laboratoryjnymi zarówno już znanych związków, jak i nowych pochodnych o potencjalnie ciekawych właściwościach biologicznych.

## Zadania

1. Znając numerację poszczególnych atomów węgla w cząsteczce cholesterolu wskaż położenie poszczególnych podstawników i nazwij je.
2. Określ, czy w cząsteczkach cholesterolu, testosteronu i estriolu zawarte są asymetryczne atomy węgla. Jeśli tak, to ile i które są to atomy węgla znajdujące się w szkielecie steranu.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

## Literatura:

- [1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, wydanie III uzupełnione, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [2] W. Z. Traczyk, Fizjologia człowieka w zarysie, 2005.
- [3] W. F. Ganong, Fizjologia, Podstawy fizjologii lekarska. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1997.
- [4] J. Kączkowiak, Podstawy biochemii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [5] E. Białecka-Floriańczyk, J. Włostowska, Chemia organiczna Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [6] Kostowski, Z.S. Herman Farmakologia. Podstawy farmakoterapii. Wydawnictwo Lekarskie PZWL 2003.
- [7] P. Karlsen, Zarys biochemii, cz.2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
- [8] P Le Couteur, J. Burreson, Guzki Napoleona - jak 17 cząsteczek zmieniło historię. Wydawnictwo Książkowe Twój Styl, Warszawa 2004.

## I. PRENUMERATĘ NA ROK 2020 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2020* na stronie [www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl) i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- **e-mailem:** [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com) ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

### Cena prenumeraty w 2020 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
<b>Dwumiesięczniki</b>				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Geografia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

## II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

1. **RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie [www.prenumerata.ruch.com.pl](http://www.prenumerata.ruch.com.pl). Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: [prenumerata@ruch.com.pl](mailto:prenumerata@ruch.com.pl) lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 [prenumerata.warszawa@garmondpress.pl](http://prenumerata.warszawa@garmondpress.pl).
3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: [www.kolporter.com.pl](http://www.kolporter.com.pl).
4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: [www.poczta-polska.pl](http://www.poczta-polska.pl). Infolinia w godz. 8.00–22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).

III. **NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE** dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com).

Zamów prenumeratę przez Internet

[www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/](http://www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/)

# Co, jak i dlaczego?



- ✓ Co wskazuje elektroskop?
- ✓ Jak zagotować wodę, nie podgrzewając jej?
- ✓ Czy energia może zniknąć?
- ✓ Czy satelity stacjonarne są rzeczywiście stacjonarne?
- ✓ Czy można zobaczyć siłę?
- ✓ Jak zmierzyć częstotliwość ruchu skrzydełek pszczoły?
- ✓ Dlaczego opony w samochodach Formuły 1 są szerokie?
- ✓ Jak powstaje deszcz? A jak powstaje burza?
- ✓ Dlaczego w Ziemi jest więcej żelaza niż złota?
- ✓ Czy elektrony stanowiące prąd elektryczny płyną do nas z elektrowni?
- ✓ Jak obliczyć rozmiary atomu?
- ✓ Jak długo zachodzi Słońce?

Wydanie specjalne  
w wersji elektronicznej  
(plik PDF)

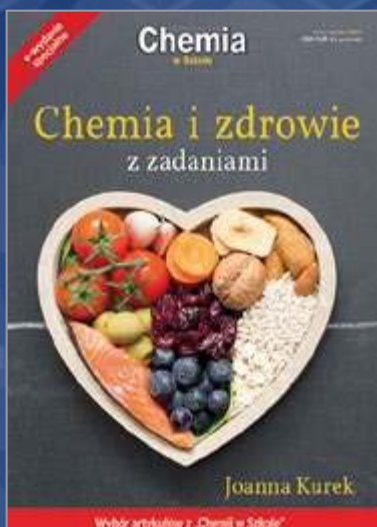
**Tylko 15 zł!**

Formularz zamówienia na stronie: [www.aspress.com.pl/specjalne/](http://www.aspress.com.pl/specjalne/)

# WYDANIA SPECJALNE

w wersji elektronicznej – pliki PDF

## Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata, leki. Sól, pomidory, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino



- Co i jak wpływa na nasze zdrowie?
- Co nam pomaga?
- Co nam szkodzi?
- Co nas leczy?
- Co nas truje?

## 42 propozycje dla szkolnego laboratorium

- Badanie gleby
- Atramenty sympatyczne
- Żelazo i jego związki
- Wskaźniki pH
- Chemia na wesoło
- Ogniwa galwaniczne



Cena  
1 wydania  
już od  
**10 zł!**

## Każdy może eksperymentować! Dowiedz się:



- Jak otrzymać metaliczne, a jak chemiczne rośliny?
- Co i jak można zrobić z piasku.
- Jak wyhodować chemicznego węża?
- Czy zielona herbata może świecić?
- Do czego chemikowi przydaje się aspiryna?

## 283 zadania w 9 zestawach

- Zadania powtórzeniowe
- Przykładowe zestawy zadań maturalnych
- Odpowiedzi i rozwiązania
- Klucze odpowiedzi i zasady punktacji



Szczegóły i formularz zamówienia na: [ww.aspress.com.pl/specjalne/](http://ww.aspress.com.pl/specjalne/)