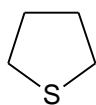


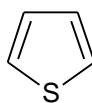


Gaz ziemny to bezwonny surowiec energetyczny. Jego głównym składnikiem jest metan, który zmieszany z powietrzem tworzy mieszaninę wybuchową zdolną obracać w ruinę ogromne budynki. Co najmniej raz w roku w trosce o bezpieczeństwo odbiorców gazu Polska Spółka Gazownictwa przeprowadza akcję przewonienia gazu ziemnego, na skutek czego zwiększa się ilość środka nawaniającego w sieci gazowej i w związku z tym zapach gazu staje się intensywniejszy. Umożliwia to wykrycie ewentualnych nieszczelności sieci lub instalacji gazowych <sup>(1)</sup>. Nawanie gazu ziemnego odbywa się w tzw. stacjach nawaniania gazu, urządzeniach, które do przepływającego w rurze strumienia gazu wstrzykują odpowiednią ilość substancji nawaniającej. Odbiorcy gazu ziemnego nie mają bezpośredniego kontaktu z tym związkiem, ponieważ spala się ona całkowicie w płomieniach palników <sup>(2)</sup>.

Obecnie powszechnie stosowanymi środkami nawaniającymi są organiczne związki siarki lub ich mieszaniny. W Polsce prawie wyłącznie stosuje się tetrahydrotiofen (THT) heterocykliczny związek chemiczny będący nasyconą pochodną tiofenu <sup>(3)</sup>. W krajowym systemie gazowniczym obowiązuje reguła, że woń gazu powinna być dobrze wyczuwalna dla jego stężenia w powietrzu równego 1/5 dolnej granicy wybuchowości <sup>(3)</sup>. Próg wyczuwalności zapachu dla THT wynosi 1 ppb  $\approx 3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  <sup>(4)</sup>.



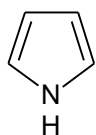
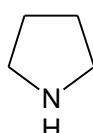
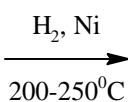
THT



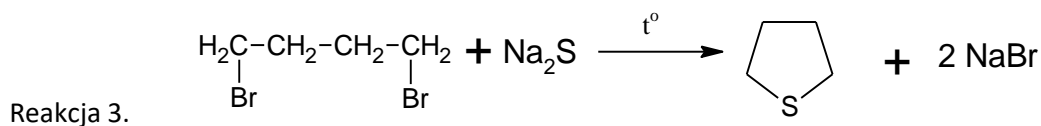
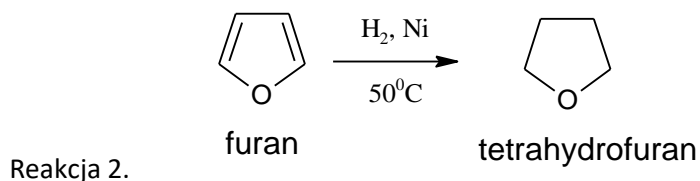
tiofen

W warunkach pokojowych tetrahydrotiofen jest gęstą i oleistą cieczą o bardzo intensywnym zapachu. Jest substancją szkodliwą dla zdrowia, wchłania się do organizmu poprzez układ oddechowy i przez skórę. Podczas pracy z THT należy zachować szczególną ostrożność, ponieważ opary są cięższe od powietrza i gromadzą się przy powierzchni i mogą tworzyć z powietrzem mieszaninę wybuchową <sup>(5)</sup>.

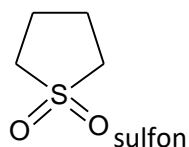
Tetrahydrotiofen, w przeciwieństwie do innych związków heterocyklicznych o podobnej strukturze np. tetrahydrofuranu (reakcja 1) czy pirolidyny (reakcja 2), otrzymuje się z łańcuchowych dihalogenopochodnych alkanów (reakcja 3), ponieważ tiofen zatruwa większość katalizatorów. Nasycenie pirolu czy furanu powoduje zniszczenie ich struktury aromatycznej <sup>(6)</sup>.

pirol  
K -  $10^{-14}$ pirolidyna  
K -  $10^{-3}$ 

Reakcja 1.



THT jest substancją mało reaktywną i stabilną chemicznie, jednak z silnymi utleniaczami reaguje on w gwałtowny sposób. Najbardziej skuteczną metodą neutralizacji chemicznej THT są procesy utleniania chemicznego <sup>(4)</sup>. Utlenianie tetrahydrotiofenu prowadzi do powstania 1,1 – ditlenku tetrahydrotiofenu (sulfonu) używanego jako rozpuszczalnik <sup>(6)</sup>.



Na podstawie:

(1) <https://www.psgaz.pl/przewonienie-gazu-ziemnego> (dostęp: 14.02.2019).

(2) <http://www.portalnaukowy.edu.pl/index.php/jak-to-dziaa-/236-nawanianie-gazu-ziemnego> (dostęp: 14.02.2019).

(3) A. Huszał, *Kontrola poziomu nawonienia paliw gazowych*, „Nafta i Gaz” 2009, 2.

(4) A. Huszał, *Usuwanie THT z nawonionego gazu ziemnego, rozprowadzanego siecią przesyłową, z użyciem sorbentów ciekłych*, „Nafta i Gaz” 2010, 5.

(5) <https://pl.wikipedia.org/wiki/Tetrahydrotiofen> (dostęp: 14.02.2019).

(6) R.T. Morrison, R.N.Boyd, *Chemia organiczna 2*, PWN, Warszawa 1997.

**Zadanie 1.** Podkreśl wybrane określenia dotyczące właściwości THT, tak aby powstały zdania prawdziwe.

Tetrahydrotiofen o wzorze sumarycznym  $C_4H_4S$  /  $C_4H_8S$  należy do grupy heterocyklicznych tioeterów / związków aromatycznych. Z uwagi na swoje apolarne właściwości w wodzie rozpuszcza się **bardzo dobrze** / minimalnie, natomiast bardzo dobrze / **bardzo słabo** rozpuszcza się w węglowodorach, alkoholach i eterach.

**Zadanie 2.** Określ typ hybrydyzacji atomów węgla w cząsteczce tiofenu i w cząsteczce THT.

Typ hybrydyzacji atomów węgla w cząsteczce tiofenu:  $sp^2$

Typ hybrydyzacji atomów węgla w cząsteczce THT:  $sp^3$

**Zadanie 3.** Uzupełnij tabelkę, wpisując wzory półstrukturalne odpowiednich izomerów 1,4-dibromobutanu, substancji, z której można otrzymać THT.

Rodzaj izomerii	Wzór izomeru I	Wzór izomeru II
Położenia podstawnika	$\begin{array}{c} H_2C-CH-CH_2-CH_3 \\   \quad   \\ Br \quad Br \end{array}$	$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH-CH_3 \\   \quad   \\ Br \quad Br \end{array}$
nazwa	1,2-dibromobutan	2,3-dibromobutan
szkieletowa	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_2C-C-CH_3 \\   \quad   \\ Br \quad Br \end{array}$	$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH-CH_3 \\   \quad   \\ Br \quad Br \end{array}$
nazwa	1,2-dibromo-2-metylopropan	2,3-dibromobutan

**Zadanie 4.** Uzasadnij, dlaczego furan i pirol można zaliczyć do związków aromatycznych, a tetrahydrofuran i pirolidynę już nie.

Cząsteczki furanu i pirolu i cząsteczkami płaskimi, wszystkie atomy tworzące pierścień mają hybrydyzację  $sp^2$ . W cząsteczkach furanu i pirolu elektrony atomów węgla tworzące wiązanie  $\pi$  oraz elektrony z wolnej pary elektronowej na atomie tlenu i azotu, w sumie jest ich 6, zajmują orbitale p. Nakładanie się tych orbitali p prowadzi do wytworzenia zdelokalizowanych chmur elektronów  $\pi$  – jednej powyżej, a jednej poniżej płaszczyzny pierścienia. Cząsteczki tetrahydrofuranu i pirolidyny nie są płaskie i nie mają zdelokalizowanych elektronów  $\pi$ .



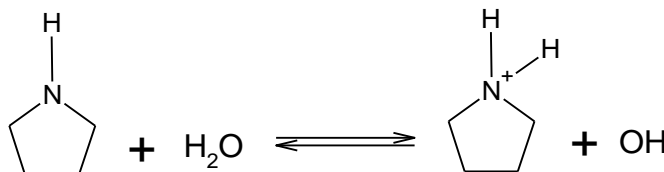
**Zadanie 5.** Na podstawie wartości stałych dysocjacji oceń charakter zasadowy pirolu i pirolidyny.

Uzupełnij poniższe zdanie, wstawiając znak <, >, = oraz wpisując nazwę wybranego związku.

Następnie zapisz równanie reakcji uzasadniające charakter zasadowy wybranego związku.

Wartość stałej dysocjacji pirolu jest < wartości stałej dysocjacji pirolidyny, wobec tego silniejszy charakter zasadowy ma **pirolidyna**.

Równanie reakcji:



**Zadanie 6.** Na podstawie obliczeń określ, czy zapach THT będzie wyczuwalny w pomieszczeniu o rozmiarach 3m x 4m x 2,5m, jeśli w powietrzu znajduje się 0.000001 mola tetrahydrotiofenu.

$$V_{\text{pomieszczenia}} = 3\text{m} \cdot 4\text{m} \cdot 2,5\text{m} = 30\text{m}^3$$

$$\text{Masa THT} = 0.000001 \text{ mol} \cdot 88\text{g/mol} = 8.8 \cdot 10^{-5}\text{g} = 88 \mu\text{g}$$

$$\text{Próg wyczuwalności zapachu dla THT wynosi} \quad 3,7 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

$$88 \mu\text{g} \text{ ---- } 30 \text{ m}^3$$

$$X \text{ ---- } 1\text{m}^3 \quad x = 2.93 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

Zapach THT nie będzie wyczuwalny w tym pomieszczeniu.