Zadania z 54. IChO

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 4
lipiec/sierpień 2022
359 (LXV) indeks 354562
CENA 35,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Niewidoczne zagrożenie
MYKOTOKSYNY

Tajemnice zapachu Chanel № 5
oraz domowe sposoby produkcji perfum

$Mg(OH)_2$
Mocny czy słaby elektrolit?

DOŚWIADCZENIA

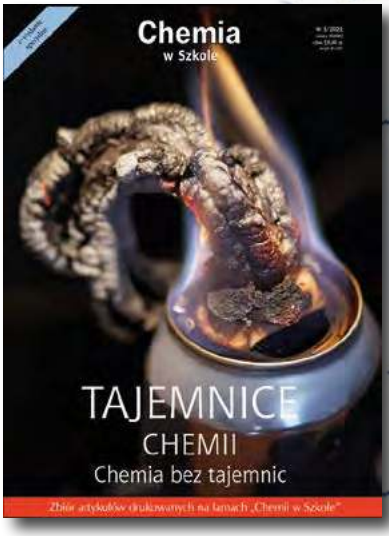
Niezwykłe światło
O toksycznym chlorze i chemiluminescencji wzbudzonego azotu

ISSN 0411-8634
9 770411 863204 08

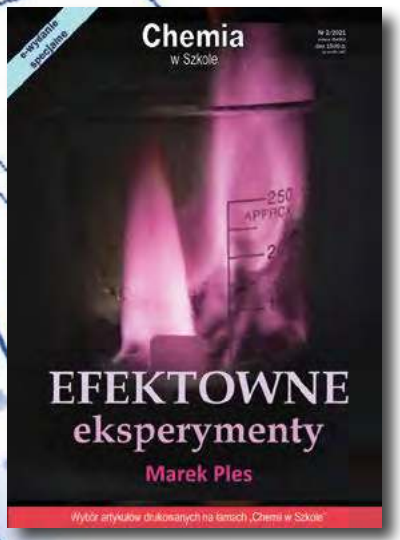
epodsa.pl

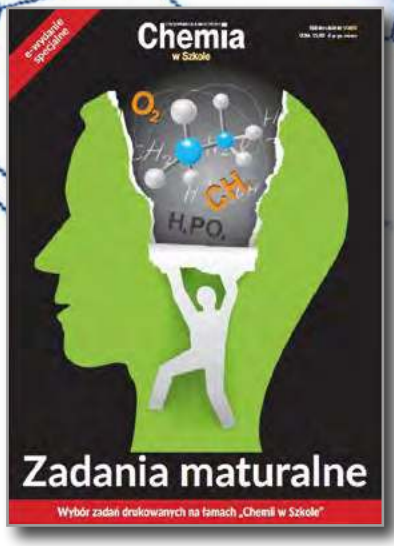
Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Cena
od 10 zł
za PDF





Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 14612527ec

Szanowni Państwo!

Wraz z nieuchronnie zbliżającym się końcem szkolnych wakacji pragniemy Państwa powitać kolejnym barwnym (w każdym znaczeniu tego słowa) numerem naszego czasopisma. W ramach treści możliwie adekwatnej do przełomu lata i jesieni przypominamy, jakie niebezpieczeństwa mogą na nas czyhać ze strony mykotoksyn, powstających na produktach zbożowych, owocach, warzywach i w ich przetworach – oczywiście z chemicznego punktu widzenia, o czym w swoim opracowaniu pisze Pani dr Joanna Kurek. Dla równowagi, aby nie pozostawiać Państwa jedynie w poczuciu zagrożenia, proponujemy aromatyczną wycieczkę w krainę piękna, czyli opowieść o historii najsłynniejszych perfum – Chanel N° 5, pióra zafascynowanej tym tematem Pani dr inż. Anny-Marii Tryby, która pomoże Państwu nawet przygotować własne perfumy. Kto wie, może eksperymentując odkryją Państwo zapach, który zdystansuje nawet Chanel N° 5? Warto spróbować...

Z kolei piękno barw, których źródłem są chemiluminescencyjne reakcje chemiczne, z właściwą sobie pasją i fascynacją tego typu zjawiskami przekazuje Państwu po raz kolejny Pan mgr Marek Ples. Proszę zwrócić uwagę, że opisywane w artykule reakcja, w której źródłem światła są wzbudzone cząsteczki azotu, to bardzo mało dziś znany przykład chemiluminescencji, szczególnie w zestawieniu z analogicznym zjawiskiem dla wzbudzonego, singletowego tlenu.

Chciałbym też zwrócić Państwa uwagę na niezwykle przydatny dla nauczycieli artykuł o tym, czy słabo rozpuszczalny wodorotlenek magnezu jest silną czy słabą zasadą. Wiele lat temu pisaliśmy o tym (wciąż dyskutowanym) problemie na naszych łamach, ale Pan mgr Damian Mickiewicz podejmuje ten temat na nowo, w oryginalny, właściwy sobie - żywy i pełen swady sposób i przy okazji opisuje nieczęsto uwzględnianą rolę tworzenia par jonowych w roztworach dysocjujących związków jonowych. I co ważne, na koniec następuje jednoznaczna odpowiedź na pytanie zawarte w tytule artykułu.

Jak co roku w powakacyjnym numerze naszego czasopisma, zamieszczamy sprawozdanie z kolejnej, 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej, która w minionym roku szkolnym powróciła do formy z czasów przed pandemią i z 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO), niestety po raz trzeci rozegranej zdalnie. Mimo to udział w IChO wzięła rekordowa liczba krajów, bo aż 83 i mimo tak silnej konkurencji ponownie wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale, w tym od dawna wyczekiwany jeden medal złoty, dwa srebrne i jeden brązowy. Redakcja przyłącza się do gratulacji dla naszych młodych chemików i ich nauczycieli!

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
• Pierwszy bezemisyjny traktor na... amoniak • Temperatura topnienia czy zamarzania? • Grafen zmierzy ciśnienie krwi... • Hydrożel na pragnienie... • Chmury z innych światów

38 **Chemia zapachów, czyli co kryje się w Chanel N° 5** • Anna Maria Tryba
„Kobieta bez zapachu to kobieta bez przyszłości" zwykła mawiać Coco Chanel, słynna kreatorka mody i twórczyni najbardziej pożądanego przez kobiety zapachu – *Chanel N° 5*. Jakie składniki zatem kryją w sobie te perfumy, że prawie każda kobieta chce doświadczać owej „przyszłości" właśnie z tym zapachem?

42 **Mykotoksyny – niewidoczne zagrożenie** • Joanna Kurek
Bakterie, wirusy, drożdżaki i grzyby pleśniowe to naturalne otoczenie człowieka. Wiele z nich wywołuje różne stany chorobowe, co powoduje, iż wciąż poszukuje się metod walki z nimi. Oprócz różnorodnych infekcji bakteryjnych i wirusowych szczególnego rodzaju zagrożenie stwarzają różne związki chemiczne – **mykotoksyny** (lub **mikotoksyny**), wytwarzane przez grzyby pleśniowe jako toksyczne metabolity wtórne.

Metodyka i praktyka szkolna

6 **$Mg(OH)_2$ – mocny czy słaby elektrolit?** • Damian Mickiewicz
Chociaż wiele osób oczekuje systemu zero-jedynkowego, a więc odpowiedzi: tak lub nie, to sprawa wymaga nieco dłuższej dyskusji oraz analizy tematu.

14 **Niezwykłe światło – o toksycznym chlorze i chemiluminescencji wzbudzonego azotu** • Marek Ples
Bardzo sobie cenię wszelkie procesy fizyczne oraz chemiczne, które pozwalają na przedstawienie i wyjaśnienie różnorodnych zjawisk w interesujący, a często także efektowny sposób. Jednym z typów tego rodzaju reakcji są te, podczas których dochodzi do chemiluminescencji. Cieszą się one wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli, nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość edukacyjną, ale też piękny i często zaskakujący efekt wizualny.

Olimpiady i konkursy

20 **Sprawozdanie z 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2021/2022** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

26 **Sprawozdanie z 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

30 **54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne – część I** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski

Chemia w Szkole
CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

CENA 35,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Dreamstime

NUMER 4 LIPIEC/SIERPIEŃ 2022 359 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) Adres redakcji ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 Wydawca Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com Prenumerata Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata/, e-mail: szewczyk24@gmail.com Reklama Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com Skład i łamanie ScanSystem.pl Ewa Szelatyńska Druk i oprawa Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

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

eprasa.pl 14612527ec

Pierwszy bezemisyjny traktor na… amoniak

Warkot i spaliny wydobywające się z typowego traktora to wrażenia, które nie sprawiają nikomu przyjemności, a wręcz przyczyniają się do troski o nasze środowisko. Z tym większą nadzieją należy powitać najnowszy wynalazek amerykańskiej firmy *Amogy* – pierwszy w historii bezemisyjny traktor napędzany… amoniakiem, co ogólniej oznacza postęp w dekarbonizacji sektora transportu ciężkiego. Sceptyków takiego rozwiązania od razu uprzedzamy, że ten prototypowy, ale naprawdę działający model może pracować w sposób ciągły przez kilka godzin. Ściślej rzec biorąc, w części mechanicznej wykorzystana została standardowa konstrukcja ciągnika średniej wielkości, w którym oryginalny silnik Diesla zamieniono na nowatorskie źródło energii.

Dla nas kluczowa jest oczywiście chemiczna strona realizacji takiego przedsięwzięcia. Wbrew (być może) pozorom źródłem energii nie jest bezpośrednie spalanie amoniaku w tlenie, lecz przebiegająca w klasycznych już dziś wodorowo-tlenowych ogniwach paliwowych, o mocy 100 kW, reakcja utleniania wodoru do wody na anodzie i redukcji tlenu do wody na katodzie (w kontakcie z kwasowym lub zasadowym roztworem elektrolitu). Wodór w tej instalacji pochodzi z krakingu amoniaku – związku o dużej gęstości energii i z tego wynika pozytywna ekonomiczna charakterystyka całego przedsięwzięcia.

Tankowanie paliwa polega na pobieraniu ciekłego amoniaku w sposób analogiczny do paliw tradycyjnych. Aktualnie trwają pracę nad podwyższeniem mocy traktora do 1 MW jeszcze w tym roku. Trzeba podkreślić, że traktor to tylko przykładowe urządzenie możliwe do napędzania amoniakiem. Ze względu na jego wspomnianą wyżej dużą gęstość energii jest on także używany jako dodatek do klasycznego

paliwa lotniczego lub paliwa do napędzania statków w transporcie morskim, z perspektywą przejścia na zastosowanie jako czystego paliwa. Transformacji tej będzie sprzyjać istniejąca już na całym świecie bogata infrastruktura do przechowywania i transportu amoniaku, używanego w różnych gałęziach przemysłu chemicznego.

[1] https://www.onet.pl/informacje/swiat-oze/to-pierwszy-traktor-na-amoniak-nie-emituje-spalin/yth1s66,30bc1058
[2] https://arstechnica.com/cars/2022/06/worlds-first-ammonia-powered-zero-emissions-tractor-starts-testing/
[3] https://www.youtube.com/watch?v=4D8u4oULeCE

Temperatura topnienia czy zamarzania?

Czyż to nie to samo? – zapyta zapewne każdy Czytelnik… Nowoodkryte materiały potrafią jednak wykazywać niezwykłe właściwości, których interpretacja stanowi kolejne potwierdzenie, że chemii od fizyki oddzielić się nie da. Nie opowiemy tu jednak, ściśle rzecz biorąc, o topnieniu i zamarzaniu jako typowych przemianach fazowych pierwszego rodzaju, lecz o anomalnym wpływie temperatury na zachowanie pewnego neodymowego materiału.

Wzrost temperatury, związany z dostarczaniem energii do układu, oznacza ogólnie, iż jego elementy przejawiają coraz mniejszy stopień uporządkowania – na przykład, coraz intensywniej drgające wokół położeń równowagi cząsteczki wody w stałym lodzie są w stanie pokonać energię międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i powstaje ciekła woda. Nikt nie twierdzi, że możliwe byłoby powstanie lodu pod wpływem ogrzewania ciekłej wody. W przypadku materiałów o właściwościach magnetycznych, złożonych zatem z elementów (atomów) obdarzonych spinem, ze wzrostem temperatury ułożenie spinów powinno stawać się coraz bardziej losowe aż do całkowitego zniszczenia uporządkowania.

Zaskakujące odkrycie dotyczy anomalnego zachowania neodymu, tworzącego jedno z tzw. szkieł spinowych, czyli materiałów, w których istnieje lokalne uporządkowanie spinów (momentów magnetycznych), bez wykazywania jednak wypadkowego, globalnego momentu magnetycznego. Kiedy temperatura takiego neodymowego materiału została podwyższona od -268°C do -265°C, spiny, zamiast przybrać bardziej losowe ułożenie, niejako „zamarzły", tworząc wzór odpowiadający powstaniu fazy magnetycznej. I na odwrót, po ochłodzeniu tego materiału, spiny znów przybrały bardziej losowe ułożenie.

Mimo tego ewidentnie anomalnego zachowania, nie jest to zjawisko wyjątkowe. Dla chemika istotna jest informacja, że winian potasu sodu, $KNaC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$, znany także jako sól z Rochelle, wykazuje dwie temperatury Curie: T_{C1} i T_{C2}, między którymi ma charakter nieuporządkowanej fazy paraelektrycznej, ale dla $T < T_{C1}$ oraz $T > T_{C2}$ przybiera naturę ustabilizowanej fazy ferroelektrycznej. Warto dodać, że Nagroda Nobla z fizyki za 2021 r. została przyznana za „przełomowy wkład do zrozumienia złożonych układów fizycznych", do których zaliczają się m.in. szkła spinowe.

[1] https://www.chip.pl/2022/07/po-podgrzaniu-material-neodymowy-doslownie-zamarzl-efekt-powinien-byc-odwrotny/
[2] https://www.nature.com/articles/s41567-022-01633-9
[3] https://www.nobelprize.org/uploads/2021/10/sciback_fy_en_21.pdf

eprasa.pl 14612527ec

Grafen zmierzy ciśnienie krwi…

Kolejne możliwe zastosowania grafenu nie przestają nas zadziwiać i o wielu z nich pisaliśmy na naszych łamach, w dziale „Ciekawostek". Tym razem chodzi o bardzo wygodny, nieinwazyjny pomiar ciśnienia krwi, co jest szczególnie ważne dla osób cierpiących na nadciśnienie [1]. Zgodnie z opublikowaną ostatnio w serwisie nature.com i czasopiśmie *Nature Nanotechnology* [2] propozycją naukowców z Teksasu (USA), taki nowatorski ciśnieniomierz miałby postać nalepianego na skórę… grafenowego tatuażu o konstrukcji opartej na nanotechnologii.

Wzór tatuażu składa się z pionowych kresek, przypominających kod paskowy, odczytywany przed umieszczany nad nim czujnik. Jeden z pasków wskazuje ciśnienie skurczowe, z dokładnością 0,2 ± 5,8 mm Hg, a drugie rozkurczowe, z dokładnością 0,2 ± 4,5 mm Hg, a więc nie mniejszą niż oferowane przez tradycyjne ciśnieniomierze naramienne, a tym bardziej nadgarstkowe. Zasada pomiaru polega na analizie bioimpedancji elektrycznej (BIA – *Bioelectrical Impedance Analysis*) żywych tkanek, czyli na pomiarze oporu elektrycznego (impedancji) ludzkiego ciała, zależnego od ilości wody w tkankach, a czujnikiem tej impedancji jest przewodzący prąd elektryczny grafen. Pojedyncza naklejka pozwala na ciągły pomiar ciśnienia krwi przez co najmniej 5 godzin.

[1] https://geekweek.interia.pl/medycyna/news-grafen-zmierzy-cisnienie-krwi-to-naprawde-dziala-nadchodzi-n,nId,6109341
[2] https://www.nature.com/articles/s41565-022-01145-w

Chmury z innych światów

Żyjąc na Ziemi, przywykliśmy do tego, że przeważającym składnikiem skorupy ziemskiej są minerały krzemianowe, a chmury w atmosferze tworzone są przez kropelki ciekłej wody i drobiny (kryształki) lodu. Chmury na Marsie złożone są także z kryształków lodu. Jednak w jeszcze innych, kosmicznych światach chemiczny skład chmur może być zupełnie inny. Na przykład, chmury na Wenus zbudowane są z kropelek kwasu siarkowego i tak skutecznie utrudniają ucieczkę promieniowania z powierzchni tej planety, że doznaje ona bardzo silnego efektu cieplarnianego. Chmury Jowisza i Saturna mają ciekawą strukturę i złożony skład chemiczny: w najwyższej części atmosfery tworzy je amoniak, w części środkowej ich głównym składnikiem jest wodorosiarczek amonu, a w najniższej części tworzy je woda.

W przypadku brązowych karłów (gorących obiektów gwiazdopodobnych o masie zbyt małej, by mogły zachodzić w nim reakcje fuzji – przemiany wodoru w hel), chmury tworzone są przez… krzemionkę. Najnowsze badania i analizy danych z Kosmicznego Teleskopu Spitzera pozwoliły na uściślenie warunków ich powstawania: temperatura ciała niebieskiego powinna zawierać się w granicach: 1000 -1700°C, ponieważ zbyt wysoka temperatura powoduje odparowanie chmur, a zbyt niska wywołuje ich kondensację i opad w postaci krzemionkowego deszczu…

[1] https://geekweek.interia.pl/nauka/news-naukowcy-zbadali-egzotyczne-chmury-krzemianowe-na-obcych-swi,nId,6149730
[2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Chmura_%28meteorologia%29#Chmury_na_innych_planetach
[3] https://pl.wikipedia.org/wiki/Br%C4%85zowy_karze%C5%82

Hydrożel na pragnienie…

Na naszych łamach opisywaliśmy nieraz hydrożele jako nowatorskie materiały o różnorodnych zastosowaniach. Do ich listy można dopisać najnowsze osiągnięcie chińskich naukowców, którzy wytworzyli hydrożelową gąbkę, której 1 kg może z otaczającego (wilgotnego) powietrza pochłonąć 2,5 kg wody dziennie – a więc tyle, ile wynosi dzienne zapotrzebowanie dorosłej osoby. Los podróżnika zagubionego na pustyni, ale wyposażonego w takie urządzenie, którego konstrukcję pokazano w [1, 2], nie będzie już więc tragicznie przesądzony, wręcz przeciwnie – będzie on dysponował praktycznie niewyczerpanym, codziennym źródłem wody. Nie musi być przy tym człowiekiem zamożnym, ponieważ 1 kg tego porowatego, gąbczastego hydrożelu kosztuje zaledwie 2 dolary i 88 centów (amerykańskich).

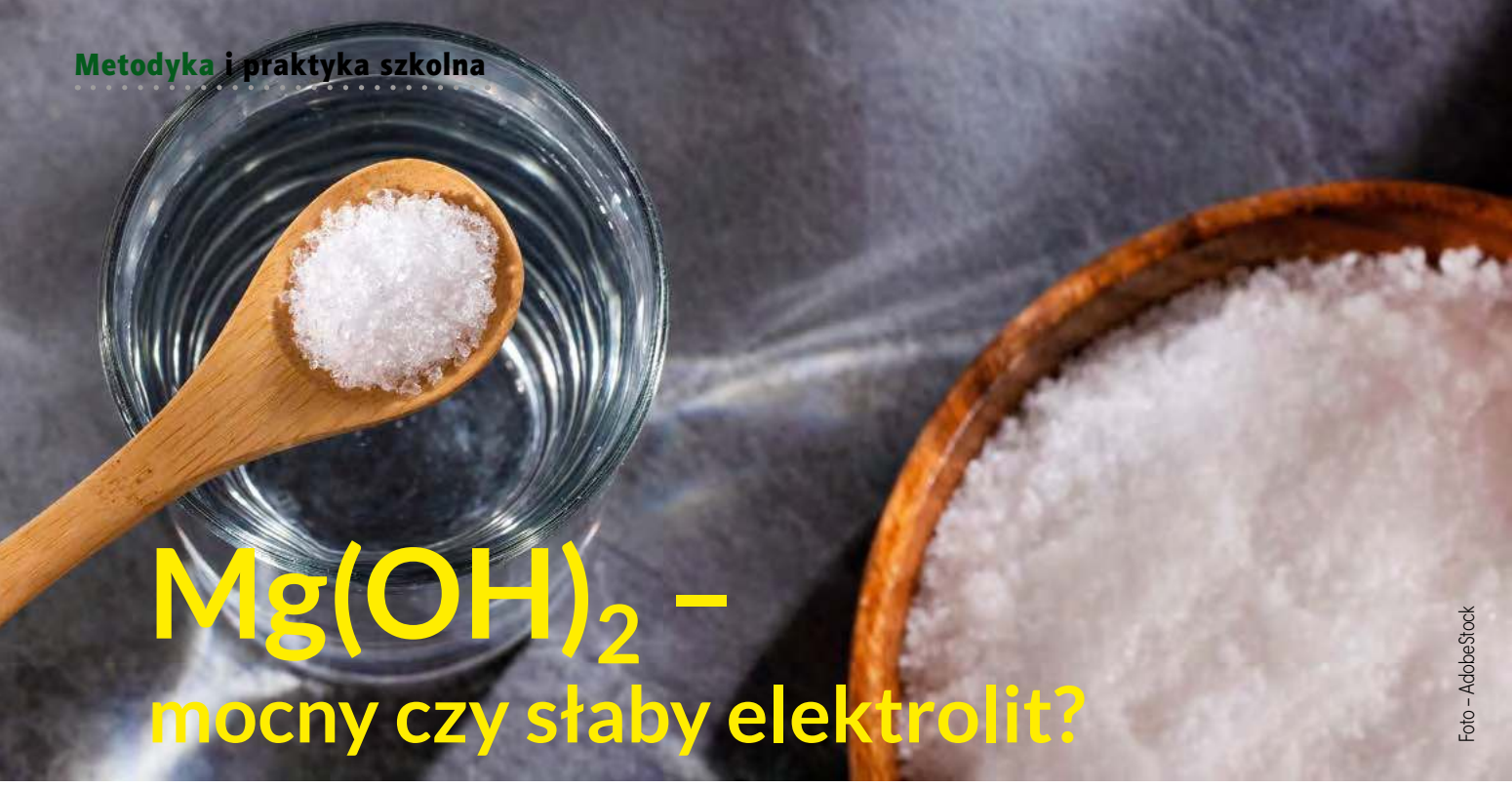
Jak to często bywa w nauce, hydrożel ten został wytworzony przez przypadek – w trakcie prac próbowano testowo zastąpić chlorek wapnia przez chlorek litu i okazało się, że kropelki LiCl pozostają niezamrożone w hydrożelu nawet w −70°C, a po umieszczeniu w próżni bąbelki w tych kropelkach eksplodują z wytworzeniem makroporowatej struktury, zdolnej do efektywnego absorbowania pary wodnej. Tak nagromadzona w hydrożelu woda może następnie zostać uwolniona na drodze fototermicznej, pod wpływem naświetlania ultrafioletową lampą rtęciową.

Urządzenia oparte na opisanej tu zasadzie mogą okazać się szczególnie przydatne w regionach cierpiących na niedobór wody, co może stać się poważnym problemem, narastającym w miarę ocieplenia klimatu. Na koniec należy podkreślić wyjątkowość sporządzonego przez chińskich naukowców hydrożelu, bowiem typowe materiały tego typu ulegają pod wpływem wody swoistej pasywacji – pokrywają się na powierzchni skorupą blokującą dalszą absorpcję cząsteczek H_2O.

[1] https://www.scmp.com/news/china/science/article/3186926/stay-hydrated-any-place-any-time-chinese-scientists-develop-low
[2] DOI: 10.1021/acsami.2c04228

Oprac. Marek Orlik, Fot. *Dreamstime, Amagy*

eprasa.pl 14612527ec



$Mg(OH)_2$ – mocny czy słaby elektrolit?

Foto – AdobeStock

Tym razem zajmiemy się tematem $Mg(OH)_2$ – czy jest to mocny czy słaby elektrolit?

Damian Mickiewicz

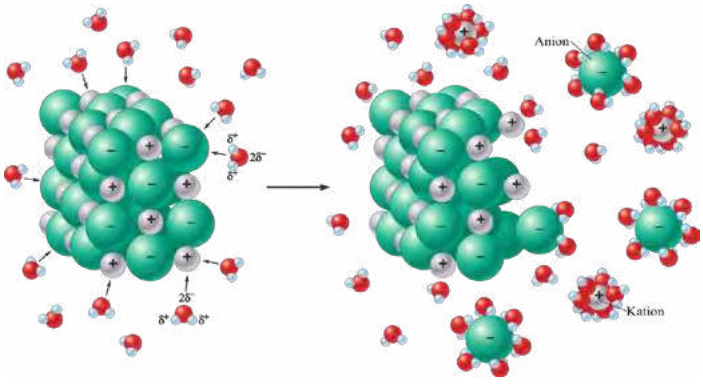
Chociaż wiele osób oczekuje systemu zero-jedynkowego, a więc odpowiedzi: tak lub nie, to sprawa wymaga nieco dłuższej dyskusji oraz analizy tematu. Tym razem postanowiłem zatem podzielić artykuł na dwie części: w pierwszej skupić się na tym, co powinni wiedzieć uczniowie, aby czuć się usatysfakcjonowanymi oraz nauczyciele, aby wiedząc, ile wiedzy przekazać, również poczuli się usatysfakcjonowani. A w drugiej części będzie też coś dla osób nieco szerzej zainteresowanych tym tematem. Tak się bowiem składa, że najczęstsze pytanie jakie dostaję to: „a na maturze to jak mamy pisać?" lub „a do matury to jak mamy ich uczyć?". Cóż, nie wiem, ile razy będę musiał pisać i pokazywać, że takie pytania, tak jak i strach nie należą do grupy zjawisk uzasadnionych, a przypominam, że dezinformację o zasadach przeprowadzania i oceniania egzaminu maturalnego niektórzy wprowadzają celowo, bo na tym zarabiają. Pokażę też, z którymi z poruszonych zagadnień zetknęliśmy się dotąd na maturze. Ale do rzeczy.

Jeśli interesuje Cię tylko odpowiedź „tak" lub „nie", przejdź do punktu 2.
Jeśli interesuje Cię ten temat, to zacznij od punktu 1.

1. WERSJA DLA ZAINTERESOWANYCH TEMATEM

1.1. Związki jonowe w roztworach. Czym właściwie jest dysocjacja?

Związki jonowe, takie jak NaCl, są w wodnych roztworach zdysocjowane na jony. Związki jonowe nie tworzą cząsteczek, tylko jak nazwa wskazuje, są zbudowane z jonów, np. Na^+ i Cl^- w przypadku NaCl, a nie z cząsteczek Na-Cl. W wodnym roztworze NaCl także mamy do czynienia z jonami Na^+ i Cl^-. Wiele osób, nie tylko wśród uczniów, twierdzi, że NaCl wsypany do wody zdysocjuje całkowicie, bo jest to mocny elektrolit. Ze szkoły bardzo często wynosimy błąd: mylenie rozpuszczania z dysocjacją. I o tym można naprawdę dużo napisać. Nic dziwnego, bo w podręcznikach szkolnych, a także w Wikipedii znajdziemy takie rysunki (Sorry, Adam ;-)).



Rysunek ten nie jest sam z siebie zły – on bywa nie do końca odpowiednio rozumiany i jest to jedna z przyczyn mylenia rozpuszczania z dysocjacją elektrolityczną. Temat mylenia pojęć i wynikających z niego błędnych przekonań poruszyłem już w artykule **„Czy $Ca(OH)_2$ dysocjuje?"**. Wsypując łyżeczkę soli do szklanki z wodą stwierdzamy, że NaCl **rozpuszcza się** w wodzie, czy że dysocjuje w wodzie? A jeśli dysocjuje, to czy ulega dysocjacji całkowicie? O dysocjacji mówimy w roztworze, a ponieważ NaCl ma ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, to gdy wprowa-

eprasa.pl 14612527ec

dzimy za dużą ilość NaCl w stosunku do rozpuszczalnika, to tylko część NaCl przejdzie do roztworu (rozpuści się). Jeśli do kilograma wody wsypać 1 kg soli kuchennej, to w temperaturze pokojowej rozpuści się ok. 1/3 wsypanej ilości, ale to nie znaczy, że stopień dysocjacji wynosi ok. 1/3, bo tylko 1/3 się rozpuściła („zdysocjowała"). Bo o stopniu dysocjacji mówimy w roztworze. Czyli nie interesuje nas, ile się rozpuściło, tylko jak zachowuje się to, co się rozpuściło. Dlatego jest ważne, by odróżniać pojęcia rozpuszczania i dysocjacji.

NaCl rozpuszcza się w wodzie i jest to coś, czego na podstawie obserwacji jesteśmy pewni, ale czy dysocjuje w wodzie to inna sprawa. Taki $KClO_4$ w wodzie się słabo rozpuszcza, ale jest mocnym elektrolitem, ze względu na to jak zachowuje się w roztworach. W roztworach wodnych NaCl ulega dysocjacji, stąd są w nim obecne jony Na^+ i Cl^-.

Odbiegłem trochę od tematu, ale mam ku temu powód. NaCl jest związkiem jonowym, a skoro nie ma cząsteczek NaCl, to w roztworze wodnym też ich nie ma. Cóż miałoby przeszkadzać temu, by stopień dysocjacji takiego NaCl w wodzie wynosił 100%? Przecież jako związek jonowy jest „zdysocjowany z natury", czyli zbudowany z jonów, które uwalniają się z sieci krystalicznej i przechodzą do roztworu. Możemy to tak rozpatrywać, jak widać na rysunku, który sam z siebie jest dobry, ale nie do końca dobrze rozumiany.

Dysocjują w wodzie nie tylko związki jonowe w niej rozpuszczone, ale także liczne związki kowalencyjne, jak np. chlorowodór HCl. Takie związki także mogą prawie całkowicie dysocjować – z tego powodu kwas solny zaliczamy do kwasów mocnych.

Ale mamy także takie związki jak H_2SO_4. W wodnych roztworach cząsteczki H_2SO_4 dysocjują przekazując swój proton cząsteczce wody.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

Ponieważ proces ten zachodzi prawie całkowicie w rozcieńczonych roztworach wodnych, to H_2SO_4 jest mocnym elektrolitem. I tutaj wielu zacznie się zastanawiać: „Ale co z dysocjacją jonu HSO_4^-?". Mamy tutaj do czynienia z etapami dysocjacji, a H_2SO_4 jest mocnym elektrolitem, ponieważ duża część, a nawet prawie wszystkie cząsteczki ulegają dysocjacji elektrolitycznej na H_3O^+ i HSO_4^-. Aby być mocnym elektrolitem, nie muszą się te cząsteczki rozpadać oddając po dwa protony, ważne jaka część wszystkich cząsteczek się rozpada. Zatem ponieważ duża część dysocjuje – jest to mocny elektrolit w wodzie.

To, co dzieje się z jonami HSO_4^- w tym roztworze to inna sprawa. One też ulegają dysocjacji, ale w znacznie mniejszym stopniu – w roztworze o stężeniu 0,05 mol/dm^3 zaledwie 15% jonów HSO_4^- (w 25°C). Podsumowując: H_2SO_4 jest elektrolitem mocnym, bo prawie wszystkie cząsteczki H_2SO_4 dysocjują na jony w pierwszym etapie dysocjacji. Z kolei jony HSO_4^- są elektrolitem średniej mocy. **Na podstawie zachowania w pierwszym etapie klasyfikujemy elektrolit do mocnych**.

Ok, ale H_2SO_4 to związek kowalencyjny, gdzie każdy etap ma swoją stałą dysocjacji. Duże wartości stałej dysocjacji trudniej określić ze względu na metody wyznaczania takich stałych równowagi, dlatego dane literaturowe co do wartości K_{a1} są rozbieżne i wiele tablic w takich przypadkach nie podaje wartości K_{a1} dla H_2SO_4. Pierwsza stała dysocjacji i tak ma małe znaczenie praktyczne, bo czy na podstawie użytej wartości stałej obliczony stopień dysocjacji wynosi 99%, czy 99,5%, to i tak stężenie H_3O^+ w roztworze jest praktycznie identyczne: 0,099 czy 0,0995 to nadal praktycznie 0,1 mol/dm^3. Czyli kwas zachowuje się tak samo. Łatwiej wyznaczyć stałe dysocjacji o niższych wartościach. Druga stała dysocjacji dla H_2SO_4 wynosi 0,01 w 25°C – jon HSO_4^- jest kwasem średniej mocy i nie zmienia to faktu, że H_2SO_4 to kwas mocny w wodnych roztworach.

Ale tak jak mamy kwasy wieloprotonowe, tak samo mamy wodorotlenki, w których na jeden kation metalu przypadają co najmniej dwa jony wodorotlenkowe, czyli OH^-. Przykładami są $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ czy $Sr(OH)_2$. Związki jonowe, jak często słyszymy, i wielu oburza się na hasło o etapowej dysocjacji wodorotlenków. „Bo to związki jonowe!" Ponadto jeśli patrzymy na rysunek Adama zaczerpnięty z Wikipedii i jego odpowiedniki w podręcznikach, to takie oburzenie wydaje się uzasadnione. Dlatego też zwykle widzimy w podręcznikach takie równania dysocjacji:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$$

Możemy sobie wyobrazić rozpuszczanie takiego $Ca(OH)_2$ jako przechodzenie jonów Ca^{2+} i OH^- z sieci krystalicznej do roztworu. Na pewnym etapie edukacji nie lubię o pewnych rzeczach mówić ludziom, ale też nie mówię im nieprawdy. Jednakże jedni chcą po prostu wiedzieć: tak lub nie, a inni jeszcze zrozumieć. Tutaj skupiamy się na tych, którzy chcą zrozumieć.

Zastanówmy się, czy widzieliśmy kiedyś stałą dysocjacji np. NaCl? Stałe dysocjacji, z którymi większość z nas się spotyka, dotyczą ogólnie połączeń kowalencyjnych: cząsteczek lub jonów jak np. HSO_4^-. Czy można więc mówić o stopniu dysocjacji NaCl, albo innego jonowego związku w roztworze, skoro nie ma cząsteczek Na-Cl, tylko po prostu jony przechodzące z sieci krystalicznej do roztworu?

Odpowiemy zaiste: nie, bo skoro mamy sieć zbudowaną z jonów, to nic nie przeszkadza w tym, by jony bezpośrednio przechodziły do roztworu. Co innego np. w przypadku kwasu cytrynowego, który jest związkiem kowalencyjnym – do roztworu wodnego przechodzą cząsteczki, które dopiero w roztworze mogą przechodzić w jony. Zatem w przypadku wodorotlenków powinno być tak jak w przypadku NaCl.

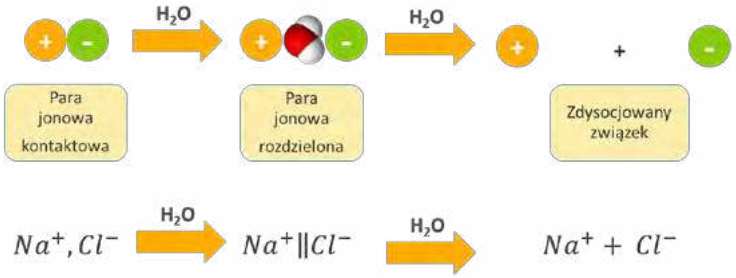
Jednakże czym jest dysocjacja elektrolityczna? To nie jest sam rozpad na jony, choć często jest z tym utożsamiana, choć nie zawsze właściwie. **O dysocjacji mówimy dopiero wtedy, kiedy jony mogą się poruszać niezależnie od siebie**. Wtedy, kiedy kation i anion poruszają się każdy „swoją drogą". Weźmy pod uwagę, że kation i anion to cząstki przeciwnych ładunkach elektrycznych, czyli takie,

eprasa.pl 14612527ec

które się przyciągają elektrostatycznie (siłą Coulomba). A zatem tak jak jony przyciągają się wzajemnie w sieci krystalicznej, tak samo drobiny o przeciwnych ładunkach muszą się przyciągać w roztworze – przecież siła kulombowska nie znika w magiczny sposób w roztworze – po przejściu do roztworu nadal działają prawa fizyki. Im bliżej siebie znajdują się jony przeciwnych znaków, tym silniej się przyciągają. Przyciągający się kation i anion mogą więc się spotkać i pozostać razem…

1.2. Pary jonowe

Jony przeciwnych znaków mogą utworzyć zespół zwany **parą jonową**. Na rysunku poniżej przedstawiłem różnicę pomiędzy samym istnieniem jonów a dysocjacją elektrolityczną.



Rys. 1. Pary jonowe a dysocjacja. Pominięto otoczkę asocjacyjną jonów

Par jonowych nie należy mylić z cząsteczkami! To nie to samo. Para zbudowana z jonów Na^+ i Cl^- to nie jest cząsteczka chlorku sodu (Na–Cl). Pary jonowe, czyli takie nibycząsteczki NaCl obecne są np. w parach NaCl. W roztworach to cząsteczki rozpuszczalnika mogą powodować rozsuwanie jonów na taką odległość, że mogą się one zacząć poruszać osobno, bo siła przyciągania jest za słaba. I dopiero to nazywamy dysocjacją – nie sam fakt tworzenia jonów, tylko ich rozdzielenie w taki sposób, by mogły się poruszać niezależnie od jonu przeciwnego znaku. Woda jest rozpuszczalnikiem o dużej polarności i do tego o bardzo małych cząsteczkach, jednymi z najmniejszych w ogóle cząsteczek, a zatem o takich cząsteczkach, które „wszędzie się wcisną". Z tego powodu woda wyjątkowo sprzyja dysocjacji elektrolitycznej, bo bardzo skutecznie rozdziela jony od siebie.

A jednak nawet w roztworach wodnych mogą istnieć pary jonowe, a to oznacza, że nawet związki jonowe mogą nie być w pełni zdysocjowane w wodzie. Za przewodnictwo elektryczne w roztworach odpowiadają jony, bo to one są nośnikami ładunku elektrycznego. Zauważmy, że jony będą się poruszać w kierunku odpowiedniej elektrody w polu elektrycznym. A para jonowa? Para jonowa np. Na^+, Cl^- nie ma ładunku elektrycznego. Jest elektrycznie obojętnym tworem – nie porusza się w polu elektrycznym, nie jest nośnikiem ładunku, jest takim „jonem obojnaczym". Mierząc przewodnictwo roztworu można określić stężenie par jonowych w roztworze. W niektórych przypadkach może ich być dużo, np. stwierdzono, że w nasyconym roztworze $CaSO_4$ aż 33% jonów tworzy pary jonowe, co oznacza, że stopień dysocjacji $CaSO_4$ w wodzie (w nasyconym roztworze zwanym wodą gipsową) wynosi 67%. Tak, taki $CaSO_4$ charakteryzuje się swoją stałą dysocjacji, która opisuje równowagę pomiędzy parami jonowymi, a wolnymi jonami.

Wobec faktu istnienia par jonowych nasz rysunek z rozpuszczaniem kryształu jonowego możemy wzbogacić o fakt, że przecież kryształ mogą opuszczać nie tylko pojedyncze jony, ale także pary jonowe – nie muszą przecież one powstawać dopiero w roztworze, gdy jony spotkają się ze sobą, lub znajdą się odpowiednio blisko. Pary jonowe występują także w roztworach związków kowalencyjnych, zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. **Dla przejrzystości opisu w dalszej części nie będziemy wyróżniać par jonowych kontaktowych i rozdzielonych, tylko po prostu pary jonowe, gdzie „„" będzie oznaczał zarówno parę kontaktową, jak i rozdzieloną.**

1.3. Dysocjacja wodorotlenków

Teraz przejdźmy do wodorotlenków, rozpatrzmy na początek wodorotlenek wapnia. Czy wobec przyciągania się jonów możemy mówić np. o tym, że $Ca(OH)_2$ może dysocjować etapami, podobnie jak w przypadku H_2SO_4? Jak już mówiłem: wielu dydaktyków oburzy się na stwierdzenie, że tak.

Jony Ca^{2+} także wzajemnie się przyciągają z jonami OH^-, zarówno w roztworze, jak i poza nim. Możemy więc sobie wyobrazić tworzenie pary jonowej pomiędzy jonem Ca^{2+} a OH^-. A skoro tak, to możemy mówić o etapach dysocjacji wodorotlenku!

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow \left[Ca^{2+}, OH^-\right] + OH^-$$

$$\left[Ca^{2+}, OH^-\right] \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$$

Celowo zamiast $Ca(OH)^+$ albo $[Ca(OH)]^+$ napisałem $[Ca^{2+},OH^-]$, żeby czytelnik nie odebrał tego jako połączenie kowalencyjne, tylko para jonów Ca^{2+} i OH^- o sumarycznym ładunku +1. Oczywiście możemy to zapisać tak, jak bardziej jesteśmy przyzwyczajeni:

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow \left[Ca(OH)\right]^+ + OH^-$$

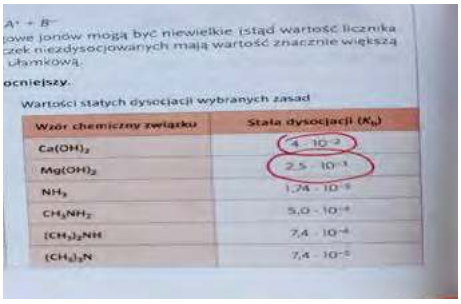
$$\left[Ca(OH)\right]^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$$

Ale po prostu chciałem wskazać na jonowy charakter tego połączenia. Wynika z tego, że pomimo jonowego charakteru, taki wodorotlenek wapnia powinien charakteryzować się… stałymi dysocjacji. Oczywiście w szkolnych tablicach ich raczej nie znajdziemy. Ale znajdziemy w innych tablicach. Pierwszy etap jest zasadzie nieodwracalny, więc zwykle nie określa się pierwszej stałej dysocjacji, podobnie jak to ma miejsce w przypadku H_2SO_4. Zobaczmy, co o wodorotlenkach dowiadujemy z tablic:

Związek	K_{d1}	K_{d2}
$Be(OH)_2$	Brak danych	$5{,}0\cdot10^{-11}$
$Mg(OH)_2$	nie określa się	$2{,}5\cdot10^{-3}$
$Ca(OH)_2$	nie określa się	$4{,}3\cdot10^{-2}$
$Sr(OH)_2$	nie określa się	0,16
$Ba(OH)_2$	nie określa się	0,25

eprasa.pl 14612527ec

A pewne szkolne źródło podaje takie oto cuda…



Nie muszę chyba tłumaczyć, że ktoś tutaj błędnie posługiwał się tablicami przy sporządzaniu tej tabelki.

A co z wodorotlenkami litowców? Pomijając LiOH, wodorotlenki te praktycznie nie mają skłonności do tworzenia par jonowych w wodnych roztworach i mają bardzo duże wartości stałych dysocjacji, ale do ich tematu jeszcze wrócę w osobnym artykule. Przyjrzyjmy się wartościom drugiej stałej dysocjacji – jej wartość rośnie ze wzrostem liczby atomowej metalu – jest to przecież zgodne z tym, czego się uczymy: rośnie moc tych wodorotlenków jako elektrolitów. Najmniejszą skłonność do tworzenia par jonowych mają jony Ba^{2+} z jonami OH^-, a to oznacza, że para utworzona przez te dwa jony najłatwiej się rozpada, czyli w największym stopniu dysocjuje. Pierwszy etap dysocjacji tych wodorotlenków możemy potraktować jako zachodzący całkowicie.

Czy tę tendencję do wzrostu skłonności par jonowych do dysocjacji można jakoś wyjaśnić? Tak. Oddziaływanie kulombowskie jest skuteczniejsze, gdy oddziałujące ładunki elektryczne są skupione w jakimś punkcie. Tymczasem nasze kationy mają jakąś wielkość, jakiś rozmiar i zawsze taki sam ładunek: +2. Skuteczniej oddziałuje mniejszy kation Mg^{2+} niż większy Ca^{2+}, że o Ba^{2+} już nie wspomnę. Ładunek jonu Ba^{2+} jest najbardziej rozmyty ze względu na największy rozmiar tego kationu. Oddziałuje on więc z jonami OH^- najsłabiej z wymienionych. Uzupełniająco dodam, że $Mg(OH)_2$ wykazuje pewne cechy kowalencyjności.

Im niższe stężenie roztworu, tym bardziej coś zdysocjowane. Jak możemy sami policzyć, taki wodorotlenek magnezu jest w roztworze wodnym niemal całkowicie zdysocjowany na jony Mg^{2+} - stopień dysocjacji pary $Mg(OH)^+$ przekracza 92%, co oznacza, że stężenie jonów OH^- jest tylko o 4% niższe, niż obliczone z tradycyjnie spotykanego w książkach równania dysocjacji:

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+} + 2OH^-$$

Musimy jednak pamiętać, że tak wysoki stopień dysocjacji wynika z małego stężenia nasyconego roztworu $Mg(OH)_2$ – w 25 °C wynosi ono zaledwie 0,00011 mol/dm^3. Przy tym samym stężeniu stopień dysocjacji [Ca^{2+},OH^-] przekracza 99%. Żeby być miarodajnym musimy porównać dysocjację par jonowych dla tego samego stężenia. W tabeli poniżej zestawiłem wyniki obliczeń stopnia dysocjacji odpowiednich par dla stężenia wyjściowego wodorotlenku 0,01 mol/dm^3. Dane dotyczą 25 °C.

Para jonowa	Stopień dysocjacji	pH roztworu (25 C°)
$Mg(OH)^+$	18%*	12,07*
$Ca(OH)^+$	71%	12,23
$Sr(OH)^+$	89%	12,28
$Ba(OH)^+$	93%	12,29

*W przypadku $Mg(OH)_2$ jest to wartość hipotetyczna – gdyby związek był w stanie osiągnąć takie stężenie.

Gdyby wszystkie wodorotlenki dysocjowały tak, jak jesteśmy uczeni, to roztwory wszystkich wodorotlenków miałyby pH zbliżone do 12,30 – nie byłyby całkiem identyczne, ale bardziej zbliżone do 12,30. Różnice wynikałyby z jeszcze innego powodu, którego nie będę tutaj omawiał, ale zainteresowanych odsyłam do II części „Podstaw obliczeń chemicznych" mojego autorstwa.

Z powodu obecności par jonowych pH wody wapiennej (nasyconego roztworu $Ca(OH)_2$ w wodzie) jest nieco niższe niż obliczone z rozpuszczalności albo iloczynu rozpuszczalności. Być może sami już mieliśmy okazję przekonać się o tym – **dla zainteresowanych coś na końcu**.

1.4. A co z hydrolizą w roztworach soli Mg^{2+} itp.?

W przypadku amoniaku nie mamy problemu, by jego stałą dysocjacji zasadowej (K_b) przeliczyć na stałą dysocjacji kwasowej (K_a) kationu amonowego, czyli stałą hydrolizy. Wystarczy skorzystać z zależności:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Możecie mi nie wierzyć, ale kto nie wierzy, niech sobie sam wyprowadzi, że analogiczna zależność pracuje dla sprzężonych par w omawianym przypadku. I tak jeśli rozpatrujemy:

$$\left[Mg(OH)\right]^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-, \quad K_{d2} = 0,0025$$

to dla reakcji:

$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows \left[Mg(OH)\right]^+ + H_3O^+$$

obliczymy stałą dla takiej dysocjacji (czyli hydrolizy) następująco:

$$K_{d2} \cdot K_h = K_w$$

Czyli w 25°C:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{0,0025} = 4 \cdot 10^{-12}$$

Jest to bardzo mała wartość, co oznacza, że i hydroliza musi zachodzić w bardzo małym stopniu. Jeśli wykonamy to samo dla anionu SO_4^{2-}, to obliczymy jego stałą hydrolizy (dysocjacji zasadowej) i otrzymamy:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{0,01} = 1 \cdot 10^{-12}$$

Wartość ta jest bardzo mała, ale co ważniejsze: zbliżona do stałej hydrolizy kationu Mg^{2+}. Czy ktokolwiek mówi o hydrolizie w roztworze K_2SO_4? Właściwie nie, bo ze względu na bardzo małą stałą hydrolizy zachodzi ona w tak małym stopniu, że można ją zaniedbać, bo prawie nie

eprasa.pl 14612527ec

zachodzi – roztwór K_2SO_4 ma odczyn praktycznie obojętny (pH nieznacznie ponad 7 i nie wykryjemy zasadowego odczynu np. fenoloftaleiną i wieloma innymi wskaźnikami).

Z kolei w przypadku roztworów np. $Mg(ClO_4)_2$ pH będzie nieznacznie poniżej 7. Zarówno w przypadku Mg^{2+} jak i SO_4^{2-} hydroliza jest pomijalna i jej skutków praktycznie nie obserwujemy. Dlatego choć niektórzy spodziewają się kwasowego odczynu soli Mg^{2+}, takich jak $MgSO_4$ („bo to sól mocnego kwasu, anion SO_4^{2-} nie hydrolizuje") to czeka ich zawód, bo jest prawie obojętny i ledwo można stwierdzić, że nie jest obojętny. Pospolitymi wskaźnikami nie odróżnimy wodnego roztworu $Mg(NO_3)_2$ od czystej wody.

To co do tej pory mówiliśmy, to i tak wersja uproszczona dla związków magnezu. W roztworach wodnych w większości przypadków nie ma prostych kationów metali, tylko są tzw. akwakompleksy. To one nadają kolor roztworom związków metali bloków d i f. Rzadko uwzględniamy akwakompleksy w równaniach reakcji, albo nawet ich występowanie w roztworze – często słyszymy o kationach metali. Jest to jednak duże uproszczenie. Zazwyczaj dysocjację np. $MgSO_4$ widzimy zapisaną w taki sposób:

$$MgSO_4 \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

Tymczasem kation Mg^{2+} należy do grupy występujących w postaci akwakompleksów w wodzie, w wodzie mamy kompleksy $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, a nie proste kationy Mg^{2+}. Zatem dysocjację $MgSO_4$ poprawniej zapiszemy tak:

$$MgSO_4 + 6H_2O \rightarrow [Mg(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Wiele soli ma budowę kowalencyjną – ich dysocjacja, którą zwykle zapisujemy w uproszczony sposób, nie polega na tworzeniu prostego kationu albo kompleksowego kationu, tylko na wymianie ligandów: np. anionu chlorkowego na cząsteczkę wody. I tak chlorek miedzi(II) jest związkiem kowalencyjnym, rozpatrzmy zatem, co się z nim dzieje po rozpuszczeniu w wodzie:

$$CuCl_2 + 2H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_2Cl_2]$$

Pierwszy obojętny akwakompleks ulega dysocjacji z „odszczepieniem" anionu chlorkowego, co w rzeczywistości jest reakcją wymiany ligandów:

$$[Cu(H_2O)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3Cl]^+ + Cl^-$$

Czyli w uproszczeniu:

$$CuCl_2 \xrightarrow{H_2O} CuCl^+ + Cl^-$$

I drugi etap dysocjacji:

$$Cu(H_2O)_3Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

Czyli w uproszczeniu:

$$CuCl^+ \xrightarrow{H_2O} Cu^{2+} + Cl^-$$

Chlorek miedzi(II) to bardzo wygodny przykład do tego, aby pokazać pewne rzeczy niedowiarkom – ale zainteresowanych odsyłam do odpowiednich artykułów [1] lub [2].

Wróćmy do naszego $Mg(OH)_2$. Pierwszy etap dysocjacji możemy zapisać na dwa sposoby. Pierwszy ma postać:

$$Mg(OH)_2 + 5H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5OH]^+ + OH^-$$

Jeśli połączenie pomiędzy Mg a OH rozpatrujemy jako kowalencyjne. Drugi etap, gdy rozważamy utworzenie pary jonowej, ma postać:

$$Mg(OH)_2 + 6H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+}, OH^-] + OH^-$$

a traktowany jako wymiana ligandów wygląda następująco:

$$[Mg(H_2O)_5OH]^+ + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+} + OH^-$$

lub w ujęciu dysocjacji w prawdziwym jej znaczeniu:

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+}, OH^-] \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+} + OH^-$$

W roztworze $Mg(OH)_2$ takie procesy zachodzą równolegle i mamy więcej indywiduów chemicznych, które można opisać w postaci uproszczonej jako $Mg(OH)^+$ i zapisać powyższe równowagi jednym prostszym równaniem, bez względu na to, czy rozpatrujemy parę jonową czy też odpowiedni kompleks:

$$[Mg(OH)]^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$$

Proces, w którym w pierwszym etapie dysocjacji powstaje para jonowa $[Mg(H_2O)_6{}^{2+},OH^-]$ prawdopodobnie dominuje nad procesem, w którym powstaje jon kompleksowy $[Mg(H_2O)_5OH]^+$, stąd możemy rozpatrywać procesy jako zjawiska, w których biorą udział pary jonowe, jak było w opisie w poprzedniej części artykułu. Im bardziej kowalencyjny charakter wodorotlenku, tym stosunek par jonowych do jonów kompleksowych jest niższy.

Wracając do hydrolizy. Równowaga hydrolizy w roztworach soli magnezu opisana wcześniej równaniem:

$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [Mg(OH)]^+ + H_3O^+, \quad K_h = 4 \cdot 10^{-12}$$

jest sumarycznym uproszczonym zapisem równowag:

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+$$

oraz:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Pewna liczba kationów $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ tworzy z jonami OH^- pary jonowe:

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+}, OH^-]$$

Wiązanie anionów OH^- w parę jonową powoduje przesunięcie równowagi dysocjacji wody w prawo – w układzie mamy więc nadmiar wolnych jonów H_3O^+ nad wolnymi jonami OH^-, czyli odczyn kwasowy. Możemy to opisać jednym równaniem jako:

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+}, OH^-] + H_3O^+$$

Podkreślam jednak, że obie te reakcje zachodzą w bardzo małym stopniu. Tak małym, że roztwory soli Mg^{2+} mają odczyn prawie obojętny.

Dopiero w przypadku np. soli Al^{3+}, pochodzących od $Al(OH)_3$, hydrolizę możemy rozpatrywać następująco:

$$[Al(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+, \quad K_h = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

eprasa.pl 14612527ec

Fot. 1. Barwy wskaźników w roztworach różnych soli: oranżu metylowego wobec wody (pierwsza z lewej), a dalej wobec roztworów o stężeniu 0,2 mol/dm^3: $MgSO_4$, $KAl(SO_4)_2$, CH_3COOH. Ostatnia z prawej: uniwersalny papierek wskaźnikowy w roztworze $MgSO_4$ o stężeniu 0,2 mol/dm^3. Przygotowanie roztworów do tego doświadczenia opisane jest na końcu artykułu.

Porównajmy $4 \cdot 10^{-12}$ z $1{,}4 \cdot 10^{-5}$. To oznacza, że jon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ jest w podobnym stopniu kwasowy, jak CH_3COOH w wodzie! Stała dysocjacji kwasu octowego w wodzie wynosi $1{,}75 \cdot 10^{-5}$. W przeciwieństwie do soli Mg^{2+}, hydroliza w roztworach Al^{3+} jest zdecydowanie zauważalna, co przejawia się w odczynie roztworów Al^{3+} – znacznie odbiegającym od obojętnego. Oznacza to, że rozcieńczony roztwór CH_3COOH i rozcieńczony roztwór $Al(NO_3)_3$ o tych samych stężeniach i w tej samej temperaturze – mają niemal równe pH.

Zwróćmy uwagę na różnicę zabarwienia w probówce z roztworem $MgSO_4$ i w probówce z $KAl(SO_4)_2$ (Fot. 1). W ostatniej probówce (po prawej) widzimy zachowanie uniwersalnego papierka wskaźnikowego wobec roztworu $MgSO_4$. Zielonkawożółty kolor świadczy o odczynie praktycznie obojętnym. Doświadczenie zostało starannie przygotowane (szczegóły na końcu artykułu). Ze względu na znacznie bardziej kowalencyjny charakter tego związku, jony kompleksowe zdecydowanie dominują nad parami jonowymi tworzonymi przez $Al(H_2O)_6]^{3+}$ z jonami OH^- i możemy hydrolizę rozpatrywać tak jak w równaniu powyżej.

A co w przypadku soli Ca^{2+}, czy Ba^{2+}? Jeśli obliczymy stałą hydrolizy dla odpowiednich reakcji, to otrzymamy następujące wyniki:

$$Ca^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows \left[Ca(OH)\right]^{+} + H_3O^{+},\ K_h = 2{,}3 \cdot 10^{-13}$$

$$Ba^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows \left[Ba(OH)\right]^{+} + H_3O^{+},\ K_h = 4{,}0 \cdot 10^{-14}$$

W roztworach soli wapnia czy baru zjawiska hydrolizy są jeszcze bardziej pomijalne niż w roztworach soli Mg^{2+} czy SO_4^{2-}, czyli ta hydroliza (praktycznie) nie zachodzi. Odczyn takich roztworów jest praktycznie obojętny – jeszcze bardziej obojętny, niż w roztworze K_2SO_4(!) czy $Mg(ClO_4)_2$. Ponadto roztwór $Mg(ClO_4)_2$ ma bardziej zbliżony do obojętnego odczyn niż roztwór K_2SO_4.

1.5. Co było na maturze?

Jak do tej pory nie pytano bezpośrednio o hydrolizę w roztworach soli magnezu, bo i nie ma specjalnej potrzeby. Ale z poruszonych zagadnień warto wspomnieć o zadaniu z czerwca 2016 roku:

Zadanie 6. (0–1)

Roztwory wodne niektórych soli glinu wykazują odczyn kwasowy. Według teorii Arrheniusa przyczyną tego zjawiska jest hydroliza soli słabej zasady i mocnego kwasu. Zgodnie z teorią Brønsteda przemiana ta jest reakcją typu kwas – zasada, zachodzącą według równania:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^{+}$$

Dla reakcji przedstawionej powyższym równaniem napisz wzory kwasów i zasad tworzących w tej przemianie sprzężone pary zgodnie z teorią kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego.

Para 1.	
kwas:	
sprzężona zasada:	

Para 2.	
zasada:	
sprzężony kwas:	

Jeszcze bardziej warto zwrócić uwagę na zadanie z czerwca obecnego roku:

Zadanie 7.

W roztworach wodnych między jonami a dipolami wody występują oddziaływania przyciągające, które powodują, że jony ulegają hydratacji, czyli wiążą się z otaczającymi je cząsteczkami wody.
Cząsteczki wody związane z kationem metalu wykazują zdolność odszczepiania protonu, która jest tym większa, im mniejszy jest promień kationu metalu i im większy jest jego ładunek. Hydratowany kation glinu ulega dysocjacji kwasowej zgodnie z poniższym równaniem:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^{+}$$

Stała dysocjacji kwasowej $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ w temperaturze 298 K jest równa $1{,}4 \cdot 10^{-5}$.

Na podstawie: J. McMurry, R.C. Fay, *Chemistry*, Upper Saddle River 2001

Zadanie 7.2. (0–1)

Oceń prawdziwość poniższych zdań. Zaznacz P, jeżeli zdanie jest prawdziwe, albo F – jeśli jest fałszywe.

1.	Zdolność odszczepiania protonu w cząsteczkach wody rośnie po ich połączeniu z kationem Al^{3+} w jon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.	P	F
2.	Z dwóch hydratowanych jonów: $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ i $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, słabsze właściwości kwasowe Brønsteda wykazuje kation $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.	P	F

A więc rozpatrujemy tutaj hydrolizę w roztworach soli magnezu. Świat nie jest zero-jedynkowy i także maturzysta musi być tego świadom. Czy umiemy odpowiedzieć na to pytanie? Można dobrze odpowiedzieć i bez znajomości akwakompleksów, bowiem nawet do matury musimy wiedzieć, jak zmienia się charakter chemiczny wodorotlenków w okresach i grupach układu okresowego pierwiastków. $Al(OH)_3$ ma bardziej kwasowy charakter niż $Mg(OH)_2$ – a zatem przy okazji jest słabszym elektrolitem i hydroliza w roztworach Al^{3+} zachodzi w znacznie większym stopniu (i przy tym łatwo wykrywalnym). Czyli chętniej tworzy się hydroksokompleks $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ niż analogiczny

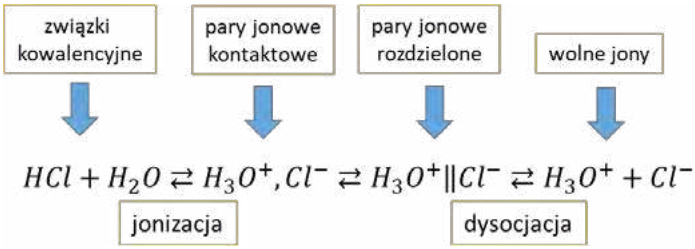
eprasa.pl 14612527ec

kompleks magnezu. W uproszczeniu podane równanie hydrolizy zapiszemy jako:

$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows \left[Al(OH)\right]^{2+} + H_3O^+$$

1.6. Jeszcze o parach jonowych, roztworach substancji kowalencyjnych i iloczynie rozpuszczalności

W roztworach związków kowalencyjnych także mogą istnieć pary jonowe. Zerknijmy na tzw. schemat Winsteina na przykładzie dysocjacji HCl w wodzie:



Rysunek ten należy traktować poglądowo. Zapisy dysocjacji, których uczymy się w szkole, np.

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

są uproszczeniem problemu, które zresztą pracuje dobrze! I nie zamierzam z tym walczyć, jakby niektórzy po mnie oczekiwali – chcę tylko zwiększyć świadomość. Czym różni się para jonowa kontaktowa od rozdzielonej? Jeśli powstałe jony kontaktują się bezpośrednio ze sobą, to nazywamy je parą kontaktową. Cząsteczki rozpuszczalnika mogą jednak „wcisnąć się" pomiędzy nie, np. załóżmy, że pomiędzy jony H_3O^+ i Cl^- wciśnie się cząsteczka wody:

$$H_3O^+, \quad H_2O, Cl^-$$

Ale siła Coulomba nadal jest na tyle duża, że jony tworzą parę wraz z tą cząsteczką wody i wraz z tą cząsteczką wody pomiędzy poruszają się tworząc takie trio. Ale nadal jest to para jonów. Istnieje pewna krytyczna odległość, powyżej której siła przyciągania jest już na tyle słaba, że jony poruszają się niezależnie od siebie. To tak jak z dwoma magnesami sczepionymi ze sobą – na jaką odległość je można rozsunąć, aby siła grawitacji była większa niż siła ich przyciągania i magnes dolny odpadł od górnego? Możemy wsuwać np. kartki papieru pomiędzy nie i policzyć, ile kartek potrzeba, by jeden odpadł od drugiego. Odległość ta jest różna dla różnych ośrodków, które umieścimy pomiędzy magnesami. Tak samo z jonami w roztworach – w zależności od przenikalności pola elektrycznego w danym rozpuszczalniku odległość na jaką cząsteczki rozpuszczalnika mogą rozdzielić jony nie powodując, że zaczynają się poruszać niezależnie od siebie – jest różna, czyli mniej lub więcej cząsteczek rozpuszczalnika musi znaleźć się pomiędzy kationem i anionem, aby przestały stanowić parę poruszającą się razem. Dla wody jako rozpuszczalnika ta odległość jest niewielka. Tak więc zależy to zarówno od natury substancji rozpuszczonej, jak i natury rozpuszczalnika. Dodajmy, że także w zależności od natury substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika par jonowych w roztworze może nie być wcale lub określonego typu par jonowych może nie być, np. jednym rozpuszczalniku będą tylko pary kontaktowe, a w innym zarówno kontaktowe jak i rozdzielone.

Powszechnie wynosimy ze szkoły, czy nawet studiów przeświadczenie, że iloczyn rozpuszczalności możemy przeliczyć na rozpuszczalność. Ale gdyby było tak łatwo, to byłoby to zbyt piękne, aby stać się prawdziwym. Iloczyn rozpuszczalności rozpatruje równowagę pomiędzy osadem a jonami. Nie uwzględnia się przy tym, że w roztworze mogą być (i często są) pary jonowe – rzeczywista rozpuszczalność może być znacznie wyższa, niż obliczona z iloczynu rozpuszczalności. Jeśli lubimy się bawić, to możemy sami poszukać odpowiednich danych i przeliczyć rozpuszczalność na iloczyn rozpuszczalności lub na odwrót dla różnych substancji i porównać wyniki z tablicami. Różnice da się zauważyć, prawda? Zainteresowanych tematem odsyłam do rozdziału 5.15 w uzupełnieniu w II części „Podstaw obliczeń chemicznych" [3].

2. WERSJA DLA NIECIERPLIWYCH

Wiele osób zadaje sobie pytanie: czy $Mg(OH)_2$ to mocny elektrolit/mocna zasada? Pytanie to nie jest bezzasadne, bo według jednych źródeł $Mg(OH)_2$ to mocny elektrolit, według innych - nie. W powyższej części artykułu pominęliśmy ten aspekt.

Zacznijmy od pojęcia zasady. Nawet licealista (a więc i maturzysta), musi wiedzieć, że pojęcie to ma dwa znaczenia:

1) tak nazywamy przeciwieństwo kwasu w teoriach kwasowo-zasadowych,

2) tak nazywamy roztwór wodny dobrze rozpuszczalnego wodorotlenku.

Inaczej mówiąc zasada sodowa i wodorotlenek sodu to nie to samo. Wodorotlenek sodu to w temperaturze pokojowej ciało stałe o wzorze NaOH, a zasada sodowa to wodny roztwór tego związku NaOH(aq). Ze względu na stężenie roztworu zasadę sodową dzielimy na rozcieńczoną i stężoną zasadę sodową.

W tym drugim znaczeniu coś jest zasadą albo nie, a wodorotlenek magnezu, jako **trudno rozpuszczalny** w wodzie, nie tworzy zasady. Jeśli mówimy o zasadzie według pierwszego znaczenia, to we współczesnych teoriach kwasowo-zasadowych (a więc w obowiązującej teorii Brønsteda-Lowry'ego) to nie wodorotlenki są zasadami, tylko jony OH^-. Jon OH^- jest zawsze zasadą tej samej mocy, a do tego zasadą mocną i nie ma znaczenia, skąd pochodzi. Tylko w znaczeniu pierwszym mówimy o mocy zasad, a w znaczeniu drugim: coś albo jest zasadą, albo nią nie jest. Tylko w teorii Arrheniusa, która jest teorią historyczną i szybko zastąpioną przez inne teorie, $Mg(OH)_2$ zaliczamy do zasad.

Niezależnie od tego, czy w teoriach kwasowo-zasadowych $Mg(OH)_2$ zaliczymy do zasad lub nie, to i tak może-

eprasa.pl 14612527ec

my mówić o mocy tego związku na podstawie skłonności do dysocjacji. Ponieważ w roztworze wodnym dysocjuje on praktycznie całkowicie, to jest to elektrolit mocny. W roztworach soli magnezowych w wodzie, takich jak $MgCl_2$ czy $MgSO_4$ obserwuje się praktycznie obojętny odczyn. W skrócie: wodorotlenek magnezu jest elektrolitem mocnym, ale słabo w wodzie rozpuszczalnym – moc elektrolitu określamy na podstawie zachowania w roztworze, a nie na podstawie tego, ile się go rozpuści.

Wodorotlenek magnezu jest mocnym elektrolitem mocnym, ale słabo rozpuszczalnym. Wodne roztwory soli $Mg(OH)_2$ z mocnymi kwasami mają odczyn praktycznie obojętny. Hydroliza kationowa w takich roztworach zachodzi w pomijalnie małym stopniu.

Jeśli interesuje Cię, co poruszono do tej pory na maturze z tematu $Mg(OH)_2$ i hydrolizy soli magnezowych – **wróć do punktu 1.5.**

Przygotowanie roztworów do doświadczenia na Fot. 1

Wszystkie probówki i kolby miarowe wytrawiono rozcieńczonym HNO_3, następnie wypłukano wodą destylowaną, a następnie wodą demineralizowaną o przewodnictwie $0{,}066 \cdot 10^{-3}$ mS/cm. Probówki i kolby wysuszono w temperaturze 130°C w atmosferze powietrza. Wodę demineralizowaną ($0{,}066 \cdot 10^{-3}$ mS/cm) odpowietrzono przez przedmuchiwanie argonem przez 30 min. Kolby do sporządzenia roztworów $MgSO_4$ i $KAl(SO_4)_2$ przedmuchiwano argonem przez 10 min i przygotowano roztwory o stężeniu 0,2 mol/dm^3 używając $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ cz.d.a i $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ cz.d.a w atmosferze argonu. Kolby użytej do sporządzenia roztworu CH_3COOH nie przedmuchiwano argonem (odczyn tego roztworu jest oczywisty). Cztery probówki wypełniono argonem i umieszczono w nich po 10 cm^3 odpowiedniej cieczy: wody demineralizowanej (odpowietrzonej, probówka 1), roztworu $MgSO_4$ (probówki 2 i 5), roztworu $KAl(SO_4)_2$ (probówka 3). Roztwór kwasu octowego umieszczono w probówce wypełnionej powietrzem. Wodę demineralizowaną i roztwory soli pobierano za pomocą strzykawki z igłą w atmosferze argonu.

Artykuł przedrukowany za zgodą Autora z portalu biomist.pl

Mgr Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomist.pl

Literatura

[1] https://biomist.pl/download/antocyjan-10?wpdmdl=7711
[2] https://biomist.pl/download/antocyjan-10?wpdmdl=7495
[3] Damian Mickiewicz: Podstawy obliczeń chemicznych, cz. I i II, ISBN 978-83-949903-3-6

Melamina kontra CO_2

Używając niedrogiego polimeru zwanego melaminą chemicy z USA stworzyli tani, łatwy i energooszczędny sposób wychwytywania dwutlenku węgla z kominów, ze spalin samochodowych lub innych ruchomych źródeł dwutlenku węgla, która to technologia może być niezwykle przydatna w krajach, dążących do ograniczenia efektu cieplarnianego.

Proces syntezy materiału melaminowego opublikowany został w czasopiśmie *Science Advances*.

Chociaż wyeliminowanie spalania paliw kopalnych jest niezbędne do powstrzymania zmian klimatycznych, główną strategią przejściową jest przechwytywanie emisji dwutlenku węgla – głównego gazu cieplarnianego – i magazynowanie gazu pod ziemią lub przekształcanie CO_2 w produkty użytkowe.

Obecnie najlepsza technika polega na przepuszczaniu gazów spalinowych przez ciekłe aminy, które wiążą CO_2. Ale to wymaga dużych ilości energii, aby uwolnić dwutlenek węgla po związaniu go z aminami, aby mógł być skoncentrowany i przechowywany pod ziemią. Mieszanina amin musi zostać podgrzana do temperatury od 120 do 150 stopni Celsjusza (250-300 stopni Fahrenheita), aby zregenerować CO_2.

Jednak wychwytywanie dwutlenku węgla jest dalekie od opłacalności komercyjnej.

Nowy materiał jest prosty w wykonaniu, wymaga przede wszystkim gotowego proszku melaminy – który dziś kosztuje około 40 dolarów za tonę – wraz z formaldehydem i kwasem cyjanurowym, chemikaliami, które między innymi dodaje się do basenów z chlorem. Porowata sieć melaminowa z modyfikacją DETA i kwasem cyjanurowym wychwytuje CO_2 w temperaturze około 40 stopni Celsjusza, czyli nieco powyżej temperatury pokojowej i uwalnia go w temperaturze 80 stopni Celsjusza, czyli poniżej temperatury wrzenia wody. Oszczędność energii wynika z braku konieczności podgrzewania substancji do wysokich temperatur.

W swoich badaniach zespół z Berkeley/Stanford/Texas skupił się na popularnej polimerowej melaminie, która jest stosowana m.in. w niedrogich zastawach stołowych i przyborach, powłokach przemysłowych i innych tworzywach sztucznych. Obróbka proszku melaminy formaldehydem – co naukowcy zrealizowali w ilościach kilogramowych – tworzy nanoskalowe pory w melaminie, które, jak sądzili naukowcy, pochłaniają CO_2.

Testy potwierdziły, że melamina poddana obróbce formaldehydem w pewnym stopniu pochłonęła CO_2, ale stopień pochłaniania można znacznie poprawić poprzez dodanie innej substancji chemicznej zawierającej aminę, DETA (dietylenotriamina). Dodanie kwasu cyjanurowego podczas reakcji polimeryzacji radykalnie zwiększyło rozmiar porów i radykalnie poprawiło wydajność wychwytywania CO_2.

Porowata sieć melaminowa wychwytuje dwutlenek węgla z wydajnością porównywalną do wczesnych wyników uzyskanych dla innego stosunkowo niedawno opracowanego materiału do wychwytywania węgla, ram szkieletów metalo-organicznych (MOF). Chemicy z UC Berkeley stworzyli pierwszy taki MOF do wychwytywania węgla w 2015 roku, a kolejne wersje okazały się jeszcze bardziej skuteczne w usuwaniu dwutlenku węgla z gazów spalinowych, takich jak te z elektrowni węglowej.

Departament Energii Stanów Zjednoczonych ogłosił już projekty o łącznej wartości 3,18 miliarda dolarów mające na celu zwiększenie zaawansowanych i komercyjnie skalowalnych technologii wychwytywania, wykorzystania i sekwestracji dwutlenku węgla (CCUS), aby osiągnąć ambitny cel wydajności wychwytywania CO_2 w spalinach na poziomie 90%. Ostatecznym celem USA jest zerowa emisja netto dwutlenku węgla do 2050 roku.

Źródło: https://www.sciencedaily.com/releases/2022/08/220805091216.htm

eprasa.pl 14612527ec

Niezwykłe światło
– o toksycznym chlorze i chemiluminescencji wzbudzonego azotu

Marek Ples

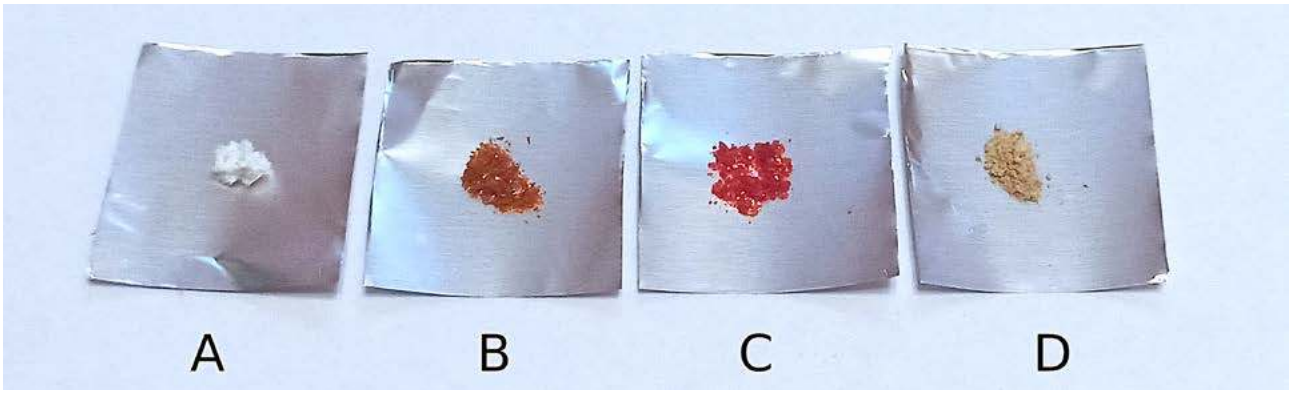
Każdy kto śledzi moje prace wie, że bardzo sobie cenię wszelkie procesy fizyczne oraz chemiczne, które pozwalają na przedstawienie i wyjaśnienie różnorodnych zjawisk w interesujący, a także efektowny sposób. Jednym z typów tego rodzaju reakcji są te, podczas których dochodzi do chemiluminescencji. Cieszą się one wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli, nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość edukacyjną, ale też piękny i często zaskakujący efekt wizualny.

Chemiluminescencja jest zjawiskiem emisji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego na drodze innej niż ogrzanie danego ciała do odpowiednio wysokiej temperatury. Jednym z moich koników jest synteza i obserwacja chemiluminescencji oraz badanie czynników mających na nią wpływ wraz z możliwościami praktycznego wykorzystania. Fotografia 1 przedstawia niektóre z bardziej znanych i wchodzących w skład mojej kolekcji substancji o właściwościach chemiluminescencyjnych wyprodukowanych w prywatnej pracowni; są to lofina $C_{21}H_{16}N_2$, lucygenina $C_{28}H_{22}N_4O_6$, chlorek tris(2,2'-bipirydylo)rutenu(II) $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ i luminol $C_8H_7N_3O_2$ [1][2].

Wszystkie wspomniane substancje podczas utleniania (w odpowiednich rozpuszczalnikach) emitują światło o charakterystycznej długości fali, a więc także i barwie (Fot. 2).

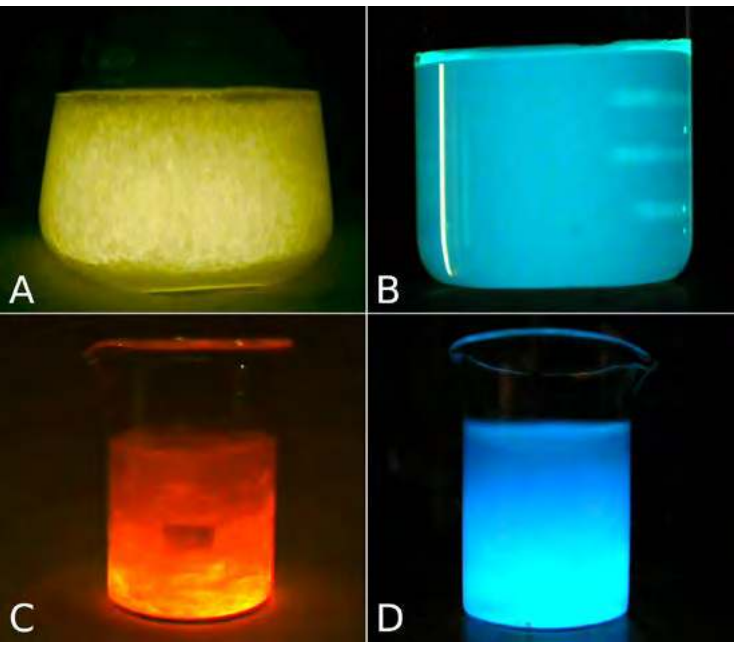
Przedstawione substancje – chociaż stosunkowo nieskomplikowane w syntezie i będące całkowicie w zasięgu prac w laboratorium uczelnianym – to z punktu widzenia pracowni szkolnej lub amatorskiej mogą być trudniejsze do otrzymania lub zdobycia, choćby ze względu na koszty półproduktów do syntezy. Omawiane zjawisko można zaobserwować także w przypadku chemikaliów dużo łatwiejszych do pozyskania. Do chemiluminescencji zmusić można białą odmianę alotropową fosforu P, metale alkaliczne: sód Na i potas K, tlen singletowy $^1O_2$, polifenole wchodzące w skład zielonej herbaty, niektóre związki magnezoorganiczne i krzemoorganiczne (siloksen Wöhlera $Si_6O_3H_6$ wytworzony z krzemionki SiO_2), a nawet łatwo dostępny w aptekach manganian(VII) potasu [3][4][5]. Znanych jest oczywiście dużo więcej substancji chemiluminescencyjnych, także występujących w naturze (bioluminescencja) i wykorzystywanych np. przez spotykane w Polsce chrząszcze *Coleoptera* z gatunków świetlik świętojański *Lampyris noctiluca*, świeciuch *Phosphaenus hemipterus* i iskrzyk *Phausis splendidula* [6]. Innym przykładem organizmów wykazujących bioluminescencję są morskie bakterie z gatunku *Aliivibrio fischeri*. Bakterie te są w normalnych warunkach zupełnie nieszkodliwe dla człowieka i udało mi się je wyizolować w warunkach mojej pracowni z powierzchni ciała organizmów morskich (ryb, krewetek; wymagało to jednak sporej ilości prób i cierpliwości), a następnie namnożyć na odpowiedniej pożywce – koliste kolonie tych mikroorganizmów świecą wyraźnie widocznym niebieskim blaskiem (Fot. 3).

Poza mniej lub bardziej, ale jednak dosyć powszechnie znanymi reakcjami chemiluminescencyjnymi istnieją też takie, o których słyszy się i czyta dużo rzadziej. W wielu przypadkach powodem jest skąpa ilość informacji dostępna na ten temat w literaturze krajowej, a czasem także zagranicznej. Bywa też tak, że jest to spowodowane niezbyt widowiskowym efektem wizualnym rozpatrywanej reakcji lub niedostępnością i często także ceną potrzebnych reagentów. Aby zmienić nieco taki stan rzeczy, chciałbym



Fot. 1 – Chemiluminofory; A – lofina, B – lucygenina, C – heksahydrat chlorku tris(2,2'-bipirydylo) rutenu(II), D – luminol

eprasa.pl 14612527ec



Fot. 2 – Chemiluminescencja; A – lofina (zielonożółta), B – lucygenina (zielononiebieska), C – chlorek tris(2,2′-bipirydylo)rutenu(II) (pomarańczowoczerwona), D – luminol (niebieska)

dzisiaj zachęcić Szanownego Czytelnika do zapoznania się – i oczywiście samodzielnego przeprowadzenia – z pewną reakcją, która, mimo że produkowany podczas niej blask jest wyraźnie dostrzegalny (porównywalny lub nieco słabszy w moim odczuciu do tego powstającego podczas reakcji tlenu singletowego), a potrzebne reagenty są bardzo tanie, to jest prawie nieznana. Muszę jednak przyznać, że wspomniana reakcja, chociaż w założeniach bardzo prosta, to jednak, aby ją przeprowadzić bezpiecznie konieczna jest duża staranność przy przygotowaniu aparatury.

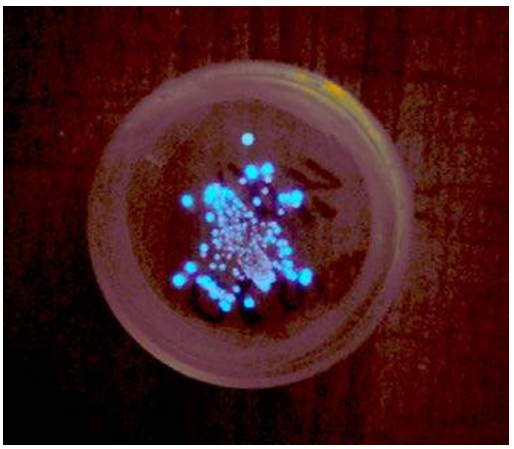
Zanim przystąpimy do rzeczy, dla bezpieczeństwa – ale też z ciekawości – musimy się zapoznać z właściwościami jednego z potrzebnych nam reagentów.

Chlor

Chlor Cl jest pierwiastkiem chemicznym o liczbie atomowej 17 (stabilne izotopy: ^{35}Cl i ^{37}Cl) z grupy fluorowców, jest typowym niemetalem. Jego nazwa (zarówno łacińska, jak i pochodząca od niej polska) ma swój źródłosłów w klasycznej grece, w której słowo *χλωρός* (*chloros*) oznaczało barwę zielonożółtą. I rzeczywiście, chlor jest gazem o takiej właśnie barwie i gęstości ponad dwa razy większej od powietrza (Fot. 4). Ma nieprzyjemny duszący zapach.

Chlor występuje w przyrodzie praktycznie wyłącznie w postaci związków chemicznych. Pierwiastek ten ma duże znaczenie biologiczne i wchodzi w skład makroelementów. Jony chloru należą do głównych anionów w płynach organizmu, a kwas solny jest używany do aktywacji enzymów trawiennych przez wiele zwierząt. Ocenia się, że w organizmie człowieka o wadze 70 kg znajduje się około 95 g chloru.

Wolny chlor, podobnie jak większość pozostałych gazów w warunkach normalnych, występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek Cl_2. W związkach występuje na stopniach utlenienia od -I do VII.



Fot. 3 – Bioluminescencja kolonii bakterii *Aliivibrio fischeri* na szalce Petriego z pożywką, czas ekspozycji: 5s, ISO:1000

Chlor jest bardzo aktywny chemicznie, chociaż mniej niż fluor. Reaktywność fluorowców znalazła odzwierciedlenie w innej nazwie tej grupy pierwiastków; określa się je często halogenami (od gr. *ἁλός* „sól” i *γένος* „tworzyć”). Chlor jest zdolny do reagowania z większością pierwiastków, w wyniku czego powstają m.in. chlorki. W 1 litrze wody o temperaturze 25°C rozpuszcza się 2,3 litra chloru, tworząc tzw. wodę chlorową stanowiącą odczynnik dosyć powszechnie wykorzystywany w praktyce laboratoryjnej [7].

Chlor używany jest w instalacjach do uzdatniania wody, na ostatnim etapie procesu, gdzie w reakcji gazowego chloru z wodą tworzy się wykazujący silne właściwości dezynfekujące kwas chlorowy(I) HClO oraz HCl. Produktem ubocznym podczas nieodpowiedniego procesu chlorowania wody może być toksyczny dla ludzi chloroform, powstający w reakcji chloru ze związkami organicznymi występującymi w niedokładnie oczyszczonej wodzie.

Fot. 4 – Pojemnik wypełniony chlorem; wyraźnie widoczna zielonożółta barwa gazu

eprasa.pl 14612527ec

Podczas I wojny światowej były prowadzone próby z wykorzystaniem chloru jako gazu bojowego, ale pierwiastek ten został wyparty przez bardziej skuteczne (czyt. jeszcze bardziej barbarzyńskie) środki [8].

W chemii organicznej używa się wolnego chloru jako utleniacza; często jednak zamiast wolnego chloru wykorzystuje się wspomnianą już wcześniej wodę chlorową. Omawiany pierwiastek jest jednym z szeroko stosowanych podstawników, zastępującego w związkach organicznych atom wodoru, dzięki czemu wykorzystuje się go przy produkcji bardzo różnorodnych materiałów: tworzyw sztucznych, antyseptyków, barwników, środków owadobójczych, produktów naftowych, lekarstw, wyrobów włókienniczych, rozpuszczalników i innych.

Wolny chlor został otrzymany w reakcji tlenku manganu(IV) MnO_2 z kwasem chlorowodorowym $HCl_{(aq)}$ po raz pierwszy w 1774 przez Carla Wilhelma Scheelego, który mylnie sądził, że jest to jakiś związek chemiczny, zawierający tlen. Wiązało się to z faktem, że w owych czasach uważano, że praktycznie wszystkie kwasy zawierają w swojej strukturze tlen (nie rozumiano jeszcze koncepcji kwasu beztlenowego). Z tego powodu przez pewien czas sądzono, że substancja otrzymana przez Scheelego jest tlenkiem jakiegoś nie odkrytego jeszcze w stanie wolnym pierwiastka – otrzymał on nawet swoją nazwę: *Murium* lub *Muriaticum* [9].

Dopiero w 1810 roku Humphry Davy stwierdził, że substancja otrzymana przez Scheelego jest nie jest tlenkiem hipotetycznego pierwiastka, lecz samym pierwiastkiem i nadał mu nazwę łacińską *chlorum* [10]. Jędrzej Śniadecki jako jeden z pierwszych postulował uznanie chloru za pierwiastek, tuż po jego odkryciu. Jako pierwszy natomiast zaproponował temu pierwiastkowi polską nazwę chlor Filip Walter.

Na skalę laboratoryjną chlor możemy wyprodukować między innymi w ten sam sposób, co jego odkrywca, w myśl reakcji:

$$MnO_2 + 4HCl_{(aq)} \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O \qquad (1)$$

Możemy też zastosować manganian(VII) potasu $KMnO_4$, działając na niego, podobnie jak w poprzedniej reakcji, kwasem chlorowodorowym:

$$2KMnO_4 + 16HCl_{(aq)} \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O \qquad (2)$$

W moich doświadczeniach wykorzystałem jednak jeszcze inną reakcję, a mianowicie tę, w której kwas reaguje z chloranem(I) wapnia $Ca(ClO)_2$, handlowo nazywanym często wapnem chlorowanym. Substancja ta jest powszechnie stosowana do przygotowywania roztworów odkażających np. baseny kąpielowe lub do bielenia papieru, tkanin i innych materiałów. Wspomnianą reakcję opisuje równanie:

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2H_2O \qquad (3)$$

Reakcja ta jest najbardziej ekonomiczna, jeśli chodzi o stosunek zużytego kwasu do wyprodukowanego chloru. Z mojego doświadczenia wynika także, że przebiega ona najmniej gwałtownie i odpowiednio dozując kwas można z łatwością uzyskać odpowiedni, niezbyt szybki, a jednocześnie równomierny dopływ produkowanego chloru. Fotografia 5 przedstawia mieszaninę reakcyjną, gdzie widoczna jest zielonkawa barwa gazu nad mieszaniną reagentów. Jest to właśnie wolny chlor, odprowadzany dalej odpowiednią rurką.

Ważne jest, aby nie stosować rurek z gumy lub niektórych innych tworzyw, ponieważ zostaną one bardzo szybko zniszczone przez gazowy chlor, co może doprowadzić do niebezpieczeństw. Dosyć dobrze nadają się tutaj węże silikonowe, ale należy każdorazowo dokładnie sprawdzać ich szczelność przed doświadczeniami.

Przy wszelkich doświadczeniach z chlorem musimy pamiętać, że pierwiastek ten działa silnie drażniąco na układ oddechowy i błony śluzowe, może prowadzić do obrzęku płuc, a w dużych stężeniach do śmierci. W powietrzu jego zapach jest wyczuwalny już przy stężeniu 3,5 ppm, a stężenie śmiertelnie niebezpieczne to powyżej 800 ppm [11]. Wartość średnia ważona, dopuszczalna w długim przedziale czasu (8 godzin na dzień), nie powinna przekroczyć 0,7 mg/m^3, a najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) wynosi 1,5 mg/m^3. Nie wolno więc nam zapominać o odpowiednich środkach bezpieczeństwa – wszystkie doświadczenia z gazowym chlorem muszą się odbywać pod odpowiednio wyposażonym wyciągiem.

Będącą jednym z powodów toksyczności chloru reaktywność tego pierwiastka można przedstawić w bardzo efektowny sposób – przydadzą się nam w tym celu kwiaty, im bardziej kolorowe, tym lepiej. W swoich próbach zastosowałem kwiaty będące pod ręką, pochodzące z mojego ogrodu. Pierwszych doświadczeń dokonałem z wykorzystaniem kwiatów, czy raczej kwiatostanów (w formie koszyczka *anthodium*) słoneczniczka szorstkiego *Heliopsis helianthoides*. Kwiatostan został zawieszony na fragmencie izolowanego drutu miedzianego w pojemniku (Fot. 6).

Naczynie z kwiatostanem zostało przykryte dużą szklaną szalką Petriego, a następnie wypełnione chlorem. Strukturę roślinną pozostawiono w atmosferze chloru na około 15 minut, po czym wydobyto na powietrze, tak by pozostałości toksycznego gazu mogły się w bezpieczny sposób ulotnić. Efekt doświadczenia ilustruje Fot. 7.

Fot. 5 – Reakcja chloranu(I) wapnia z kwasem chlorowodorowym, w wyniku której powstaje m.in. gazowy chlor

eprasa.pl 14612527ec

Fot. 6 – Kwiatostan słoneczniczka w naczyniu wypełnianym chlorem

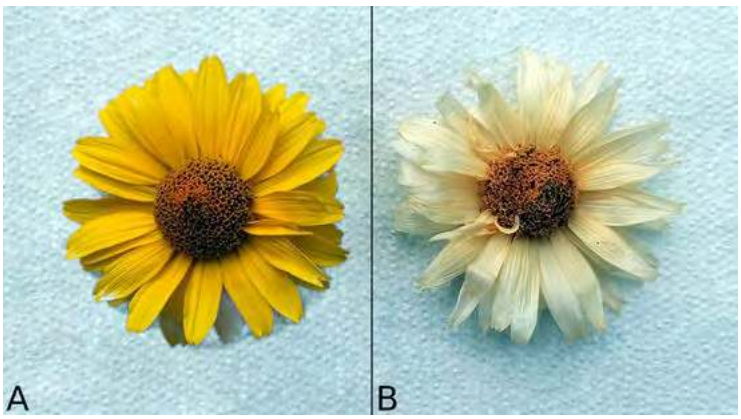
Jak widać, w przypadku kwiatostanów słoneczniczka brzeżne kwiaty języczkowe (upodabniające się do płatków korony i pełniących podobną rolę) są naturalnie żółte (Fot. 7A), natomiast po ekspozycji na gazowy chlor doszło do prawie całkowitego ich odbarwienia (Fot. 7B). Kwiatostan słoneczniczka ma dosyć mięsistą budowę i odbarwienie nie było całkowite – najprawdopodobniej chlor w czasie doświadczenia nie zdążył wniknąć do głębiej położonych tkanek rośliny i dlatego w dalszym ciągu zauważalne jest delikatnie żółtawe zabarwienie. Wykorzystanie w ten sam sposób delikatniejszych kwiatów funkii *Hosta* sp. daje nawet bardziej spektakularny efekt – naturalnie fioletowo-różowe płatki (Fot. 8A) już po 3 minutach w atmosferze chloru stały się praktycznie bezbarwne (Fot. 8B). Daje się też zauważyć spadek wytrzymałości mechanicznej tkanek roślinnych po ekspozycji na omawiany gaz.

Wręcz niszczycielskie działanie miał chlor na kwiatostany (baldachogrona *corymbus*) płomyka wiechowatego *Phlox paniculata*, nazywanego często po prostu floksem. Istnieją odmiany tej rośliny o kwiatach różnej barwy, ja zastosowałem fioletowe (Fot. 9A).

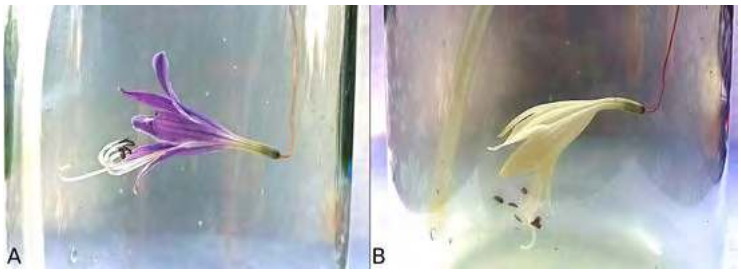
W tym przypadku już po kilkunastu sekundach doszło do wyraźnego odbarwienia płatków kwiatów, a także praktycznie całkowitego zwiotczenia i utraty naturalnej formy (Fot. 9B).

Przedstawione doświadczenie przekonuje nas, że chlor jest silnie reaktywnym gazem, ponieważ z łatwością utlenia i niszczy m.in. barwniki (antocyjany i inne) zawarte w strukturach roślinnych. W wielu przypadkach dzieje się to tym szybciej, im więcej dana tkanka zawiera wody, ponieważ w kontakcie z nią chlor przejawia dużo silniejsze działanie bielące niż na sucho.

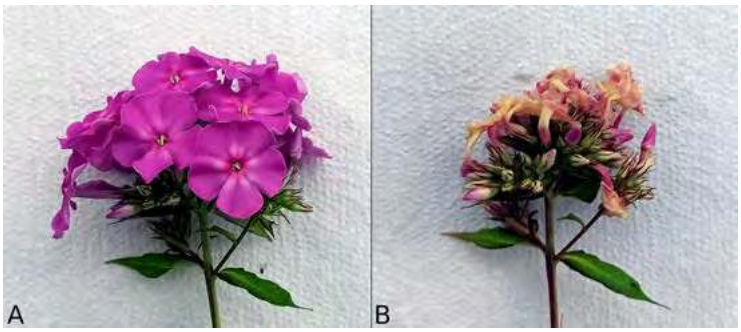
Oczywiście chlor nie uszkadza jedynie barwników, niszczy także wiele innych substancji organicznych i nieorganicznych. Dlatego chlorowe wybielacze mogą niszczyć tkaniny.



Fot. 7 – Kwiatostan słoneczniczka; A – widok naturalny, przed umieszczeniem w naczyniu z chlorem, B – po ekspozycji na gazowy chlor



Fot. 8 – Działanie chloru na kwiat funkii; A – widok naturalny, B – po ekspozycji na gazowy chlor



Fot. 9 – Działanie chloru na kwiatostan płomyka wiechowatego; A – widok naturalny, B – po ekspozycji na gazowy chlor

Opisana prezentacja właściwości chloru, poza ciekawym efektem wizualnym niesie jeszcze tę zaletę, że po takim pokazie chyba nikt nie będzie negował konieczności zachowania ostrożności przy manipulacji tą substancją. Możemy więc przejść do głównego tematu, jakim jest **chemiluminescencja** z udziałem gazowego chloru.

Zimne światło

Chlor do doświadczenia wytworzymy w jego trakcie z wykorzystaniem reakcji (3), więc lista potrzebnych odczynników obejmuje:

- chloran(I) wapnia $Ca(ClO)_2$,
- kwas chlorowodorowy $HCl_{(aq)}$ ($C_p \approx 18\%$),
- woda amoniakalna stężona (>30%) $NH_{3(aq)}$,
- wodorotlenek sodu NaOH [12].

eprasa.pl 14612527ec

Jak widać, tym razem właściwie wszystkie zastosowane substancje mogą być w jakiś sposób niebezpieczne. Chloran(I) wapnia jest silnym utleniaczem – jego mieszaniny z energicznymi reduktorami mogą mieć właściwości wybuchowe. W kontakcie z wodą, kwasami i zasadami wywiązuje trujący chlor. Kwas chlorowodorowy oraz roztwory wodorotlenku sodu są silnie żrące i z łatwością mogą uszkodzić np. skórę i oczy. Woda amoniakalna jest mocną zasadą, a wywiązujący się z niej amoniak ma działanie drażniące i w większych stężeniach jest trujący. Konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochronnych, a prace przygotowawcze i samo doświadczenie musimy prowadzić pod wydajnie działającym wyciągiem.

Przystępując do doświadczenia warto zbudować odpowiednią aparaturę, której schemat przedstawiłem na Rys. 1.

Jak widać, układ doświadczalny składa się z kilku elementów. W rozdzielaczu **a** znajduje się 50 cm^3 kwasu chlorowodorowego o stężeniu około 18%. Sam rozdzielacz jest umieszczony w szczelnym korku gumowym (izolowanym parafiną) zamykającym kolbę ssawkową **b** zawierającą 15 g chloranu(I) wapnia. Ten układ naczyń tworzy razem oczywiście wytwornicę chloru, który jest następnie za pomocą węża silikonowego **c** kierowany do dłuższej rurki płuczki Dreschla **d** zawierającej kilkadziesiąt mililitrów stężonej wody amoniakalnej. Wylot naczynia jest podłączony do wlotu kolejnej płuczki **e**, tym razem zawierającej 30% roztwór wodny wodorotlenku sodu, albo nawet lepiej luźno ułożone wióry drewniane nasączone takim roztworem. Wylot tej płuczki za pomocą kolejnego węża silikonowego jest skierowany bezpośrednio do wyciągu. Cały zestaw doświadczalny można zobaczyć na Fot. 10. Jeśli chcemy zestawić układ wcześniej, warto dokładnie zamknąć (np. zaciskaczem) rurkę łączącą wytwornicę chloru z pierwszą płuczką. Połączenie można otworzyć tuż przed lub po rozpoczęciu wywiązywania chloru – w tym drugim przypadku jednak trzeba uważać, aby nie powstało zbyt wysokie ciśnienie. W każdym przypadku trzeba dbać o to, aby wszystkie węże, rurki szklane i ich połączenia zapewniały jednocześnie szczelność i drożność całego układu, tak by nie doszło do przesadnego wzrostu ciśnienia, a w efekcie rozsadzenia aparatury.

Wodę amoniakalną najlepiej jest umieścić w płuczce tuż przed rozpoczęciem doświadczenia (Fot. 11).

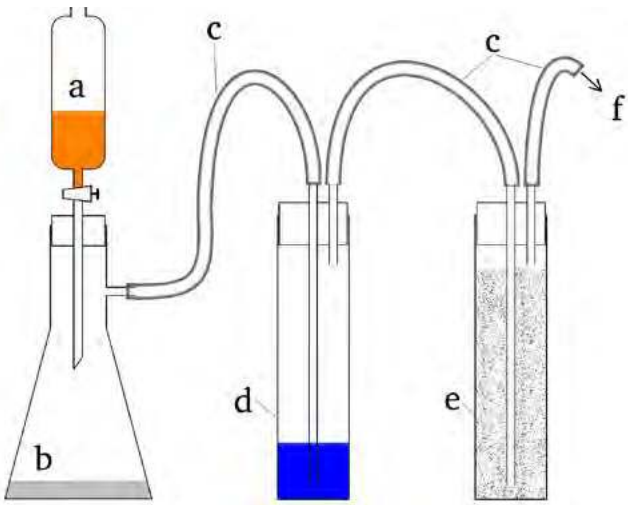
Myślę, że Czytelnik domyśla się już, że głównym naczyniem reakcyjnym, w którym będzie miał miejsce interesujący nas proces jest płuczka zawierająca wodny roztwór amoniaku. Druga płuczka wypełniona roztworem wodorotlenku sodu stanowi pochłaniacz większości nieprzereagowanego wcześniej chloru. Układ opuszcza jednak pewna niewielka, ale – z racji toksyczności – znacząca ilość gazowego chloru, więc wylot musi być skierowany w odpowiedni sposób do wyciągu.

Chcąc rozpocząć doświadczenie zaciemniamy pomieszczenie i odkręcając delikatnie kran rozdzielacza doprowadzamy do zmieszania się kwasu z chloranem(I). Po dodaniu kwasu zakręcamy kran i obserwujemy wywiązywanie się chloru, który po chwili zaczyna w postaci pęcherzyków przepływać wartkim strumieniem przez roztwór amoniaku w pierwszej płuczce, podczas czego można zauważyć rozbłyski żółtego światła. Jest ono wyraźnie widoczne gołym okiem i udaje się zarejestrować za pomocą aparatu fotograficznego (Fot. 12).

Rozbłyski światła trwają tak długo, jak trwa intensywny przepływ chloru i póki nie spadnie stężenie amoniaku. Jednocześnie można zauważyć wywiązywanie się gazu w całej objętości cieczy w płuczce.

Doświadczenia nie należy prowadzić zbyt długo, ponieważ może dochodzić do powstawania pewnych ilości niebezpiecznego trichlorku azotu NCl_3 (trichloroaminy) – po zaobserwowaniu chemiluminescencji wytwornicę chloru należy odłączyć od naczynia z amoniakiem i skierować szczątkowy strumień chloru do pochłaniacza. Po doświadczeniu należy odczekać aż wytwornica chloru przestanie pracować, a następnie przewietrzyć całą aparaturę pod wyciągiem przed zabiegami mającymi na celu jej oczyszczenie.

Fotografia 13 przedstawia to samo doświadczenie, lecz przeprowadzone w kolbie Erlenmeyera.



Rys. 1 – Schemat aparatury doświadczalnej, opis w tekście

Fot. 10 – Układ doświadczalny zestawiony według schematu z rys. 1 – przed wlaniem wody amoniakalnej do środkowego naczynia

eprasa.pl 14612527ec

Fot. 11 – Płuczka z wodą amoniakalną

Fot. 12 – Efekt doświadczenia w ciemności: widoczna żółta chemiluminescencja

Fot. 13 – Chemiluminescencja w reakcji chloru z amoniakiem w kolbie

Wyjaśnienie

Ciekawą sprawą jest fakt, że opisywana reakcja była dawniej bardzo często prowadzona w szkolnych i uczelnianych pracowniach jako przykład możliwości utlenienia amoniaku do wolnego azotu właśnie przy wykorzystaniu chloru. Albrecht wraz z zespołem zanotowali z niejakim zdziwieniem (także dla mnie jest to zaskakujące), że mimo powszechnego wykorzystania w celach edukacyjnych tej reakcji, prawie nigdy uwaga prowadzących i widzów nie była zwracana na fakt zachodzącej wtedy łatwo widocznej chemiluminescencji [13].

W zasadowym roztworze dochodzi najprawdopodobniej do reakcji w myśl równań:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2\uparrow + 6H^+ + 6Cl^- \quad (4)$$

$$2NH_3 + 3ClO^- \rightarrow N_2\uparrow + 3Cl^- + 3H_2O \quad (5)$$

Jak widać, pierwsza z nich to reakcja amoniaku bezpośrednio z chlorem, zaś druga z anionem chloranowym(I) [14]. Jeśli zostają zachowane opisane warunki, to nie dochodzi do tworzenia większych ilości trójchlorku azotu.

W dalszym ciągu nie jest dokładnie zbadany mechanizm powstawania w opisanej reakcji żółtego światła. Niektórzy badacze postulują mechanizm oparty na wzbudzeniu mogącej powstawać w opisanych warunkach chloraminy $ClNH_2$, ale maksimum emisji przypada wtedy na fale elektromagnetyczne o długości 690 nm, co odpowiada światłu czerwonemu [15]. Nie zgadza się to oczywiście z obserwacją w opisanym doświadczeniu, ponieważ powstaje tutaj światło żółte.

Istnieją jednak przesłanki, że mechanizm chemiluminescencji opiera się w tym przypadku na wzbudzeniu powstającego w reakcji azotu [16]. Azot w wyniku reakcji powstaje najprawdopodobniej w wysokowzbudzonym stanie tripletowym T_2. Żółte światło *hv* może pochodzić z dozwolonego przejścia ze wzbudzonego stanu tripletowego T_2 do tripletowego stanu podstawowego T_1, po czym zachodzi przejście bezpromieniste do podstawowego stanu singletowego S_0:

$$N_2^*(T_2) \rightarrow N_2(T_1) + hv \quad (6)$$

$$N_2^*(T_1) \rightarrow N_2(S_0) \quad (7)$$

Opisany mechanizm jest podobny w swojej istocie do chemiluminescencji z udziałem tlenu singletowego, z tą różnicą, że w jego przypadku stanem podstawowym jest forma trypletowa (oznaczana jako $^3O_2$) o dwóch niesparowanych elektronach w cząsteczce, będąca więc rodnikiem. Natomiast wzbudzona cząsteczka ze wszystkimi sparowanymi elektronami występuje w stanie singletowym $^1O_2$. Istnieją dwie odmiany stanu singletowego tlenu, różniące się sposobem rozmieszczenia elektronów na orbitalach molekularnych π^*2p. Zauważmy, że w przypadku tlenu zachodzi nietypowa sytuacja – tlen trypletowy występuje w stanie podstawowym, zaś singletowy o całkowicie sparowanych elektronach odpowiada stanom wzbudzonym o wyższej energii.

Trzeba wspomnieć jeszcze o tym, że w pochłaniaczu chloru zachodzi reakcja:

$$2\,NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O \quad (8)$$

Zachęcam każdego do własnych doświadczeń – oczywiście pod warunkiem zachowania bezpieczeństwa!

Mgr Marek Ples
Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
marek.ples@o2.pl, www.weirdscience.eu

Literatura:

[1] Ples M., *Synteza i chemiluminescencja lofiny – zimne światło, muzyka i migdały*, Chemia w Szkole, 5 (2020), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-47
[2] Ples M., *Pulsujące światło – chemiluminescencyjne oscylacje*, Chemia w Szkole, 3 (2019), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-48
[3] Ples M., *Chemiluminescencja metalicznego sodu*, Chemia w Szkole, 1 (2014), Wydawnictwo EduPress, str. 5-7
[4] Ples M., *Całkiem niezwykła herbatka*, Chemia w Szkole, 4 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9
[5] Ples M., *Fiolet świeci - chemiluminescencja powszechnie dostępnego związku manganu*, Chemia w Szkole, 6 (2018), Agencja AS Józef Szewczyk, 16-19
[6] Ples M., *Iskrzyk – żywa latarnia*, Biologia w Szkole, 4 (2021), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 52-56
[7] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002, str. 563
[8] Ellison D.H., *Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents -Second Edition*. CRC Press, 2007, str. 567-570
[9] Weeks M. E., *The discovery of the elements. XVII. The halogen family*, Journal of Chemical Education. 1932, 9 (11): str. 1915-1939
[10] Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1973, str. 180
[11] Sitarek K., *Chlor - dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, w: Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 55 (1/2008), str. 73-95, 2008
[12] Seidl M., *Chemolumineszenz mit Ammoniak und Chlor*, w serwisie: https://www.chem-page.de, dostępne online: https://www.chem-page.de/experimente/chemolumineszenz-mit-ammoniak-und-chlor.html [dostęp 01.08.2022]
[13] Albrecht S., Brandl H., Zimmermann T., *Anorganische Chemilumineszenz. Traditionelle Experimente in neuem Licht*, Chemie in unserer Zeit, 2008, 42 (6), str. 394-400
[14] Bray W. C., Dowell C. T., *The reactions between chlorine and ammonia*, Journal of the American Chemical Society, 1917, 39(5), 905-913
[15] Maeda Y., Takenaka N., *Chemiluminescence determination of trace amounts of ammonia and halogen species in the environment,* International Society for Optics and Photonics: Bellingham (Washington, USA), 1993, str. 185-193
[16] Brown R., Winkler C. A., *The Chemical Behavior of Active Nitrogen*, 1970, 9(3), str. 181-196

eprasa.pl 14612527ec

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Sprawozdanie z 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2021/2022

W roku szkolnym 2021/2022 odbyła się 68. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do niej uczniowie mogli rozpocząć już od początku wakacji 2021 r., gdy na internetowej stronie Olimpiady (www.olchem.edu.pl) zostały opublikowane foldery w wersji dla ucznia i nauczyciela z zadaniami etapu wstępnego oraz wzory kart odpowiedzi. Przykładowe rozwiązania zadań wstępnych były jednak dostępne tylko dla Sekretarzy Komitetów Okręgowych, który drogą elektroniczną mogli je przesłać wyłącznie zainteresowanym nauczycielom.

Wstępna rejestracja uczniów na zawody 68. Olimpiady Chemicznej rozpoczęła się później niż zwykle, 12.10.2021 r., ze względu na uruchomienie dopiero w tym dniu znacznie znowelizowanej pod względem graficznym i organizacyjnym naszej strony internetowej. Do 25.10.2021 r. zarejestrowało się 839 uczniów (w ubiegłym roku było ich na tym etapie 1056), a ostatecznie do I etapu przystąpiło 748 uczniów (w ubiegłym roku: 790), którzy poprawnie rozwiązali zadania z części A folderu informacyjnego i po akceptacji nauczyciela przesłali je do właściwego terytorialnie Komitetu Okręgowego (Tabela 1). Ponadto, ze względu na trudną sytuację pandemiczną, prace te można było przesyłać nie tylko tradycyjną pocztą lub dostarczyć osobiście, ale także przekazywać drogą elektroniczną. Z tego samego względu zawody wszystkich etapów prowadzone były w reżimie sanitarnym, zgodnie z zaleceniami GIS, poprzez zapewnienie m. in. środków odkażających i przestrzeganie nakazu noszenia maseczek ochronnych przez wszystkich uczestników zawodów. W szczególności, uczestnikom drugiego i trzeciego etapu Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zapewnił maseczki ochronne klasy FFP2 i FFP3. Dzięki temu, mimo złożonej sytuacji pandemicznej, wymagającej niekiedy niemal do ostatniej chwili dokonywania uzgodnień w kwestii lokalizacji zawodów, udało się w tym roku przywrócić normalny przebieg Olimpiady, złożony z teoretycznych zawodów I etapu oraz części teoretycznej i laboratoryjnej w etapie II i III. Jednak posiedzenia Komitetu Głównego odbywały się w formie zdalnej. Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej wyraża głębokie podziękowanie dla Komitetów Okręgowych i Władz lokalnych Uczelni za zrozumienie trudnej sytuacji i współpracę w celu zapewnienia ciągłości zawodów.

Pierwszy etap odbył się w sobotę, 20 listopada 2021 r. na terenie uczelni, znajdujących się w miastach będących siedzibami 13 Komitetów Okręgowych. Dynamicznie zmieniająca się sytuacja pandemiczna, utrudniająca zawodnikom kontakt z Komitetami Okręgowymi, a przez to opóźniająca sfinalizowanie procedur odwoławczych, spowodowała, iż ostateczna lista 228 zawodników zakwalifikowanych do II etapu (którzy spełniali warunek osiągnięcia co najmniej 50% punktów) została ogłoszona dopiero 3 stycznia 2022 r (Tabela 1).

Ostateczne zasady przeprowadzenia zawodów II etapu, zgodne z wytycznymi GIS i miejscowych Inspektorów BHP, zostały ogłoszone 22 stycznia. Finalna decyzja o ich przeprowadzeniu została podjęta 27 stycznia, po uzyskaniu akceptacji Ministerstwa Edukacji i Nauki. Zgodnie z opublikowanym wcześniej harmonogramem, zawody zostały przeprowadzone w siedzibach Komitetów Okręgowych 28 stycznia (część teoretyczna) i 30 stycznia (część laboratoryjna). Przystąpiło do nich 224 zawodników z 228 zakwalifikowanych.

Na podstawie wyników tego etapu do finału (III etapu) Komitet Główny zakwalifikował 92 uczniów, których ostateczna (po rozpatrzeniu odwołań) lista została opublikowana na stronie internetowej Olimpiady Chemicznej 18 marca 2022 roku (Tabela 1).

Zawody finałowe, przy zachowaniu wyżej opisanych, rygorystycznych przepisów sanitarnych, odbyły się, zgodnie z harmonogramem, w pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (25 marca, część laboratoryjna) oraz w Auli i salach wykładowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (26 marca, część teoretyczna). Warto przypomnieć, że w ubiegłym roku zawody finałowe były ograniczone do części teoretycznej, musiały zostać przeprowadzone w siedzibach Komitetów Okręgowych, a dwa lata temu konieczne było całkowite odwołanie finału.

Na posiedzeniu zdalnym 13 kwietnia br. Komitet Główny ustalił granicę kwalifikacji do tytułu laureata na poziomie 76 pkt, przyznając także zawodnikom, którzy uzyskali niższy wynik, lecz wynoszący co najmniej 72 pkt – status wyróżnionych. Po opublikowaniu tych kryteriów razem z wynikami i po rozpatrzeniu odwołań, tytuł laureata przyznano ostatecznie 29 zawodnikom, a wyróżnionych zostało 7 (Tabela 1). Ich oficjalna lista została podana na internetowej stronie Olimpiady 28 kwietnia br. i załączona do niniejszego sprawozdania jako Tabela 2.

Zarazem, na podstawie obowiązującego obecnie Regulaminu kwalifikacji do Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, ustalone zostały i opublikowane 18 maja br., nazwiska ośmiu laureatów (Tabela 3), zakwalifikowanych do udziału w dwutygodniowym kursie przygotowawczym

eprasa.pl 14612527ec

do 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, organizowanej w tym roku przez Chiny i realizowanej zdalnie z powodu zagrożenia pandemią COVID-19. Kurs prowadzony był stacjonarnie w dniach 6 – 15 i 21 – 22 czerwca br. w Warszawie przez pracowników naukowo-dydaktycznych Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Pisemny egzamin kwalifikacyjny na IChO został przeprowadzony 20 czerwca na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kontrolą dr hab. Ewy Poboży, prof. UW i dr Dagmary Tymeckiej. Na tej podstawie została wyłoniona czteroosobowa reprezentacja Polski na IChO: **Michał Lipiec**, **Adam Sukiennik**, **Roman Buksak**, **Dominik Duch** oraz zawodniczka rezerwowa: Julia Tokarska.

Stacjonarnie przeprowadzone podsumowanie i uroczyste zakończenie 68. Olimpiady Chemicznej miało miejsce 11 czerwca 2022 roku w Auli AB Centrum Nauk Biologiczno – Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Prowadził je przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady, prof. dr hab. Marek Orlik, z udziałem pozostałych członków Prezydium KG: Wiceprzewodniczącej, prof. dr hab. Aleksandry Misickiej-Kęsik, Sekretarza Naukowego – dr hab. Ewy Poboży, prof. UW i Kierownika Organizacyjnego – mgr Wandy Szelągowskiej. Łącznie uczestniczyło w tym uroczystym spotkaniu ok. 120 osób, w tym: laureaci i wyróżnieni, ich nauczyciele, rodzice, członkowie Komitetu Głównego i Komitetów Okręgowvch oraz zaproszeni znakomici goście, których część wsparła Olimpiadę zarówno finansowo, jak i organizacyjnie. W szczególności, uroczystość zaszczycili swoją obecnością reprezentanci następujących instytucji:

1. Ministerstwa Edukacji i Nauki – w osobie Pani **Agnieszki Mokrogulskiej** z Departamentu Programów i Podręczników MEiN, która złożyła osobiste gratulacje zawodnikom, dziękując im za podjęty przez nich trud rozwijania swoich pasji w trudnym czasie pandemii oraz odczytała list gratulacyjny od Ministra Przemysława Czarnka i przekazała analogiczny list od Sekretarza Stanu w MEiN, Dariusza Piontkowskiego – oba adresowane do laureatów, ich nauczycieli oraz organizatorów Olimpiady.

2. Polskiego Towarzystwa Chemicznego – reprezentowanego przez **prof. dr hab. Zbigniewa Galusa** z Uniwersytetu Warszawskiego – Prezesa Honorowego ZG oraz **prof. dr hab. Agnieszkę Nosal-Wiercińską** z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Skarbnika Zarządu Głównego.

3. Polskiej Akademii Nauk – reprezentowanej przez **prof. dr. hab. Janusza Jurczaka** – członka rzeczywistego PAN i Dziekana Wydziału III PAN. Akademię reprezentował także **prof. dr hab. Daniel Gryko** – członek korespondent PAN i Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN;

4. Uniwersytetu Warszawskiego – reprezentowanego przez **prof. dr hab. Alojzego Z. Nowaka** – Jego Magnificencję Rektora UW oraz **prof. dr hab. Ewę Bulską** – Dyrektora CNBCh UW.

5. Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego – reprezentowanego przez **prof. dr. hab. Andrzeja Kudelskiego** – Dziekana Wydziału, **prof. dr hab. Beatę Krasnodębską-Ostręgę** – Prodziekan ds. studenckich, **dr. hab. Zbigniewa Rogulskiego** – Prodziekana ds. infrastruktury i rozwoju, **prof. dr. hab. Pawła Kuleszę** – wieloletniego b. Dziekana, członka korespondenta PAN i wiceprzewodniczącego Komitetu Chemii PAN, **prof. dr. hab. Zbigniewa Stojka** – wieloletniego b. Prodziekana i członka Komitetu Chemii PAN, **prof. dr. hab. Grzegorza Chałasińskiego** – wieloletniego b. Dziekana i członka korespondenta PAN oraz **mgr Paulinę Matuszewską**, Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Warszawie.

6. Kolegium Międzywydziałowych Interdyscyplinarnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych Uniwersytetu Warszawskiego, reprezentowanego przez **prof. dr hab. Marię Doligalską** z Wydziału Biologii UW, Wicedyrektor Kolegium MISMaP.

Tabela 1. 68. Olimpiada Chemiczna - uczestnictwo w poszczególnych okręgach .

Okręg	I etap	II etap	Finał	Laureaci	Wyróżnieni
	uczniów	uczniów	uczniów		
Białostocki	16	7	2	2	0
Gdański	55	13	8	2	1
Katowicki	49	13	9	1	1
Kielecki	29	9	6	2	0
Krakowski	44	22	13	3	1
Lubelski	37	14	3	2	0
Łódzki	67	20	7	2	1
Poznański	53	14	2	0	0
Rzeszowski	46	9	4	1	0
Szczeciński	79	13	4	1	0
Toruński	71	22	9	2	1
Warszawski	139	56	25	11	2
Wrocławski	63	12	0	0	0
Łącznie	748	224	92	29	7

eprasa.pl 14612527ec

7. Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w osobie **prof. dr. hab. inż. Władysława Wieczorka** – Dziekana Wydziału, członka Komitetu Chemii PAN.

8. Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w osobie **dr. Karola Dudka – Różyckiego**, który reprezentował Dziekana, prof. dr. hab. Wojciecha Macyka (w przeszłości laureata Krajowej Olimpiady Chemicznej i srebrnego medalisty 24. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO) w USA);

9. Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu – w osobie reprezentującej prof. dr. hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału – **dr hab. Romualdy Bregier – Jarzębowskiej**, **prof. UAM**, także Przewodniczącej Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Poznaniu oraz **dr Agnieszki Tolińskiej**, nowej Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Poznaniu.

10. Uniwersytetu Łódzkiego, w osobach – **dr hab. Roberta Zakrzewskiego, prof. UŁ** – Prorektora ds. studentów i jakości ksztalcenia, **dr hab. Anny Zawiszy, prof. UŁ,** Prodziekan ds. studenckich Wydziału Chemii, reprezentującej prof. dr hab. Sławomirę Skrzypek, Dziekan Wydziału Chemii oraz **dr. Pawła Urbaniaka**, Sekretarza Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Łodzi.

11. Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie: w osobie **dr Marioli Iwan**, dotychczasowej Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady w Lublinie.

12. Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku – w osobie **dr Anny Basy**, Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Białymstoku.

13. Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w osobie **dr. Mateusza Penkali** – Sekretarza Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Katowicach.

14. Komitetów Olimpiad Przedmiotowych: **Olimpiady Fizycznej** – w osobie **dr. hab. Krzysztofa Turzyńskiego**, prof. UW, członka KG OF i Prodziekana ds. studenckich Wydziału Fizyki UW, **Olimpiady Matematycznej –** w osobie **prof. dr. hab. Witolda Marciszewskiego**, Wiceprzewodniczącego KG OM, **Olimpiady Informatycznej** – w osobie **prof. dr hab. Krzysztofa Diksa**, Przewodniczącego KG OI oraz **Olimpiady Biologicznej**, reprezentowanej przez **dr. Takao Ishikawę**, Sekretarza Naukowego KG OB.

W trakcie uroczystości członkowie Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej – Przewodniczący KG, prof. dr hab. Marek Orlik, Wiceprzewodnicząca KG – prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, Sekretarz Naukowy – dr hab. Ewa Poboży, prof. UW oraz dr Dagmara Tymecka wręczyli laureatom i wyróżnionym oraz ich nauczycielom dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego. Były to: smartfony iPhone 13 mini (dla zwycięzcy oraz laureatów 4. i 5. miejsca), tablety iPad dla laureatów 2., 3., 6. i 7. miejsca oraz smartwatche firmy Michael Kors lub czytniki e-booków Kindle

Tabela 2. Lista rankingowa laureatów i wyróżnionych 68. Olimpiady Chemicznej 2021/2022 rok.

L.p.	imię	nazwisko	kl.	szkoła	miejscowość	opiekun naukowy
1	Roman	Buksak	3	II LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. MIESZKA I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
2	Michał	Lipiec	2	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. AUGUSTA WITKOWSKIEGO W KRAKOWIE	Kraków	dr Wojciech Przybylski
3	Adam	Sukiennik	3	PUBLICZNE LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
4	Karol	Illinicz Zeydel	3	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ	Warszawa	mgr Anna Kończyk
5	Piotr	Skubis	3	UNIWERSYTECKIE LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
6	Dominik	Duch	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KRÓLA KAZIMIERZA WLK. W BOCHNI	Bochnia	mgr Ewa Kawula
7	Mateusz	Wróblewski	3	III LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. MARYNARKI WOJENNEJ RP Z ODDZ. DWUJĘZYCZNYMI	Gdynia	mgr Justyna Raulin lic. Wojciech Jankowski
8	Stefan	Twarowski	3	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	Tomasz Motyczyński mgr Agnieszka Kuś
9	Hubert	Dziełak	3	ZESPÓŁ SZKÓŁ OGÓLNOKSZTAŁCĄCYCH NR 2 W BIAŁYMSTOKU	Białystok	mgr Joanna Teul
10	Karolina	Dąbrowska	2	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Ochota	mgr inż. Agnieszka Kuś
11	Mikołaj	Biegański	3	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ	Warszawa	mgr. Anna Kończyk
12	Zofia	Żelewska	3	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ	Warszawa	mgr Anna Kończyk mgr Agata Jagielska

eprasa.pl 14612527ec

Tabela 2. cd.

L.p.	imię	nazwisko	kl.	szkoła	miejscowość	opiekun naukowy
13	Julia	Tokarska	3	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. AUGUSTA WITKOWSKIEGO W KRAKOWIE	Kraków	dr Wojciech Przybylski
14	Aleksandra	Kawka	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM.STANISŁAWA STASZICA W LUBLINIE	Lublin	mgr Piotr Jakubiec
15	Maciej	Szpak	3	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ	Warszawa	mgr Anna Kończyk
16	Piotr	Olbryś	2	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	Mgr. Inż. Agnieszka Kuś
17	Mikołaj	Kiszka	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. BOHATERÓW PORYTOWEGO WZGÓRZA W JANOWIE LUBELSKIM	Janów Lubelski	mgr Piotr Jakubiec
18	Szymon	Różański	3	UNIWERSYTECKIE LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
19	Jakub	Masternak	3	ZESPÓŁ SZKÓŁ NR 2 W OPATOWIE	Opatów	mgr Barbara Szczechura mgr Mikołaj Zgorzelak
20	Bartłomiej	Szymczyk	2	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. B. CHROBREGO W PIOTRKOWIE TRYB.	Piotrków Tryb.	mgr Ewa Suska
21	Maciej	Multan	3	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KS. JÓZEFA PONIATOWSKIEGO	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk dr Joanna Krzeszczakowska
22	Pola	Ochocka	2	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	Jakub Narodowiec mgr inż. Agnieszka Kuś
23	Aleksander	Pizoń	3	II LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. WALEREGO WRÓBLEWSKIEGO W GLIWICACH	Gliwice	mgr inż. Małgorzata Konieczna dr Arkadiusz Owczarek
24	Filip	Cisek	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE Z ODDZIAŁAMI DWUJĘZYCZNYMI IM. MIKOŁAJA KOPERNIKA	Krosno	mgr Kamil Serafin
25	Wiktor	Zantowicz	3	III LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. MARYNARKI WOJENNEJ RP Z ODDZ. DWUJĘZYCZNYMI	Gdynia	mgr Justyna Raulin
26	Zuzanna	Kieres	3	LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. ŚW. JADWIGI KRÓLOWEJ W KIELCACH	Kielce	dr Agnieszka Puchała mgr Jadwiga Cyrson
27	Dawid	Dąbrowski	3	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ	Warszawa	mgr Anna Kończyk
28	Maksymilian	Nowakowski	3	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
29	Piotr	Arski	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. ADAMA MICKIEWICZA W BIAŁYMSTOKU	Białystok	dr hab. Izabela Dobrzyńska
30	Wojciech	Reczek	3	KATOLICKIE CENTRUM EDUKACYJNE CARITAS ARCHIDIECEZJI KRAKOWSKIEJ	Kraków	dr Agnieszka Kowalewska
31	Kacper	Siąkała	4	ZESPÓŁ SZKÓŁ NR 6 IM. KRÓLA JANA III SOBIESKIEGO	Jastrzębie-Zdrój	mgr Jerzy Maduzia mgr Edyta Kozielska
32	Mikołaj	Warda	2	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Wiesława Kimizuka
33	Maciej	Woszczyk	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. MIKOŁAJA KOPERNIKA	Łódź	mgr inż. Maciej Sienkiewicz dr inż. Justyna Staluszka
34	Jakub	Krajnik	3	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STEFANA ŻEROMSKIEGO W GDAŃSKU	Gdańsk	mgr Paweł Rudnicki-Velásquez mgr Piotr Mazur
35	Michał	Rubelowski	3	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. CYPRIANA KAMILA NORWIDA Z ODDZIAŁAMI DWUJĘZYCZNYMI	Bydgoszcz	dr Mariusz Dąbrowski
36	Jakub	Jurczak	3	XIV LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W WARSZAWIE	Warszawa	

eprasa.pl 14612527ec

Fot. 1. Uroczyste zakończenie 68. Olimpiady Chemicznej – prezentacja ośmiorga laureatów, zakwalifikowanych do kursu przygotowawczego na 54. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną (Tabela 3). Fot. Karolina Dudzińska, Wydział Chemii UW

dla pozostałych laureatów. Zawodnicy wyróżnieni otrzymali zewnętrzne dyski twarde o pojemności 4 TB lub 2 TB.

Najlepsi laureaci otrzymali także dodatkowe nagrody specjalne:

- Roman Buksak – od Dziekana Wydziału Chemii UW – za zajęcie 1. miejsca
- Michał Lipiec – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW – za zajęcie 2. miejsca
- Adam Sukiennik – od Pani Dziekan Wydziału Chemii UŁ – za zajęcie 3. miejsca
- Michał Lipiec i Karol Illinicz Zeydel – od Dziekana Wydziału Chemii UJ – za najlepiej rozwiązane zadania z chemii nieorganicznej w II i III etapie zawodów
- Michał Lipiec, Maciej Szpak, Roman Buksak i Dominik Duch – od Dyrektora IChO PAN – za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej w II i III etapie zawodów
- Roman Buksak – od Przewodniczącego Komitetu Chemii Analitycznej PAN – za najlepiej rozwiązane finałowe zadania laboratoryjne
- Karolina Dąbrowska – od Dziekana Wydziału Chemii UAM – jako najmłodsza laureatka 68. Olimpiady Chemicznej.

Z kolei nauczyciele nagrodzonych zawodników otrzymali w tym roku szczególny prezent – opublikowane przez Wydawnictwo SOPHIA książki o Marii Skłodowskiej Curie: „Zakochana w nauce" – autorstwa Tomasza Pospiesznego oraz „Listy Marii Skłodowskiej-Curie do rodziny w Polsce", pióra Piotra Chrząstowskiego, Tomasza Pospiesznego i Eweliny Wajs-Baryły. Należy podkreślić, że do książek tych dołączony został osobisty, napisany 6 czerwca br. i adresowany do merytorycznych opiekunów zawodników, list gratulacyjny autora – dr hab. Tomasza Pospiesznego, prof. UAM.

Szczególnym elementem uroczystości były podziękowania dla odchodzących, po wielu latach pełnej poświęcenia pracy, członków Komitetu Głównego, Komitetów Okręgowych Olimpiady Chemicznej oraz Kolegium Redakcyjnego zadań konkursowych. Z rąk Przewodniczącego KG Olimpiady, prof. dr. hab. Marka Orlika, podziękowania takie odebrali osobiście: dr hab. Janusz Stępiński z Uniwersytetu Warszawskiego, wieloletni autor zadań konkursowych z chemii organicznej i opiekun polskich reprezentacji na Międzynarodowe Olimpiady Chemiczne oraz dr Mariola Iwan, przez ostatnie 10 lat pełniąca funkcję Sekretarza Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Lublinie. Specjalne podziękowania zostaną przekazane także osobom, które nie mogły uczestniczyć w uroczystości: p. dr Ewie Witkowskiej w Wydziału Chemii UW, wieloletniej autorce zadań z chemii organicznej, p. dr Krystynie Chmieleńskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, wieloletniej Sekretarz Komitetu Okręgowego we Wrocławiu oraz p. mgr Beacie Hildebrandt, wieloletniej Sekretarz Komitetu Okręgowego w Poznaniu.

eprasa.pl 14612527ec

Tabela 3. Uczestnicy kursu na 54. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną:

Lokata	Imię	Nazwisko	Okręg	Miejscowość	Nazwa szkoły
1	**Roman**	**Buksak**	Szczeciński	Szczecin	II LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. MIESZKA I
2	**Michał**	**Lipiec**	Krakowski	Kraków	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. AUGUSTA WITKOWSKIEGO W KRAKOWIE
3	**Adam**	**Sukiennik**	Łódzki	Łódź	PUBLICZNE LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
4	**Karol**	**Illinicz Zeydel**	Warszawski	Warszawa	IX LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KLEMENTYNY HOFFMANOWEJ
5	**Piotr**	**Skubis**	Toruński	Toruń	UNIWERSYTECKIE LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE
6	**Dominik**	**Duch**	Krakowski	Bochnia	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. KRÓLA KAZIMIERZA WLK. W BOCHNI
13	**Julia**	**Tokarska**	Krakowski	Kraków	V LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. AUGUSTA WITKOWSKIEGO W KRAKOWIE
14	**Aleksandra**	**Kawka**	Lubelski	Lublin	I LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCE IM. STANISŁAWA STASZICA W LUBLINIE

W organizacji zawodów finałowych i uroczystego zakończenia Olimpiady Chemicznej tradycyjnie pomocą służyli także byli olimpijczycy, obecnie studenci różnych uczelni. Spośród nich podziękowania osobiście odebrali: p. Ewa Tomicka i p. Paweł Tyrna (laureat srebrnego medalu na 50. IChO) – studenci IV roku Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego oraz p. Jakub Kwiatkowski, laureat srebrnego medalu na ubiegłorocznej, 53. IChO, obecnie student I roku WUM.

Na zakończenie uroczystości dr Piotr Dardziński, Prezes Sieci Badawczej Łukasiewicz, która zamierza wspierać organizację Olimpiad matematyczno-przyrodniczych, przedstawił możliwość współpracy Komitetów Olimpiad i młodzieży z tą organizacją.

Kalendarium następnej, 69. Olimpiady Chemicznej przedstawia się następująco:

Etap Wstępny

wrzesień – październik – samodzielna praca zawodników
21.10.2022 – zakończenie rejestracji internetowej
28.10.2022 – ostateczny termin przesyłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych

I Etap

26.11.2022 (sobota) godz. 11.00 – rozwiązywanie zadań teoretycznych w miejscach podanych przez Komitety Okręgowe.

II Etap

zawody organizowane przez Komitety Okręgowe:
27.01.2023 (piątek) godz. 12.00 – część teoretyczna
28.01.2023 (sobota) godz. 9.00 – część laboratoryjna

III Etap

zawody organizowane przez KG w Warszawie:
24.03.2023 (piątek) godz. 14.00 – część laboratoryjna
25.03.2023 (sobota) godz. 8.30 – część teoretyczna

Aktualne i archiwalne informacje o Krajowej i Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych są dostępne na stronie internetowej:

https://www.olchem.edu.pl.

Innowacyjne filtrowanie słonej wody

Polski zespół Nanoseen zaprojektował nanomebrany do oczyszczania i odsalania wody z Bałtyku. Zaprojektowana przez Polaków konstrukcja składa się z zestawu membran zatrzymujących kolejne frakcje zanieczyszczeń – w tym także i sól. Firma deklaruje, że w ciągu 2 minut można uzyskać 200 ml wody, z której usuniętych jest 97 proc. soli. NanoseenX poza odsalaniem wody oczyszcza ją także z mikro i nanoplastików, bakterii, wirusów, jonów metali lekkich i ciężkich itp. Urządzenie działa bez dostępu do prądu – woda przedostaje się przez filtry za sprawą grawitacji. Może być używane w dowolnym miejscu – na plaży, statku, jachcie, w wiosce czy w górach, tam, gdzie istnieje problem z dostępem do wody pitnej i co jest również ważne, gdzie jest problem z dostępem do energii elektrycznej.

Wydajność urządzenia wynosi do 1000 l filtrowanej wody na dobę. Urządzenie może pracować 200 dni. Przy całodobowej pracy co 20 dni należy oczyszczać membrany. Firma pracuje nad wydłużeniem żywotności membran do 3000 dni oraz 10-krotnym zwiększeniem szybkości filtracji.

Filtry otrzymały w lipcu br. tytuł Polskiego Produktu Przyszłości.

Źródło: https://nanoseen.com/en/nanoseenx/

eprasa.pl 14612527ec

Sprawozdanie z 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik

54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), zorganizowana przez Chiny, już jako trzecia IChO w historii tych zawodów została przeprowadzona zdalnie (*Remote Access Exam*) w dniach 10 – 18 lipca 2022 r. pod hasłem „*Change, Creation, Fusion*". Podobnie jak rok temu, gdy IChO była organizowana przez Japonię, decyzja o utrzymaniu zdalnego wariantu zawodów, pozbawionego z tego powodu części laboratoryjnej, została podjęta po dyskusjach z udziałem Międzynarodowego Komitetu Sterującego wiosną bieżącego roku, kiedy poszczególne kraje uczestniczące otrzymały od organizatorów formalne zaproszenia.

W związku ze skomplikowaną sytuacją międzynarodową, spowodowaną wojną w Ukrainie, zostało to poprzedzone jawnym głosowaniem wszystkich zgłaszających swój udział państw, stanowiących formalnie Międzynarodowe Jury, nad dopuszczeniem do udziału w zawodach reprezentacji Rosji i Białorusi. Zgodnie z Regulaminem IChO, decyzja o wyeliminowaniu dowolnego kraju z IChO wymaga przynajmniej 2/3 głosów pozostałych państw. Wynik ten nie został osiągnięty, natomiast znaczną większością głosów uchwalono, iż zawodnicy z Rosji i Białorusi będą mogli wziąć udział jako osoby prywatne, oficjalnie nie reprezentujące swoich krajów. Analiza danych wykazała potem, że ostatecznie do zawodów przystąpili jedynie czterej uczniowie pochodzący z Rosji.

Do zmagań olimpijskich przystąpiło łącznie 326 zawodników, reprezentujących 83 kraje i jedną, wyżej wymienioną czteroosobową grupę indywidualną. Funkcję opiekunów grup narodowych („mentorów") sprawowało 166 osób, a pisemne zawody we wszystkich krajach nadzorowało łącznie 140 osób („*invigilators*"). Udział wzięły reprezentacje następujących krajów: Afganistanu, Arabii Saudyjskiej, Argentyny, Armenii, Australii, Austrii, Azerbejdżanu, Bangladeszu, Belgii, Brazylii, Bułgarii, Chin, Cypru, Czarnogóry, Danii, Ekwadoru, Estonii, Filipin, Finlandii, Francji, Grecji, Gruzji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Indonezji, Iranu, Irlandii, Islandii, Izraela, Japonii, Kanady, Kataru, Kazachstanu, Kirgistanu, Korei Płd., Kostaryki, Kuby, Litwy, Luksemburga, Łotwy, Macedonii Północnej, Malezji, Meksyku, Mołdawii, Mongolii, Nepalu, Niemiec, Nigerii, Norwegii, Nowej Zelandii, Omanu, Pakistanu, Paragwaju, Peru, Polski, Portugalii, Republiki Czeskiej, RPA, Rumunii, Salwadoru, Serbii, Singapuru, Słowacji, Słowenii, Sri Lanki, Szwajcarii, Szwecji, Syrii, Tadżykistanu, Tajlandii, Tajwanu, Turcji, Turkmenistanu, Ukrainy, Urugwaju, USA, Uzbekistanu, Wenezueli, Węgier, Wielkiej Brytanii, Wietnamu i Zjednoczonych Emiratów Arabskich. Rolę obserwatora, czyli kraju ubiegającego się o udział w przyszłych IChO, pełnił przedstawiciel Kuwejtu.

Zgodnie z Regulaminem 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej, opublikowanym na stronie internetowej www.olchem.edu.pl, kwalifikacja naszej reprezentacji na IChO została przeprowadzona dwustopniowo. W pierwszym etapie, na podstawie podanego w Regulaminie algorytmu, uwzględniającego osiągnięcia w tegorocznych i ewentualnie poprzednich zawodach krajowych i międzynarodowych, wyłonionych zostało 8 uczestników kursu przygotowawczego do IChO: Roman Buksak z II Liceum Ogólnokształcącego im. Mieszka I w Szczecinie, Michał Lipiec z V Liceum Ogólnokształcącego im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, Adam Sukiennik z Publicznego Liceum Ogólnokształcącego Politechniki Łódzkiej w Łodzi, Karol Illinicz Zeydel z IX Liceum Ogólnokształcącego im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie, Dominik Duch z I Liceum Ogólnokształcącego im. Króla Kazimierza Wlk. w Bochni, Piotr Skubis z Uniwersyteckiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu, Aleksandra Kawka z I Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Lublinie oraz Julia Tokarska z V Liceum Ogólnokształcącego im. Augusta Witkowskiego w Krakowie. Kurs ten został przeprowadzony w dniach 6-14 i 21-22 czerwca 2022 r. przez pracowników Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej na podstawie przesłanych wcześniej zadań przygotowawczych na IChO.

W końcowej części kursu, 20 czerwca br., na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr hab. Ewy Poboży, prof. ucz. i dr Dagmary Tymeckiej odbył się egzamin kwalifikujący do udziału w zawodach międzynarodowych, polegający na rozwiązywaniu w ciągu pięciu godzin siedmiu zadań z różnych działów chemii, tematycznie nawiązujących do Olimpiady Krajowej na poziomie finału i zadań przygotowawczych do IChO. Na podstawie wyników uzyskanych w tym egzaminie do udziału w 54. IChO zostali zakwalifikowani:

1. Michał Lipiec, uczeń II klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, laureat 68. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), 67. Olimpiady Chemicznej (3. lokata), finalista[1] 66. Olimpiady Chemicznej (3. loka-

eprasa.pl 14612527ec

ta), srebrny medalista 53. IChO, brązowy medalista 52. IChO; nauczyciel: dr Wojciech Przybylski
2. Adam Sukiennik, uczeń III klasy Publicznego LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi, laureat 68. Olimpiady (3. Lokata), 67. Olimpiady (5. lokata), finalista[1] 66. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), laureat 65. Olimpiady Chemicznej (14. lokata), srebrny medalista 53. IChO, brązowy medalista 52. IChO; nauczyciele: dr Krzysztof Klimaszewski, dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
3. Roman Buksak z III klasy II LO im. Mieszka I w Szczecinie, zwycięzca 68. Olimpiady Chemicznej, laureat 67. Olimpiady Chemicznej (8. lokata) nauczyciele: mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
4. Dominik Duch z III klasy I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni, laureat 68. Olimpiady Chemicznej (6. lokata), nauczyciel: mgr Ewa Kawula

Rolę opiekunów polskiej reprezentacji pełnili: prof. dr hab. Marek Orlik, przewodniczący i prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a obserwatorem, uprawnionym do uczestniczenia w pracach Międzynarodowego Jury był dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii UW. Od strony merytorycznej i organizacyjnej Olimpiada była realizowana przez zespoły złożone z przedstawicieli renomowanego *Nankai University* w chińskim mieście Tianjin, położonego w pobliżu Pekinu, a lista współorganizatorów obejmowała także: *China Association for Science and Technology* (CAST), *Tianjin Municipal People's Government*, *Chinese Chemical Society*, *Children and Youth Science Center of CAST* oraz *Tianjin Science and Technology Association*.

Tematyka wyłącznie teoretycznych zadań konkursowych była następująca:

Zadanie 1 (chemia analityczna)	Szybki wizualny test na COVID-19 oparty na kwasie nukleinowym
Zadanie 2 (chemia nieorganiczna)	Chrom w czasach starożytnych i współczesnych
Zadanie 3 (chemia nieorganiczna i fizyczna)	Wychwytywanie i przemiany dwutlenku węgla
Zadanie 4 (chemia nieorganiczna i fizyczna)	Nowe zastosowania znanej od starożytności siarki
Zadanie 5 (chemia fizyczna)	Wzajemne przemiany tlenków azotu
Zadanie 6 (chemia organiczna)	Katalityczne możliwości fosfin
Zadanie 7 (chemia organiczna)	Organiczne cząsteczki życia
Zadanie 8 (chemia organiczna)	Rewelacyjny chiralny katalizator spiranowy
Zadanie 9 (chemia organiczna)	Totalna synteza kapitulaktonu

Zadania powyższe należy ocenić jako merytorycznie zróżnicowane i interesujące.

Podobnie jak w ostatnich 2 latach, zadania konkursowe zostały udostępnione do tłumaczenia na języki narodowe za pomocą opracowanego w Szwajcarii w 2016 roku oprogramowania do optymalizacji rozgrywania międzynarodowych olimpiad przedmiotowych Oly-Exams, zaadoptowanego do zawodów realizowanych w sposób całkowicie zdalny. Z punktu widzenia opiekunów i organizatorów 54. IChO trwała od 8 do 18 lipca według następującego harmonogramu. 8 lipca za pomocą komunikatora ZOOM opiekunowie drużyn i osoby bezpośrednio nadzorujące zawody z poszczególnych krajów odbyli internetowe przeszkolenie w posługiwaniu się oprogramowaniem Oly-Exams.

10 lipca nastąpiło uroczyste, zdalne rozpoczęcie 54. IChO, transmitowane na kanale YouTube. 11 lipca, za pomocą oprogramowania Oly-Exams wyłącznie opiekunowie narodowi i obserwatorzy uzyskali dostęp do pierwotnych wersji zadań konkursowych, po czym za pomocą komunikatora ZOOM zostały przeprowadzone kilkugodzinne dyskusje, zakończone zatwierdzeniem finalnych wersji zadań. 12 lipca miało miejsce tłumaczenie zadań na języki narodowe.

W dniu właściwych zawodów – 13 lipca, linki do plików pdf z zadaniami uzyskały specjalnie wyznaczone wcześniej osoby (*invigilators*), które były odpowiedzialne za: pobranie odpowiednich plików i ich wydrukowanie, nadzorowanie 5-godzinnej pracy zawodników pod kontrolą kamer przekazujących obraz w czasie rzeczywistym do serwera w Chinach i w końcu za zeskanowanie prac oraz przesłanie plików pdf do Chin za pomocą programu Oly-Exams. Oczywiście, ze względu na znaczne różnice stref czasowych, zawody rozpoczęły się najwcześniej w Chinach i krajach sąsiednich, kilka godzin później w Europie i najpóźniej w Ameryce Północnej i Południowej. Pilne, bieżące informacje były przekazywane opiekunom delegacji za pomocą komunikatora Telegram.

W Polsce zawody zostały rozegrane na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod nadzorem dr hab. Ewy Poboży, prof. UW, Sekretarza Naukowego KG Olimpiady Chemicznej oraz dr Dagmary Tymeckiej – referenta Komitetu Głównego.

14 lipca opiekunowie narodowi i obserwatorzy uzyskali zdalny dostęp do skanów prac swoich zawodników i następnego dnia mogli porównać swoje oceny z proponowanymi przez organizatorów. Ostateczne zatwierdzenie wyników, po ewentualnej bezpośredniej dyskusji za pomocą komunikatora ZOOM w dniu 16 lipca, odbywało się za pośrednictwem oprogramowania Oly-Exams. Zgodnie z przyjętymi na 50. IChO regulacjami, podziału medali dokonywało automatycznie odpowiednie oprogramowanie, przygotowane tak, aby ok. 10% najlepszych zawod-

1 Ze względu na pandemię COVID-19 w tym roku szkolnym sporządzana została jedynie lista finalistów – zawodników zakwalifikowanych do odwołanego III etapu Olimpiad

eprasa.pl 14612527ec

ników otrzymywało medale złote, ok. 20% – srebrne i ok. 30% – brązowe, z wyborem granicy między tymi grupami odpowiadającej największej lokalnej różnicy punktów w pobliżu podanych wyżej zakresów.

Oficjalna uroczystość zakończenia 54. IChO, połączona z ogłoszeniem wyników, została przeprowadzona w sposób zdalny 18 lipca. Przyznano 36 złotych medali, 71 srebrnych i 103 brązowe. Kolejnych 23 zawodników otrzymało wyróżnienia (*honorable mentions*). Wszystkim zawodnikom, za pośrednictwem opiekunów, zostaną przesłane certyfikaty uczestnictwa i zdobytych medali.

Na podium zwycięzców 54. IChO znaleźli się zawodnicy z Chin: Zhou Fu, Xurui Zhang i Wen He. Kolejny z chińskich zawodników, Wenze Li, zajął 5. miejsce. Nasi zawodnicy osiągnęli następujące wyniki:

1. Michał Lipiec – złoty medal (28. miejsce)
2. Adam Sukiennik – srebrny medal (55. miejsce)
3. Roman Buksak – srebrny medal (66. miejsce)
4. Dominik Duch – brązowy medal (125. miejsce).

Oceniając wyniki naszych zawodników należy podkreślić, że dzięki przede wszystkim zdobyciu złotego medalu, a także 2 srebrnych i 1 brązowego jest to największe od kilku lat osiągnięcie naszej reprezentacji.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej zwycięzcami 54. IChO zostały Chiny, Japonia, Tajwan, Wietnam, których reprezentanci zdobyli 4 złote medale, podobnie jak czteroosobowa grupa „indywidualnych zawodników". Następne miejsca zajmują, ex aequo: Korea Płd., Iran i Singapur z dwoma złotymi i dwoma srebrnymi medalami oraz Rumunia z dwoma złotymi, jednym srebrnym i jednym brązowym medalem. Reprezentacje Bułgarii, Kazachstanu, Turcji i USA zdobyły jeden złoty i trzy srebrne medale, a jeden złoty medal, dwa srebrne i jeden brązowy przypadły reprezentacjom Polski i Turkmenistanu. Złote medale przypadły jeszcze tylko reprezentacjom Republiki Czeskiej i Izraela (1 złoty, 1 srebrny i 2 brązowe medale).

Z jednej strony wysokie wyniki zawodników z krajów azjatyckich nie są niespodzianką, ale z drugiej strony zwraca uwagę obecność wśród złotych medalistów zawodników także innych krajów. Na dalszych miejscach, bez złotego medalu, ulokowały się m. in. tradycyjnie bardzo mocne ekipy Tajlandii i Indii, które tym razem zdobyły 4 srebrne medale, analogicznie jak Uzbekistan. Wyniki te pokazują skądinąd oczywisty fakt, że uzdolniona młodzież rozwija się nie tylko w najbogatszych krajach świata.

Trzeba podkreślić, podobnie jak rok temu, że o ile kilkanaście lat temu specjalizacja w niektórych działach chemii mogła jeszcze zapewnić wysokie medalowe miejsce, o tyle obecnie konkurencja jest tak silna, że tylko zawodnicy swobodnie poruszający się w różnych działach chemii są w stanie zająć wysoką lokatę. Każde medalowe miejsce oznacza zatem indywidualny sukces zawodnika, potwierdzający jego ponadprzeciętne kompetencje merytoryczne, a także osobowościowe, ponieważ zawody rozgrywane są pod silną presją stosunkowo krótkiego czasu przeznaczonego na rozwiązywanie zwykle co najmniej 9 trudnych zadań z różnych działów chemii.

Dla utrzymania, a tym bardziej dla polepszenia wyników naszych reprezentacji niezbędne jest więc staranne przygotowywanie zawodników przez nauczycieli, zapewniające orientację w różnych działach chemii. Uzyskanie odpowiedniego wysokiego poziomu wiedzy i umiejętności wymaga lat pracy. Zaledwie dwutygodniowy kurs przygotowawczy przed zawodami nie może wyrobić w zawodnikach biegłości w rozwiązywaniu różnych problemów, wymagających zarówno wiedzy czysto chemicznej, jak i wprawy w operowaniu równaniami i ich przekształceniami, właściwymi dla chemii pojmowanej jako nauka ścisła. Oczywiście nakłada to także obowiązek utrzymywania i rozwijania odpowiednio różnorodnej tematyki zadań konkursowych przez Komitet Redakcyjny, pracujący pod nadzorem Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej.

Podsumowując przebieg kolejnej, realizowanej w sposób zdalny 54. Olimpiady Chemicznej należy stwierdzić, iż została ona przez stronę chińską bardzo starannie przygotowana zarówno merytorycznie, jak i organizacyjnie, co w korespondencji podkreślali opiekunowie wielu drużyn. Nie ma przy tym wątpliwości, że po przywróceniu tradycyjnych zawodów IChO będą się one odbywały w pew-

Fot. 1. Polska reprezentacja na 54. IChO. Od lewej: Michał Lipiec (złoty medal), Adam Sukiennik (srebrny medal), Roman Buksak (srebrny medal), Dominik Duch (brązowy medal).

eprasa.pl 14612527ec

Fot. 2. Polska reprezentacja w trakcie zawodów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pracująca pod opieką dr hab. Ewy Poboży, prof. UW i dr Dagmary Tymeckiej.

nym stopniu nadal z wykorzystaniem oprogramowania Oly-Exams, które znacznie usprawnia niektóre etapy także bezpośredniej pracy, takie jak tłumaczenie zadań i uzgadnianie wyników.

Dla uatrakcyjnienia zdalnych zawodów organizatorzy zapewnili uczniom (a także ich opiekunom) wirtualne wycieczki po Tianjin i *Nankai University*, a także stworzyli możliwość zdalnego uczestnictwa w symulacjach eksperymentów chemicznych, co miało charakter pozakonkursowej rywalizacji jako namiastki zadań laboratoryjnych. Nagrody w tych zmaganiach – Złote Małpki (*Golden Monkey Award*) uzyskało 41 zawodników, a wśród nich – trzech naszych reprezentantów: Michał Lipiec, Roman Buksak i Dominik Duch. Utrzymane zostało także wydawanie tradycyjnej gazetki „Catalyzer" – w formie internetowej.

Więcej informacji o 54. IChO, wraz z pełną listą wyników, można znaleźć na stronie internetowej:

https://icho2022.cn/

Organizacji kolejnej, 55. IChO podjęła się Szwajcaria, proponując renomowaną uczelnię ETH (***E**idgenössische **T**echnische **H**ochschule*) w Zurychu jako miejsce jej przeprowadzenia. Pozostaje mieć tylko nadzieję, że 55. IChO odbędzie się na powrót w tradycyjnej formie, pozwalającej na osobiste spotkanie zawodników i opiekunów z ponad 80 krajów świata.

Prof. dr hab. Marek Orlik
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2022 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

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

Prenumerata 2022

Cena prenumeraty w 2022 roku				
Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata/

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. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: 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.
3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: 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.

eprasa.pl 14612527ec

54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 10 – 18.07.2022 r.

Zadania teoretyczne – część I

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Kwiatkowski

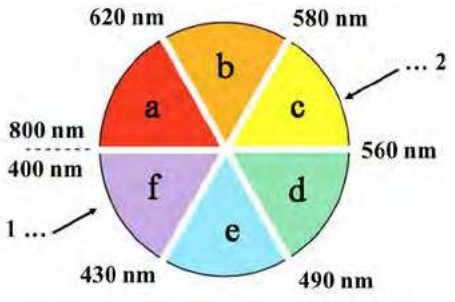
Ogólne zasady udziału w zawodach

- Zawody składają się z 9 zadań
- Używaj tylko długopisu i nieprogramowalnego kalkulatora
- Masz 5 godzin na rozwiązywanie zadań.
- Rozpocznij pracę dopiero po wydaniu polecenia START
- Wszystkie wyniki muszą być wpisane długopisem w odpowiednie pola na Arkuszu Odpowiedzi. Jeżeli potrzebujesz papieru na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron arkuszy z tekstami zadań. Pamiętaj, że ocenie podlega zawartość pól odpowiedzi.
- Jeśli to potrzebne, zapisz przebieg wykonywanych obliczeń w odpowiednich polach. Maksymalna ocena zostanie przyznana tylko wtedy, gdy zostanie pokazany tok Twojej pracy.
- 30 minut przed wydaniem polecenia STOP osoba pilnująca poda tę informację.
- Musisz zakończyć pracę, gdy zostanie wydane polecenie STOP. Niezastosowanie się do tego polecenia spowoduje wystawienie zera punktów za całe zawody.
- Oficjalna anglojęzyczna wersja zadań jest dostępna na życzenie jedynie dla wyjaśnienia wątpliwości.
- Nie wolno Ci opuścić miejsca pracy bez pozwolenia. Jeśli potrzebujesz pomocy (uszkodzony kalkulator, wyjście do toalety itp.), podnieś rękę i poczekaj, aż podejdzie do Ciebie osoba pilnująca.
- W przypadku pytań, w których trzeba dokonać wyboru z zestawu podanych odpowiedzi, wskaż swoją odpowiedź poprzez postawienie znaku ✓ w [ ] – nawiasie kwadratowym poprzedzającym tę odpowiedź.

Stałe fizyczne i równania

Stała Avogadra	$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Uniwersalna stała gazowa	$R = N_A \times k_B =$ 8,31446 J K^{-1} mol^{-1}
Ciśnienie standardowe	$p^0 = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Standardowe ciśnienie atmosferyczne	$p_{atm} = 1$ atm $= 1{,}01325$ bar $= 1{,}01325 \times 10^5$ Pa
Zero skali Celsjusza	273,15 K
Stała Faradaya	$F = 9{,}6485 \times 10^4$ C mol^{-1}
Stała Plancka	$h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s
Masa elektronu	$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg
Prędkość światła w próżni	$c = 2{,}999 \times 10^8$ m s^{-1}
pi	$\pi = 3{,}141592653589793$

Energia fotonu	$E = hc/\lambda$
Równanie stanu gazu doskonałego	$P\,V = nRT$
Pierwsza zasada termodynamiki	$\Delta U = Q + W$
Entalpia H	$H = U + P\,V$
Zmiana entropii	$\Delta S = q_{odw}/T$
Entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa)	$G = H - T\,S$ $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$ $\Delta G^0 = -zF\,E_{ogniwa}{}^0$ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
Iloraz reakcji	$Q = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$
Równanie Nernsta	$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Równanie izotermy adsorpcji Langmuira	$\theta = aP/(1+aP)$
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Całkowa postać równań kinetycznych: – reakcja zerowego rzędu: – reakcja pierwszego rzędu: – reakcja drugiego rzędu:	 $[A]=[A]_0 - kt$ $\ln [A] = \ln[A]_0 - kt$ $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Czas połówkowy dla reakcji pierwszego rzędu	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Czas połówkowy dla reakcji drugiego rzędu	$t_{1/2} = 1/(k[A]_0)$
Prawo Lamberta-Beera	$A = \epsilon\, l c$
Praca elektryczna	$W = UIt = UQ$
Ilość ładunku elektrycznego	$Q = It$
Objętość kuli	$V = (4/3)\pi r^3$
Pole powierzchni kuli	$S = 4\pi r^2$



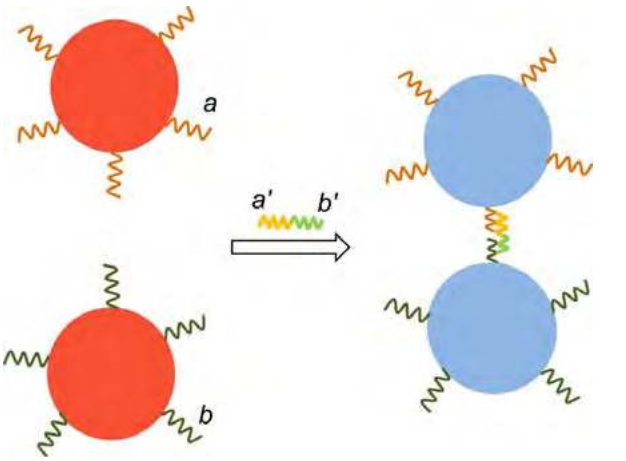
Rysunek 0.1. Koło barw

eprasa.pl 14612527ec

Zadanie 1. *Szybki wizualny test na COVID-19 oparty na kwasie nukleinowym*

Pilnie potrzebne są szybkie i proste metody wczesnego wykrywania COVID-19. Jedna z obiecujących metod detekcji wykorzystuje nanocząstki złota. Ze względu na ich wysokie molowe współczynniki ekstynkcji (molowe współczynniki absorpcji) nanocząstki złota są szeroko wykorzystywane do wizualnego odczytu w paskach testowych. Barwa wykazywana przez nanocząstki złota jest ściśle związana z ich rozmiarami i stopniem dyspersji. Ogólnie, im większe są nanocząstki złota, tym bardziej niebieskawy jest ich kolor.

Gdy nanocząstki ulegają agregacji, ich barwa przesuwa się od czerwonej do niebieskiej. Kiedy powierzchnia nanocząstek zostaje zmodyfikowana przez dwa rodzaje fragmentów **a** i **b** jednoniciowego kwasu nukleinowego, nanocząstki ulegną agregacji w obecności docelowego kwasu nukleinowego (**a**' **b**'), co w ciągu kilku minut powoduje zmianę barwy roztworu z czerwonej na niebieską (jak pokazano niżej). Na tej zasadzie można w próbce wykryć poszukiwane kwasy nukleinowe, uzyskane z koronawirusa.



1.1 Wskaż – poprzez odpowiednią literę (a-f w kole barw na rysunku 0.1 w Ogólnych Zasadach udziału w zawodach) – zakres pasma absorpcji rozproszonych nanocząstek złota

1.2 Wskaż zmianę w widmie absorpcji nanocząstek złota, następującą w wyniku agregacji. W porównaniu z długością fali absorpcji rozproszonych nanocząstek złota, długość fali dla zagregowanych nanocząstek:

(a) staje się większa
(b) staje się mniejsza
(c) nie ulega zmianie

Nanocząstki złota składają się z atomów złota, gęsto upakowanych w fazie stałej złota (gęstość ρ =19,3 g cm^{-3}).

1.3 Oblicz, ile atomów złota (*N*) znajduje się w kulistej nanocząstce złota o średnicy 30,0 nm.

Synteza nanocząstek złota polega na reakcji redoks między kwasem chlorozłotowym(III) ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, m. cz. = 394) i reduktorami (takimi jak cytrynian sodu). 5,2 mg $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ przekształcono całkowicie w 100,0 mL roztworu reakcyjnego w jednorodne sferyczne nanocząstki złota o średnicy 30, 0 nm. Absorbancja powstałego czerwonego roztworu, zmierzona spektrofotometrem UV-Vis dla 530 nm, wynosiła 0,800.

1.4 Oblicz molowy współczynnik ekstynkcji (molowy współczynnik absorpcji) powstałego roztworu nanocząstek złota dla 530 nm, wyrażając go na mol nanocząstek złota. Długość drogi optycznej użytej kuwety wynosi 1 cm. *Uwaga: Jeśli nie możesz uzyskać liczby atomów złota (N) w pkt. 1.3 , przyjmij N = 1,00 × 10^5.*

W kolorymetrycznej detekcji docelowego kwasu nukleinowego użyto metody dodatku wzorca. Pobrano oryginalną próbkę wymazu z gardła i podzielono ją na dwie równe porcje. Po dodaniu roztworów do analizy i wody (jak wskazano niżej), zmierzono oddzielnie absorbancje obu roztworów dla 600 nm.

Nr	Objętość próbki wymazu z gardła (mL)	Objętość roztworu nanocząstek złota zmodyfikowanych fragmentami kwasu nukleinowego (mL)	Objętość roztworu wzorca zawierającego 2,0 μg ml^{-1} docelowego kwasu nukleinowego (mL)	Objętość wody (mL)	Absorbancja
1	0,10	0,80	0,00	0,10	0,400
2	0,10	0,80	0,10	0,00	0,900

1.5 Oblicz stężenie wirusowych kwasów nukleinowych w oryginalnej próbce wymazu z gardła.

Zadanie 2. *Chrom w czasach starożytnych i współczesnych*

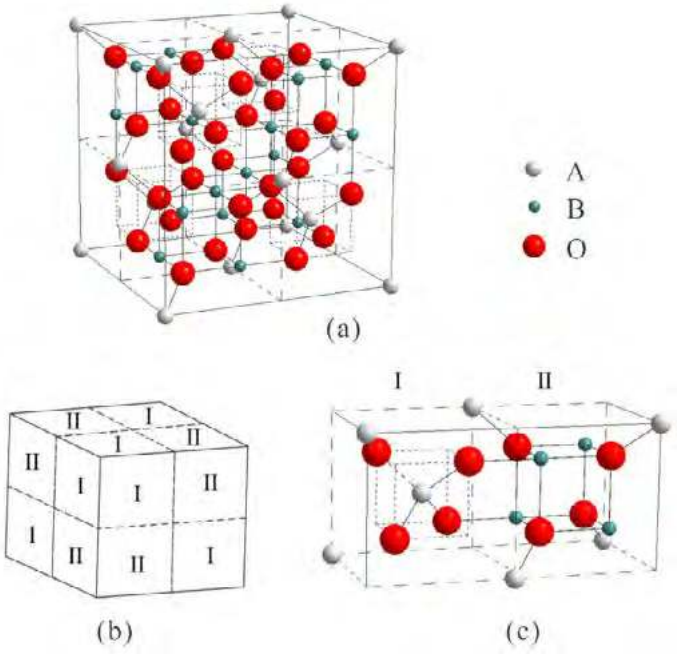
(Zdjęcie pochodzi ze strony internetowej *Palace Museum*)

Czarna glazurowana porcelana to szczególny gatunek chińskiej porcelany, popularny w czasach dynastii Tang i Song (ok. 1000 lat temu). Wyroby ceramiczne zawierały tlenki żelaza jako główny barwnik, który mieszany był z tlenkami innych metali przejściowych dla uzyska-

eprasa.pl 14612527ec

nia innych barw, takich jak kasztanowa, ciemnobrązowa lub czarna. Czarna glazurowana porcelana jest w Chinach wciąż popularna.

Typowa czarna glazura składa się z tlenków zawierających Fe – o strukturze spinelu. Tlenki o strukturze spinelu mają ogólny wzór AB_2O_4, a ich struktura zawiera najgęstsze ułożenie regularne (ang. *cubic close packing array*, ccp) jonów O^{2-}, w którym kationy A zajmują jedną ósmą tetraedrycznych wakancji, a kationy B zajmują połowę oktaedrycznych wakancji, tak jak pokazano to na rysunku 2.1(a) dla komórki elementarnej.



Rysunek 2.1 Ilustracja struktury spinelu

Sześcienna komórka elementarna struktury spinelu może być podzielona na 8 sześciennych podjednostek, a przerywane linie na rysunku odpowiadają wewnętrznym krawędziom podjednostek. 4 z podjednostek należą do typu I, a pozostałe 4 podjednostki są typu II (Rysunek 2.1(b)). Szczegóły przyległych podjednostek typu I i typu II pokazane są na Rysunku 2.1(c).

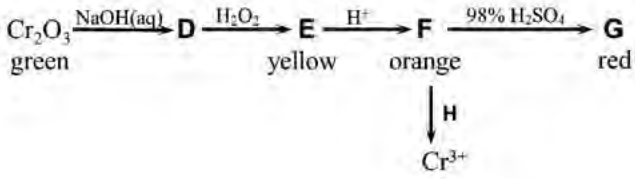
2.1 Ile kationów typu A i B znajduje się w komórce elementarnej?

Czarną glazurę ceramiczną o strukturze spinelu można wytworzyć przez prażenie Fe_2O_3 i Cr_2O_3 w odpowiedniej proporcji, w atmosferze redukującej (reakcja (I)). Kiedy Fe_2O_3 i Cr_2O_3 reagują w proporcji masowej 63.6 : 36.4, ulegają całkowitemu przekształceniu w czysty, stechiometryczny związek. Produkt ten ma strukturę spinelu, w której tetraedryczne miejsca A zajmowane są tylko przez kationy żelaza.

2.2 Który pierwiastek ulega redukcji w reakcji (I)?

2.3 Oblicz liczby Fe^{3+} i Cr^{3+} w miejscach B jednej komórki elementarnej.

Poza domieszkowaniem czarnej ceramicznej glazury, pigmenty zawierające chrom stosuje się w malarstwie i w druku, dzięki bogactwu kolorów, pochodzących od chromu na różnych stopniach utlenienia, takich jak +2, +3 and +6. Pigment – zieleń chromową (Cr_2O_3) można przekształcić w szereg innych związków (D-G) w wyniku następującego procesu, gdzie E, F, G oznaczają substancje o kolorach, odpowiednio: żółtym, pomarańczowym i czerwonym.



2.4 Napisz wzór chemiczny **E**.

2.5 Napisz równanie reakcji **F** → **G**.

2.6 Wybierz substancję, która mogłaby być związkiem **H**.

(A) $FeSO_4$
(B) $FeCl_3$
(C) $ZnSO_4$
(D) $CuSO_4$

Różnorodność stopni utlenienia chromu jest istotna nie tylko dla wytwarzania pigmentów, ale także pożyteczna w katalizie. Na przykład, typowy katalizator firmy Philips używany w polimeryzacji etylenu, składa się z tlenku chromu, wszczepionego do porowatego podłoża, takiego jak bezpostaciowa krzemionka. Cztero-skoordynowana forma Cr(VI) jest rdzeniem pre-katalizatora (1), który na początku proponuje się poddać szybkiej redukcji do sześcio-skoordynowanej formy Cr(II) (2) za pomocą cząsteczek etylenu. Proponuje się 2 jako formę katalizującą dalej polimeryzację cząsteczek etylenu.

2.7 Reakcję 1 z udziałem etylenu można monitorować rejestrując widma UV–vis, wykazujące, odpowiednio, absorpcję światła przez 1 dla 21500 cm^{-1} i absorpcję światła przez 2 dla 16700 cm^{-1} w zakresie widzialnym. Wybierz odpowiednią kombinację barw 1 i 2:

(A) odpowiednio: pomarańczowa i biała
(B) odpowiednio: pomarańczowa i niebieska
(C) odpowiednio: niebieska i pomarańczowa
(D) odpowiednio: niebieska i biała

2.8 Zakładając, że jon Cr(II) w 2 umieszczony jest w regularnym oktaedrycznym polu krystalicznym ligandów o energii rozszczepienia Δ_o = 16000 cm^{-1}, narysuj konfiguracje elektronów d jonu Cr(II) w 2 oraz oblicz energię stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) dla jonu Cr(II) w 2. (Uwaga: Energia parowania P dla Cr(II) w 2 wynosi 23500 cm^{-1}).

eprasa.pl 14612527ec

2.9 Związki/jony koordynacyjne wykazują paramagnetyzm, gdy zawierają niesparowane elektrony, a odpowiedni moment magnetyczny (μ) kationów metali przejściowych oblicza się jako funkcję: $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, gdzie n jest liczbą niesparowanych elektronów. Oblicz moment magnetyczny w jednostkach μ_B dla jonu Cr(II) w 2.

Zadanie 3. ***Wychwytywanie i przemiany dwutlenku węgla.***

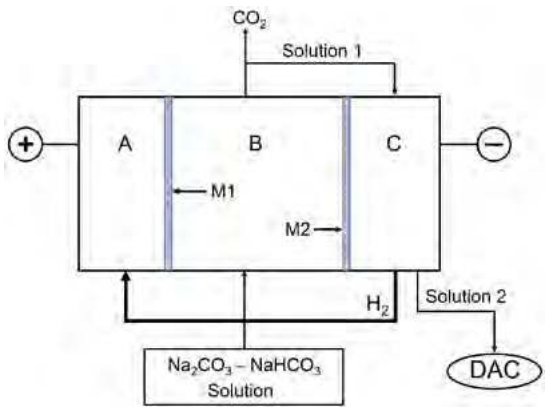
Zmiany klimatu są obecnie jednym z najbardziej krytycznych globalnych wyzwań. Wzrost stężenia CO_2 w atmosferze uznano za główną przyczynę globalnego ocieplenia. Z tego powodu badania nad wychwytywaniem i przemianami CO_2 stały się przedmiotem istotnego zainteresowania.

Obiecująca jest technologia bezpośredniego wychwytywania (ang. *Direct air capture* (DAC)), której celem jest ekstrakcja CO_2 bezpośrednio z otaczającego powietrza. Konwencjonalny wariant metody DAC polega na przepuszczaniu przez płuczkę z alkalicznymi roztworami wodorotlenku (zwykle NaOH), w której CO_2 z powietrza jest absorbowane do osiągnięcia pH ≈ 10 (etap 1). Zużyty sorbent jest regenerowany przez dozowanie do układu wodorotlenku wapnia (etap 2). Otrzymany w etapie 2 biały osad A ulega rozkładowi w 700°C, z wytworzeniem CO_2 oraz innego białego związku B (etap 3). Na koniec, wodorotlenek wapnia może być generowany przez uwodnienie B. Proces ten wymaga znacznego zużycia energii. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$).

3.1 Napisz wzory, odpowiednio, A i B

3.2 Napisz uzgodnione równania wszystkich możliwych reakcji, zachodzących w etapach 1-3. Roztworu NaOH używa się jako sorbentu.

Ostatnio opracowano elektrochemiczny proces regeneracji alkalicznego roztworu w płuczkowej metodzie DAC, w wyniku czego można odzyskać czysty gazowy CO_2, nadający się do magazynowania lub utylizacji. Proces ten oparty jest na elektrochemicznym systemie recyklingu H_2 (ang. H_2-*recycling electrochemical system* (HRES)), pokazanym na Rys. 3.1.



Rysunek 3.1 Schematyczny rysunek układu eksperymentalnego

Naczynko elektrochemiczne zawiera trzy komory: region anodowy (A), region zakwaszający (B) oraz region katodowy (C). Są one rozdzielone przez jonoselektywne przepuszczalne membrany M1 i M2. W trakcie operacji, protony pochodzące z utleniania H_2 na anodzie transportowane są do komory zakwaszającej, do której wprowadzany jest zużyty roztwór (Na_2CO_3-$NaHCO_3$), pochodzący z powietrznego kontaktora. Obniżające się pH roztworu prowadzi do konwersji węglanu do wodorowęglanu (reakcja 1) i wodorowęglanu do kwasu węglowego (reakcja 2). Gdy roztwór osiąga stan nasycenia rozpuszczonym CO_2 (rozpuszczalność: 0,033 mol L^{-1}), dalsze obniżanie pH prowadzi do uwolnienia gazowego CO_2 (reakcja 3). H_2 powstający na katodzie wprowadzany jest do anody, a roztwór z katody może być ponownie użyty jako absorbent w technice DAC.

3.3 Napisz równania reakcji elektrodowych biegnących, odpowiednio, na anodzie (A) i na katodzie (C).

3.4 Napisz uzgodnione równania reakcji 1–3 w regionie zakwaszającym (B).

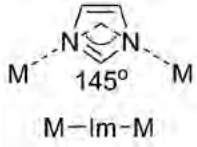
3.5 Zaznacz wszystkie sformułowania, które prawidłowo opisują ruch kationów w trakcie pracy układu.

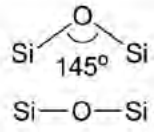
(a) Jony H^+ przenikają przez M1 z A do B.
(b) jony H^+ przenikają przez M2 z B do C.
(c) jony Na^+ przenikają przez M1 z B do A.
(d) jony Na^+ przenikają przez M2 z B do C.
(e) Oba rodzaje jonów: H^+ i Na^+ mogą przenikać przez M1 i M2.

Naczynko pracuje w reżimie stacjonarnym, gdy prąd płynący przez nie wynosi 2,00 A , a szybkość dopływu roztworu (0,050 mol L^{-1} Na_2CO_3 – 0,10 mol L^{-1} $NaHCO_3$) do regionu B jest równa 10,0 mL min^{-1}. W stanie stacjonarnym, w regionie anodowym utrzymywane jest pH =1.

3.6 Oblicz szybkość generowania gazowego CO_2 (w mmol min^{-1}).

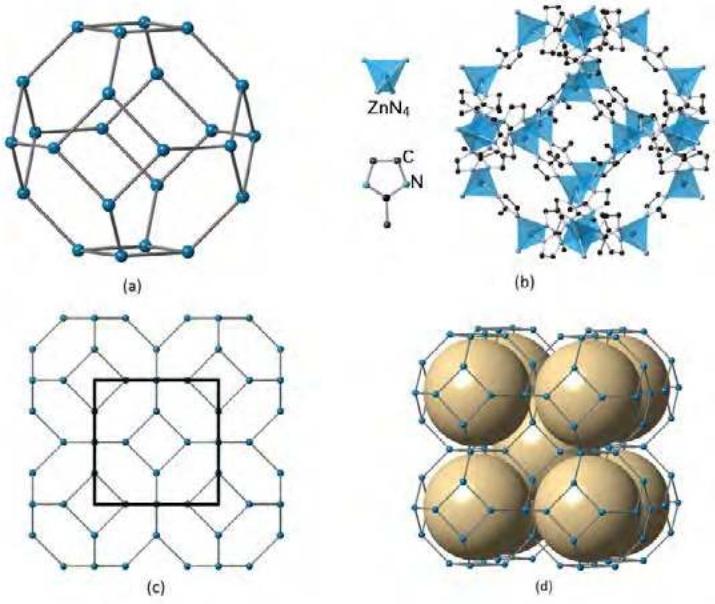
Zeolityczno-imidazolanowe szkielety (ang. *Zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs)) stanowią podklasę szkieletów metalo-organicznych (ang. *metal–organic frameworks* (MOFs)), które są obiecującymi materiałami dla wychwytywania i utylizacji CO_2. Struktury ZIFs przypominają zeolity. Tworzą 3D szkielety z tetraedrycznie skoordynowanymi jonami metali (np. Zn^{2+}, Co^{2+}), powiązanymi mostkowymi wiązaniami imidazolanu (Im^-) i jego pochodnych. Jako sprzężona zasada imidazolu (HIm), anion imidazolanowy wiąże się z kationami metalu (M) poprzez jego dwa atomy N. Fakt, iż kąt M-Im-M jest zbliżony do kąta Si-O-Si (145°) preferowanego w zeolitach (jak pokazano obok) doprowadził do syntezy znacznej liczby ZIF typu zeolitu o topologii tetraedrycznej.





eprasa.pl 14612527ec

Jednym z reprezentatywnych przykładów ZIF jest ZIF-8, który przyjmuje szkielet sodalitu (ang. *sodalite framework* (SOD)), jak pokazano na Rys. 3.2. Pierwszą syntezę ZIF-8 przeprowadzili chińscy uczeni: Xiao-Ming Chen i współpracownicy (nazwali to MAF-4) na drodze reakcji między Zn^{2+} z 2-metyloimidazolem ($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm). Związek ten krystalizuje w układzie regularnym, z parametrem komórki a = 1,632 nm dla fazy wolnej od rozpuszczalnika, z efektywną średnicą porów (pokazanych jako wewnętrzna wirtualna kula na Rys 3.2d) wynoszącą 1,16 nm.

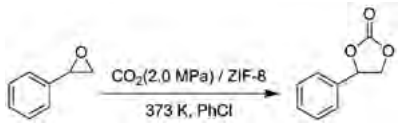


Rysunek 3.2 Topologia SOD i struktura ZIF-8: (a) Topologia klatki SOD; (b) Klatka SOD w ZIF-8 utworzona przez Zn^{2+} (w centrach tetraedrów) i imidazolan (atomy H pominięto dla przejrzystości); (c) Szkielet SOD z komórką elementarną pokazaną przez kwadratowe pole; (d) Niektóre pory w ZIF-8 są wyróżnione przez wirtualne kule.

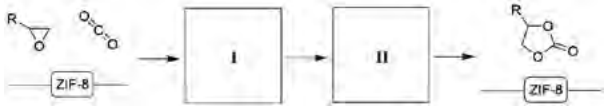
Uwaga: w następnych pytaniach możesz, jeśli sobie życzysz, używać symboli "HmIm" oraz "mIm" jako reprezentujących, odpowiednio, 2-metyloimidazol i 2-metyloimidazolan.

3.7 Napisz wzór pojedynczej klatki sodalitu.
3.8 Napisz skład komórki elementarnej ZIF-8.
3.9 Oblicz wewnętrzne pole powierzchni (S) porów (modelowo przedstawionych przez wirtualne kule) dla 1 g ZIF-8 (w m^2). *Jeśli nie potrafiłeś uzyskać składu komórki elementarnej, użyj 3500 jako masy cząsteczkowej komórki elementarnej.*
3.10 Oblicz porowatość R ZIF-8 (R jest stosunkiem objętości poru do aktualnej objętości materiału) i objętość poru dla 1 g ZIF-8 (V_p, w cm^3).

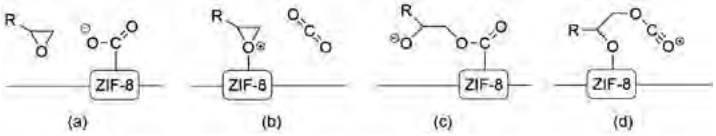
ZIF-8 może także być katalizatorem dla wspomagania konwersji CO_2 do cennych związków chemicznych. Jedna z najbardziej obiecujących dróg wiązania CO_2 polega na wytwarzaniu cyklicznych węglanów poprzez cykloaddycję CO_2. Ilustruje to poniższy przykład:



Proponuje się następujący mechanizm katalitycznej konwersji CO_2 do cyklicznego węglanu, z udziałem ZIF-8 jako katalizatora:



3.11 Jeśli ZIF-8 zapewnia kwasowe miejsca w powyższym procesie katalitycznym, uzupełnij mechanizm, wybierając z poniższych wersji uzasadnione produkty pośrednie:



Wybierz formy pośrednie odpowiednio, dla I i II.

ZIF-8 charakteryzuje się względnie wysoką stabilnością termiczną. Jednak ostatnie badania wykazały, że jego struktura ulega zniszczeniu w wilgotnym, kwasowym otoczeniu. Współistnienie CO_2 i H_2O z ZIF-8 doprowadziło do powstania $ZnCO_3$.

3.12 Napisz uzgodnione równanie reakcji ZIF-8 z CO_2 i H_2O.

Zadanie 4. *Nowe zastosowania znanej od starożytności siarki*

Siarka jest znana i wykorzystywana od czasów starożytnych. Obecnie siarka znajduje wiele zastosowań w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym jako niedrogi materiał surowcowy.

Piryt (FeS_2) jest często wykorzystywany jako surowiec do przemysłowej produkcji siarki elementarnej. Ogrzewając piryt przy ograniczonym dostępie powietrza otrzymuje

eprasa.pl 14612527ec

się z teoretycznie 100% wydajnością elementarną siarkę, a innym produktem jest czarny magnetyczny tlenek (Fe_3O_4).

4.1 Napisz uzgodnione równanie reakcji opisujące powyższą konwersję.

Poza siarką w procesie tym powstaje niewielka ilość SO_2 jako produkt uboczny. Reakcję tę można monitorować poprzez pomiar ilości SO_2. Monitorowanie to przebiega według następującej procedury:

Surowa, sproszkowana ruda ogrzewana jest w piecu rurowym. w kontrolowanej temperaturze. Wydzielony SO_2 jest pochłaniany w roztworze NaOH o stężeniu 2 mol L^{-1}. Po zakończeniu reakcji roztwór przenoszony jest do kolbki miarowej o objętości 500 mL i rozcieńczany wodą destylowaną do kreski. Próbka 25,00 mL tego rozcieńczonego roztworu jest następnie dodawana do kolbki jodowej, zawierającej mianowany roztwór jodu: 50,00 mL 0,05122 mol L^{-1} I_2 oraz 5 mL 20% roztworu H_2SO_4. Po 5 min utrzymywania kolbki jodowej w ciemności, roztwór miareczkuje się mianowanym roztworem 0,1012 mol L^{-1} $Na_2S_2O_3$. Gdy barwa roztworu staje się jasnobrązowa, dodaje się 3 mL 0,5% wskaźnika skrobiowego. Miareczkowanie kontynuuje się do zaniku niebieskiej barwy.

4.2 Napisz uzgodnione równania reakcji przebiegających z udziałem I_2 w opisanym wyżej pomiarze.

4.3 W testowym eksperymencie, rozpoczynającym się od pirytu, zebrano 17,6 g elementarnej siarki. Przeprowadzona za pomocą powyższej procedury analiza ubocznych produktów gazowych wykazała zużycie 18,47 mL mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$. Zakładając, że nie powstały żadne inne substancje zawierające siarkę, oblicz, jaki procent siarki w pirycie został utracony w postaci produktu ubocznego.

Akumulator litowo-siarkowy jest konkurencyjnym układem służącym magazynowaniu energii, ponieważ jego wysoka teoretyczna gęstość energii przekracza parametry konwencjonalnych akumulatorów litowo-jonowych. Wypadkowa reakcja przebiegająca w akumulatorze litowo-siarkowym może być w uproszczeniu przedstawiona jako: $16Li + S_8 \rightarrow 8Li_2S$. Aktywnymi materiałami w trakcie rozładowywania są siarka jako katoda i metaliczny lit jako anoda.

4.4 Napisz uzgodnione równania reakcji zachodzących na katodzie (a) i anodzie (b) w trakcie rozładowywania.

4.5 Oblicz stosunek mas aktywnego materiału katodowego do aktywnego materiału anodowego, zgodnie z wypadkowym równaniem reakcji w akumulatorze.

Akumulator litowo-jonowy (LIB), który wykazuje średnie napięcie operacyjne 3,8 V i osiągalną pojemność 3110 mAh, może dostarczać energię do telefonu komórkowego, umożliwiającą po pełnym naładowaniu ciągłe odtwarzanie wideo przez 22 godziny.

4.6 Jeśli LIB zostanie zastąpiony przez pakiet idealnego akumulatora litowo-siarkowego, który cechuje się średnim napięciem operacyjnym 4,2 V i zawiera 23 g siarki jako aktywnego elektrodowo materiału, mogącego reagować stechiometrycznie w trakcie rozładowywania, oblicz, przez ile godzin ten nowy pakiet akumulatorowy będzie dostarczał energię do telefonu, w którym – po pełnym naładowaniu – w sposób ciągły odtwarzane jest wideo.

Ogólnie, elementarna siarka istnieje w postaci cząsteczek S_8.W realnych akumulatorach litowo-siarkowych S_8 nie jest w trakcie rozładowywania redukowana bezpośrednio do Li_2S , lecz ulega etapowym reakcjom, z wytworzeniem różnych rozpuszczalnych wielosiarczków litu (Li_2S_n, n = 3 − 8).

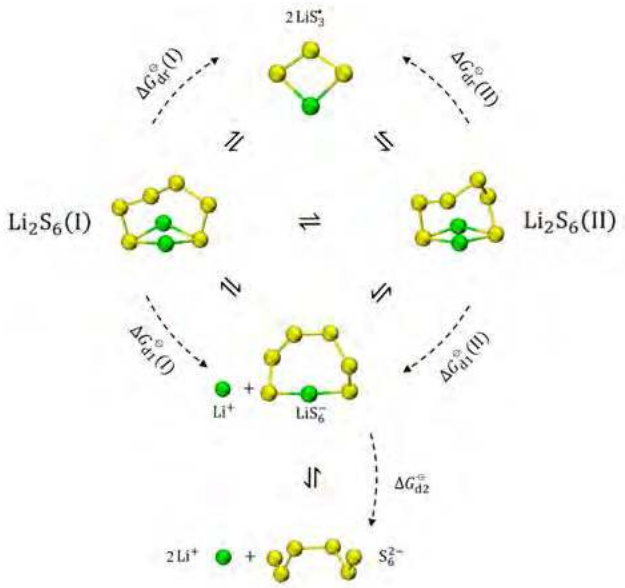
Te wielosiarczki litu mogłyby dyfundować do anody i wywoływać jej korozję, co spowodowałoby utratę aktywnych materiałów elektrodowych. Zjawisko to nazywane jest ”efektem transferu” (ang. „*shuttle effect*”.)

4.7 Napisz uzgodnione równanie reakcji opisujące korozję anody przez rozpuszczalne wielosiarczki litu (Li_2S_n) z wytworzeniem Li_2S.

W celu stłumienia ”efektu transferu” przeprowadzono wiele badań nad formami wielosiarczków w elektrolicie. Jednym z najbardziej reprezentatywnych produktów pośrednich jest Li_2S_6:

$$2Li^+ + S_8 + 2e^- \rightarrow Li_2S_6 + 2S$$

Badania teoretyczne pokazują, że dwa konformery o porównywalnych energiach: Li_2S_6(I) i Li_2S_6(II) współistnieją w 1,2-dimetoksyetanie (DME), typowym rozpuszczalniku elektrolitów w akumulatorach litowo-siarkowych. Poniżej pokazana jest dysocjacja Li_2S_6 w DME:



Równowagi chemiczne Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-} i $LiS_3^\bullet$ w DME

eprasa.pl 14612527ec

Tabela 4.1. Energie Gibbsa dysocjacji (kJ mol^{-1}) dla różnych reakcji w DME (289,15 K, 1 bar)

$\Delta G^{\ominus}_{d1}$(I)	$\Delta G^{\ominus}_{d1}$(II)	$\Delta G^{\ominus}_{d2}$	$\Delta G^{\ominus}_{dr}$(I)	$\Delta G^{\ominus}_{dr}$(II)
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

4.8 Na podstawie danych z Tabeli 4.1 oblicz równowagowy stosunek stężeń dwóch konformerów w DME (298,15 K, 1 bar):

$$\frac{\left[Li_2S_6\,(II)\right]}{\left[Li_2S_6\,(I)\right]}$$

4.9 Na podstawie danych z Tabeli 4.1 oblicz pozorną stałą dysocjacji $Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$ w DME (298,15 K, 1 bar).

4.10 Ustaw następujące równowagowe stężenia w kierunku malejącym: [Li_2S_6], [LiS_6^-], [S_6^{2-}], [$LiS_3^{\bullet}$] w DME.

4.11 Standardowy potencjał redukcji dla metalicznego litu w wodzie w 298,15 K i dla1 bar wynosi:

$E^{\ominus}$ (Li^+/Li) = −3,040 V

W Tabeli podano standardowe energie Gibbsa solwatacji gazowego Li^+(g) do Li^+(sol) w różnych rozpuszczalnikach

	Li^+ (H_2O)	Li^+ (DME)
$\Delta G^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	−116,9	−114,6

Oblicz standardowy potencjał redukcji dla metalicznej elektrody litowej w DME.

Badania wykazały, że siła elektromotoryczna akumulatora litowo-siarkowego wzrosłaby po zamianie DME na dimetylosulfotlenek (DMSO). Tym samym, zainteresowanie badaczy wzbudziły formy wielosiarczków tworzące się także w DMSO. W badaniu testowym, do 10,00 mL DMSO dodano pewną ilość Li_2S oraz 4,81 mg sproszkowanej siarki, następnie całość ogrzewano i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia zawartości (ignorując zmianę objętości). Przyjmijmy, że w DMSO obecne były wyłącznie następujące wielosiarczki: $S_3^{\bullet-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, S_7^{2-}, S_8^{2-}. Stosunek równowagowych stężeń form zawierających siarkę wynosił:

$$[S_3^{2-}] : [S_4^{2-}] : [S_5^{2-}] : [S_6^{2-}] : [S_7^{2-}] : [S_8^{2-}]$$
$$= 17{,}50 : 1{,}00 : 4{,}50 : 55{,}00 : 5{,}00 : 0{,}75$$

4.12 Oblicz oryginalną masę m (w mg) Li_2S dodanego do DMSO.

Zadanie 5. *Wzajemne przemiany tlenków azotu*

Tlenki azotu (w tym: N_2O, NO, NO_2, N_2O_4 itd. zwykle zapisywane jako NO_x) są jednymi z głównych substancji zanieczyszczających powietrze, które mogą wywołać wiele problemów, tak zubożenie w ozon, kwaśny deszcz, smog fotochemiczny i efekt cieplarniany. W celu polepszenia jakości powietrza emisja i przemiany NO_x muszą podlegać kontroli. W tym zadaniu przeanalizujemy utlenianie NO do NO_2 zgodnie z reakcją $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Część A

Ogólnie przyjmuje się, że reakcja ta przebiega w atmosferze na drodze następującego mechanizmu:

$$2NO \rightleftarrows N_2O_2 \quad (1)$$
$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 \quad (2)$$

Reakcja (1) i (2) oraz reakcja odwrotna do (1) są reakcjami elementarnymi. Reakcja (1) jest wstępną reakcją równowagową, a jej stała równowagi, wyrażona poprzez stężenia, oznaczona jest jako K_{c1}. Reakcja (2) jest etapem limitującym szybkość całkowitego procesu, a jej stała szybkości oznaczona jest symbolem k_2.

5.1 Wyprowadź wyrażenie na szybkość całkowitej reakcji $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$ w funkcji [NO], [O_2], K_{c1} i k_2.

Zależność K_{c1} od temperatury może być w przybliżeniu opisana zależnością ln $K_{c1} = M - (N/T)$ (M i N są stałymi). Zmiana k_2 z temperaturą spełnia równanie Arrheniusa z czynnikiem przedwykładniczym A_2 i pozorną energią aktywacji $E_{a,2}$. Przyjmij, że $E_{a,2}$ i A_2 są niezależne od temperatury.

5.2 Wyprowadź wyrażenia na czynnik przedwykładniczy (A_+) i pozorną energię aktywacji (E_{a+}) dla reakcji $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ jako funkcje M, N, A_2 i $E_{a,2}$.

Pozorna stała szybkości (k_+) całkowitej reakcji wynosi $6{,}63 \times 10^5$ L^2 mol^{-2} min^{-1} w 600 K, a pozorna energia aktywacji wynosi 1,20 kJ mol^{-1}.

5.3 Oblicz stałą szybkości (w L^2 mol^{-2} min^{-1}) tej reakcji w 700 K.

Standardowe entalpie tworzenia ($\Delta_f H^{\ominus}_m$) i standardowe entropie ($S^{\ominus}_m$) w 298,15 K są następujące:

	NO (g)	O_2 (g)	NO_2 (g)
$\Delta H^{\ominus}_m$ (kJ mol^{-1})	91,3		33,1
$S^{\ominus}_m$ (J K^{-1} mol^{-1})	210,8	205,2	240,1

Standardową entalpię i zmiany entropii dla reakcji $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ można uznać za niezależne od temperatury. W poniższych pytaniach należy przyjmować, że wszystkie gazy zachowują się jak gazy doskonałe.

5.4 Oblicz termodynamiczną stałą równowagi ($K^{\ominus}_p$) tej reakcji w 600 K.

5.5 Oblicz standardową zmianę energii wewnętrznej $\Delta_r U^{\ominus}_m$ (w kJ mol^{-1}) dla tej reakcji w 600 K.

Eksperymentalna obserwacja wykazuje, że szybkość reakcji $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ nie zależy od stężenia NO i O_2.

eprasa.pl 14612527ec

5.6 Wyprowadź wyrażenie na szybkość tej reakcji (pozorna stała szybkości może być bezpośrednio przestawiona jako k_{-}) i oblicz wartość pozornej k_{-} w 600 K. *Uwaga: Jeśli nie wyznaczyłeś $K_p^{\ominus}$ (600 K) w pytaniu 5.4, użyj wartości $K_p^{\ominus}$ (600 K) = 350,0)*

Gazowy NO_2 wprowadzono do zbiornika o stałej objętości, utrzymywanego w temperaturze 600 K i pozwolono układowi na osiągnięcie stanu równowagi. 20 procent substratu uległo przemianie do NO i O_2. Wszystkie gazy należy traktować jako doskonałe.

5.7 Oblicz całkowite ciśnienie tego układu reakcyjnego w stanie równowagi. *(Uwaga: Jeśli nie wyznaczyłeś wartości $K_p^{\ominus}$ (600 K) w pytaniu 5.4, użyj wartości $K_p^{\ominus}$ (600 K) = 350,0).*

Część B

Wyziewy przemysłowe są głównym źródłem NO_x. Jedno z postępowań mających na celu zredukowanie emisji NO_x polega na utlenianiu NO do NO_2 i następnie na pochłanianiu wytworzonego NO_2 przez absorbenty. Jednak z powodu niskiego stężenia NO w wyziewach, jego samorzutne utlenianie w atmosferze jest zbyt powolne, aby spełnić wymagania przemysłu. Ogólnie w celu przyspieszenia tej reakcji używa się stałych katalizatorów. Utlenianie NO przebiega na powierzchni specyficznego katalizatora (CatX) na drodze następującego mechanizmu (miejsce adsorpcji oznaczone jest jako Site):

$$O_2(g) + 2\,Site \underset{k_{S-1}}{\overset{k_{S+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,O\text{-}Site$$

$$r_{S+1} = k_{S+1}[O_2]\theta_v^2 \qquad r_{S-1} = k_{S-1}\theta_O^2$$

$$NO(g) + Site \underset{k_{S-2}}{\overset{k_{S+2}}{\rightleftharpoons}} NO\text{-}Site$$

$$r_{S+2} = k_{S+2}[NO]\theta_v \qquad r_{S-2} = k_{S-2}\theta_{NO}$$

$$NO(g) + O\text{-}Site \xrightarrow{k_{S+3}} NO_2\text{-}Site$$

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O$$

$$NO_2\text{-}Site \underset{k_{S-4}}{\overset{k_{S+4}}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + Site$$

$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{NO_2} \qquad r_{S-4} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v$$

Przyjmij, że adsorpcje NO, NO_2 i O (pochodzącego z dysocjacji O_2) nie mogą mieć miejsca poza pokryciem monowarstwą oraz że formy te są adsorbowane przez ten sam rodzaj miejsc powierzchniowych. Ich ułamkowe stopnie pokrycia (θ, zdefiniowane jako stosunek liczby zajętych miejsc adsorpcyjnych do całkowitej liczby miejsc adsorpcyjnych) są oznaczone, odpowiednio, jako θ_{NO}, θ_{NO2} i θ_{O},. Zatem ułamek niezajętych miejsc adsorpcyjnych (θ_v) jest równy $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO2} - \theta_O$. Przyjmij, że wszystkie procesy adsorpcji i desorpcji są znacznie szybsze niż reakcja (S3).

5.8 Wyprowadź wyrażenie na θ_v w funkcji [NO], $[O_2]$, $[NO_2]$ oraz stałych szybkości reakcji (S1)−(S4).

5.9 Wybierz prawidłowe wyrażenie na szybkość $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ na początku reakcji. Załóż, że zarówno stężenie, jak i adsorpcja NO_2 są pomijalne.

$$\text{(A) } r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$$

$$\text{(B) } r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$$

$$\text{(C) } r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[O_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$$

$$\text{(D) } r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$$

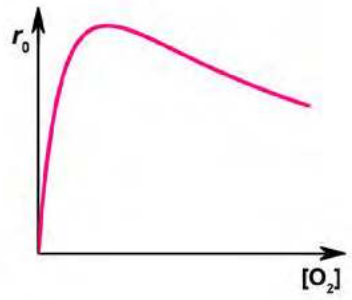
Dla pewnych katalizatorów reakcja powierzchniowa przebiega na alternatywnej drodze, zamiast zgodnie z reakcją (S3):

$$NO\text{-}Site + O\text{-}Site \xrightarrow{k_{S+5}} Site + NO_2\text{-}Site$$

$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_O$$

Etap ten jest także limitującym szybkość całkowitej reakcji.

Do ułatwienia reakcji $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ stosowany jest katalizator (CatY). Jeśli temperatura i stężenie NO są stałe, początkowa szybkość reakcji zmienia się ze stężeniem O_2 w następujący sposób:



5.10 Wybierz mechanizm zgodny z przebiegiem tej krzywej.

(A) S3
(B) S5
(C) nie można tego określić

Prof. dr hab. Marek Orlik[1,2]
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik[1,2]
Dr hab. Piotr Kwiatkowski[2]
[1] Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
[2] Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

eprasa.pl 14612527ec

Foto – Adobe Stock

Chemia zapachów,
czyli co kryje się w Chanel Nº 5

„Kobieta bez zapachu to kobieta bez przyszłości” zwykła mawiać Coco Chanel, słynna kreatorka mody i twórczyni najbardziej pożądanego przez kobiety zapachu – *Chanel Nº 5.* Jakie składniki zatem kryją w sobie te perfumy, że prawie każda kobieta chce doświadczać owej „przyszłości” właśnie z tym zapachem? Czy można wyprodukować własne perfumy w domu? Na te pytania postaram się odpowiedzieć w niniejszym artykule, do którego w ogromnej mierze zainspirowała mnie niedawno przeczytana książka Michelle Mary – „Mademoiselle Coco. Miłość zaklęta w zapachu” [1].

Anna-Maria Tryba

Historia wrażliwości na zapachy zaczęła się prawdopodobnie już w czasach prehistorycznych. Człowiek zapewne zauważył już wtedy, że dym ma przyjemny dla nosa aromat, gdy spalane są żywice, mieszanki roślin i ziół czy gałęzie drzew. Współczesna nazwa „perfumy” nawiązuje właśnie do tego procesu – jest zlepkiem łacińskich zwrotów „per” (przez) i „fumare” (dymić).

Kolejny krok zrobili starożytni Egipcjanie, którzy wykorzystywali pachnące balsamy, kadzidła i oleje. Produkowano je z mirry (otrzymywanej z kolei z drzew balsamowych), żywic oraz esencji z kwiatów – irysów i lilii wodnych. Od Egipcjan receptury zaczerpnęli starożytni Grecy, którzy surowce do produkcji pachnących kadzideł i balsamów sprowadzali z Afryki. Perfum używano w Grecji m.in. przed igrzyskami oraz uroczystościami poświęconymi bogom olimpijskim. Produkcję substancji zapachowych rozwinęli również Rzymianie, u których królowały przede wszystkim tłuste oleje oraz pomady, którymi nacierano całe ciała przed i po wizytach w publicznych łaźniach. Balsamy o wyrafinowanych, korzennych aromatach wcierano także we włosy.

Na przełomie XIV i XV wieku tłuste balsamy i pomady zaczęto zastępować pachnącymi nalewkami. Perfumy, w postaci mieszaniny olejków eterycznych, wody i alkoholu, kojarzone są z natomiast z węgierską królową Elżbietą, z pochodzenia Polką – Elżbietą Łokietkówną. To właśnie ona w 1370 r. wymyśliła pierwsze na świecie perfumy, w postaci wody zapachowej na bazie alkoholu, zwanej Wodą Królowej Węgier. Mieszanka ta zawierała składniki zapachowe: olejek różany, pomarańczowy, cytrynowy, miętowy, rozmarynowy i melisowy. Pachnąca woda zawędrowała następnie na dwór króla Francji Karola V Mądrego, a potem stała się znana już w całej Europie i na długo stała się synonimem elegancji, wizytówką wysoko urodzonych arystokratek.

eprasa.pl 14612527ec

Trzeba podkreślić, że wody perfumowane były wówczas substytutem… kąpieli, którą uważano za niebezpieczną dla zdrowia. Zwyczaj obfitego spryskiwania się mocnymi, ciężkimi nalewkami (zapach piżma, jaśminu) do perfekcji doprowadzono na francuskim dworze królewskim za czasów Ludwika XIV. Jak owe specyfiki działały, możemy sobie wyobrazić znając efekt mieszania się z potem uwalniających się olejków eterycznych.

W pierwszej połowie XIX wieku produkcja perfum powoli przestaje być postrzegana jako tajemnicza alchemia. Producenci perfum opierają się już wtedy na odkryciach naukowych. To właśnie wówczas wynaleziono wyodrębnianie substancji zapachowych metodą destylacji. Pierwsza profesjonalna destylarnia, produkująca perfumy na dużą skalę, powstała w podparyskim miasteczku Grasse w 1828 roku. Założył ją Pierre Francois Pascal Guerlain. Olejki eteryczne były uzyskiwane w tradycyjny sposób z plantacji róż i jaśminu należących do rodziny Guerlain. Destylarnia w Grasse istnieje do dziś, a produkowane przez nią perfumy uchodzą za klasykę gatunku. Wtedy też opracowano pierwsze metody otrzymywania syntetycznych substancji zapachowych. Pozwoliło to produkować perfumy bez zużywania gigantycznych ilości naturalnych źródeł, np. płatków kwiatowych, a zarazem ceny perfum znacznie spadły.

Historia współczesnego perfumiarstwa zaczyna się jednak dopiero pod koniec XIX stulecia. Łączy się to z odkryciami, jakich dokonano w tym czasie w dziedzinie chemii organicznej (m.in. w zakresie produkcji przemysłowej waniliny czy pozyskania sztucznego piżma). Początki XX wieku oznaczają syntezę nowych nut zapachowych i zarazem czasy triumfu największych kreatorów mody. Za prekursora perfum z tamtej epoki uchodzi Paul Poiret (twórca *Les Parfums de Rosines*). Wreszcie w 1925 roku powstają kultowe *Chanel N° 5*, których recepturę opracował Ernest Beaux. Do szczegółów tej produkcji wrócimy niżej.

Prawdziwa rewolucja w przemyśle perfumeryjnym przyszła jednak dopiero w latach 70. XX wieku, w dobie szalejącego już wtedy konsumpcjonizmu. Konsumenci chcieli mieć wszystkiego dużo i natychmiast, a rynki usiłowały sprostać tym wymaganiom. Trend ten nie ominął również branży perfumeryjnej – rosnący popyt wymagał większej podaży, a to znów wymagało sięgnięcia po dostępniejsze, często tańsze substancje. W ten sposób niegdyś subtelna sztuka łączenia zapachów zamieniła się w pełni uprzemysłowiony proces produkcji, angażujący najnowsze technologie i osiągnięcia nauki.

Nie można zaprzeczyć, iż komponowanie perfum jest jak komponowanie muzyki. Poszczególne nuty razem tworzą harmonijny efekt końcowy, a zarówno charakter zapachu, jego złożoność, jak i trwałość zależne są od typu oraz ilości użytych składników – naturalnych i syntetycznych. Te pierwsze to przede wszystkim ekstrakty (olejki) z kwiatów i ich pąków, owoców, kory, nasion, żywic, liści czy też traw, a nawet porostów. Dochodzą do nich również składniki pochodzenia zwierzęcego, takie jak ambra (wydzielina z przewodu pokarmowego kaszalota), kastoreum (wydzielina z gruczołów skórnych bobra europejskiego), plastry pszczele czy piżmo. Składniki syntetyczne umożliwiają także tworzenie niewystępujących w naturze zapachów i stwarzają niemal nieograniczone możliwości w zakresie pozyskiwania najrozmaitszych komponentów, w tym również tworzenia substytutów naturalnych składników (np. białe piżmo) lub powtarzania naturalnych zapachów niemożliwych do pozyskania ze źródła (np. zapachu konwalii majowej).

Etapy produkcji perfum

Ekstrakcja, destylacja lub synteza

Procesy ekstrakcji są niezbędne w pozyskiwaniu esencji z zebranych składników naturalnych. Istnieje kilka stosowanych powszechnie metod ekstrakcyjnych. Najpopularniejszą i najbardziej ekonomiczną jest ekstrakcja z udziałem rozpuszczalnika organicznego, wyodrębniającego z surowca molekuły związków zapachowych. Surowiec roślinny (kwiaty, pąki, trawy, liście) jest najczęściej poddawany destylacji parowej, a z kory drzew czy też surowca pochodzenia zwierzęcego pozyskuje się ekstrakt przy pomocy destylacji na sucho. Można również zastosować tłoczenie na zimno, jednak jest to metoda wykorzystywana przede wszystkim w przypadku cytrusów. W przypadku otrzymywanych syntetycznie składników ich właściwości to wypadkowa precyzyjnych obliczeń, testów i pomiarów. Dużą zaletą składników syntetycznych jest powtarzalność ich składu oraz stabilność, o którą niekiedy trudno w przypadku składników naturalnych.

Coco Chanel – Marius Borgeaud, portret z 1920 r. - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Marius_Borgeaud_-_Coco_Chanel.jpg

eprasa.pl 14612527ec

Łączenie składników i leżakowanie

Kolejnym etapem jest łączenie poszczególnych składników. Stworzenie jednego, konkretnego zapachu to proces wymagający bardzo wiele cierpliwości i angażujący umiejętności specjalisty z branży – mistrza perfumiarskiego. Gotowa kompozycja jest następnie łączona z alkoholem oraz wodą. Zarówno stężenie olejków zapachowych, jak i ilość dodanego rozpuszczalnika różnią się w zależności od tego, czy produkowana jest woda kolońska, toaletowa, czy może inny wariant (zaznaczmy, że mianem perfum właściwych określa się fachowo te mieszaniny, które zawierają około 40% esencji zapachowej). Gotowe perfumy następnie przez pewien czas „odpoczywają" – na tym etapie składniki ostatecznie się wiążą.

Legenda „piątki"

Kultowe, oryginalne, niebanalne, jedyne w swoim rodzaju. Promowane przez najsłynniejsze gwiazdy i pożądane przez kobiety na całym świecie. Chociaż zostały stworzone 96 lat temu, do dzisiaj zachwycają kolejne pokolenia i są najlepiej sprzedającymi się perfumami świata. Specjaliści dzielą przemysł perfumeryjny na dwie epoki – przed i po ich stworzeniu. Mowa oczywiście o wyjątkowym aromacie Chanel N°5.

Na temat powstania tych słynnych perfum i wyboru ich nazwy krąży wiele historii. Jak wspomniano wyżej, stworzył je w 1920 roku najsłynniejszy francuski perfumiarz, Ernest Beaux. Wychowany na carskim dworze w Rosji, gdzie jego rodzina odpowiadała za tworzenie kompozycji zapachowych, wyemigrował następnie do Francji. Tam na życzenie Coco Chanel miał stworzyć unikatowy aromat – coś takiego, czego słynna feministka-rewolucjonistka nigdy wcześniej nie doznała. Główną inspiracją autora perfum stała się sama pomysłodawczyni – niezależna, nowoczesna kobieta, której złożoność natury, charakter, styl i osobowość miały je oddać. Ostatecznie, po wielu próbach, Francuz przygotował 10 próbek zapachu. Projektantka wybrała propozycję numer 5. Jedni twierdzą, że nazwę woni zawdzięczamy właśnie kolejności owego wyboru, inni jednak uważają, że liczba 5 była po prostu ulubioną cyfrą Gabriele. Można powiedzieć, że w rezultacie Ernest Beaux wykreował aromat szyty na miarę, który przeszedł najśmielsze oczekiwania samej Gabrielle Bonheur „Coco" Chanel.

Rys. 1. Ewolucja kształtu flakonu Chanel N°5 w latach 1921 – 1986. Źródło: https://www.fragrantica.pl/wiesci/Chanel-N05-Ewolucja-flakonu-3016.html

Pierwszy znany wizerunek perfum CHANEL N°5 – dzieło Sema, słynnego rysownika i karykaturzysty tamtej epoki, 1921 r. – https://www.chanel.com/pl/about-chanel/historia/1920/

Pierwsze 100 flakoników Chanel N°5 trafiło do osób najbliższych Gabrielle w 1921 roku jako jej bożonarodzeniowy prezent. Oficjalna premiera zapachu Chanel N°5 miała natomiast miejsce w połowie 1922 roku.

Z chemicznego punktu widzenia Chanel N°5 to kompozycja około 80 różnych składników. Najważniejsze z nich to aldehydy, które w historii produkcji perfum zostały wtedy użyte po raz pierwszy. Legenda głosi, że przez przypadek dodano ich do jednej z próbek zbyt dużo i to właśnie ich nadmiar sprawił, że zapach stał się tak wyjątkowy i niepowtarzalny, zgodnie z intencją Coco. Zapach Chanel N°5 skomponowany został na bazie aldehydów C8, C9, C10, C11, C12 i C13, które pachną kolejno jak słodki miąższ pomarańczy, cytryna, gorzka skórka pomarańczy, kolendra, bez z fiołkiem i rozgrzany wosk z nutą grejpfruta. Poza tym do najważniejszych składników Chanel N°5 należą: olejek jaśminowy (*Jasmin de grasse*), stulistna róża (*Rose de mai*), irys, olejek sandałowy, oraz aromatyczny olejek z azjatyckiej rośliny o nazwie jagodlin wonny (*Cananga odorata*), znany jako *ylang ylang*.

Jednak nie tylko sam aromat „piątki", ale także jej flakon wzbudził sensację, nie odpowiadał bowiem w żadnym stopniu damskiej modzie tamtejszej epoki. Nad wyraz minimalistyczny, tak jak projekty Coco, miał postać szklanej buteleczki w kształcie prostopadłościanu, kojarzącej się zdecydowanie bardziej z męskimi wodami kolońskimi niż wyrafinowanym damskim aromatem. Jedyną dekoracyjną ozdobą flakonu był korek w formie kryształu. Coco jed-

eprasa.pl 14612527ec

nak za wszelką cenę chciała dowieść, że najcenniejsza jest zawartość, a nie zewnętrzne opakowanie. W ciągu wielu lat buteleczka Chanel N°5 minimalnie zmieniała swój wygląd, pozostając jednak w nurcie pierwowzoru (Rys. 1).

Zapach Chanel N° 5 zdążył się jednak zmienić już kilka razy. Co kilkanaście lat jego skład jest bowiem delikatnie modyfikowany w zależności od panującej mody. To sekret ponadczasowości prawie stuletniej kompozycji.

Domowa produkcja perfum – bądź jak Coco Chanel

Istnieje kilka pomysłów na domowe perfumy. Można przygotować je z kwiatów lub na bazie alkoholu. Przede wszystkim należy pamiętać, że wszystkie perfumy składają się z trzech nut zapachowych. Istnieją też dwa rodzaje perfum: tworzone na bazie oleju lub mieszanki wodno-spirytusowej. Te drugie powinny zawierać około 80% spirytusu i 20% wody. Zapach będzie wtedy bardziej intensywny, jednak utrzyma się na skórze krócej z powodu parowania alkoholu, zwłaszcza w wysokich temperaturach. Perfumy na bazie oleju będą trwalsze i bardziej przyjazne dla skóry. Aby przygotować domowe perfumy, należy zaopatrzyć się również w olejki eteryczne – to one są podstawą zapachu.

Przygotowanie perfum domowym sposobem jest zaskakująco proste – wystarczy odpowiednia baza i kilka olejków, aby stworzyć zapach. Warto eksperymentować nie tylko z aromatami, ale również z proporcjami – dzięki temu można stworzyć zupełnie wyjątkowy zapach, który być może stanie się tym ulubionym.

Jak sporządzić perfumy damskie?

Dla sporządzenia perfum na bazie alkoholu należy przygotować następujące składniki:

- 2 szklanki spirytusu 70%,
- 15 kropli olejku z bergamotki,
- 10 kropli olejku cytrusowego,
- 3 krople olejku z drzewa sandałowego lub olejku waniliowego.

i je wymieszać. Przed pierwszym użyciem perfum warto przeprowadzić próbę, na przykład na naszej kostce – dzięki temu można będzie sprawdzić, czy żaden ze składników nie działa alergizująco. Kobiety, które zastanawiają się, jak sporządzić perfumy z płatków róż, mogą po prostu dosypać kilka z nich do perfum; dzięki temu perfumy będą bardziej atrakcyjne, również pod względem wizualnym.

Jak sporządzić perfumy męskie?

Aby przygotować męskie perfumy, należy wymieszać ze sobą 2 szklanki spirytusu 70% (jak poprzednio) oraz wybrane olejki – może to być olejek orientalny, olejek miętowy, olejek z drzewa sandałowego lub korzenny, a także olejki dębowe, sosnowe czy jodłowe. Wybór zapachów jest ogromny, dlatego warto nieco poeksperymentować.

Samo stworzenie niepowtarzalnego zapachu nie wydaje się więc trudne, ale może warto pokusić się o samodzielne stworzenie zapachu ponadczasowego, niczym Coco?

Dr inż. Anna-Maria Tryba
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Bibliografia:

[1] Michelle Marly: *Mademoiselle Coco. Miłość zaklęta w zapachu*, wyd. Marginesy 2020
[2] https://perfumy.pl/Jak-zrobic-wlasne-perfumy-Czy-jest-to-mozliwe-w-zaciszu-domowym-blog-pol-1613742028.html
[3] https://www.elnino-parfum.pl/encykopedia-perfum/historia-perfum/
[4] https://laneperfumy.pl/blog/przydatne-informacje/historia-perfum

Foto – Adobe Stock

eprasa.pl 14612527ec

Mykotoksyny – niewidoczne zagrożenie

Foto – Dreamstime

Joanna Kurek

Bakterie, wirusy, drożdżaki i grzyby pleśniowe to naturalne otoczenie człowieka. Wiele z nich wywołuje różne stany chorobowe, co powoduje, iż wciąż poszukuje się metod walki z nimi. Oprócz różnorodnych infekcji bakteryjnych i wirusowych szczególnego rodzaju zagrożenie stwarzają różne związki chemiczne – **mykotoksyny** (lub **mikotoksyny**), wytwarzane przez grzyby pleśniowe jako toksyczne metabolity wtórne.

Nie wszystkie grzyby pleśniowe bytujące na żywności wytwarzają toksyczne mykotoksyny, czyli nie zawsze spleśniała żywność jest zanieczyszczona mykotoksynami. Do grzybów pleśniowych stanowiących źródła mykotoksyn należą w szczególności te należące do rodzaju *Aspergillus (kropidlakowatych), Penicillium* i *Fusarium*. Wytworzenie mykotoksyn jest możliwe w odpowiedniej temperaturze i wilgotności. Grzyby pleśniowe do wzrostu nie potrzebują jednak światła, rozwijają się także, choć nieco wolniej, w ciemności.

Takie metabolity grzybów wykazują działanie toksyczne dla drobnoustrojów, roślin, zwierząt hodowlanych oraz ludzi. Mikroskopijne grzyby wykazują jednak również pozytywne działanie, wytwarzając antybiotyki, będące produktem ich przemian metabolicznych. W poniższym opracowaniu skupimy się na toksycznym działaniu mykotoksyn.

Rośliny, jako płody rolne, mogą zostać nimi zainfekowane podczas ich uprawy, na etapie zbiorów, w trakcie obróbki, przechowywania w magazynach lub w trakcie procesów technologicznych, którym są poddawane i transportu gotowego artykułu. Wiele negatywnych skutków dotyczy zwierząt, np. w postaci zmniejszenia przyrostów masy ciała, zwiększenia odsetka upadków w stadach i słabszych wskaźników płodności, co ma znaczenie ekonomiczne dla hodowców.

Zjawiska zatrucia zwierząt i/bądź ludzi, powstałe w efekcie spożycia zapleśniałej żywności czy też paszy były obserwowane od wieków, co było związane z początkami zorganizowanej produkcji rolnej. Przypuszcza się nawet, że to toksyny wytwarzane przez *Fusarium* mogły spowodować wyginięcie Etrusków. Sądzi się także, że tajemnicze zgony archeologów, mające miejsce po otwarciu grobowców w piramidach egipskich, mogły być spowodowane wdychaniem mykotoksyny, np. ochratoksyny A, która wywołuje ostrą niewydolność nerek.

Podczas II wojny światowej, w latach 1942-1943 w ówczesnym ZSRR tysiące osób zmarło w wyniku spożycia mąki zanieczyszczonej mykotoksynami. Mąka ta była bowiem produkowana z ziarna, które – pozostawione na polach przez całą zimę – zawilgotniało i spleśniało, zanim je zebrano. Bezpośrednim sprawcą zdarzenia były grzyby pleśniowe *Fusarium*, które zasiedlają nieprawidłowo przechowywane ziarna zbóż, a także ryż i wytwarzają mykotoksyny – **trikoteceny**.

Wywołana przez te mykotoksyny choroba – toksyczna aleukia pokarmowa, odznaczająca się wysoką śmiertelnością, charakteryzuje się szeregiem mylących symptomów, w tym uporczywym bólem gardła i wysoką gorączką, sprawiającymi wrażenie, że chory zmaga się z typową infek-

eprasa.pl 14612527ec

cją, choć działanie toksyny istotnie osłabia także system immunologiczny. Oprócz tego, w łagodnych przypadkach pacjenci cierpią na ból głowy, mdłości, wymioty oraz bolesne zapalenie migdałków, ból gardła i wypryski na skórze, a w cięższych przypadkach pojawiają się: pocenie się, krew w moczu, biegunka, opuchnięcie węzłów chłonnych, a nawet wylew krwi do mózgu.

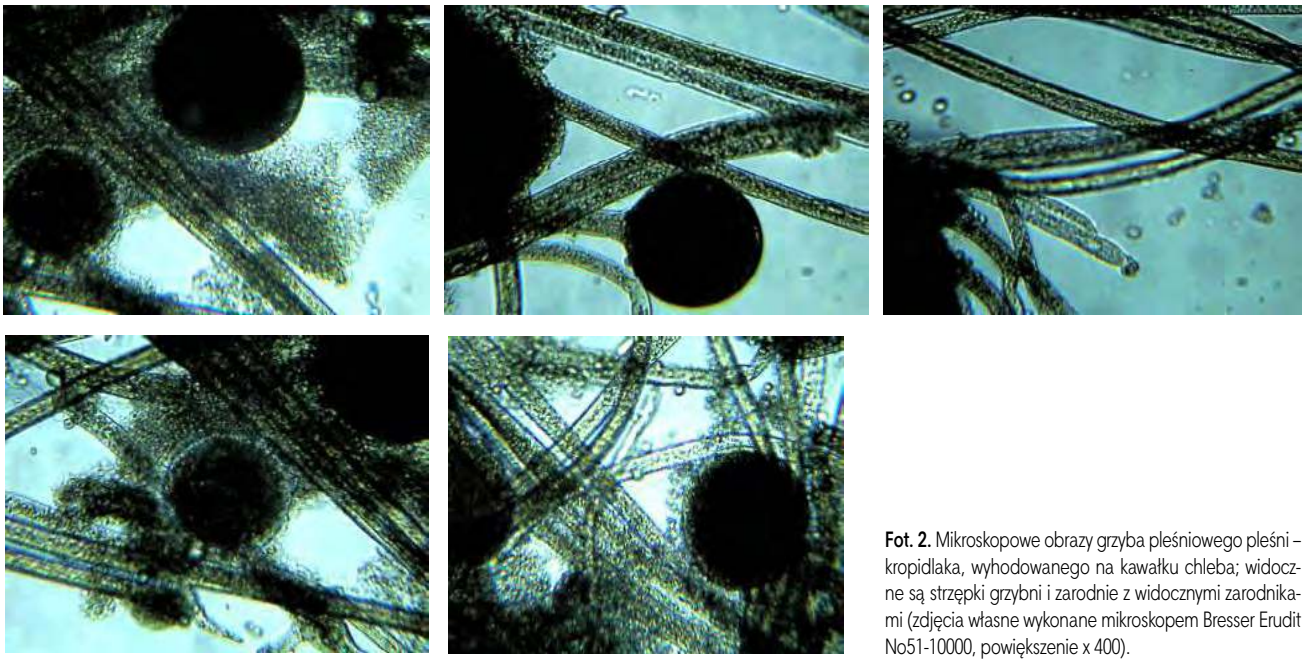
Takie zdarzenia miały miejsce w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Finlandii czy Nowej Zelandii. Przykładowo, w 1982 roku w Wielkiej Brytanii zostały wykryte trikoteceny w ponad połowie pobranych próbek płatków śniadaniowych. W 1987 roku, podczas epidemii w Indiach ponad tysiąc osób ucierpiało w wyniku spożywania chleba zanieczyszczonego mykotoksynami, znajdującymi się w mące do jego wypieku.

Należy podkreślić, że trikoteceny są trwałe nawet w stosunkowo wysokich temperaturach, a zatem nie ulegają rozkładowi w typowych temperaturach obróbki termicznej produktów spożywczych i mogą pozostawać w nich długo po zniknięciu pleśni. Co więcej, mykotoksyny z pleśni bytującej na produkcie spożywczym przenikają do jego wnętrza, a więc np. odkrojenie kawałka spleśniałego chleba nie spowoduje całkowitego usunięcia mykotoksyny, a jedynie siedlisko pleśni widziane makroskopowo. W powiększonym obrazie widać, że grzyby pleśniowe wysiewają na dany produkt spożywczy drobniutkie, niewidoczne dla ludzkiego oka zarodniki, co pokazane zostanie w dalszej części opracowania. Należy więc bezwzględnie pozbyć się całego zajętego pleśnią produktu, gdyż skoro na jego powierzchni znajdują się już zarodniki, to z pewnością do wnętrza zdołały już wniknąć mykotoksyny.

Postać grzybów pleśniowych

Ciało grzybów pleśniowych stanowią rozgałęzione strzępki, które rozrastają się we wszystkich kierunkach na danym podłożu np. żywności, drewnie, wewnątrz pomieszczeń, np. na murach, tynku i ścianach powodując ich niszczenie, a także na odzieży, a nawet książkach. (Fot. 1).

Fot. 1. Pleśnie widoczne w skali makroskopowej bytujące na: pomidorach, powierzchni przekrojonej dyni oraz na wewnętrznej ścianie zawilgoconego budynku.



Fot. 2. Mikroskopowe obrazy grzyba pleśniowego pleśni – kropidlaka, wyhodowanego na kawałku chleba; widoczne są strzępki grzybni i zarodnie z widocznymi zarodnikami (zdjęcia własne wykonane mikroskopem Bresser Erudit No51-10000, powiększenie x 400).

eprasa.pl 14612527ec

Czynnikami sprzyjającymi rozwojowi grzybów pleśniowych są: wilgoć, ciepło, brak przewiewu. Powstające grzybnie charakteryzują się dużymi powierzchniami chłonnymi. Składniki pokarmowe potrzebne do wzrostu pobierają z podłoża. Na szczycie strzępek unoszących się nad podłożem znajdują się zarodnie wypełnione zarodnikami (Fot. 2).

Rola składu powietrza i wpływ klimatyzacji

Powietrze zewnętrzne (na zewnątrz budynków) i powietrze wewnętrzne (wewnątrz budynków czy pojazdów) różnią się swoim składem. Powietrze wewnętrzne, wytwarzające specyficzny mikroklimat, jest obiektem wielu badań, ponieważ wewnątrz budynków ludzie spędzają w ciągu roku najwięcej czasu. Ponadto może ono ulegać pewnym zmianom jakościowym i ilościowym, następującym w bardzo krótkim czasie, a zależnym przede wszystkim od temperatury, wilgotności oraz rodzaju powierzchni. Pleśnie występują w szczególności w pomieszczeniach na terenach popowodziowych oraz w budynkach z wadliwą bądź nieprawidłowo konserwowaną klimatyzacją i wtedy w konsekwencji pojawiają się w nich mykotoksyny.

W gorące letnie dni zdecydowanie użytecznym rozwiązaniem staje się klimatyzacja, zarówno w pomieszczeniach mieszkalnych, jak i w pojazdach (samochodach, autobusach, tramwajach). Choć klimatyzacja przyjemnie chłodzi, to na filtrach osadzają się grzyby pleśniowe i wytwarzają mykotoksyny, często nawet o właściwościach rakotwórczych, wdychane przez ludzi przebywających w pomieszczeniach. Teoretycznie w celu zachowania higieny użytkowania klimatyzacja powinna być czyszczona, a filtr powietrza wymieniany przynajmniej raz w roku.

Przeprowadzono porównawcze badania wpływu klimatyzacji na skład powietrza wewnętrznego w budynkach w dwóch miesiącach: w kwietniu, kiedy nie działała klimatyzacja i w lipcu przy działającej klimatyzacji. Analiza mykologiczna powietrza wykazała, czego można było oczekiwać, że w kwietniu ogólna liczba wyizolowanych grzybów pleśniowych była znacznie mniejsza niż w lipcu. W szczególności stwierdzono obecność grzybów pleśniowych z gatunku *Penicillium* spp., *Aspergillus* spp., *Rhizopus* spp. i *Cladosporium* spp, natomiast rodzaje takie, jak: *Candida*, *Rhodotorula*, *Fusarium* występowały sporadycznie.

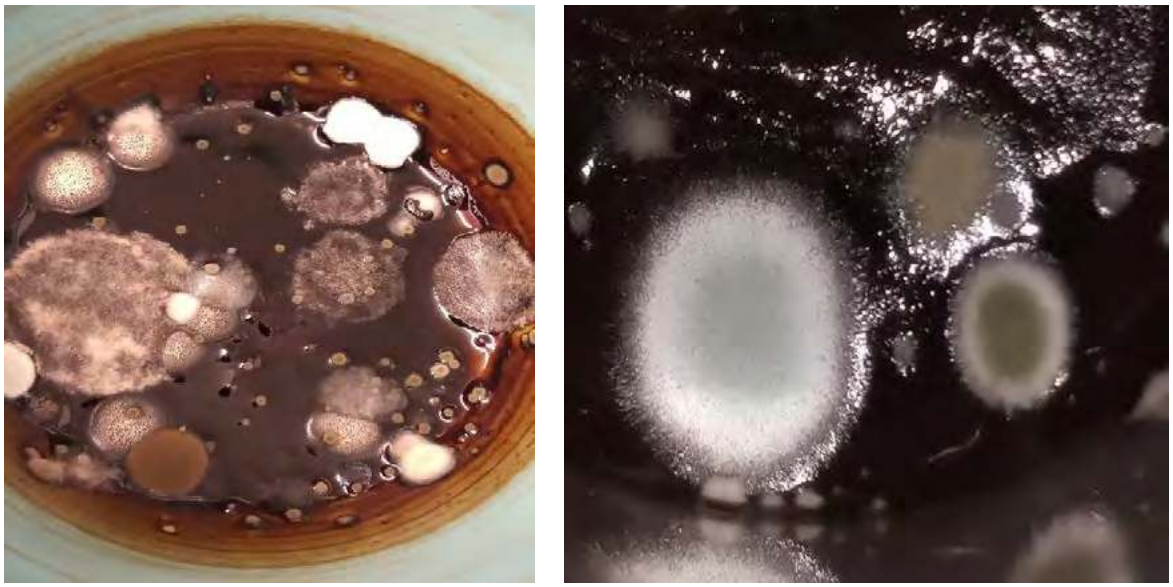
O tym, że grzyby pleśniowe są stale obecne w powietrzu (szczególnie w pomieszczeniach klimatyzowanych), można przekonać się, pozostawiając np. niedopitą kawę w pozornie czystym pomieszczeniu – już po kilku dniach można zaobserwować pojawienie się na powierzchni cieczy skupisk różnych grzybów pleśniowych (Fot. 3).

Budowa mykotoksyn i gatunki grzybów pleśniowych je wytwarzające

Jak wspomniano wyżej, gatunkami grzybów pleśniowych wytwarzającymi toksyczne dla ludzkiego zdrowia mykotoksyny są przede wszystkim: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, a także *Byssochlamys* bytujące na żywności. Fot. 4 uwidacznia produkty spożywcze: serek i sos pomidorowy porośnięte różnymi gatunkami pleśni. Do najbardziej inwazyjnych i trudnych do zwalczenia należą tu grzyby pleśniowe z gatunku *Aspergillus* (kropidlowatych), jak np. *Aspergillus flavus* i *Aspergillus parasiticus*, wzrastające na glebie, sianie, rozkładającej się roślinności i ziarnach.

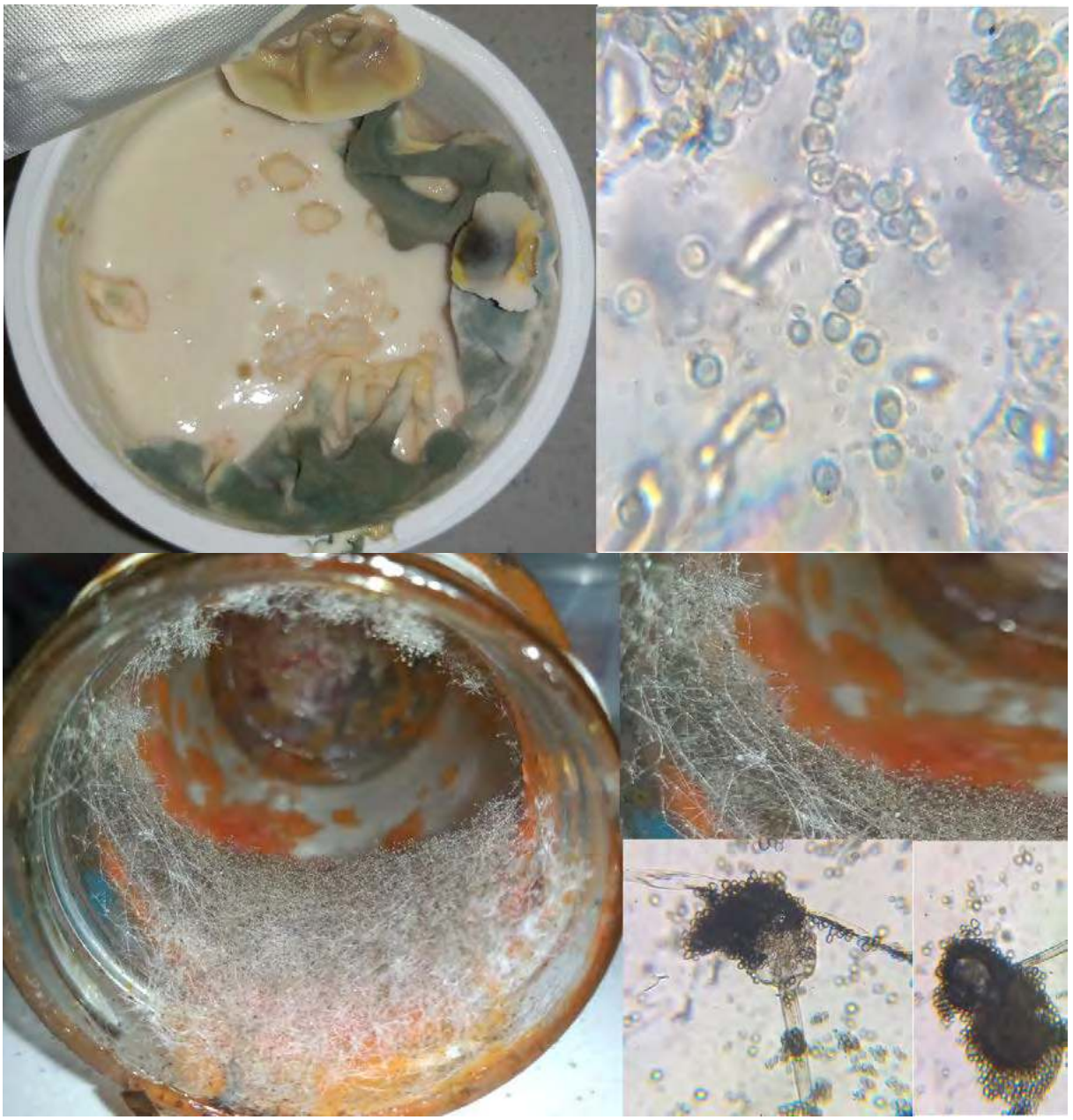
Z kolei do najbardziej rozpowszechnionych mykotoksyn należy zaliczyć: aflatoksyny, ochratoksynę A, patulinę, fumonizyny, deoksywalenon i zearalenon, które zestawione zostały w **Tabeli 1**.

Szacuje się, że prawie 25% światowych corocznych zbiorów zbóż jest zanieczyszczonych mykotoksynami,



Fot. 3. Pleśnie wyhodowane na powierzchni kawy

eprasa.pl 14612527ec



Fot 4. Pleśnie na serku homogenizowanym i sosie pomidorowym (pleśń w obrazie makroskopowym po lewej i mikroskopowym po prawej: widoczna grzybnia z zarodniami i rozsypane zarodniki, zdjęcia własne wykonane mikroskopem Bresser Erudit No51-10000, powiększenie x 400).).

Tabela 1. Najczęściej występujące mykotoksyny i gatunki grzybów pleśniowych je wytwarzające

Mykotoksyny	Grzyby pleśniowe
Aflatoksyny: B1,B2,G1,G2,M	*Aspergillus flavus, Aspergillus parasiticus, Aspergillus nomius*
Ochratoksyna A	*Penicillium verrucosum, Aspergillus alutaceus*
Patulina	*Penicillium expansum, Aspergillus clavatus, Byssochlamys nivea*
Fumonizyny	*Fusarium moniliforme, Fusarium proliferatum*
Deoksyniwalenol	*Fusarium graminearum, Fusarium culmorum, Fusarium crookwellense, Fusarium sporotrichioides, Fusarium poae, Fusarium acuminatum*
Zearalenon	*Fusarium graminearum, Fusarium culmorum, Fusarium crookwellense*

wśród których przeważają właśnie aflatoksyny. Występują one regularnie w niewłaściwie przechowywanych nasionach bawełny, manioku, kukurydzy, pszenicy, ryżu, papryczkach chili, prosie, orzeszkach ziemnych, orzechach brazylijskich, pistacjach, figach, sezamie, nasionach słonecznika, migdałach, orzechach włoskich, rodzynkach (sułtankach) oraz wielu przyprawach.

Uprawy mogą zostać zanieczyszczone dwojako: podczas przechowywania lub transportu żywności, gdy panują ciepłe, wilgotne warunki, ale także poważna susza. Ogólnie aflatoksyny są bardzo odporne na działanie wysokich temperatur, wykazują jednak wrażliwość na światło. Są dobrze rozpuszczalne w wodzie, co pozwala na ich łatwe przenikanie przez błony komórkowe roślin i zwierząt. Wchłaniane są przez przewód pokarmowy, skórę oraz poprzez wdychanie.

eprasa.pl 14612527ec

Aflatoksyny dzielone są na kilka grup: B, G i M i podgrup, np. B1 i B2 oraz G1 i G2. Litery te zostały przypisane na podstawie zabarwienia, które odpowiednie aflatoksyny uzyskują fluoryzując w świetle ultrafioletowym: B – *blue* (niebieski) i G – *green* (zielony).

W produktach roślinnych najczęściej i w największych ilościach znajdują się metabolity B1 i G1. Najsilniej działającą wśród aflatoksyn jest aflatoksyna B1, przyjmowana przez bydło mleczne z paszą i wydzielana następnie w mleku w postaci hydroksylowanego metabolitu, czyli tzw. „toksyny mlekowej" lub aflatoksyny M1. Aflatoksyny M1 i M2 (Rys. 1) powstają bowiem w wyniku procesów metabolicznych w wątrobie zakażonej aflatoksynami B1 i B2. Aflatoksyna M1 jest względnie trwała i nie ulega rozkładowi podczas pasteryzacji mleka i w konsekwencji przyrządzania sera lub jogurtu. Należy zwrócić uwagę, że przetwarzanie skażonego mleka na tak zwane „mleko w proszku" powoduje około 8-krotne podwyższenie poziomu aflatoksyny M1. Według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) aflatoksyna M1 i M2 są czynnikami rakotwórczymi dla ludzi z grupy 1 i 2B, czyli działającymi silnie rakotwórczo.

Ochratoksyna A (OTA, $C_{20}H_{18}ClNO_6$) (Rys 2) jest wielofunkcyjnym organicznym związkiem chemicznym, metabolitem wtórnym, który w klimacie umiarkowanym produkowany jest przez *Penicillium verrucosum*, natomiast w rejonach cieplejszych i tropikalnych obszarach świata przez niektóre gatunki *Aspergillus*. W szczególności, gatunek *Penicillium verrucosum* jest związany ze składowaniem zbóż i występuje on pospolicie w krajach Europy północnej oraz Kanadzie. Gatunek *Aspergillus alutaceus* występuje natomiast pospolicie na ziarnach surowej kawy, różnych ziołach, ziarnach kakaowych, nasionach soi, orzechach ziemnych, ziarnach ryżu i kukurydzy. Ponadto obecność ochratoksyny A stwierdzono w konserwach mięsnych, świeżych i suszonych owocach, a także serach.

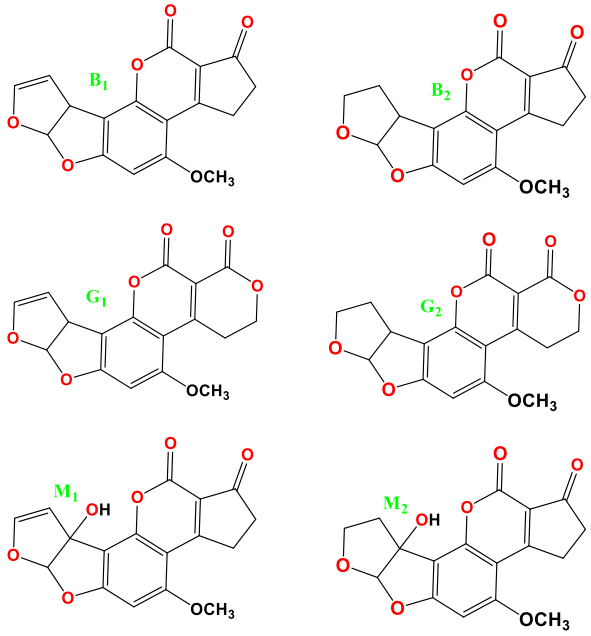
Z chemicznego punktu widzenia w temperaturze pokojowej ochratoksyna A jest jasnożółtym proszkiem o temperaturze topnienia 169°C, czyli jest stabilna podczas umiarkowanego ogrzewania (obróbki termicznej), a jej rozkład w 90% obserwuje się dopiero w temperaturze ponad 180°C.

Ponadto wytwarzane są też **ochratoksyna B** (bez atomu chloru w cząsteczce) i **C** (z estryfikowaną grupą karboksylową), co ilustruje Rys. 3.

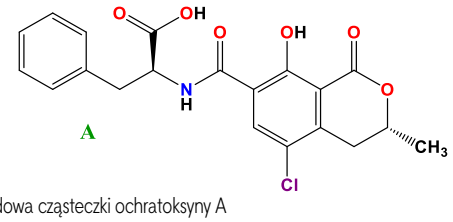
Patulina (Rys. 4) to kolejny toksyczny metabolit wtórny, syntetyzowany przez niektóre gatunków grzybów pleśniowych, zarówno z rodzaju *Aspergillus, Penicillium*, jak i *Byssochlamys nivea*. Związek ten może powstawać na gnijących jabłkach (a także w soku jabłkowym) i ogólnie jego ilość postrzegana jest jako miara jakości jabłek wykorzystywanych do produkcji soków, musów czy cydru.

Poza jabłkami czy sokiem jabłkowym potulina może też być wykryta w owocach, które zostały dotknięte tak zwaną 'zgnilizną', czyli '*brown rot*' i w tym kontekście wymienić należy: banany, ananasy, brzoskwinie, morele, winogrona, a także spleśniałe kompoty. Ponadto patulina może być obecna na zbożach (jęczmieniu, pszenicy, kukurydzy), a nawet – podobnie jak aflatoksyny – na produktach spożywczych przechowywanych w lodówkach, czyli żółtym serze i konserwowanych mięsach. Z chemicznego punktu widzenia patulina w temperaturze pokojowej jest białym krystalicznym ciałem stałym o temperaturze topnienia 109-110°C, więc również nie ulega zniszczeniu/rozkładowi w procesie pasteryzacji. Badania laboratoryjne wykazały mutagenne działanie patuliny.

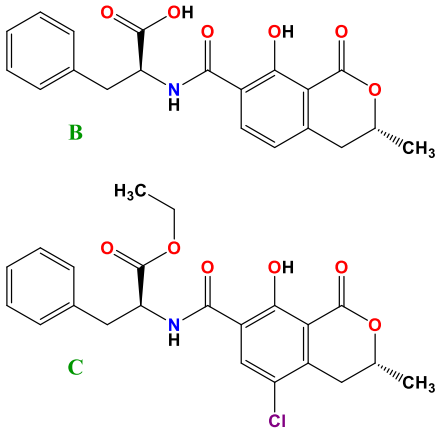
Fumonizyny to metabolity wtórne powstające w wyniku działania grzybów pleśniowych z rodzajów *Fusarium* spp, z których najważniejszymi są: *F. Moniliforme* i *F. Prolifera-*



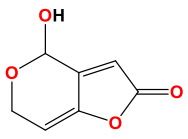
Rysunek 1. Budowa cząsteczek najczęściej występujących aflatoksyn.



Rys. 2. Budowa cząsteczki ochratoksyny A



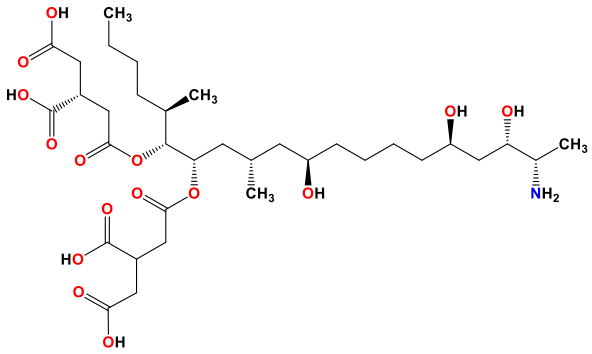
Rys. 3. Budowa cząsteczek ochratoksyny B i C.



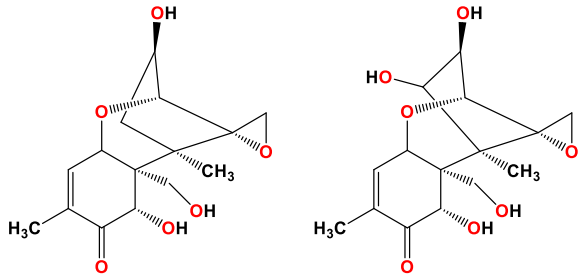
Rys. 4. Budowa cząsteczki patuliny.

eprasa.pl 14612527ec

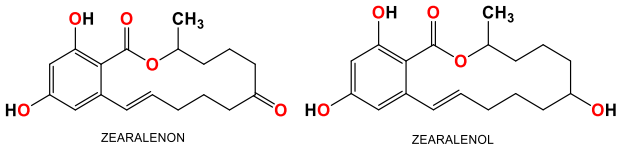
Fot. 5. Pleśń (grzyby pleśniowe) na powierzchni kolb kukurydzy.



Rys. 5. Wzór cząsteczki fumonizyny B1



Rys. 6. Budowa cząsteczek deoksyniwalenolu (po lewej) i niwalenolu (po prawej)



Rys. 7. Budowa cząsteczki zearalenonu (po lewej) i zearalenolu (po prawej).

tum i *Alternaria* spp, infekującymi często zbiory kukurydzy oraz ryżu (**Fot. 5**). Do rozwoju tych grzybów pleśniowych na roślinach potrzebne jest temperatura otoczenia powyżej 20ºC oraz duża wilgotność, trwająca przez co najmniej 48 h.

Jak do tej pory zidentyfikowano 12 fumonizyn i podzielono je na grupy A, B, C oraz P, przy czym najczęściej występującą i najbardziej toksyczną jest fumonizyna B1 o wzorze $C_{34}H_{59}NO_{15}$, (Rys. 5).

Trichoteceny to toksyny (ok. 200 różnych związków), produkowane przez grzyby z rodzaju *Fusarium*, przede wszystkim *F. graminearum* i *F. culmorum* w temperaturze 8-25ºC. Grzyby te rozwijają się najczęściej w czasie długotrwałych okresów chłodu, w czasie wegetacji i w trakcie żniw, w warunkach wilgotności 20%. Dotyczy to w szczególności zbiorów zbóż, ale trichoteceny mogą występować również w piwie, na orzechach włoskich, bananach i soi. Najważniejsze z tych toksyn to deoksyniwalenol (DON, $C_{15}H_{20}O_6$), niwalenol (NIV, $C_{15}H_{20}O_7$) (Rys. 6), zearalenon i zearalenol (Rys. 7).

Poza już wyżej wymienionymi mykotoksyn do popularnych związków z tej grupy zaliczyć można też: fumigatynę, sterigmatocystynę, kwas terreinowy, fuzarenon, sporofurazynę, rubratoksynę A i B oraz dikumarol.

Działanie mykotoksyn i ich metabolitów na organizm człowieka

Ogólnie mykotoksyny mogą uszkodzić narządy wewnętrzne i osłabiają układ odpornościowy organizmu. W rezultacie wywołują choroby układu pokarmowego, stają się przyczyną chorób alergicznych, zwłaszcza astmy, a także chorób układu kostno-stawowego, moczowo-płciowego, neurologicznych, miażdżycy, schorzeń hormonalnych i nowotworów.

eprasa.pl 14612527ec

W zależności od organu, który ulega uszkodzeniu, mykotoksyny dzieli się na:
- hepatotoksyny – atakujące wątrobę (aflatoksyna B1 i inne);
- pulmotoksyny – wywołujące obrzęki płuc (fumonizyna B1);
- nefrotoksyny – których działanie obejmuje głównie nerki (ochratoksyna A);
- kardiotoksyny – dotyczące serca i układu krwionośnego (moniliformina);
- dermatotoksyny – prowadzące do uszkodzeń skóry i błon śluzowych (T-2 toksyna i inne trichoteceny);
- neurotoksyny – powodujące uszkodzenia centralnego układu nerwowego (alkaloidy sporyszu, np. ergotamina, ergometryna, ergokornina, ergokryptyna, a także fumonizyna B1).

Według innego podziału wyróżnia się następujące grupy:
- związki kancerogenne – przyczyniające się do powstawania nowotworów (aflatoksyny, fumonizyny, ochratoksyny);
- mikohormony – działające na regulację hormonalną (zearalenon i jego pochodne);
- immunotoksyny – wpływające negatywnie na odporność organizmu (trichoteceny i szereg innych mykotoksyn.

Objawowo **aflatoksyny** mogą powodować nudności, wymioty, bóle brzucha, drgawki oraz inne objawy ostrego uszkodzenia wątroby. Długotrwała ekspozycja na aflatoksyny zwłaszcza u dzieci, mających niższą tolerancję na te związki niż dorośli, prowadzi do różnych poważnych powikłań, takich jak opóźnienie wzrostu, uszkodzenie i marskość wątroby wywołującą rozwój nowotworu tego organu w postaci raka wątrobowo komórkowego (HCC). Szacuje się, że od 4,6% do 28,2% wszystkich globalnych przypadków nowotworu HCC może być spowodowanych przez aflatoksynę.

Rakotwórcze działanie metabolitów aflatoksyny polega na oddziaływaniu z DNA, co wywołuje mutacje w genie p53, który jest szczególnie ważny w zapobieganiu progresji cyklu komórkowego w przypadku mutacji DNA lub sygnalizacji samorzutnego obumierania komórki (apoptozy). Szacuje się, że około 25% wszystkich ostrych ekspozycji na wysokie dawki aflatoksyn może spowodować śmierć. W szczególności na aflatoksyny narażonych jest około 4,5 miliarda ludzi z krajów rozwijających się, gdzie nie prowadzi się rutynowych kontroli ich poziomu w żywności.

Ochratoksyna A (OTA) w organizmie człowieka jest szybko wchłaniana i dystrybuowana, jednak proces jej metabolizmu oraz wydalania zachodzi wolno, a ponadto jej wiązanie się z białkami osocza powoduje, że może dojść do potencjalnej kumulacji tego związku w organizmie. Zarówno u ludzi, jak i u zwierząt powoduje to uszkodzenia nerek i wystąpienie nowotworów tego organu. Schorzenie określane jako nefropatia bałkańska jest związane ze spożywaniem przez ludzi żywności skażonej ochratoksyną A, gdyż właśnie ten związek był wykrywany we krwi ludności żyjących w regionach o dużej zachorowalności na tę przewlekłą chorobę. Wiąże się też z tym często występowanie raka nerek.

Deoksyniwalenol (womityna) oraz **niwalenol** powodują w pierwszej kolejności utratę łaknienia, a następnie wymioty i biegunkę. Przy dłuższej ekspozycji na te mykotoksyny występuje także zapalenie skóry i tkanek podskórnych, mogą też pojawić się krwotoki w narządach wewnętrznych (żołądku, jelitach, płucach czy nerkach).

Co więcej, mykotoksyny w organizmie człowieka (a także u zwierząt i roślin) podlegają metabolizmowi, w wyniku którego powstają kolejne metabolity tych związków, będące także w różnym stopniu toksyczne. Przykładem jest chociażby wspomniana wyżej aflatoksyna M1, powstająca w wyniku metabolizmu aflatoksyny B1. Chociaż istnieją wskazane wyżej uregulowania prawne dotyczące dopuszczalnej zawartości mykotoksyn w poszczególnych produktach spożywczych, to jak dotąd nigdzie nie wprowadzono przepisów określających dopuszczalny poziom *metabolitów* mykotoksyn.

Działanie mykotoksyn na zwierzęta

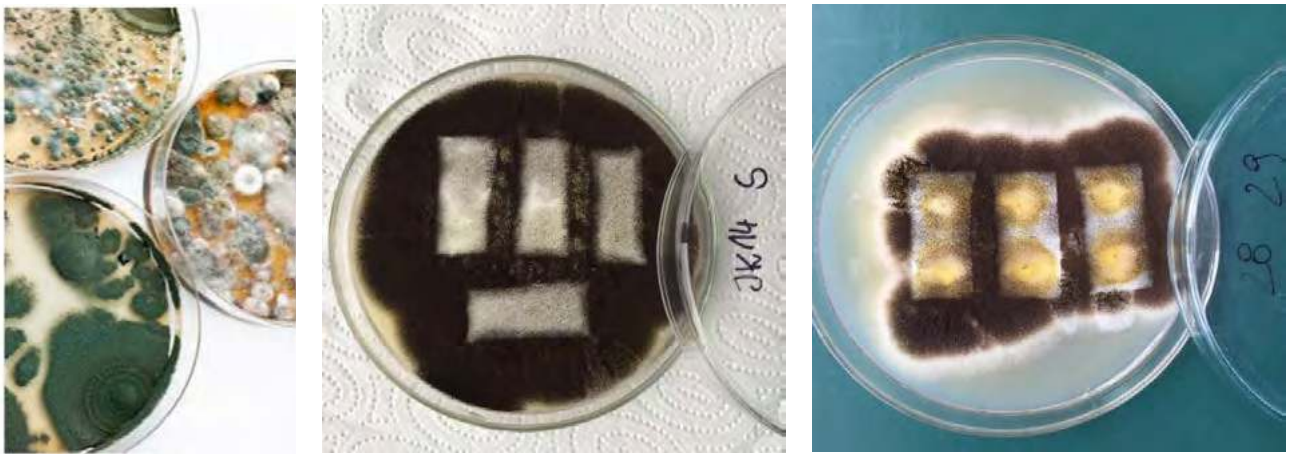
Zwierzęta karmione skażoną paszą mogą przenosić produkty metabolizmu aflatoksyn do jaj, produktów mlecznych i mięsa, a tym samym mogą być na nie narażeni ludzie.

U bydła narażonego na aflatoksyny zauważalna jest zmniejszona produkcja mleka. Nawet niewielkie ilości aflatoksyn przyjmowane przez zwierzęta objawiają się zwiększoną wrażliwością stada na choroby oraz nieskuteczność szczepień (wytworzenie niepełnej odporności), co jest obserwowane szczególnie u drobiu, świń i bydła. Chroniczne przyjmowanie aflatoksyn (głównie AFB1) w paszy także powoduje osłabienie układu immunologicznego, co zwiększa szanse na wystąpienie chorób wirusowych i bakteryjnych. Leczenie zatruć aflatoksynami opiera się na odstawieniu paszy zanieczyszczonej toksynami, podawaniu witaminy E i preparatów selenu oraz na leczeniu objawowym.

Trichoteceny są toksyczne dla trzody chlewnej, drobiu, koni oraz bydła. Do zakażenia może dochodzić drogą pokarmową, oddechową, a także przez skórę, w wyniku czego może nastąpić uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, szpiku kostnego, a także narządów miąższowych.

Zatrucia **zearalenonem** (T2) u zwierząt objawiają się zmniejszonym przyjmowaniem paszy, bólami brzucha, zapaleniem żołądka (u przeżuwaczy mogą powstać wrzody w przedżołądkach), a także krwawieniem z przewodu pokarmowego. Toksyna T2 może powodować także zaburzenia w rozrodzie. Wysokie stężenia tej mykotoksyny wywołują niepłodność, poronienia oraz mumifikacje płodów. Na poziomie molekularnym regularne pobieranie przez zwierzęta toksyny T2 z paszą prowadzi do zatrzymania syntezy DNA i RNA w skórze, przewodzie pokarmowym i szpiku kostnym, co powoduje żywieniową toksyczną aleukię (żywieniową białaczkę toksyczną). Immunosupresyjne działanie tej toksyny nie jest do końca poznane, przypuszcza się jednak, że jest ona inhibitorem biosyntezy makromolekuł

eprasa.pl 14612527ec



Fot 6. Szalki Petriego z różnymi gatunkami grzybów pleśniowych (na środku i po prawej porost płytek testowych z grzybami pleśniowymi *Aspergillus Niger*)

układu immunologicznego. Ostre zatrucie prowadzi do zatrzymania krążenia i śmierci. Jako jedna z niewielu mykotoksyn nie wykazuje jednak działania karcinogennego.

Fumonizyny oddziałują na zwierzęta skarmiane zanieczyszczonymi paszami tak, że te wydalają toksyny z mlekiem. Najgroźniejsze są one dla koni, u których przy skarmianiu w paszy na poziomie 8 ppm przez 7-35 dni przyczyniają się do rozwoju leukoencefalomalacji, a w konsekwencji do upadków zwierząt. U trzody chlewnej powodują wodopiersie, obrzęk płuc i mózgu, co może być także bezpośrednią przyczyną upadków tych zwierząt. U wszystkich gatunków zwierząt i człowieka działają hepatotoksycznie, nefrotoksycznie, neurotoksycznie i immunotoksycznie. U przeżuwaczy objawy są łagodniejsze, ponieważ są one mniej wrażliwe na fumonizyny.

Bezpieczeństwo żywności

W profilaktyce zatruć mykotoksynami w przypadku zwierząt główną rolę pełni dokładna kontrola składników paszowych, przeznaczonych do przygotowania, czyli poddanie paszy precyzyjnym badaniom laboratoryjnym celem określenia poziomu mykotoksyn. W celu zapobiegania narażeniu ludzi na mykotoksyny w żywności, należy unikać mechanicznego uszkadzania płodów rolnych oraz gotowych wyrobów żywnościowych, a co najistotniejsze – zmniejszyć poziom wilgoci i utrzymywać niskie temperatury podczas przechowywania żywności.

Mykotoksyny występują jednak w produktach spożywczych i w paszach w bardzo niewielkich ilościach. Ich analizy oparte są na właściwościach fizykochemicznych związków i przebiegają w trzech etapach: 1. ekstrakcji najczęściej za pomocą chloroformu lub acetonitrylu, 2. oczyszczeniu ekstraktów z zanieczyszczeń przeszkadzających we właściwej analizie i 3. oznaczeniach jakościowych i ilościowych przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej, gazowej lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Powszechnie stosowane są także metody oznaczania mykotoksyn z wykorzystaniem testu ELISA. Do badań związanych z oznaczaniem obecności ochratoksyny A we krwi i tkankach zwierząt można stosować również metodę spektrofluorometryczną.

Produkty rolne i wytworzone z nich produkty żywnościowe muszą być jednak regularnie badane na obecność mykotoksyn, dla których zostały określone graniczne zawartości przez Unię Europejską, w tym w Polsce**.** Trzeba podkreślić, że w Polsce od wielu lat żywność badana jest na obecność mykotoksyn, przy czym zanieczyszczenia tego rodzaju zdarzają się rzadko, a produkty je zawierające są bezwzględnie eliminowane z rynku. Żywność importowana, taka jak orzechy czy owoce suszone, będące produktami o stosunkowo wysokim ryzyku zanieczyszczenia mykotoksynami, podlega specjalnej kontroli granicznej przed wejściem na teren Unii Europejskiej, w tym Polski. Poniżej zestawiono przykładowe wartości graniczne zawartości mykotoksyn przyjęte w Polsce, przez UE i Światową Organizację Zdrowia dla niektórych produktów spożywczych wyrażone w µg/kg.

Światowa Organizacja Zdrowia i Unia Europejska zalecają jako maksymalne dopuszczalne stężenie 50 µg/L patuliny w soku jabłkowym (ogólniej – w napojach owocowych). Dla stałych produktów jabłkowych Unia Europejska określiła limit 25 µg/kg, a w przypadku pokarmów przeznaczonych dla niemowląt – poniżej 10 µg/kg.

Dla aflatoksyny B w ziarnach zbóż i pokrewnych produktach określono granicę 2 µg/kg /kg, a dla mieszaniny B+B1+G+G1 – 4 µg/kg. Z kolei zawartość aflatoksyny M w surowym mleku i jego produktach nie może przekraczać 0,05 µg/kg. Zearalenon w mące i otrębach może występować na poziomie poniżej 200 µg/kg, w ciastkach i przekąskach poniżej 50 µg/kg. Zawartość fumonizyny w ziarnach zbóż nie może przekraczać 2000 µg/kg, a w mące i kaszach – 1000 µg/kg.

Ponadto w laboratoriach na całym świecie prowadzi się badania różnych nowo syntetyzowanych związków chemicznych pod kątem ich potencjalnej aktywności grzybobójczej względem różnych gatunków grzybów pleśniowych zagrażających życiu ludzi i zwierząt oraz produktów rolnych i żywnościowych. Fot. 6 prezentuje grzyby pleśniowe porastające na szalkach Pietriego. Na środku i po prawej stronie uwidocznione zostały testy płytkowe związków chemicznych o potencjalnych właściwościach grzybobójczych. Na środkowym zdjęciu widoczny jest pełny porost dla płytek z testowanymi związkami, co oznacza, że

eprasa.pl 14612527ec

związki te nie wykazują działania grzybobójczego. Po prawej stronie natomiast na płytkach widoczne są żółte plamki nieporośnięte grzybnią, a zatem w tym przypadkuzwiązki wprowadzone na płytki wykazują działanie grzybobójcze.

Podsumowanie

Chemicznie scharakteryzowanych zostało już około 300 mykotoksyn, z czego 20 to substancje występujące na i w artykułach spożywczych, co ma duże znaczenie dla bezpieczeństwa żywności. Wpływ różnych mykotoksyn na zdrowie ludzi i zwierząt jest znacznie zróżnicowany, zależy on od rodzaju toksyny, jej dawki, a także czasu przyjmowania tych związków z pożywieniem lub paszą. Schorzenia powstające u zwierząt, będące efektem przyjmowania mykotoksyn są zdecydowanie niekorzystne ekonomicznie, gdyż zmniejszają wydajność zwierząt, wywołują zaburzenia rozrodu, upadki, niezdatność do spożycia przez ludzi czy też inne zwierzęta, z powodu bezpośredniego narażenia na mykotoksyny obecne w mięsie chorych zwierząt.

Sposobem na uniknięcie zatrucia jest zapobieganie wystąpienia grzybów na roślinach już na etapie wzrostu bądź szybkie wykrywanie i eliminacja skażonych produktów. Niezwykle istotne są działania profilaktyczne zmierzające do zminimalizowania powstawania i rozwoju mykotoksyn na różnych produktach żywnościowych oraz paszach dla zwierząt, co w znacznym stopniu pozwoli ograniczać rozwój mykotoksykoz przez nie powodowanych.

Zadania.

Zadanie 1

Przeanalizuj budowę cząsteczek poszczególnych aflatoksyn i zaproponuj, jaką reakcję charakterystyczną stosowaną w chemii organicznej można zastosować do odróżnienia np. aflatoksyny B1 od B2?

Odpowiedź: reakcja z wodą bromową: w przypadku aflatoksyny B1 nastąpi odbarwienie, gdyż brom ulegnie addycji do wiązania >C=C< w pierwszym pierścieniu, natomiast aflatoksyna B2 nie ma w swojej strukturze wiązania >C=C<.

Zadanie 2

Na podstawie wzorów strukturalnych zaprezentowanych na Rys. 1 napisz wzory sumaryczne wszystkich aflatoksyn oraz oblicz zawartość (w % mas.) węgla, wodoru i tlenu w tych cząsteczkach.

Odpowiedź:

G1: $C_{17}H_{12}O_7$, M = 328 g/mol, %C = 62,19, % H = 3,67 i %O = 34,14.

G2: $C_{17}H_{14}O_7$, M = 330 g/mol, %C = 61,82, % H = 4,24 i %O = 33,34

B1: $C_{17}H_{12}O_6$, M = 312 g/mol, %C = 65,38, % H = 3,85 i %O = 30,77

B2: $C_{17}H_{14}O_6$, M = 314 g/mol, %C = 64, 97, % H = 4,46 i %O = 30,57

M1: $C_{17}H_{12}O_7$, M = 328 g/mol, %C = 62,19, % H = 3,67 i %O = 34,14

M2: $C_{17}H_{14}O_7$, M = 328 g/mol, %C = 61,82, % H = 4,24 i %O = 33,34.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Literatura:

[1] Seńczuk W. Toksykologia, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999.
[2] Jarzynka S., Dąbkowska M., Netsvyetayeva I., Swoboda-Kopeć E., Mikotoksyny – niebezpieczne metabolity grzybów pleśniowych, Medycyna Rodzinna 2010, 4, 113.
[3] Nitsch-Osuch A., Wardyn K.A., Choroszy-Król T., Zakażenia wywołane patogenami atypowymi w praktyce lekarskiej. Wydawnictwo Medyczne Górnicki, 2007.
[4] Pląskowska E., Korol M., Ogórek R., Grzyby występujące w pomieszczeniach klimatyzowanych. Część II. Mikologia Lekarska 2012, 19, 1, 27.
[5] Aflatoxin Toxicity. Aayush Dhakal; Evelyn Sbar. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557781/
[6] Marchese S., Polo A., A. Ariano, S. Velotto, S. Costantini, Severino L. Aflatoxin B1 and M1: Biological Properties and Their Involvement in Cancer Development. Toxins (Basel). 2018, 24, 10, 6.
[7] Kumar P., Mahato D.K., Kamle M., Mohanta T.K., Kang S.G., Aflatoxins: A Global Concern for Food Safety, Human Health and Their Management. Front Microbiol. 2016, 7, 2170.
[8] Khlangwiset P., Shephard G.S., Wu F. Aflatoxins and growth impairment: a review. Crit. Rev. Toxicol. 2011, 41, 9, 740.
[9] Voth-Gaeddert L.E., Stoker M, Torres O, Oerther DB. Association of aflatoxin exposure and height-for-age among young children in Guatemala. Int. J. Environ. Health. Res. 2018, 28, 3, 280.
[10] Timbrell J. Paradoks trucizn – substancje chemiczne przyjazne i wrogie. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2013, 248.
[11] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Dieter Schrenk, i inni, Risk assessment of ochratoxin A in food. EFSA Journal 2020, 18, 5, 6113. https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/6113
[12] Boonen J., Malysheva S.V., Taevernier L., Diana Di Mavungu J., De Saeger S., De Spiegeleer B. Human skin penetration of selected model mycotoxins. Toxicology. 2012, 15, 301, 1-3, 21.
[13] Patulin. Karta charakterystyki Sigma Aldrich. zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006.
[14] Liu Y, Wu F. Global burden of aflatoxin-induced hepatocellular carcinoma: a risk assessment. Environ Health Perspect. 2010, 18, 6, 818.
[15] Williams J.H., Phillips T.D., Jolly P.E., Stiles J.K., Jolly C.M., Aggarwal D. Human aflatoxicosis in developing countries: a review of toxicology, exposure, potential health consequences, and interventions. Am J Clin Nutr. 2004,80, 5, 1106-1122.
[16] Ammari M.I., El-Naggar M.A. Screening and characterization of fungi and their associated mycotoxins in some fruit crops. International Journal of Advanced Research. 2014, 2, 1216.
[17] Close W. H. Mikotoksyny w produkcji trzody chlewnej- konsekwencje i kontrola. Choroby świń – monografia. 2013, 533.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej

W przypadku „klasycznych" reakcji zazwyczaj wydaje się, że problem wyboru metody rozwiązania nie wymaga zbyt wielkiego namysłu ze strony ucznia lub nauczyciela. Zauważmy, że gdy jakaś reakcja pojawia się w innym kontekście tematycznym niż procesy utleniania i redukcji, pierwszeństwo wyboru ma na ogół metoda intuicyjna, znana i stosowana od najwcześniejszych etapów nauczania chemii. Reakcje tradycyjnie traktowane jako redoks, przebiegające w roztworach wodnych i omawiane w typowych kontekstach chemii analitycznej i elektrochemii, zazwyczaj są rozwiązywane którąś z metod wykorzystujących bilanse realnych lub fikcyjnych ładunków elektrycznych. Prawdopodobnie rzadko pojawiają się sytuacje, gdy wybór metody znajduje się wśród celów dydaktycznych lub gdy osoba rozwiązująca zadanie zostaje postawiona przed autentycznym dylematem, jaką procedurę obliczeniową wybrać, aby sprawnie otrzymać prawidłowy wynik.

eprasa.pl 14612527ec

Nie wszystko drożeje…

ROCZNIK 2021
75% taniej!

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/roczniki/

eprasa.pl 14612527ec

- 3 zestawy zadań powtórzeniowych
- Próbny arkusz maturalny – poziom rozszerzony
- Przykładowy arkusz maturalny
- Matura próbna na Uniwersytecie Jagiellońskim

Nowe wydanie specjalne – wersja cyfrowa – plik PDF

Szczegóły i formularz zamówienia – www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 14612527ec