

Let it grow!
Chemia po angielsku

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2
marzec/kwiecień 2022
357 (LXV) indeks 354562
CENA 35,00 zł
(w tym 8% VAT)

Zagadnienia usunięte
z egzaminu maturalnego
w 2023 i 2024 roku



Rok 2022 Rokiem
Ignacego Łukasiewicza

Zadania z 68. Krajowej
Olimpiady Chemicznej

DOŚWIADCZENIA

Nieco inne
wskaźniki pH

Nie tylko woda!
Związki chemiczne
w ogórkach



PRENUMERATA 2022

PRZEDŁUŻ LUB ZAMÓW!



Zamów wydanie darmowe!

PRENUMERATA:

- w wersji drukowanej,
- w wersji elektronicznej (pliki PDF),
- roczna,
- półroczna.

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



Szanowni Państwo!

Niewątpliwie jedną z najważniejszych dla środowiska polskich chemików informacją jest ogłoszenie przez Sejm Rzeczypospolitej Polskiej roku 2022 – Rokiem Ignacego Łukasiewicza, pioniera polskiego przemysłu naftowego. Dzięki inicjatywie Pana Dr. Kazimierza Mikulskiego możemy pokazać postać naszego znakomitego rodaka także jako oddanego swojej Ojczyźnie społecznika i filantropa.

W trosce o różnorodność naszych propozycji zapraszam Państwa następnie do lektury na swój sposób unikatowego opracowania Pani dr Joanny Kurek o... chemii ogórków. Artykuł ten ostatecznie rozprawia się z popularnym w mediach stwierdzeniem, iż „ogórki to sama woda”, choć oczywiście żaden ogórek wyglądem w najmniejszym nawet stopniu wody nie przypomina i *vice versa*. Co więcej, nawet jeżeli woda stanowi aż 96% jego masy, to pozostałe 4% wystarcza, aby wypełnić je licznymi związkami organicznymi i nieorganicznymi, dzięki którym ogórki mają charakterystyczną barwę, kuszący smak i niepowtarzalny na swój sposób zapach, ale także konkretne własności odżywcze i prozdrowotne.

Zielone ogórki to jednak tylko wstęp do feerii barw, jakie oferujemy Państwu w tym numerze. Pan mgr Marek Ples, jak zawsze barwnie – w każdym sensie tego słowa – wprowadzi Państwa tym razem w świat mało znanych wskaźników pH, po części o bardzo zaskakujących nazwach... Od czasu do czasu nasze czasopismo staje się także forum wymiany poglądów i nauczycielskich doświadczeń – tym razem dotyczy to problematyki nowej nomenklatury związków organicznych, poruszonej w dwóch poprzednich numerach przez zespół Autorów z Gliwic i Rybnika, którzy teraz swoim kolejnym opracowaniem odpowiadają na otrzymane uwagi i pytania nauczycieli. Do nauczycieli adresowana jest również swoista podróż w przyszłość – dokonane przez Autorów 3ECH EDUKACJI zestawienie zagadnień, które zostaną dopiero usunięte z egzaminu maturalnego w roku 2023/2024, do czego warto jednak już teraz się przygotować. Z kolei Pani mgr inż. Anna-Maria Tryba udzieli pomocy w opanowaniu anglojęzycznej terminologii związanej z naturalnymi i sztucznymi nawozami. Na koniec, zamieszczamy ostatni materiał z IChO i zadania z II etapu 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej.

Proszę też zwrócić uwagę na zamieszczoną na s. 50 informację o wrześniowym, 64. Zjeździe Naukowym PTChem w Lublinie, w której Sekcja Dydaktyki i Historii Chemii zawarła szczególne zaproszenie dla nauczycieli, wraz z ofertą wsparcia udziału w tym spotkaniu.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

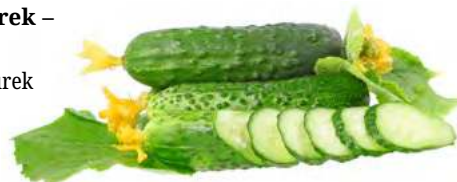
Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

• Różne oblicza grafenu • Najmniejsza bateria świata • Brakujące ogniwo... • Ile waży neutrino?

6 Ogórek, ogórek zielony ma garniturek – znane warzywo o nieznanym składnikach odżywczych • Joanna Kurek

Powszechnie wiadomo, że ogórki zawierają w swoim składzie przede wszystkim wodę (ok. 96%) oraz różne sole mineralne, ale mniej znany jest fakt, że w ich składzie znajdują się także związki takie, jak: witaminy, węglowodany, aminokwasy i kwasy tłuszczowe, a także różne flawonoidy, steroidy, fitoestrogeny, terpenoidy, pektyny, kwasy fenolowe, taniny, lignany, śladowe ilości olejków eterycznych oraz kukurbitacyny, odpowiedzialne za gorzki posmak.



13 Rok 2022 „Rokiem Ignacego Łukasiewicza” – Sejm ustanowił w 200. rocznicę urodzin i 140. rocznicę śmierci • Kazimierz Mikulski

Z wykształcenia farmaceuta, podczas pracy w aptece prowadził badania nad destylacją ropy naftowej, z której udało mu się wydzielić naftę. Wśród dokonań Łukasiewicza Sejm wymienił utworzenie w 1861 r. na ziemiach polskich pierwszej na świecie kopalni ropy naftowej – roponośny szyb „Wojciech” w Bóbrce w powiecie krośnieńskim, a następnie uruchomienie kilku rafinerii. Wynalazł także lampę naftową.



Olimpiady i konkursy

18 68. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne i laboratoryjne • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

35 53. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 25.07-2.08.2021 r. Rozwiązania zadań teoretycznych – część 2. • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski

Metodyka i praktyka szkolna

37 Wiosenne porządki, czyli jakie zagadnienia zostały usunięte z egzaminu maturalnego w roku 2023/2024

• Agnieszka Czub-Czech, Kamil Czech

40 Nomenklatura związków organicznych w pytaniach nauczycieli • Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Jerzy Maduzia

42 Chemia po angielsku. Let it grow! A few words about fertilizers • Anna-Maria Tryba

44 Nieco inne wskaźniki pH

• Marek Ples

W praktyce szkolnej zamiast pH-metrii wykorzystuje się wskaźniki kwasowo-zasadowe. W ten sposób określa się substancje (lub ich mieszaniny) zmieniające swoją barwę pod wpływem odczynu środowiska.



48 Jak szybko polimer zwinie się w kłębek? • Magdalena Osiał

50 Informacja o 64. Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

CENA 35,00 zł
(w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

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 tanięcie** ScanSystem.pl Ewa Szelażyńska **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.

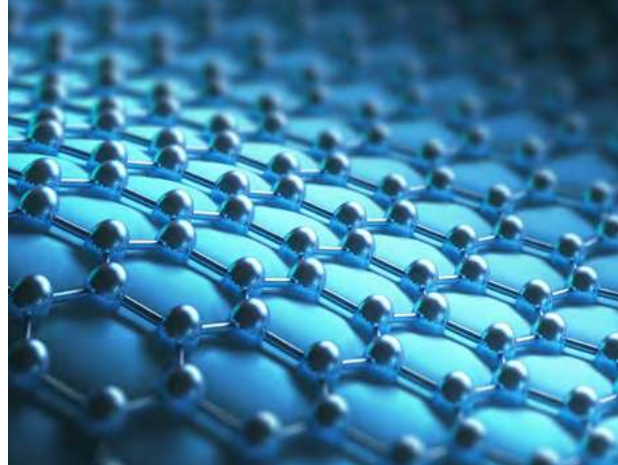
Różne oblicza grafenu

O grafenie napisano już wiele, także na łamach naszego czasopisma, ale wciąż odkrywane są kolejne jego potencjalne zastosowania, które warto krótko zestawić, a które są dziełem m. in. polskich uczonych. Można wspomnieć o tocących się m. in. w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, pod kierunkiem prof. Ewy Sawosz-Chwalibóg, badaniach nad zastosowaniem grafenu w onkologii. Okazało się, że grafen, przylegając do zmienionych nowotworowo miejsc wytwarza wokół nich ciekłą warstwę, odcinającą im doływ tlenu i innych składników odżywczych i w konsekwencji powodującą obumarcie patologicznych komórek. Z kolei, obecność atomów tlenu w strukturze tlenu grafenu, w połączeniu z płaską strukturą, zapewnia jego wysoką biokompatybilność, umożliwiającą wykorzystanie jako nośnika do rozprowadzania leków w obrębie organizmu.

Znane są także zastosowania grafenu jako bioczuJNIKA, w tym jako składnika elektrochemicznych immunosensorów – jeden z nich pozwolił na wykrywanie istotnego biomarkera nowotworowego: alfa-fetoproteiny. Badania Katalońskiego Instytutu Nanonauki i Nanotechnologii wykazały jeszcze bardziej wyrafinowane zastosowanie grafenu do konstrukcji czujnika, rejestrującego aktywność mózgu w zakresie częstotliwości poniżej 0,1 Hz, co ma umożliwić przewidywanie zbliżającego się udaru lub napadu epilepsji. Z kolei badania wpływu tlenu grafenu na bakterie *Escherichia coli* i *Enterococcus faecalis* wykazały jego antybakteryjne działanie. Ponadto okazało się, że niezróżnicowane komórki macierzyste układu kostnego, umieszczone na rusztowaniu grafenowym, ulegały przyspieszonemu zróżnicowaniu.

Kolejny polski ślad w zastosowaniach grafenu dotyczy użycia powłoki grafenowej w stentach naczyniowych, wprowadzanych do naczyń krwionośnych o przepływie krwi zmniejszonym przez zmiany miażdżycowe. Nad osiągnięciem tym pracowali naukowcy z Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu oraz Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN.

Więcej problemów nastręczyły próby zastosowania grafenu i jego pochodnych w stomatologii. Choć celem było poprawienie jakości materiałów dentystycznych poprzez optymalizację działania grafenu na komórki macierzyste zębów, szybko okazało się (na szczęście w warunkach *in vi-*



tro), że zredukowany tlenek grafenu jest silnie toksyczny, a niezredukowany tlenek niestety także, choć znacznie słabiej. Z kolei grafen domieszczony azotem uszkadzał błony śluzowe... Nie jest to więc panaceum...

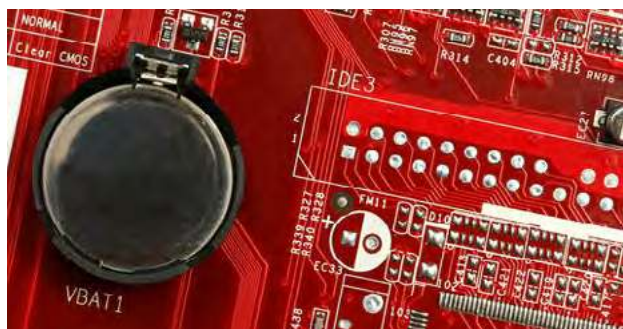
Jednak entuzjastów (szczególnie zminiaturyzowania) fotowoltaiki może zainteresować ostatnie odkrycie niemieckich i amerykańskich naukowców o nienaturalnie silnej absorpcji promieniowania w namagnesowanym grafenie, co oznacza, iż pochłanianie on promieniowanie z obszaru większego niż on sam – ma to miejsce, gdy dochodzi do rezonansu częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego z ruchem elektronów w grafenie...

Po tych wszystkich znaczących lub ograniczonych sukcesach trzeba w końcu zapytać o wpływ wytwarzanego w coraz większych ilościach grafenu na środowisko. Naukowcy z *Bourns College of Engineering* w Kalifornii wykazali, że obecność grafenu w wodach gruntowych wywołuje wzrost stopnia jej twardości, a sam grafen w postaci nanocząstek osadza się na brzegach zbiorników wodnych, a także może przemieszczać się pod powierzchnię wody, zagrażając istnieniu wodnych roślin i zwierząt. Grozą powiało z Chin, gdzie naukowcy uznali, iż długotrwała ekspozycja na grafen może prowadzić do akumulacji jego nanocząstek w płucach, wątrobie i śledzionie, co może doprowadzić do poważnych, przewlekłych chorób tych narządów, np. do zwióknienia płuc. Dla kontrastu, zwiniałą w kapilarną rurkę warstwa grafenowa tworzy filtr do odsalania wody... Tak, grafen ma różne oblicza...

[1] <https://www.onet.pl/informacje/biotechnologiapl/grafen-w-medycynie-jaki-potencjal-drzemie-w-materiale-przyszlosci/qpk1n76,30bc1058>

[2] <https://www.chip.pl/2022/02/grafen-dziwnie-sie-zachowuje-naukowcy-tego-sie-nie-spodziewali/>

Najmniejsza bateria świata



Od największej bakterii przejdziemy do najmniejszej *baterii* świata, stanowiącej kolejny przejaw miniaturyzacji w elektronice, po takich wynalazkach jak „inteligentny kurz” (*smart dust*), czyli niemal niewidoczne urządzenia z czujnikami, które są w stanie monitorować temperaturę lub obecność substancji chemicznych. Problem w tym, że każde takie urządzenie wymaga zasilania, a więc możliwie zminiaturyzowanego akumulatora. Można wręcz powiedzieć, że to rozmiar mikrobaterii jest czynnikiem ograniczającym miniaturyzację takich urządzeń. Najmniejszy układ komputerowy, zaprezentowany w 2018 roku przez Uniwersytet Michigan, mierzył zaledwie 0,3 mm. Z kolei, ostatni rekord w dziedzinie

miniaturyzacji źródeł zasilania, został ustanowiony przez naukowców z *Chemnitz University of Technology*, którzy skonstruowali baterijkę mniejszą od... kryształka soli, w sposób zainspirowany z kolei... techniką składania rolady biszkoptowej [1, 2]. W tym celu na wafel krzemowy nakładano warstwy kolektorów prądu, elektrod z polimerów przewodzących, izolatorów i innych elementów konstrukcyjnych, po czym całość zwinęto w rolkę, tak jak przygotowuje się roladę. Tak sporządzony mikroakumulator pozwala na zasilanie mierzących temperaturę mikroukładów komputerowych przez 10 godzin. Wynalazek ten ma niewątpliwie ogromny potencjał aplikacyjny, choćby w medycynie do zasilania mikrosond mierzących np. poziom tlenu w głębokich tkankach czy tzw. urządzeniach Internetu Rzeczy.

Przy tej okazji warto zadać sobie pytanie o granice miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Jest możliwe, że właśnie dotarli do niej Chińczycy [3, 4], budując rekordowo mały tranzystor o bramce długości zaledwie 0,34 nm, wykorzystując w tym celu grafen, disiarczek molibdeny, ditlenek hafnu oraz anodyzowany glin.

[1] <https://geekweek.interia.pl/nauka/news-powstala-najmniejsza-bateria-swiatea-jest-mniejsza-niz-krysztd,nld,5845986>

[2] <https://www.tu-chemnitz.de/tu/pressestelle/aktuell/11109/en>

[3] <https://www.onet.pl/informacje/kopalniawiedzypl/koniec-miniaturyzacji-chinczycy-dotarli-do-granicy/q6zxd2,30bc1058>

[4] <https://www.nature.com/articles/s41586-021-04323-3>

Brakujące ogniwo...

Pojęcia „brakującego ogniwa” używamy w wielu przypadkach, gdy chcemy wyrazić godną wypełnienia nieciągłość w łańcuchu wydarzeń czy struktur, w tym – hierarchii żywych organizmów. Można więc postawić pytanie o „brakujące ogniwo” między organizmami jednokomórkowymi a ludzkimi komórkami. Odpowiedź może mieć postać odkrytej 10 lat temu, ale zidentyfikowanej dopiero pięć lat później w karaibskich lasach namorzynowych największej znanej dotychczas bakterii o wdzięcznej nazwie *Thiomargarita magnifica*. Każdy, kto bakterie mógł dotychczas dostrzec tylko pod mikroskopem, będzie zapewne zdumiony, bowiem *Thiomargarita magnifica* może mieć długość sięgającą... 2 cm i ma postać cienkich włókien występujących na powierzchni rozkładających się w bagnie liści namorzynów.

Oczywiście każde takie włókno jest jedną komórką, dla odróżnienia od podobnych, ale wielokomórkowych kolonii innych bakterii. Dotychczas naukowcy uważali, że teoretyczna górna granica wielkości bakterii to 2 mm. Tak wielka bakteria jak *Thiomargarita magnifica* zaciera granicę

między prokariotami i eukariotami. Co więcej, nietypowość tej bakterii polega także na jej ogromnym genomie, otoczonym błoną komórkową, co z kolei jest typowe dla ludzkich komórek – stąd koncepcja „brakującego ogniwa”. Badając ostatnio tę wielką bakterię, uczeni zauważyli pewne podobieństwo do innego, odkrytego wcześniej, ale też niemałego mikroba (wielkości ziarenka maku), który żywił się... siarką, a znaczną część jego objętości zajmował relatywnie duży worek wypełniony wodnym roztworem azotanów... *Thiomargarita magnifica* także ma taki ogromny błoniasty worek, zajmujący 73% jej objętości. Intensywne badania tego zagadkowego mikroba rozpoczęły się dopiero niedawno, może więc wkrótce przeczytamy o kolejnych zaskakujących cechach tego giganta.

[1] <https://geekweek.interia.pl/nauka/news-thiomargarita-magnifica-najwieksza-bakteria-znana-nauce,nld,5860984>

[2] <https://dzienniknaukowy.pl/planeta/odkryto-najwieksza-bakterie-na-swiecie-jest-tak-duza-ze-mozna-ja-zobaczyc-goly-okiem>

[3] <https://english.elpais.com/science-tech/2022-03-01/the-one-centimeter-long-bacterium-thats-visible-to-the-naked-eye.html>



Ile waży neutrino?

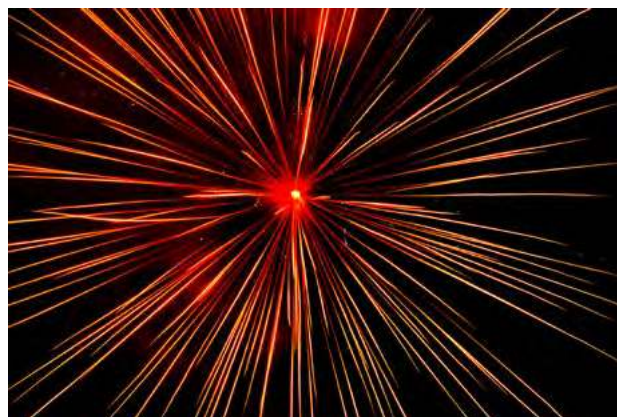
Problem masy tak ulotnej cząstki, jak neutrino jest ważny zarówno dla fizyka jak i chemika, a w kategoriach kosmologicznych może zdecydować o wyborze między permanentnym rozszerzaniem się Wszechświata a jego cykliczną kompresją i ekspansją. Cząstka ta została teoretycznie przewidziana przez Wolfganga Pauliego w 1930 roku, w celu dopełnienia bilansu energetycznego rozpadu promieniotwórczego beta minus – dla utrzymania zasady zachowania energii. Jej eksperymentalne potwierdzenie jest bardzo trudne ze względu na brak ładunku elektrycznego i niezwykle słabe oddziaływanie z materią – neutrino nieustannie i praktycznie niezauważalnie przez nas przenikają. Obrazowe porównanie mówi, że dla zatrzymania jednego neutrino potrzebne byłoby ustawienie na jego drodze otwianej płyty o grubości 9,5 bilionów kilometrów (odległość odpowiadająca 1 rokowi świetlnemu).

Dopiero w lutym br. międzynarodowy zespół badaczy pod kierunkiem Instytutu Technologicznego w Karlsruhe ogłosił, iż udało się doprecyzować masę neutrino. W tym celu wykorzystano aparaturę o długości 70 m, zawierającą promieniotwórczy tryt i spektrometr mierzący elektrony powstające w wyniku rozpadu beta minus (ściślej rzecz biorąc, powstaje wtedy ^3He , elektron i antyneutrino elektronowe). Trwające od 2019 roku pomiary zaowocowały teraz podaniem konkretnego wyniku, wyrażonego w elektronowoltach: neutrino waży **nie więcej** niż 0,8 eV (przeliczenia na masę można dokonać za pomocą znanej relacji równoważności masy i energii $E = mc^2$). Dla porównania, masa elektronu w tych jednostkach to 0,511 MeV ($9,11 \times 10^{-31}$ kg), protonu lub

neutronu – 0,938 GeV, a słynnej „Boskiej Cząstki”, czyli bozonu Higgsa – ok. 126 GeV. Oczywiście „nie więcej” to niesatysfakcjonujące określenie masy neutrino a dalsze badania, które mają potrwać do 2024 roku, powinny pozwolić na doprecyzowanie tego wyniku, który jednak już na obecnym etapie jest ogromnym sukcesem ze względu na zejście w pomiarach masy poniżej granicy 1 eV.

[1] <https://www.onet.pl/informacje/national-geographic-polska/ile-wazy-neutrino-fizycy-wlasnie-pobili-kolejny-rekord/s421kxp,30bc1058>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01463-1>



Ogórek, ogórek zielony ma garniturek

– znane warzywo o nieznanym składnikach odżywczych

Ogórki są warzywem łatwo dostępnym, ale ich skład chemiczny nie jest powszechnie znany. Choć tradycyjnie zaliczane są do warzyw, to jednak z biologicznego punktu widzenia ogórki są owocami jednorocznych roślin *Cucumis sativus* i zaliczane są do rodziny dyniowatych *Cucurbitaceae*. Innymi przedstawicielami tej rodziny są choćby dynie czy wszelkie gatunki melonów.

Joanna Kurek

Obecnie świeże ogórki można zakupić przez cały rok dzięki ich odmianie szklarniowej. Kilkadziesiąt lat temu nie było to jeszcze możliwe i wówczas w sezonie jesiennie-zimowo-wiosennym były dostępne jedynie jako produkt kwaszony. Wśród odmian ogórków rozróżnia się zatem gruntowe, szklarniowe, a także korniszony (Rysunek 1).

Powszechnie wiadomo, że ogórki zawierają w swoim składzie przede wszystkim wodę (ok. 96%) oraz różne sole mineralne, ale mniej znany jest fakt, że w ich składzie znajdują się także związki takie, jak: witaminy, węglowodany, aminokwasy i kwasy tłuszczowe, a także różne flawonoidy, steroidy, fitoestrogeny, terpenoidy, pektyny, kwasy fenolowe, taniny, lignany, śladowe ilości olejków eterycznych oraz kukurbitacyny, odpowiedzialne za gorzki posmak.

Wszystkie te substancje mają potwierdzone badaniami działania prozdrowotne na organizm człowieka.

Długa historia ogórków w skrócie

Ogórki są jednym z najstarszych gatunków roślin warzywnych na świecie. Pochodzą one z podzwrotnikowej części Azji i w tych rejonach nawet obecnie wznoszą dziko rosnące odmiany. Według najstarszych źródeł uprawę ogórka zapoczątkowano w Indiach i jest ona datowana na okres około 3000 lat p.n.e. W kraju tym już wtedy ogórki były znane ze swojego dobroczynnego działania na ludzki organizm, więc hodowano je zarówno ze względów spożywczych, jak i leczniczych – jako środek przeciwgorączkowy. Z Indii uprawa ogórków dotarła do Chin, Egiptu, Grecji oraz Włoch i to Rzymianie rozpowszechnili ten gatunek roślin na całą Europę. W Polsce uprawę ogórków

rozpoczęto w IX wieku, a wcześniej był to produkt handlowy sprowadzany z Bizancjum. Dzięki podróżom Krzysztofa Kolumba w XV wieku ogórki dotarły do Ameryki, a stamtąd ich nasiona zostały przeniesione na Haiti.

Na ziemiach polskich ogórki początkowo były uznawane za warzywo dla ludzi ubogich – najczęściej chłopów. Zostało to nawet ujęte w książce „W staropolskiej kuchni i przy polskim stole” autorstwa Marii Lemnis i Henryka Vitry'ego (pseudonimy literackie Tadeusza Żakieja) – mizeria stanowiła najprostsze, tanie danie z ogórków, zwykle jadane latem przez niezamożnych chłopów. Wartości ogórków doceniono dopiero w XVI wieku, a w kolejnych stuleciach, przyrządane z koprem, chrzanem i czosnkiem (jako ogórki kwaszone) nabrały wręcz cech naszej narodowej specjalności.

Zalety ogórków

Ze względu na wysoką zawartość wody ogórki korzystnie wpływają na nawodnienie organizmu, zwłaszcza gdy są spożywane w upalne letnie dni. Utrzymywanie odpowiedniego nawodnienia jest niezbędne do uzyskania prawidłowej perystaltyki jelit, zmniejsza ryzyko powstania kamieni nerkowych i ogólnie korzystnie wpływa na cały organizm. Co więcej, dieta zawierająca produkty – owoce i warzywa (takie jak ogórki) o dużej zawartości wody i jednocześnie niskiej kaloryczności w istotnym stopniu wpływa na obniżenie masy ciała. Ogórki zawierają przy tym cenne elektrolity.

Cenne składniki zawarte w ogórkach mają też dobroczynny wpływ na cerę. Z ogórków można pozyskiwać wodę ogórkową i olej z nasion ogórków, które wpływają kojąco na skórę w kosmetykach je zawierających.

Ogórki odznaczają się niskim indeksem glikemicznym = 15, dzięki czemu mogą spożywać je bez ograniczeń osoby chore na cukrzycę, a regularne spożywanie tego warzywa może nawet być pomocne w obniżeniu poziomu cukru we krwi. Zawarte w ogórku substancje stymulują bowiem uwalnianie insuliny przez trzustkę i tym samym przeciwdziałają hiperglikemii. Ponadto ogórki wykazują właściwości zasadowotwórcze, czyli wpływają na odkwasza-

nie organizmu. Z tego względu spożywanie soków ogórkowych jest wskazane dla osób cierpiących na zgagę czy refluks żołądkowo-przełykowy.

Składniki odżywcze zielonych ogórków

W poszczególnych elementach składowych budowy ogórków: zielonej skórce, miąższu (z którego można pozyskać ekstrakt owocowy, wodę owocową i sok) i pestkach znajdują się odmienne składniki chemiczne, zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. W celu dostarczenia organizmowi maksymalnej ilości składników odżywczych należałoby spożywać ogórki wraz z zieloną **skórką**, gdyż to głównie w skórce znajdują się: błonnik pokarmowy, minerały i witaminy.

Główne składniki odżywcze owocu ogórka podaje Tabela 1.

Z kolei w Tabeli 2 zestawione są składniki mineralne oraz witaminy i karotenoidy występujące w zielonych ogórkach.

Jak wynika z Tabeli 2, wprawdzie ogórki nie odznaczają się dużą zawartością witamin, to jednak zawierają inne cenne składniki o właściwościach prozdrowotnych. Dzięki

Tabela 1. Składniki odżywcze na 100 g surowego zielonego ogórka bez skórki

| składnik | woda [g] | kalorie [kcal] | białko [g] | tluszcze [g] | Węglowodany /cukry [g] | błonnik [g] |
|-----------|----------|----------------|------------|--------------|------------------------|-------------|
| zawartość | 96 | 15 | 0,8 | 0,2 | 3,1/2,0 | 0,7 |

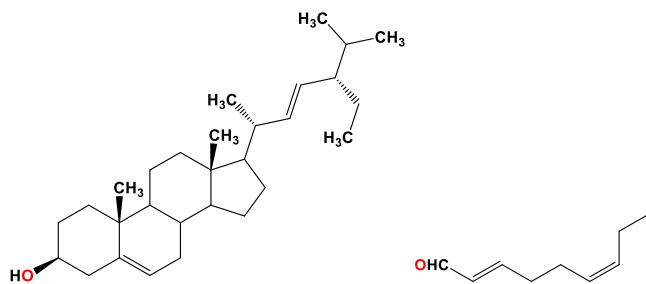
Tabela 2. Wybrane składniki mineralne, witaminy oraz inne substancje zawarte w 100 g surowego zielonego ogórka bez skórki

| Składnik | Zawartość | Składnik | zawartość |
|----------|------------|-----------------------|---------------|
| wapń | 15 g | witamina C | 25 mg - 4,5%* |
| żelazo | 0,9 mg | witamina K | 10,2 mg 21%* |
| magnez | 15 mg | witamina A | 0,12 mg |
| fosfor | 25 mg | β-karoten | 44 mg |
| potas | 136-147 mg | foliany | 19,9 mg |
| sód | 2,8 mg | luteina + zeaksantyna | 22,7 mg |

* dzienne zapotrzebowanie,



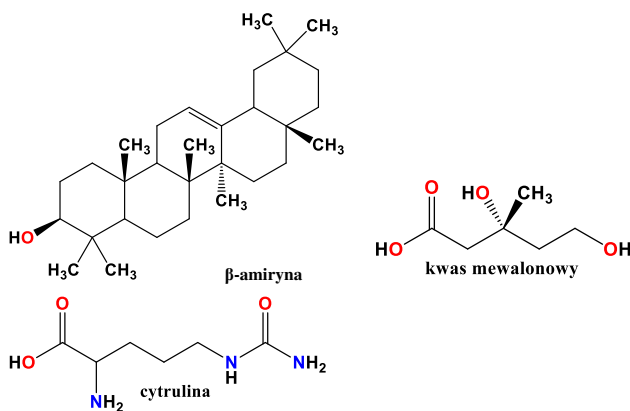
Rysunek 1. Ogórek szklarniowy (po lewej) i gruntowy (po prawej)



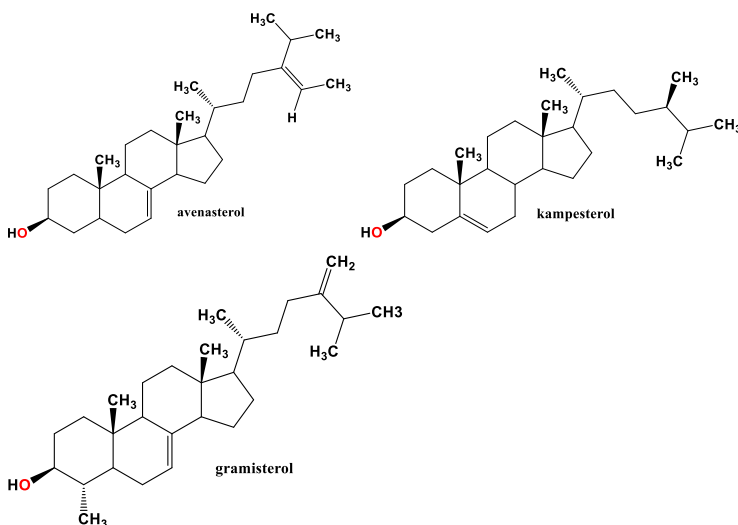
Rysunek 2. Wzory stigmasterolu (po lewej) i (2E,6Z)-nona-2,6-dienalu.

zawartości potasu ogórki wspomagają pracę serca i pomagają regulować ciśnienie krwi, a zawarte w nich sterole roślinne korzystnie wpływają na układ sercowo-naczyniowy, ponieważ obniżają poziom złego cholesterolu we krwi. Witamina K wpływa wraz z witaminą D korzystnie na absorpcję wapnia, co jest istotne dla utrzymania prawidłowego stanu układu kostnego.

Wśród steroli należy wskazać zawarty w zielonej części rośliny stigmasterol, a także inne fitosterole, m. in. (2E,6Z)-nona-2,6-dienal (Rys. 2) oraz filochinon (witaminę K₁).



Rysunek 3. Przykładowe związki organiczne zawarte w owocach – ogórku: wzór strukturalny cząsteczki β-amiryny, kwasu mewalonowego i cytruliny.



Rysunek 4. Wybrane fitosterole zawarte w nasionach (pestkach) ogórków

Owoc, czyli dokładnie zielony ogórek, zawiera także inne, liczne związki organiczne: β-sitosterol, α-tokoferol, β-karoten, β-amirynę (Rysunek 3), skwalen, kwas mewalonowy, kukurbitacyny A, B, C, E, aminokwasy (alaninę, argininę, cystynę, histydynę, izoleucynę, lizynę, metioninę, prolinę, serynę, cytrulinę, treoninę, tryptofan, tyrozynę, walinę, kwas glutaminowy) oraz heksanal, propanal, jednonienasycone kwasy tłuszczowe (kwas oleinowy), wielonienasycone kwasy tłuszczowe: kwas linolenowy, nasycone kwasy tłuszczowe: mirystynowy, palmitynowy, stearynowy, a także niewymienione wyżej witaminy: niacynę, kwas pantotenowy, ryboflawinę, pirydoksynę.

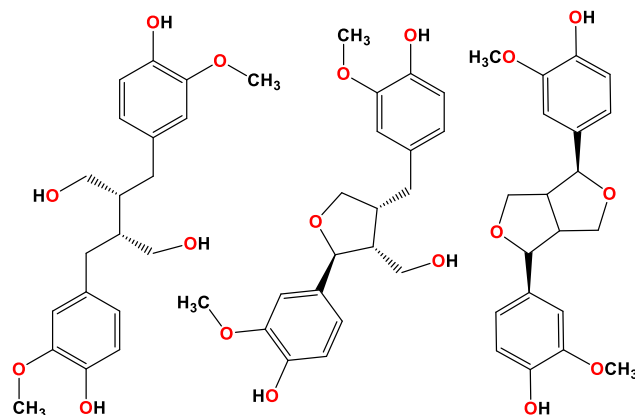
Nasiona ogórków, potocznie określane jako pestki, zawierają także różnorodne związki, w tym sterole zaliczane do **fitosteroli**: avenasterol, kampesterol, gramisterol (Rysunek 4), a także wyższe nasycone kwasy tłuszczowe (13,2%) i wyższe nienasycone kwasy tłuszczowe (linolenowy 52,4% i oleinowy 34,4%). Ponadto zawierają triterpenowe alkohole, np.: cykloartenol (10%), α-amirynę (2%), β-amirynę (5%), tarakserol (Zadanie 3), lupeol oraz wiele innych. Same jądra nasion zawierają 42% oleju i 42% białek.

Interesujące związki chemiczne zawarte w ogórkach

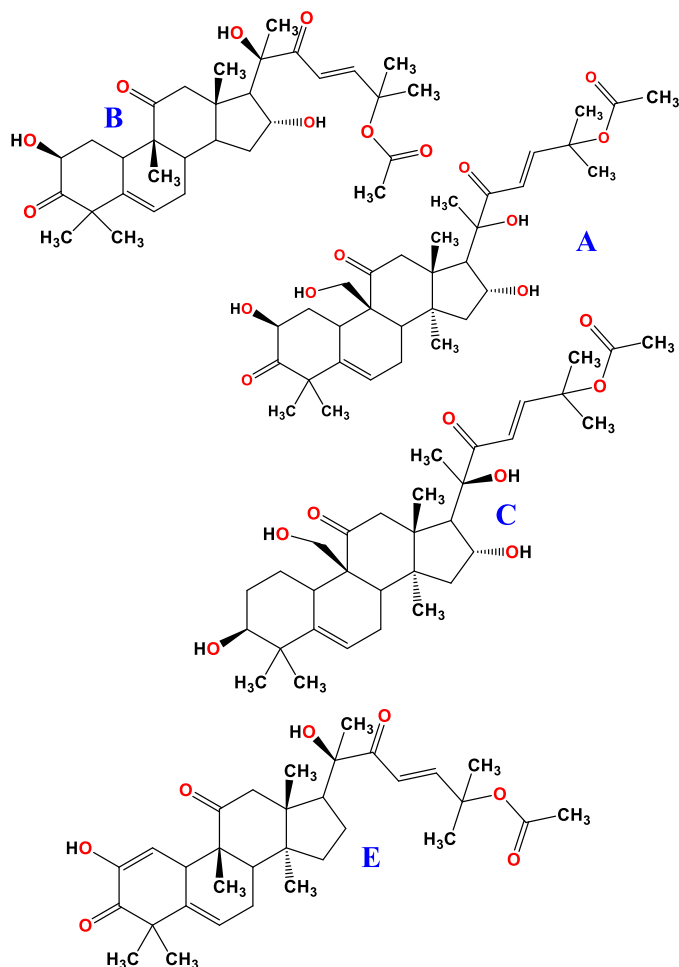
Wśród występujących w ogórkach związków o szczególnie pozytywnym znaczeniu należy zwrócić uwagę na **lignany, kukurbitacyny i fisetynę**.

Lignany (Rys. 5) znajdujące się w ogórkach są zaliczane do antyoksydantów, które wspomagają usuwanie z organizmu szkodliwych wolnych rodników, zapobiegają wystąpieniu chorób związanych z układem krwionośnym i przypisuje się im zatem także działanie przeciwnowotworowe, w odniesieniu do raka piersi, macicy czy jajników.

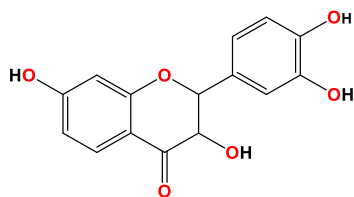
Podobnie przeciwnowotworowe działanie mają wykazywać **kukurbitacyny**, obecne także w innych rodzinach roślin: marzannowatych, pierwiosnkowatych, dyniowatych i begoniowatych. Ta grupa związków to wysoko utlenione czteropierścieniowe terpeny. Poszczególne kukurbitacyny oznaczone są literami A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, O,



Rysunek 5. Lignany występujące w ogórkach (od lewej do prawej): secoisolariciresinol, lariciresinol i pinoresinol



Rysunek 6. Wzory kukurbitacyn A, B, C i E zawartych w zielonych ogórkach.



Rysunek 7. Budowa cząsteczki flawonoidu fisetyny

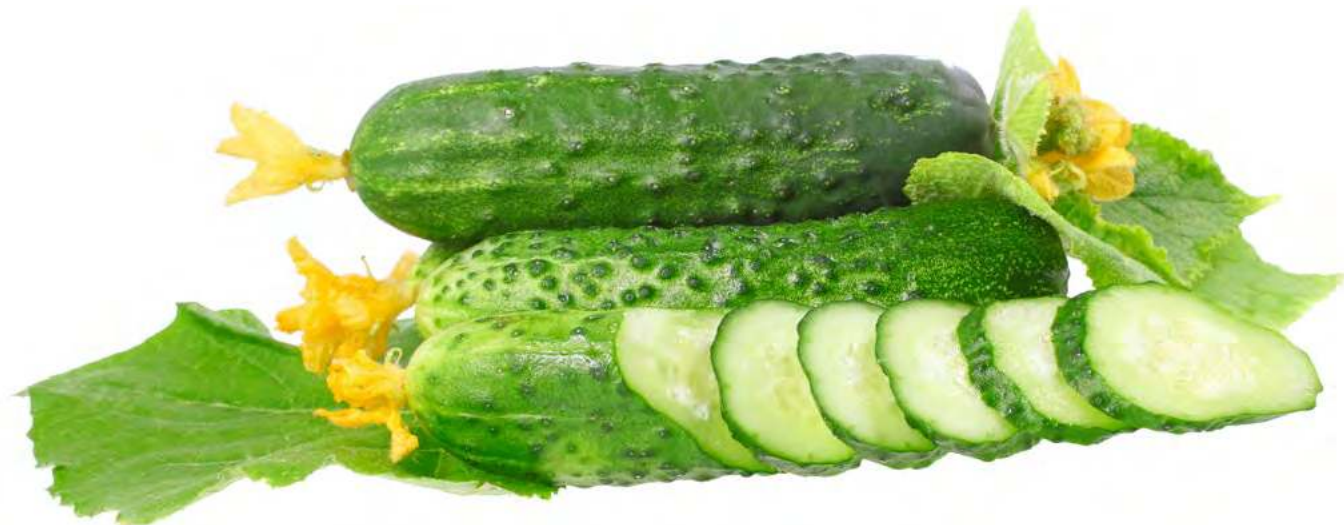
P, Q, R i S. Te, które są zawarte w ogórkach przedstawiono na Rysunku 6. W surowcach roślinnych cząsteczki te połączone są z odpowiednimi węglowodanami i tworzą glikozydy. To właśnie te związki nadają ogórkom szczególnego gorzko-cierpkiego posmaku, zwłaszcza końcówkom niektórych odmian ogórka gruntowego. Oczywiście jest więc, że gorzkich części ogórków nie należy unikać. Szczególnie ważna jest kukurbitacyna B, która hamuje wzrost komórek odpowiedzialnych za rozwój raka prostaty. Kukurbitacyny zawarte w ogórkach wspomagają także regulację uwalniania insuliny i metabolizm glikogenu wątrobowego, kluczowego hormonu w przetwarzaniu cukrów we krwi. Zawarte w ogórkach kukurbitacyny mają także pomagać w zapobieganiu miażdżycy.

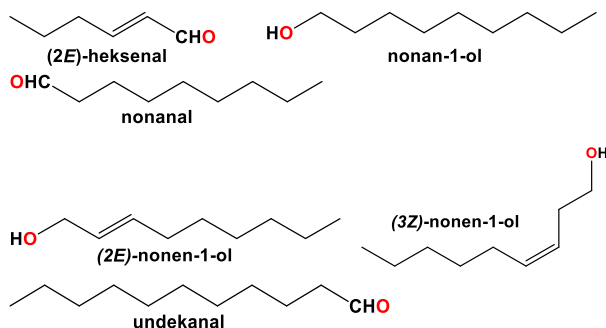
Poza tym za antynowotworowe i przeciwzapalne działanie odpowiedzialna jest także **fisetyna** (Rys. 7), roślinny polifenol z grupy flawonoidów, dopiero niedawno odkryty w ogórku. Poza ogórkami związek ten w różnych ilościach znajduje się także w truskawkach, jabłkach, winogronach, brzoskwiinach, pomidorach i cebuli. Związek ten poprawia pamięć i zdolność uczenia się, ma także zapobiegać rozwojowi choroby Alzheimera oraz ogólnie chronić komórki nerwowe przed starzeniem.

Źródło zapachu świeżych ogórków

Wśród omówionych wyżej składników ogórków znajdują się również substancje, składające się na odpowiednio skomponowaną gamę substancji zapachowych, nadającą ten szczególnie aromat, dzięki któremu mizeria ma tak wielu zwolenników. Lotne związki zapachowe docierające do jamy nosowej, a następnie do nabłonka węchowego wyposażonego w komórki receptorowe, powodują ich pobudzenie w odniesieniu do poszczególnych związków chemicznych. Przyłączenie określonej cząsteczki do receptora wywołuje impuls nerwowy. Z kolei pobudzenie nerwowe za pośrednictwem nerwów czuciowych (węchowych) przekazywane jest do ośrodków w korze mózgowej, w którym to miejscu powstaje wrażenie węchowe.

Dominującą substancją lotną wyizolowaną ze świeżego zmiksowanego ogórka jest (2*E*,6*Z*)-nona-2,6-dienal





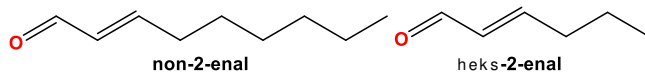
Rysunek 8. Wzory wybranych substancji zapachowych świeżych ogórków.

(Rys. 2), który jest również związkiem najważniejszym dla charakterystycznego zapachu ogórka. Pozostałe, przykładowe związki chemiczne będące składnikami wrażeń zapachowych świeżych ogórków zostały zestawione na Rys. 8.

Źródło smaku surowych ogórków

Wrażenia smakowe przy spożywaniu posiłków są równie ważne jak wrażenia zapachowe. Bódcze chemiczne – cząsteczki chemiczne obecne w spożywanych pokarmach – poza komórkami węchowymi odbierane są także przez komórki smakowe rozmieszczone na górnej powierzchni języka oraz na podniebieniu i gardle. Cząsteczki substancji znajdujących się w jamie ustnej rozpuszczają się w wodzie zawartej w ślinie wywołując podrażnienie komórek smakowych, co z kolei powoduje powstanie impulsów nerwowych. Impulsy nerwami czuciowymi docierają do odpowiednich ośrodków w korze mózgowej powodując powstanie wrażenia smakowego. W ogórkach związkami odpowiedzialnymi za te odczucia są głównie nienasycone aldehydy, w tym (2E,6Z)-

-nona-2,6-dienal (Rys 2.), a pozostałe przykłady zostały zestawione na Rys. 9.



Rysunek 9. Przykładowe związki wpływające na smak zielonych ogórków.

„Kiszenie” czy „kwaszenie”?

W ostatnich latach na etykietach ogórków przetworzonych w procesie fermentacji pojawiają się dwa różne zapisy określające ten proces: „kiszenie” i „kwaszenie”. Oba te terminy oznaczają dokładnie to samo – naturalny proces polegający na utrwalaniu warzyw w wyniku działania bakterii kwasu mlekowego. Fermentacja jest reakcją zachodzącą w komórkach roślinnych, w wyniku której cukry proste ulegają przekształcaniu do kwasu mlekowego. Potocznie zostało przyjęte błędne rozróżnienie, że „kiszenie” jest naturalnym procesem konserwacji warzyw w wyniku fermentacji mlekowej, a „kwaszenie” jest przyspieszoną wersją procesu „kiszenia” ogórków (czy też kapusty) poprzez dodanie roztworu kwasu octowego, przyspieszającego naturalny proces fermentacji, co ma prowadzić do uzyskania rzekomo mniej wartościowych produktów „kwaszonych”.

Oficjalnie jednak w literaturze fachowej, a także w polskich dokumentach prawnych opisujących produkty tradycyjne na stronach Ministerstwa Rolnictwa czy w Polskich Normach, prawidłowym terminem określającym naturalny proces utrwalania warzyw z udziałem bakterii kwasu mlekowego jest „kwaszenie”, a produkty otrzymane w ten sposób to ‘kwaszonki’. Przetwory z ogórków prezentuje Rys. 10.



Rysunek 10. Ogórki kwaszone, pikle, sałatka z zielonych ogórków

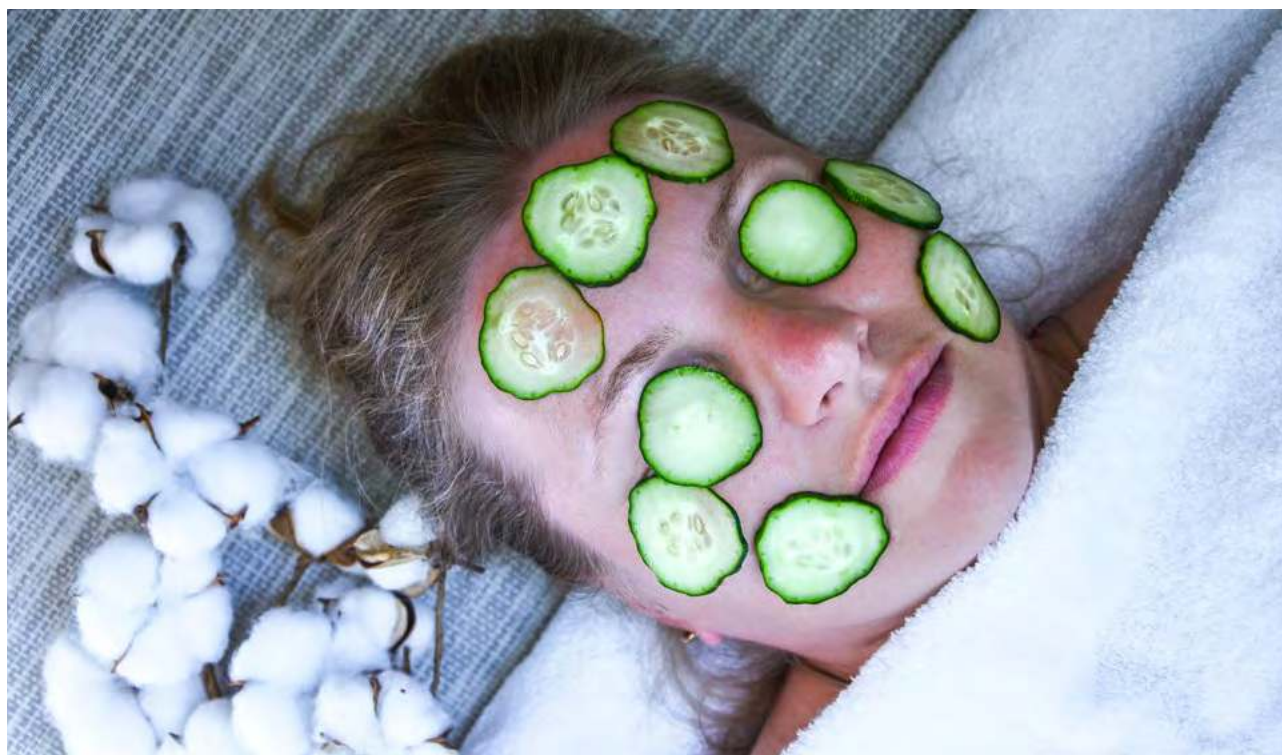


Foto – Dreamstime

Co lepsze – ogórek świeży czy kwaszony?

Świeże ogórki, w porównaniu z kwaszonymi, są bardziej ciężkostrawne i bardziej kaloryczne. Wprawdzie ogórki świeże są, w porównaniu z innymi potrawami, bardzo niskokaloryczne, to jednak proces fermentacji – kwaszenia, zamieniający cukry proste w kwas mlekowy, powoduje dodatkowe obniżenie ich kaloryczności. Ponadto, poza jedynymi w swoim rodzaju walorami smakowymi, jak niepowtarzalny orzeźwiający smak ogórków kwaszonych, obecność w nich bakterii kwasu mlekowego dodaje im wielu cennych właściwości prozdrowotnych. Bakterie kwasu mlekowego wpływają na regulowanie składu prawidłowej flory bakteryjnej jelita, która wspomaga trawienie i metabolizm. Ponadto w procesie fermentacji w ogórkach wytwarzają się izotiocyjaniiny, które mają działanie przeciwnowotworowe i przeciwnorodnikowe.

Bardzo istotne jest także to, że podczas procesu kwaszenia ogórki nie tracą swoich cennych składników odżywczych, a wręcz są w nie wzbogacane, gdyż następuje zwiększenie w takich warunkach ilości witaminy C oraz witamin z grupy B. Należy pamiętać, że te cenne składniki w miarę upływu czasu w trakcie kwaszenia przechodzą też do roztworu, w którym są zanurzone, a więc sam roztwór także jest wartościowy i może stanowić bazę zupy.

Skład ogórków kiszonych uzależniony jest także od wielkości owoców, co wpływa na reakcje cukrów w nich zawartych, od końcowego pH środowiska oraz tekstury sfermentowanych owoców. Zostało stwierdzone, że im większe były ogórki poddane procesowi fermentacji (średnica od mniej niż 27 do 51 mm), następowało zmniejszenie zawartości kwasu jabłkowego i zmiana pH, natomiast zawartość glukozy i fruktozy wzrastała.

Zastosowanie ogórków w chemii kosmetycznej

Ze względu na właściwości regeneracyjne ekstraktów z ogórków, wykorzystywane są one również w przemyśle kosmetycznym do produkcji kremów, toników i maseczek. W testach stwierdzono, że ekstrakty otrzymywane z ogórków nie wykazują działania fototoksycznego. Nawet przykładanie zwyczajnych plasterków ogórków do skóry twarzy wywołuje odczucie chłodzenia i nawilżenia, redukując napięcie i podrażnienia. Okład z plasterków ogórka przykładany na oczy pomaga natomiast w redukcji obrzęków powiek.

Podsumowanie

Ogórki nadają się do spożycia w wersji surowej, sałatek oraz surówek, jak również konserwowej czy kiszonej i są niskokaloryczne. Analiza ich składu chemicznego pozwala na zrozumienie, że choć składają się w większości z wody, to jednak – poza walorami smakowymi – dostarczają do organizmu także sole mineralne i witaminy, a także regulują gospodarkę wodną organizmu, korzystnie wpływając na funkcjonowanie układu pokarmowego. Ponadto są cennym źródłem różnorodnych złożonych związków organicznych, w tym o charakterze antyoksydantów, które wykazują dobroczynne działanie na organizm.

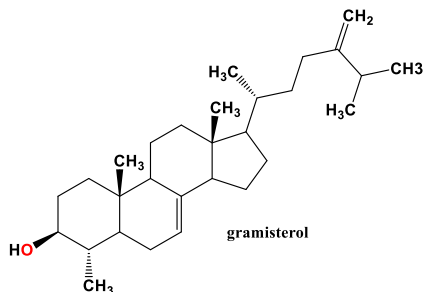
Zadania.

Zadanie 1. Gramisterol o wzorze sumarycznym $C_{29}H_{48}O$ jest jednym ze składników nasion ogórków, wykonaj obliczenia w celu określenia procentowej zawartości

węgla, wodoru i tlenu w tym związku. Wyniki zaokrąglaj do pierwszego miejsca po przecinku.

Odpowiedź: masa molowa = 412g/mol, %C = 84,5, %H = 11,7, %O = 3,8.

Zadanie 2. Znając wzór gramisterolu (Rys. 11) określ ilość wiązań typu σ i typu π , a także ilość grup hydroksylowych, metylowych i metylenowych.

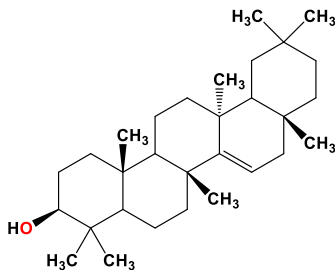


Rys. 11. Wzór strukturalny cząsteczki gramisterolu

Odpowiedź: Wiązań typu s: 54, Wiązań typu p: 2, Grup hydroksylowych: 1, Grup metylowych: 6, Grup metylenowych: 1

Zadanie 3.

Taraxerol, triterpenowy alkohol o wzorze sumarycznym $C_{30}H_{50}O$ ma budowę cząsteczki przedstawioną poniżej:



Analizując budowę oceń:

- a) czy może ulec reakcji estryfikacji z kwasem octowym, jeśli tak zapisz jej produkt.
- b) czy możliwa jest addycja wodoru, chloru, bromu? Jeśli tak, zapisz produkt reakcji z bromem

- c) czy możliwa jest addycja cząsteczek typu HX? Jeśli tak, zapisz produkt addycji H_2O .

Odpowiedź: a) tak, b) tak, c) tak.

Zadanie 4.

Lariciresinol (Rysunek 5), jest lignanem o wzorze sumarycznym $C_{20}H_{24}O_6$. Oblicz zawartość w %_{mas.} każdego z pierwiastków. Wyniki zaokrąglaj do pierwszego miejsca po przecinku.

Odpowiedź: M = 360 g/mol, C = 66,67%, O = 26,67 %, H = 6,66%.

Zadanie 5.

Analizując budowę cząsteczki lariciresinolu, jednego z lignanów występujących w zielonych ogórkach (Rysunek 5), odpowiedz czy:

- a) może ulegać reakcjom substytucji elektrofilowej do pierścienia benzenowego,
- b) wymień jakie i ile grup funkcyjnych ma ten związek w cząsteczce,
- c) czy w cząsteczce są asymetryczne atomy węgla, jeśli tak zaznacz i podaj ich ilość.

Odpowiedź: a) tak, b) grupy hydroksylowe: 3, grupy metoksykowe – OCH_3 :2, c) ma 3 asymetryczne atomy węgla.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza

Literatura:

- [1] Z. Lu, H.P. Fleming, R.F. McFeeters, Effects of fruit size on fresh cucumber composition and the chemical and physical consequences of fermentation. *Food Science*, 2002, 67, 8, 2934-2939.
- [2] D.A. Forss, E. A. Dunstone, E. H. Ramshaw, W. Stark The Flavor of Cucumbers. *Journal of Food Science* 2006, 27(1):90 – 93.
- [3] C. Rodríguez-García, C. Sánchez-Quesada, E. Toledo, M. Delgado-Rodríguez, J. J. Gaforio, Naturally Lignan-Rich Foods: A Dietary Tool for Health Promotion? *Molecules* 2019, 24, 917.
- [4] I. Pulok K. M. Neelesh, K. Nema, N. M. Birendra, K. Sarkar, Phytochemical and therapeutic potential of cucumber. *Fitoterapia*, 2013, 84, 227-236.
- [5] U. Kaushik, V. Aeri, S.R. Mir, Cucurbitacins – An insight into medicinal leads from nature. *Pharmacognosy Review*, 2015, 9, 17, 12-18.
- [6] <https://apetytnapolskie.com/ogorek-dlaczego-warto-go-jesc-dr-urszula-klosinska-institut-ogrodnictwa-w-skierniewicach/>
- [7] P. Maher How fisetin reduces the impact of age and disease on CNS function. *Front Biosci (Schol Ed)*. 2015, 1, 7, 58-82.
- [8] W. Mizerski, *Tablice chemiczne*. Wyd. III, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [9] T. R. Kemp, D. E. Knavel, L. P. Stoltz, Identification of some volatile compounds from cucumber. *J. Agric. Food Chem.* 1974, 22, 4, 717–718. <https://doi.org/10.1021/jf60194a006>
- [10] E. K. McMurtrie, S.D. Johanningsmeier, F. Breidt Jr., Ro.E. Price Effect of Brine acidification on fermentation microbiota, chemistry, and texture quality of cucumbers fermented in calcium or sodium chloride brines. *Food Science*, 2019, 5, 1129-1137.
- [11] Abdullah A. Alghasham, Cucurbitacins – A Promising Target for Cancer Therapy. *International Journal of Health Sciences*, 2013, 7, 1, 68-77.





Foto: NAC

Rok 2022 „Rokiem Ignacego Łukasiewicza”

– Sejm ustanowił w 200. rocznicę urodzin i 140. rocznicę śmierci

„
W skromnym laboratorium aptekarskim
zrodziła się i pracowała ta wielka, twórcza myśl,
która miała zmienić oblicze świata ...”
Nafta, 1932, nr 8-9

Kazimierz Mikulski

Uchwała podjęta 29 października 2021 r. głosi, że „Sejm Rzeczypospolitej Polskiej, szczególnie ze względu na wielkie i niezwykle zasługi Ignacego Łukasiewicza dla przemysłu i gospodarki Polski, a także Jego zaangażowanie w walkę o niepodległość Ojczyzny oraz dbałość o pracowników, ustanawia rok 2022 Rokiem Ignacego Łukasiewicza”.¹

W uchwale napisano, że „jako twórca i organizator przemysłu naftowego Ignacy Łukasiewicz doprowadził do rozwoju Podkarpacia, a stopniowo znacznej części polskich ziem pod zaborami, tworząc bardzo wiele miejsc pracy i podnosząc poziom życia mieszkańców”.²

Ustawodawca w ocenie postaci Ignacego Łukasiewicza dodał, że „Jego liczni następcy — przemysłowcy naftowi doprowadzili do rozkwitu tej gałęzi polskiej gospodarki. Na zapoczątkowanym przez Łukasiewicza procesie destylacji ropy naftowej bazuje współcześnie wiele gałęzi przemysłu chemicznego, kosmetycznego i nowoczesnych technologii. Także dzisiaj jest patronem przemysłu naftowo-gazowniczego i rafineryjnego w Polsce, a Jego dziedzictwo powinno być mocno i stale rozwijane oraz propagowane w Europie i na świecie”.³

W wskazanym dokumencie czytamy, że 200 lat temu, w marcu 1822 r., urodził się **Ignacy Jan Józef Łukasiewicz**, twórca światowego przemysłu naftowego. W 2022 r. przypada także 140. rocznica jego śmierci. „Należy on do zaszczytnego grona Polaków, których działalność odcisnęła wielki

i pozytywny wpływ na rozwój naszej Ojczyzny, jak również całego świata” – podkreślili posłowie w podjętej uchwale.

Z wykształcenia farmaceuta, podczas pracy w aptece prowadził badania nad destylacją ropy naftowej, z której udało mu się wydzielić naftę. Wśród dokonań Łukasiewicza Sejm wymienił utworzenie w 1861 r. na ziemiach polskich pierwszej na świecie kopalni ropy naftowej – roponośny szyb „Wojciech” w Bóbrce w powiecie krośnieńskim, a następnie uruchomienie kilku rafinerii. Wynałazł on także lampę naftową. Posłowie podkreślili zaangażowanie patriotyczne Łukasiewicza: udział w konspiracji podczas Powstania Krakowskiego, wsparcie finansowe Powstania Styczniowego i pomoc jego uczestnikom. Był on także filantropem i działaczem społecznym.⁴

Bardzo ciekawa jest historia Ignacego Łukasiewicza jako wynalazcy lampy naftowej i pioniera przemysłu naftowego, który rozpoczął swoją przygodę z galicyjską ropą w aptece.

Od apteki do roponośnych złóż

Dziewiętnastowieczna farmacja dawała solidne podstawy do badania ropy naftowej, albowiem aptekarze często sami sporządzali leki. Wymagało to znajomości właściwości wielu substancji, przeprowadzania analizy i eksperymentów chemicznych. Okazuje się, że czternaścieletni Ignacy Łukasiewicz podjął praktyki aptekarskie

1 <https://www.sejm.gov.pl/Sejm9.nsf/komunikat.xsp?documentId=EBD923AF85FCBCCAC12587B90041B827>

2 Uchwała Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 29 października 2021 r. w sprawie ustanowienia roku 2022 Rokiem Ignacego Łukasiewicza (M.P. z 2021 r. poz. 1050) Warszawa dnia 16 listopada 2021 r. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WMP20210001050/O/M20211050.pdf>

3 <https://www.sejm.gov.pl/Sejm9.nsf/komunikat.xsp?documentId=EBD923AF85FCBCCAC12587B90041B827>

4 Za uchwałą opowiedziało się 439 posłów, przeciw był jeden poseł, nikt nie wstrzymał się od głosu



Fotografia 1. Jan Józef Ignacy Łukasiewicz (1822 - 1882) – polski farmaceuta i przedsiębiorca, założyciel pierwszej na świecie kopalni ropy naftowej, wynalazca lampy naftowej
Fotografia 2. Druk okolicznościowy z okazji 100. rocznicy przemysłu naftowego
 Źródło: Andrzej Grabowski, Portret Ignacego Łukasiewicza, 1884, Muzeum Przemysłu Naftowego i Gazowniczego im. Ignacego Łukasiewicza w Bóbrce; licencja PD, źródło: Wikimedia Commons https://www.historiaposzukaj.pl/wiedza/osoby/705/osoba_ignacy_lukasiewicz.html?u=os_czasu.htm http://www.wiki.omianie.pl/images/Druk_okolicznosciowy_z_okazji_setnej_rocznicy_przemyslu_naftowego_1853-1953.jpg

w Łańcucie.⁵ W okresie 1832-1836 realizuje naukę w gimnazjum w Rzeszowie. W latach 1836–1840, po przerwanu edukacji w tej szkole, pracował w aptece Antoniego Swobody w Łańcucie jako praktykant. Była to nie tylko praca, ale przede wszystkim kontynuacja nauki w zakresie chemii i farmacji.⁶

⁵ https://www.historiaposzukaj.pl/wiedza/osoby/705/osoba_ignacy_lukasiewicz.html?u=os_czasu.htm
⁶ https://pl.wikipedia.org/wiki/Ignacy_%C5%81ukasiewicz

W latach 1837-1840 brał udział, jako członek, w organizacjach demokratyczno-niepodległościowych. Utrzymywał kontakt z konspiracyjną Konfederacją Powszechną Narodu Polskiego oraz ze Sprzysiężeniem Demokratów Polskich. Ostatecznie Łukasiewicz został zarejestrowany przez władze jako obywatel politycznie podejrzany. W 1840 r. zdał egzamin tyrocynalny i awansował na pomocnika aptekarskiego, cały czas dokształcając się w zawodzie aptekarza. Następnie w okresie 1840-1846 w Rzeszów pracował jako pomocnik aptekarski u magistra Edwarda Hübla. Przez kilka następnych lat poświęcił się nauce zawodu.

W 1840 roku nawiązał znajomość z Edwardem Dembowskim – działaczem lewicy niepodległościowej, jednym z organizatorów powstania krakowskiego w 1846 roku.

Następnie w 1845 r. został zaprzysiężony jako agent Centralizacji Towarzystwa Demokratycznego Polskiego na Rzeszów. Było to jedno z najważniejszych stronnictw politycznych Wielkiej Emigracji, utworzone w Paryżu w 1832 r. Organizacja miała podobny charakter jak poprzednie, ale tym razem Łukasiewicz działał już bardzo aktywnie. W dniu 19 lutego 1846 r. został aresztowany razem ze współpracownikami i osadzony w Rzeszowie, a następnie 8 maja 1847 r. został przeniesiony do więzienia „karmelińskiego” we Lwowie, co uniemożliwiło wybuch powstania w Rzeszowie. Dopiero 27 grudnia 1847 r., po rocznym dochodzeniu został zwolniony z więzienia z braku dowodów, pozostał jednak pod stałą obserwacją i miał zakaz opuszczania Lwowa. Stanowiło to wielką przeszkodę w kontynuowaniu działalności konspiracyjnej.



Fotografia 3. Wnętrze apteki Mikolascha we Lwowie, w której pracował Ignacy Łukasiewicz

Fotografia 4. Miejsce zapalenia pierwszej na świecie ulicznej lampy naftowej w Gorlicach
https://pl.wikipedia.org/wiki/Ignacy_%C5%81ukasiewicz#/media/Plik:AptekaMikolaschalwov.jpg https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/87/Gorlice_Lampa.JPG



Fotografia 5. Aparat destylacyjny Ignacego Łukasiewicza, z II poł. XIX w., znajdujący się w Muzeum Regionalnym PTTK im. Ignacego Łukasiewicza w Gorlicach; Źródło: Wirtualne Muzea Małopolski, <http://muzea.malopolska.pl/obiekty/-/a/26927/1133992>

Lata 1848-1852 to dla niego okres bardzo intensywnych działań. 15 sierpnia 1848 r., po opuszczeniu aresztu, podjął pracę w renomowanej aptece „Pod Żółtą Gwiazdą”, której właścicielem był Piotr Mikolasch. Dzięki jego wstawiennictwu dostał zgodę na opuszczenie miasta i 15 września 1850 r. rozpoczął studia na Uniwersytecie Jagiellońskim, gdzie zdał wszystkie egzaminy z wyjątkiem farmakognozji,⁷ co uniemożliwiło mu otrzymanie dyplomu. W tym też 1850 r. powstał farmaceutyczny rękopis „Manuscript”. Rok później, w październiku 1851 r. Łukasiewicz objął kierownictwo fabryki alunu w Dąbrowie.

Ostatecznie dyplom magistra farmacji uzyskał na Uniwersytecie Wiedeńskim 30 lipca 1852 r.⁸ W tym też roku 1852 powraca do Lwowa i apteki Mikolascha. Oprócz codziennych obowiązków aptekarza, prowadził też laboratorium chemiczno-farmaceutyczne zaopatrujące mniejsze apteki w różne medykamenty. W laboratorium przy aptece, na zlecenie Mikolascha, on oraz drugi asystent – Jan Zeh – prowadzili badania nad destylacją ropy naftowej. Z czasem Mikolasch wycofał się z badań, nie widząc praktycznego zastosowania nowych destylatów jako lekarstw.

W owym czasie popularnym produktem aptecznym było, sprowadzane z Włoch, *Oleum Petrae album* – specyfik będący oczyszczoną ropą naftową, stosowany jako lek na różne dolegliwości.

Chłopi na Podkarpaciu znali ropę, której używali jako mazi do smarowania wozów, czasami też jako leku przy odmrożeniach, przeciw świerzbowi, w reumatyzmie, a także jako środek przeciw robakom.

Na przełomie roku 1852/1853 Ignacy Łukasiewicz i Jan Zeh otrzymali naftę metodą frakcjonowanej destylacji. Łukasiewicz starał się potem znaleźć dla nafty zastosowanie praktyczne. Stosowane do tej pory lampy oliwne nie nadawały się do nafty i wymagały przekonstruowania. Pierwsza skonstruowana przez Łukasiewicza lampa rozświetliła wystawę apteki.⁹

Dzień 31 lipca 1853 r. to symboliczna, oficjalna data narodzin przemysłu naftowego. Po raz pierwszy zastosowano w praktyce oświetlenie naftowe podczas pilnej nocnej operacji w szpitalu powszechnym na lwowskim Łyczakowie.¹⁰ Okazało się, że wynalazek farmaceuty zdał egzamin, a data jego zastosowania stała się symbolicznym początkiem polskiego przemysłu naftowego. Uzyskana tą drogą nafta okazała się mieć szczególną zaletę. Podczas spalania dawała jasny ogień, nie kopała i była tańsza niż inne surowce służące do oświetlania, takie jak olej czy kamfina. Niestety pojawił się jeden problem. A mianowicie wypełnione nią lampy wybuchały, gdyż dostępne na rynku urządzenia nie nadawały się do spalania płynu wydostywanego z ropy. To właśnie Łukasiewicz skonstruował specjalny model lampy, do którego blacharz Adam Bratkowski wykonał prototyp ze zbiornikiem z grubszej blachy.

Pierwsza na świecie lampa naftowa

Aby być bliżej terenów roponośnych, Łukasiewicz przeprowadził się do Gorlic. W 1854 roku w Gorlicach, w dzielnicy Zawodzie, na skrzyżowaniu ulic Węgierskiej i Kościuszki zapłonęła pierwsza na świecie uliczna lampa naftowa.

W Gorlicach Łukasiewicz rozpoczął pracę w miejscowej aptece Jana Tomaszewicza. Wkrótce Łukasiewicz przeniósł się w okolice Gorlic i Krosna, by poszukiwać terenów bogatych w złoża ropy naftowej. Zamierzał stworzyć osobną destylarnię (eksperymentowanie w aptece nie było bezpieczne) i zbadać proces wydobywania ropy z podziemnych złóż. Zawiązał spółkę z posiadaczami terenów z „naftowymi źródłkami”: Tytusem Trzecieskim i Karolem Klobassą, właścicielami terenów roponośnych. W 1854 r. w Bóbrce wspólnicy założyli pierwszą na świecie kopalnię ropy naftowej. Pomysł Łukasiewicza był prosty: kopać studzienki w miejscu wypływaną ropy, by dostać się do głębszych pokładów surowca. Po kilku latach próby się powiodły i zaczęto stawiać pierwsze prowizoryczne szyby naftowe.

W 1857 r. otworzył rafinerię w Kłęczanach koło Nowego Sącza, a z wydobywanej tu ropy naftowej produkował naftę, smary, oleje smarne i asfalt. Otworzył też aptekę w Jaśle¹¹.

7 Działu farmacji zajmującego się nauką o substancjach pochodzenia naturalnego, które wykorzystywane są jako leki. <https://ciekawostki.online/ciekawostki/489/o-ignacym-lukasiewiczu/>

8 Magistrem farmacji został po złożeniu pracy dyplomowej pod tytułem „Baryta et Anilinum”.

9 http://www.wiki.ormianie.pl/index.php/Ignacy_%C5%81lukasiewicz

10 http://www.wiki.ormianie.pl/index.php/Ignacy_%C5%81lukasiewicz

11 <https://ciekawostki.online/ciekawostki/489/o-ignacym-lukasiewiczu/1/>



Fotografia 6, 7, 8. Lampa naftowa, kopia prototypu Ignacego Łukasiewicza, Muzeum Przemysłu Naftowego i Gazowniczego im. Ignacego Łukasiewicza w Bóbrce, źródło: profil Facebook muzeum w Bórcie https://www.historiaposzukaj.pl/wiedza/osoby/705,osoba_ignacy_lukasiewicz.html?u=os_czasu.htm oraz model [po lewej i prawej stronie] (w zbiorach autora) otrzymany z Zespołu Szkół Chemicznych im. Ignacego Łukasiewicza w Bydgoszczy

W 1862 r. rozpoczęto wiercenie świdrami, a w 1872 r. Łukasiewicz wysłał swojego współpracownika Adolfa Jabłońskiego do Ameryki, by tam poznał najnowsze technologie.

Przedsięwzięcie Łukasiewicza zapoczątkowało rozwój przemysłu naftowego na ziemiach polskich. Pod koniec XIX w. ukształtowały się dwa galicyjskie zagłębia naftowe: w okolicy Drohobycza i Borysławia oraz w rejonie Gorlice — Krosno — Sanok. Zwiększone wydobycie ropy i ulepszona rafinacja zaczęły przynosić duże zyski, a Galię ogarnęła prawdziwa „gorączka nafty”. Chętni powtórzenia sukcesu z Bóbrki zaczęli poszukiwać ropo-nośnych terenów i próbowali swoich sił w wydobyciu „czarnego złota”. Okolice te nazywano nawet „polską Kalifornią”!

W roku 1857 w Gorlicach, Łukasiewicz poślubił młodszą o 15 lat swoją siostrzenicę, Honoratę. Honorata była córką jego starszej siostry Emilii. Z małżeństwa tego urodziła się w 1858 roku córka Marianna, która wkrótce zmarła, mając niecałe dwa lata. Łukasiewicz wraz z żoną przeprowadził się do Polanki pod Krosnem, gdzie po pożarze rafinerii założył następną. 12 czerwca 1861 r. przyznano mu honorowe obywatelstwo Jasła.

W uchwale sejmowej podano, że Łukasiewicz, wraz ze swoją siostrą Emilią Stacherską, angażował się w działalność niepodległościową, za konspirację w okresie Powstania Krakowskiego był więziony przez Austriaków. Zwrócono uwagę w uchwale, że: „Wspierał finansowo Powstanie Styczniowe, a później udzielał schronienia i umożliwiał pracę jego uczestnikom. Był też posłem na Sejm Krajowy i radnym krośnieńskiej rady powiatowej, przewodził To-

warzystwu dla Opieki i Rozwoju Przemysłu i Górnictwa w Galicji. Pełnił wiele funkcji społecznych. Jako wielki filantrop fundował szkoły, szpitale, kościoły, drogi i mosty. Utworzył Towarzystwo Zaliczkowe w Krośnie. Organizował kasy zapomogowe, które jako pierwsze takie instytucje w Europie zabezpieczały robotników na wypadek choroby czy inwalidztwa. Jako pierwszą założył w kopalni Bóbrka kasę bracką, czyli nowoczesny system ubezpieczeń społecznych robotników. Dbal również o rozwój oświaty i kultury oraz edukację pracowników przemysłu naftowego. Za działalność charytatywną papież Pius IX nadał mu tytuł szambelana papieskiego i odznaczył go Orderem Świętego Grzegorza Wielkiego”.



Fotografia 9. Szczyby naftowe w okolicy Krosna, pocztówka, przed 1930, Muzeum Podkarpackie w Krośnie; licencja PD, źródło: Podkarpacka Biblioteka Cyfrowa

Łukasiewicz społecznik

Łukasiewicz wprowadził nowoczesny system ubezpieczenia społecznego robotników i w 1866 r. założył Kasę Bracką. Zakładał kasy gminne udzielające niskoprocentowanych pożyczek, propagował sadzenie drzew owocowych, budowę dróg i mostów, szkół, szpitali. Na remont dróg w powiecie krośnieńskim przeznaczył własne pieniądze, dlatego drogi te nazywano „brukowanymi guldenami”. Ponoć tamtejsze drogi i mosty były najlepsze w całym zaborze austriackim. Walczył z biedą i alkoholizmem. W Chorkówce wraz z żoną prowadził wzorcowe gospodarstwo. Wśród miejscowej ludności nazywany był „ojcem Łukasiewiczem”. Wspomina się go jako człowieka zamożnego, znanego ze swej hojności, skromności i bezinteresowności.

Pod koniec życia został wybrany w 1876 r. do Sejmu Galicyjskiego z siedzibą we Lwowie. Za działalność charytatywną papież Pius IX nadał mu tytuł Szambelana Papieskiego i odznaczył go Orderem św. Grzegorza. Będąc już w Gorlicach utworzył Krajowe Towarzystwo Naftowe, a w 1877 r. zorganizował we Lwowie kongres naftowy, któremu przewodniczył. Rok później, 31 lipca 1878 r. obchodził jubileusz 25-lecia pracy w przemyśle naftowym i przyznano mu Order Żelazny Korony III klasy.

Ignacy Łukasiewicz zmarł 7 stycznia 1882 r. w wyniku ciężkiego zapalenia płuc. Został pochowany na cmentarzu w Zręcinie, wsi leżącej w dolinie rzeki Jasiołki, w powiecie krośnieńskim. Wieś do początku XX w. nazywana była „Małą Wenecją”.¹²

Łukasiewicz człowiek

Tak pisze o nim Kazimierz Chłędowski, który znał go osobiście i którego ojciec był sąsiadem Łukasiewicza: „Ciekawy to był człowiek; skromny, a nawet przesadzający



Fotografia 10. Chorówka, pałacyk Ignacego Łukasiewicza, foto – Narodowe Archiwum Cyfrowe

się w skromności – ze spuszczonej na dół wrokiem i łagodnym uśmiechem, zawsze w szaraczkowej długiej czamarze, zawsze w pracy. Nadawał sobie pozory, jakby znosił to bogactwo jako dopuszczenie Boże, jako ciężar włożony nań przez Opatrzność, z którego musi na sądzie ostatecznym zdać rachunek. Robił też bezmiernie dużo dobrego; nie było obywatela w okolicy, któremu by Łukas[ze]iewicz nie udzielił pożyczki, nie było bankruta, którego by nie dźwignął. Mówił, że „łatwo dobrze robić, jak się ma z czego”. I robił dobrze, a rozsądnie, rzecz można, że z czasem podniósł ekonomicznie całą okolicę.¹³

Otrzymał wiele członkostw honorowych towarzystw naukowych, a zawsze skromny zgodnie z maksymą: „... Panowie, urodziłem się w kapocie, w kapocie całe życie chodzę, pozwólcie mi w niej umrzeć”.¹⁴

dr Kazimierz Mikulski
Maksymilianowo

¹² <https://ciekawostki.online/ciekawostki/489/o-ignacym-lukasiewiczu/2/>

¹³ Kazimierz Chłędowski Pamiętniki. Tom I. Galicja 1843-1880. Wrocław 1951, str. 98 [za] http://www.wiki.ormianie.pl/index.php/Ignacy_%C5%81ukasiewicz

¹⁴ Lidia Maria Czyż, IGNACY ŁUKASIEWICZ – APTEKARZ, <https://www.poa.pl/historia/pdf/ignacy-lukasiewicz.pd>



Lampy, które wyszły z powszechnego użytku z i lampy ozdobne oferowane współcześnie, foto – Adobe Stock, Pixabay



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

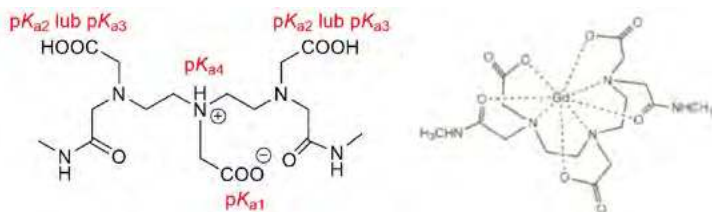
68. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Związki kompleksowe**

Kompleks Gd^{3+} z DTPA-BMA (pochodną kwasu dietyleno-triamino-pentaoctowego) był stosowany jako środek kontrastowy do podawania dożylnego w badaniach za pomocą rezonansu magnetycznego. Ligand DTPA-BMA (L) jest ośmiokleszczowym odczynnikiem kompleksującym, który wiąże jony Gd^{3+} w molowej proporcji Gd:L = 1:1. Masa molowa kompleksu Gd-DTPA-BMA wynosi $573,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Struktura ligandu w formie, która wykazuje zerowy całkowity ładunek elektryczny oraz struktura kompleksu Gd-DTPA-BMA są przedstawione poniżej.



Ujemne logarytmy dziesiętne stałych dysocjacji słabego kwasu DTPA-BMA wynoszą odpowiednio:

$$pK_{a1} = 1,91, pK_{a2} = 3,47, pK_{a3} = 4,40, pK_{a4} = 9,00.$$

Polecenia:

- Na podstawie wartości stałych dysocjacji oraz przedstawionego powyżej rysunku, podaj wszystkie możliwe formy jonowe ligandu, w kolejności od tej zawierającej najwięcej atomów wodoru. Zapis podaj w formie $H_x\text{DTPA-BMA}^y$, gdzie x jest liczbą atomów wodoru przy grupach ulegających protonacji, a y jest całkowitym ładunkiem tej formy. Podaj, która z tych form wiąże jony Gd^{3+} w kompleksie Gd-DTPA-BMA.
- Oblicz ułamki molowe dwóch dominujących form ligandu (DTPA-BMA) dla pH równego pH krwi (7,4). Podaj ich wzory (w postaci $H_x\text{DTPA-BMA}^y$) oraz narysuj ich wzory strukturalne.
- Kompleks GdL (gdzie L to odpowiednia forma kwasu DTPA-BMA) ma stałą trwałości $\log\beta = 16,9$. Standardowa dawka preparatu zawierającego kompleks, podawana podczas badania magnetycznym rezonansem jądrowym dorosłego człowieka to 20 ml, a stężenie kompleksu w preparacie wynosi 287 mg/ml . Oblicz, jakie jest stężenie molowe wolnych jonów Gd^{3+} we krwi, po podaniu standardowej dawki preparatu.

Uwaga: Przyjmij, że całkowita objętość krwi dorosłego człowieka to 5 litrów. Załóż, że jony Gd^{3+} nie łączą się z żadnym innym indywiduum chemicznym oraz że inne formy kwasu DTPA-BMA w ogóle nie wiążą jonów Gd^{3+} .

- Pomimo szerokiego stosowania w przeszłości kompleksu Gd-DTPA-BMA w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego okazało się, że w bardzo rzadkich przypadkach może to prowadzić do groźnej choroby nerek, wywoływanej przez odkładanie się trudnorozpuszczalnej soli $GdPO_4$. Sól ta ma tak niski iloczyn rozpuszczalności, że może strącać się nawet po podaniu standardowej dawki preparatu.

Na podstawie tej informacji oszacuj, jaka jest wartość pK_{SO} (ujemnego logarytmu z iloczynu rozpuszczalności soli) dla $GdPO_4$.

Uwaga: Załóż, że, całkowite stężenie fosforanów w krwi to $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz że wolne jony gadolinu wiążą się wyłącznie z fosforanami w postaci jonów PO_4^{3-} .

Dla kwasu fosforowego(V) $pK_{a1} = 2,16$, $pK_{a2} = 7,21$, $pK_{a3} = 12,32$.

- Zapisz konfigurację elektronową atomu ${}_{64}\text{Gd}$ oraz jonu ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$. Na podstawie konfiguracji wyjaśnij, dlaczego związki gadolinu są tak szeroko używane w badaniach za pomocą rezonansu magnetycznego.

ZADANIE 2**Struktura związków berylu**

Beryl znacząco różni się właściwościami od innych pierwiastków drugiej grupy układu okresowego. Mały promień jonowy Be^{2+} (27 pm) oraz duża gęstość ładunku powodują, że beryl(II) działa silnie polaryzująco na aniony i wiązania mają wyraźny charakter kowalencyjny. W związkach beryl(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną 2 jedynie w cząsteczkach występujących w fazie gazowej (np. BeH_2), natomiast w fazie stałej związki berylu(II) tworzą struktury o l.k. = 3 (np. w postaci anionu BeO_3^{4-}) lub l.k. = 4 (m.in. w anionie BeF_4^{2-}). Znane są również struktury, w których występuje połączenie trójkątnych jednostek BeO_3^{4-} z czworosściennymi BeO_4^{6-} (np. w podsięci anionowej soli $Na_8Be_4O_8$).

Próbkę metalicznego berylu o masie 492 mg rozтворzono w 1 M kwasie solnym. W wyniku reakcji zachodzącej ilościowo w temperaturze pokojowej wydzielał się bez-

barwny gaz, którego objętość w przeliczeniu na warunki normalne wyniosła około $1,22 \text{ dm}^3$. Po zatężeniu roztworu wydzielono bezbarwne kryształy soli **A**, które ogrzane do temperatury 200°C zmniejszają swoją masę o około 47%, a jedynym stałym produktem dehydratacji jest związek **B**. Sól tę można również otrzymać m.in. poprzez ogrzewanie berylu w strumieniu chloru lub chlorowodoru, a także w reakcji tlenku berylu z czterochlorkiem węgla w podwyższonej temperaturze. W strukturze związku **A** występuje sieć wiązań wodorowych (*3c – 4e – oddziaływanie trójcentryczne, czteroelektronowe*), natomiast związek **B** ma budowę polimeryczną z koordynacją czworościenną wokół berylu(II). Związek **B** jest rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak etery, alkohole, ketony (*zasady Lewisa*). Roztwór wodny związku **B** ma odczyn kwasowy, a w wyniku hydrolizy, w zależności od stężenia soli berylu oraz odczynu roztworu, powstają różne produkty, np. $[\text{Be}(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]^+$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. W rozcieńczonych roztworach trwale są jony o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$ mające budowę pierścieniową, w których każdy atom berylu(II) ma otoczenie czworościenne.

W wyniku reakcji związku **B** z wodorkiem litu w roztworze eterowym wydziela się osad związku **C**, który łatwo reaguje z wodą z wydzieleniem łatwopalnego gazu. Stały związek **C** ma budowę łańcuchową, a orbitale walencyjne atomów berylu mają przypisaną hybrydyzację sp^3 . W związku z tym występują wiązanie kowalencyjne, które spotykane jest również w boranach.

W reakcji węglanu berylu z lodowatym kwasem octowym wydziela się bezbarwny, niepalny gaz, a z uzyskanego roztworu w niskiej temperaturze krystalizuje bezwodny związek **D**, który w swoim składzie zawiera 8,87%_{mas.} berylu i 51,19%_{mas.} tlenu. W cząsteczce tego związku ligand tlenkowy otoczony jest czterema atomami berylu(II) o hybrydyzacji sp^3 , których sferę koordynacyjną uzupełniają aniony octanowe.

Polecenia:

- a. Podaj sumaryczne wzory związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij podając stosowne obliczenia.
- b. Napisz równanie reakcji, w formie jonowej, hydrolizy zachodzącej w roztworze wodnym soli **B**. Uwzględnij pełne otoczenie ligandowe każdego reagenta biorącego udział w tej reakcji.
- c. Jakiego typu kwasowo-zasadowym reagentem jest akwajon berylu(II) w reakcji hydrolizy? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- d. Zaproponuj (narysuj lub opisz) budowę pierścieniowego jonu $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$.
- e. Narysuj wzór elektronowy Lewisa fragmentu polimerycznego związku **B**.
- f. Omów wiązania występujące w związku **C**.
- g. Napisz cząsteczkowe równanie reakcji związku **C** z wodą.
- h. Ustal wzór związku **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- i. Napisz cząsteczkowe równanie reakcji otrzymywania związku **D** w reakcji węglanu berylu z kwasem octowym.

- j. Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki związku **D**.
- k. Tlenki berylowców występują w postaci izostrukuralnej z NaCl lub z wurcytem. Jaką strukturę może mieć trwały w temperaturze pokojowej $\alpha\text{-BeO}$? Odpowiedź krótko uzasadnij.

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

H – 1,008; Be – 9,01; O – 16,00; Cl – 35,45; oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m=22,41\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

ZADANIE 3

Uran w wodzie pitnej

Uran jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem w przyrodzie. Występuje praktycznie wszędzie, jednak jego stężenie jest najczęściej skrajnie niskie. W przypadku, gdy wody przepływają przez skały lub tereny zawierające związki uranu, jego zawartość w wodzie rośnie i może przekroczyć normy obowiązujące w danym kraju. Jednym z rozważanych sposobów uzdatniania tego typu wód jest zastosowanie procesów elektrochemicznych.

Sporządzono dwa roztwory, w dwóch kolbach o objętości $50,0 \text{ cm}^3$ każda. W kolbie **A**, w niewielkiej ilości wody rozpuszczono 6,465 g węglanu sodu oraz naważkę świeżo otrzymanego dwuwodnego octanu uranylu(VI) o aktywności 30,6 Bq, wykazywanej łącznie przez wszystkie izotopy uranu o składzie izotopowym podanym w Tabeli:

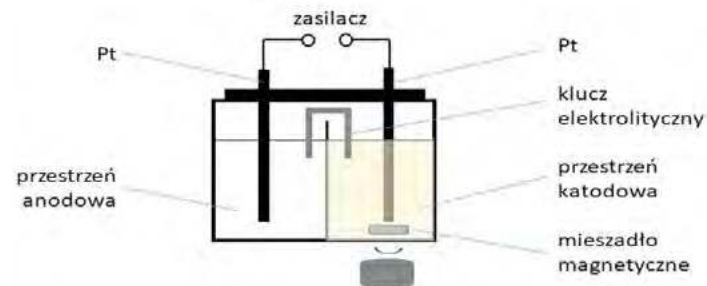
Wybrane właściwości naturalnych izotopów uranu

| izotop | $T_{1/2}$ / lata | zawartość / % _{mas.} |
|------------------|-------------------|-------------------------------|
| ^{238}U | $4,468\cdot 10^9$ | 99,2742 |
| ^{235}U | $7,04\cdot 10^8$ | 0,7204 |
| ^{234}U | $2,45\cdot 10^5$ | 0,0054 |

Następnie kolbę **A** dopełniono wodą do kreski, jednocześnie doprowadzając roztwór do pH 11,02.

Z kolei w kolbie **B** rozpuszczono w niewielkiej ilości wody 6,465 g węglanu sodu i dopełniono kolbę wodą do kreski, również doprowadzając roztwór do pH 11,02.

Następnie otrzymane roztwory wprowadzono do elektrolizera, którego schemat jest przedstawiony poniżej:

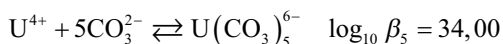
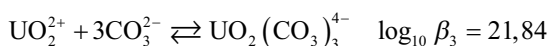
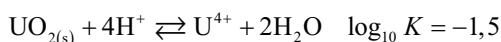
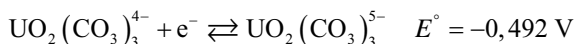
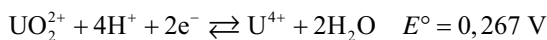


Urządzenie to składało się z 2 przestrzeni – anodowej i katodowej – oddzielonych przegrodą uniemożliwiającą mieszanie się roztworów, ale połączonych przewodzącym kluczem elektrolitycznym. Jako elektrody zastosowano blaszki platynowe. Część anodową wypełniono całą ilością roztworu z kolby **B**,

a część katodową - całą ilością roztworu z kolby **A**. W trakcie elektrolizy roztwór w przestrzeni katodowej był cały czas mieszany, a temperatura całego układu wynosiła 25°C.

Podczas elektrolizy U(VI) ulegał reakcji redukcji do krystalicznego tlenku uranu(IV), nie powstawały natomiast jony, rozpuszczalne formy U(V) lub U(IV).

Standardowe potencjały redukcji (E°) różnych form uranu, zestawione względem standardowej elektrody wodorowej (SHE), w temp. 25°C i w środowisku wodnym, są następujące:



W obliczeniach przyjmij, że aktywności termodynamiczne wody i krystalicznego UO_2 są równe 1, oraz że współczynniki aktywności wszystkich jonów w roztworach są równe 1. Wpływ zawartości soli uranu na zmianę stężenia jonów węglanowych w roztworze uznaj za zaniebyszalnie mały. Przyjmij także, że powstawanie innych niż węglanowe kompleksów uranu jest do pominięcia oraz że gęstość roztworów jest równa 1 g·cm⁻³.

Polecenia:

- Oblicz stężenie molowe jonów węglanowych w roztworze, w przestrzeni anodowej, przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.
- Oblicz całkowite stężenie molowe jonów U(VI) znajdujących się w roztworze przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.
- W jakiej dominującej jonowej formie występuje U(VI) w roztworze, w warunkach opisanych w zadaniu? Odpowiedź uzasadnij przedstawiając stosowne obliczenia.
- Zapisz równanie reakcji obrazujące proces otrzymania tlenku uranu(IV) z jonowej formy U(VI) w warunkach opisanych w zadaniu.
- Oblicz wartość $E^\circ_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})/\text{UO}_2}$ (względem potencjału standardowej elektrody wodorowej).
- Oblicz wartość potencjału półogniwa (E) o schemacie: $\text{OH}^-(\text{aq})$ (pH = 11,02) | H_2 (1 bar) | Pt w temperaturze 25°C oraz oblicz wartość $E^\circ_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ (względem potencjału standardowej elektrody wodorowej).
- Zgodnie z dyrektywą Rady UE z roku 2013, maksymalną dopuszczalną zawartość ²³⁸U w wodzie pitnej ustalono na poziomie 3 Bq·dm⁻³ (aktywność promieniotwórcza tego, konkretnego izotopu).

Podczas elektrolizy elektroda platynowa, w przestrzeni katodowej, miała potencjał +145 mV powyżej wartości potencjału półogniwa o schemacie z pkt. **f**. Czy jest możliwe,

aby aktywność uranu-238 w badanym roztworze spadła poniżej wymienionego limitu (3 Bq·dm⁻³)? Po wykonaniu obliczeń pamiętaj o udzieleniu odpowiedzi na zadane pytanie.

Uwaga: Jeśli nie potrafiłaś(eś) obliczyć wartości potencjału półogniwa w poprzednim punkcie, przyjmij, że jest ona równa -0,650 V (wzgl. potencjału standardowej el. wodorowej).

Załóż, że na katodzie nie przebiegają inne procesy, poza tym związanym z redukcją U(VI) do U(IV), a także, że spadek napięcia w układzie wynikający z oporu elektrolitu jest do pominięcia.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

$$M_{238\text{U}} = 238,05; M_{235\text{U}} = 235,04; M_{234\text{U}} = 234,04;$$

$$M_{\text{Na}} = 22,99; M_{\text{O}} = 16,00; M_{\text{C}} = 12,01; M_{\text{H}} = 1,008$$

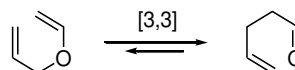
Stałe dysocjacji kwasowej dla $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ równają się: $\text{p}K_{\text{a}1} = 6,4$ $\text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$; stała gazowa: 8,3145 J·mol⁻¹; stała Avogadra: 6,022·10²³ atomów·mol⁻¹; stała Faradaya = 96 485 C·mol⁻¹, $p^\circ = 1 \text{ bar} (= 10^5 \text{ Pa})$
 $1 \text{ Bq} = \frac{1 \text{ rozpad}}{1 \text{ sekunda}}$

$$\begin{aligned} A_i (\text{aktywność izotopu "i"}) &= \\ &= \lambda_i (\text{stała rozpadu prom izotopu "i"}) \cdot \\ &\cdot N_i (\text{liczba jąder izotopu "i"}) = \\ &= \frac{\ln 2}{T_{i(1/2)}} \cdot N_i (\text{liczba jąder izotopu "i"}) \end{aligned}$$

ZADANIE 4

Przegrupowania sigmatropowe

Przegrupowanie Claisena jest jedną z użytecznych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel w syntezie organicznej, wykorzystywaną w syntezie wielu złożonych związków naturalnych. Reakcja ta jest przykładem przegrupowania [3,3]-sigmatropowego i zachodzi z udziałem eterów allilowo-winylowych i ich różnorodnych pochodnych, zazwyczaj w podwyższonej temperaturze. Polega na rozerwaniu centralnego wiązania węgiel-tlen, z jednoczesnym utworzeniem nowego wiązania pomiędzy końcowymi atomami węgla oraz przesunięciem dwóch wiązań podwójnych:

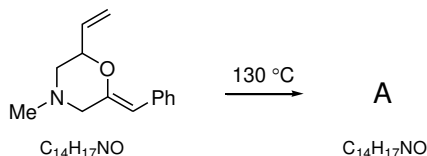


Ważnym zastosowaniem przegrupowania Claisena jest otrzymywanie związków zawierających duże (siedmio- czy ośmioczłonowe) pierścienie poprzez „powiększanie” łatwiej dostępnych, mniejszych pierścieni.

Uwaga: W odpowiedziach na wszystkie poniższe pytania należy pominąć stereochemię.

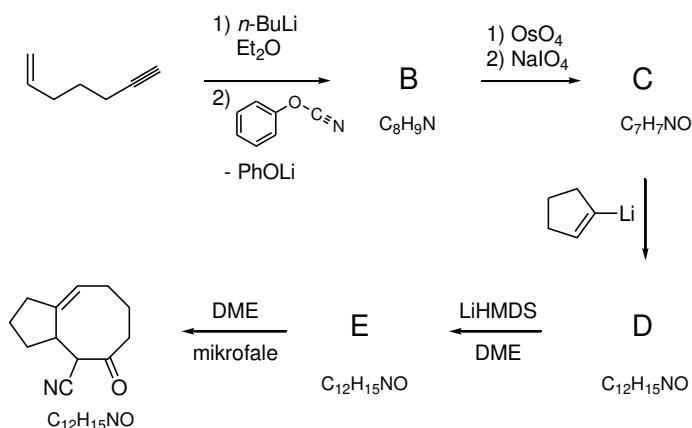
Polecenia:

- a. Zaproponuj wzór strukturalny produktu poniższej przemiany (związek **A**), zachodzącej w podwyższonej temperaturze. (Podpowiedź: rozerwaniu ulega jedno z wiązań pierścienia sześcioczłonowego). Me = grupa metylowa, CH₃; Ph = grupa fenylowa, C₆H₅.



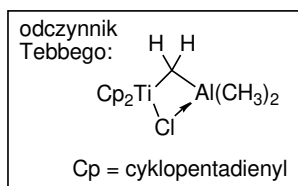
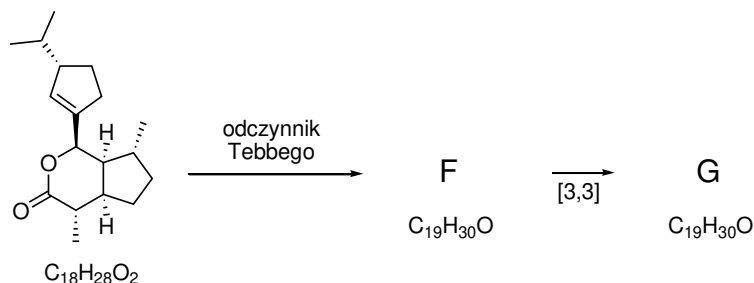
- b. Poniżej przedstawiono ciąg reakcji ilustrujących zastosowanie przegrupowania Claisena w otrzymywaniu związków bicyklicznych. Czterotlenek osmu(VIII) (OsO₄) jest odczynnikiem przekształcającym niezubożone elektronowo alkeny w diole wicynalne, a nadjodan sodu (NaIO₄) powoduje oksydacyjne rozszczepienie takich dioli. Reaktywność użytych związków litoorganicznych jest analogiczna do związków Grignarda.

Na podstawie podanych informacji narysuj struktury związków pośrednich **B**, **C**, **D** i **E** w przemianie przedstawionej poniżej.



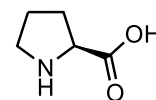
LiHMDS, (Me₃Si)₂NLi – bis(trimetylosililo)amidek litowy, silna zasada zdolna do ilościowego deprotonowania m.in. alkoholi. DME – 1,2-dimetoksyetan (rozpuszczalnik)

- c. Poniżej przedstawiono najważniejsze etapy syntezy produktu naturalnego o nazwie *Epoxydictymene*. W celu otrzymywania kluczowego związku przejściowego, czyli cyklicznego eteru winylowego - substratu w przegrupowaniach [3,3]-sigmatropowych, wykorzystano lakton (cykliczny ester). Wiedząc, że tzw. odczynnik Tebbego ma zdolność przekształcania grupy karbonylowej estru w ugrupowanie metylenowe, analogicznie jak w reakcji Wittiga, zaproponuj strukturę związku **F** i produktu jego przegrupowania **G**, zawierającego 3 skondensowane pierścienie.



ZADANIE 5

Organokataliza



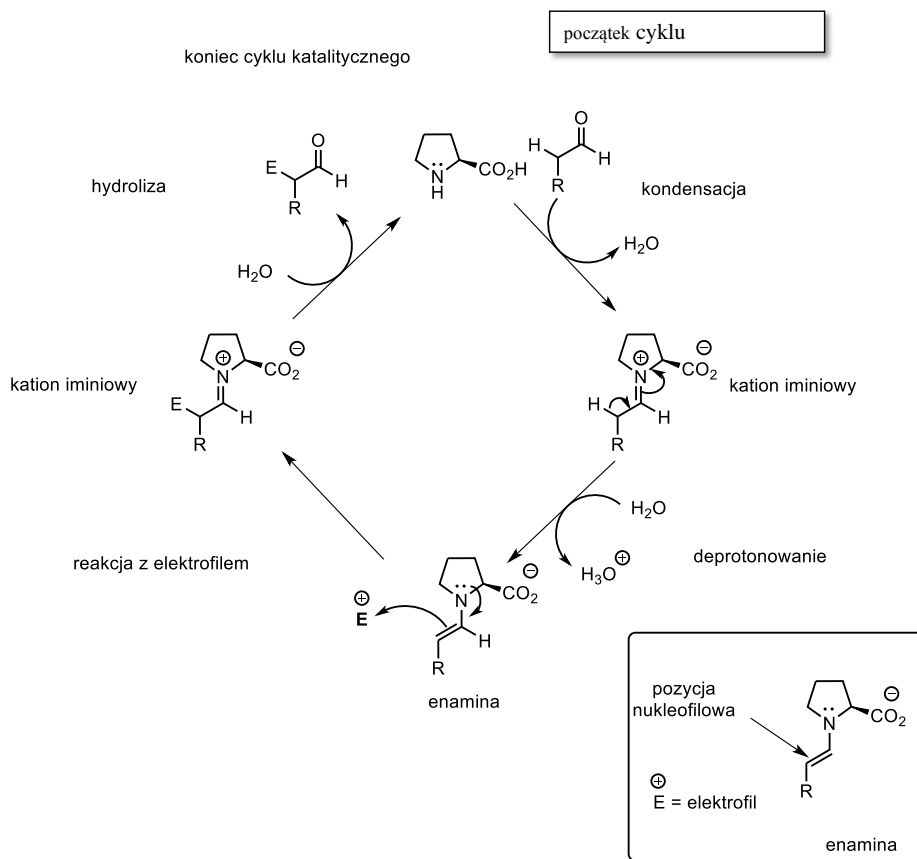
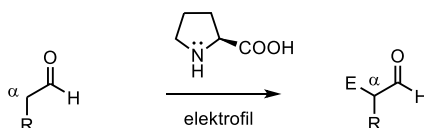
prolina

Rysunek 1

W 2021 roku Nagroda Nobla z dziedziny chemii została przyznana Benjaminowi Listowi oraz Davidowi MacMillanowi za „rozwoj asymetrycznej organokatalizy”. Pod terminem „organokataliza” kryją się reakcje, które można skutecznie przeprowadzić używając niskocząsteczkowych związków organicznych, niezawierających w swojej strukturze atomów metali. Znaczna część organokatalizatorów wywodzi swoją strukturę z naturalnych aminokwasów, w tym przede wszystkim z cząsteczki L-proliny (Rysunek 1), która również jest skutecznym katalizatorem niektórych reakcji.

Jednym z głównych zastosowań reakcji katalizowanych proliną jest reakcja α funkcjonalizacji związków karbonylowych. Przebiega ona według jednego z podstawowych mechanizmów reakcji katalizowanych proliną i jej pochodnymi tzw. katalizy enaminowej, której bardzo uproszczony przebieg został przedstawiony na schemacie 1. Cykl katalityczny, zaprezentowany zgodnie z ruchem wskazówek zegara, zaczyna się od kondensacji cząsteczki katalizatora z substratem posiadającym grupę karbonylową oraz atom wodoru w pozycji α . Utworzony kation iminiowy ulega następnie deprotonowaniu, w wyniku czego powstaje nukleofilowa enamina, która reaguje z cząsteczką elektrofila. Z wytworzonego w tym etapie kationu iminiowego produktu, w wyniku hydrolizy, uwalniany jest produkt i odtwarzany katalizator.

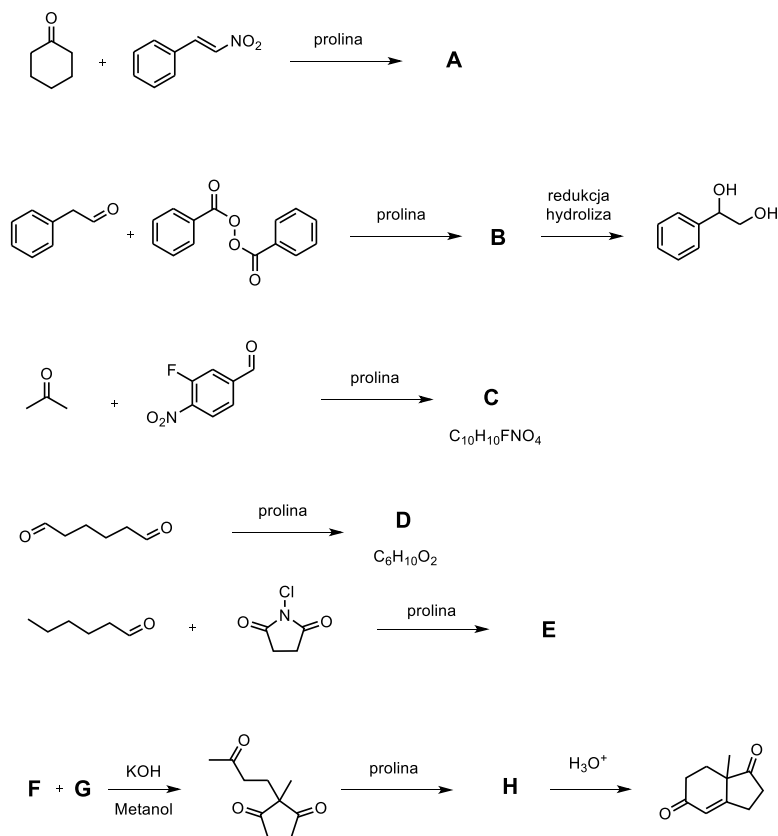
reakcja α funkcjonalizacji



Schemat 1

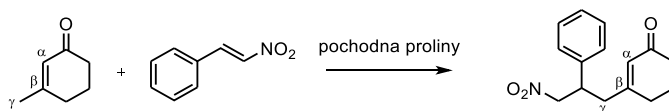
Polecenia:

a. Narysuj struktury związków A–H, pomijając ich stereochemię.



Uwaga: Związki **F** i **G** składają się wyłącznie z węgla, wodoru i tlenu. Związek **F** ma niższą masę cząsteczkową niż **G**.

b. W poniższej reakcji, typu addycji Michaela, katalizowanej pochodną proliny otrzymano związek sfunkcjonalizowany w pozycji γ względem grupy karbonylowej. Na podstawie rysunku, na którym przedstawiono schemat mechanizmu cyklu enaminowego, narysuj związek przejściowy obecny w mieszaninie reakcyjnej po etapie deprotonowania, prowadzący do funkcjonalizacji w pozycji γ .



ZADANIE LABORATORYJNE

Sole podwójne

Sole podwójne to sole powstające z kwasów wieloprotonowych, w których atomy kwasowe wodoru zostały zastąpione atomami różnych metali lub NH_4^+ oraz sole pochodzące od zasad wielowodorotlenowych, w których grupy hydroksylowe zostały zastąpione różnymi resztami kwasowymi. Związki te zawierają w swoich strukturach dwa rodzaje kationów i jeden rodzaj anionu lub jeden rodzaj kationu i dwa rodzaje anionów. Powstają najczęściej w wyniku połączenia dwóch różnych soli prostych zawierających wspólny jon w skutek ich krystalizacji z roztworu. Niektóre otrzymuje się w inny sposób np. poprzez reakcje w fazie stałej.

W probówkach 1–6 znajdują się w postaci stałej sole podwójne, sześć z listy przedstawionej w tabeli:

| Nazwy zwyczajowe | Wzory chemiczne |
|---|--|
| chlerek bielący, wapno chlorowane | $\text{CaCl}(\text{OCl})$ |
| ałun chromowo (potasowy lub amonowy lub sodowy) | $\text{XCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| ałun żelazowo (amonowy lub potasowy lub sodowy) | $\text{XFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| ałun glinowo (amonowy lub potasowy lub sodowy) | $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| sól Mohra, siarczan żelazowo amonowy | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| fosforan magnezowo amonowy, struwit | $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| fosforan cynkowo amonowy | $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| siarczyno bromek żelazowy | $\text{FeBr}(\text{SO}_3)$ |
| szczawian amonowo żelazowy | $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| siarczan niklawo amonowy | $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

gdzie X - Na, K lub NH_4

W ośmiu probówkach oznaczonych literami **A–H** umieszczone są w przypadkowej kolejności roztwory substancji podanych w tabeli:

| Roztwór | Stężenie |
|--------------------------------|--------------------------|
| jodek potasu + kleik skrobiowy | 1% KI, 0,5% skrobia |
| molibdenian amonu | 2% |
| azotan(V) srebra | 0,1 mol·dm ⁻³ |
| octan sodu | 1 mol·dm ⁻³ |
| chlerek baru | 2% |
| dimetyloglioksym | 1% |
| tetrafenyloboran sodu | 2% |
| wodorotlenek sodu | 2 mol·dm ⁻³ |

| Na swoim stanowisku masz do dyspozycji: | Na stanowisku zbiorczym dostępne są: |
|---|--|
| 10 pustych probówek | Roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol·dm ⁻³ |
| Tryskawkę z wodą destylowaną | Czerń eriochromowa T, 0,05% roztwór w metanolu |
| 8 pipetek polietylenowych | Czerwień metylowa, 0,1% roztwór w metanolu |
| 4 uniwersalne papierki wskaźnikowe | Pipetki polietylenowe do odmierzenia roztworów |
| 6 szpatulek | Kwas askorbinowy |
| | Palnik (ewentualnie łaźnia wodna), łapy do probówek |

Polecenia

- Podaj nazwy półsystematyczne soli podwójnych z wykorzystaniem liczb Stocka.
- Przedstaw plan analizy (na podstawie dostępnych odczynników) umożliwiający efektywny sposób identyfikacji substancji w probówkach **A–H** oraz w probówkach **1–6**. Zastanów się, których soli podwójnych nie da się jednoznacznie zidentyfikować, co zarazem oznacza, że tych soli nie ma w probówkach **1–6**. Negatywne wyniki prób także są podstawą wykluczenia. Wykluczone są także substancje, które po rozpuszczeniu w wodzie

mogą zmieniać skład jakościowy (jony zmieniające stopień utlenienia).

- Zidentyfikuj substancje z probówek **A–H**. Napisz równania (lub schematy: co dodano → obserwacja) reakcji (przy strącaniu osadów równanie w postaci jonowej) zachodzących w trakcie prób wykonanych w celu identyfikacji. Pełne uzasadnienie to dwie obserwacje związane z zachodzącą reakcją chemiczną. Zmiana zabarwienia papierka wskaźnikowego jest obserwacją pomocniczą.
- Zidentyfikuj substancje z probówek **1–6**. Podaj równania (lub schematy) reakcji (przy strącaniu osadów równanie w postaci jonowej) zachodzących podczas identyfikacji. Pełna identyfikacja soli podwójnej wymaga wykrycia rodzaju wszystkich jonów obecnych w roztworze po rozpuszczeniu soli.
- Wyjaśnij, co odróżnia sól podwójną od mieszaniny soli (w postaci stałej) o takim samym składzie jonowym.
- Zakładając, że dysponujesz odczynnikami wymienionymi w zadaniu zaproponuj teoretyczny schemat rozdzielania mieszaniny trzech trójwartościowych jonów metali wchodzących w skład ałunów występujących w zadaniu.
- Podaj, jakie znaczenie w rolnictwie może mieć struwit?

Uwaga! Do badania rozpuszczalności soli podwójnych należy brać **niewielkie** porcje substancji i przeprowadzić próby rozpuszczania w wodzie. Jeżeli substancja jest nierozpuszczalna, do zawiesiny wodnej należy dodać kilka kropli roztworu kwasu (lub NaOH). **Nie rozpuszczać próbki bezpośrednio w kwasie!**

Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.

Obejrzyj uważnie arkusz odpowiedzi. Zaplanuj i wpisz rozwiązanie tak, by mieściło się w wyznaczonym miejscu. Podaj skróty stosowane w arkuszu odpowiedzi.

Tekst oraz równania reakcji chemicznych napisane poza wyznaczonym miejscem nie będą sprawdzane!

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

- $\text{H}_4\text{DTPA-BMA}^+$, $\text{H}_3\text{DTPA-BMA}$, $\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-$, HDTPA-BMA^{2-} , DTPA-BMA^{3-}
Zgodnie z rysunkiem, w kompleksie występuje forma ostatnia, czyli DTPA-BMA^{3-} .

- Stopień dysocjacji α jest ułamkiem molowym całkowicie zdysocjowanej części elektrolitu (w tym przypadku termin ułamek dotyczy tylko elektrolitu, a nie całego roztworu). Ułamek molowy jest liczbą bezwymiarową, przyjmującą wartości od 0 do 1.

Dla słabego kwasu można wyprowadzić wzór na ułamek molowy dowolnej jego formy zależny od stężenia jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ oraz stałych dysocjacji K_a odpowiednich słabych kwasów. Dla kwasu DTPA-BMA, wychodząc z definicji ułamka molowego np. formy całkowicie zdysocjowanej DTPA-BMA^{3-} :

$$\alpha_3 = \frac{[\text{DTPA-BMA}^{3-}]}{c} = \frac{[\text{DTPA-BMA}^{3-}]}{[\text{DTPA-BMA}^{3-}] + [\text{HDTPA-BMA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-] + [\text{H}_3\text{DTPA-BMA}] + [\text{H}_4\text{DTPA-BMA}^+]}$$

gdzie c to stężenie wszystkich form tego związku. Zgodnie z definicją stałych dysocjacji słabych kwasów:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{DTPA} - \text{BMA}^-]}{[\text{H}_4\text{DTPA} - \text{BMA}^{2-}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{DTPA} - \text{BMA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{DTPA} - \text{BMA}^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HDTPA} - \text{BMA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{DTPA} - \text{BMA}^-]}$$

$$K_{a4} = \frac{[\text{H}^+][\text{DTPA} - \text{BMA}^{3-}]}{[\text{HDTPA} - \text{BMA}^{2-}]}$$

możemy za wyrażenia na stężenia wszystkich form tego kwasu podstawić odpowiednio przekształcone wzory, otrzymując:

$$\alpha_5 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_{a1} + [\text{H}^+]^2 K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić wzory na ułamki molowe wszystkich pozostałych form tego słabego kwasu.

Dla $\text{pH}=7,4$ ułamki molowe poszczególnych form będą równe:

$$\alpha_5 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_{a1} + [\text{H}^+]^2 K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

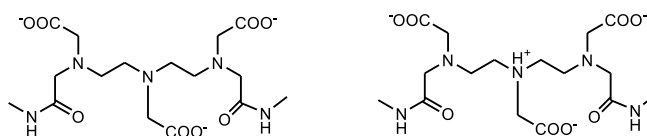
$$= \frac{10^{-1,91} \cdot 10^{-3,47} \cdot 10^{-4,40} \cdot 10^{-9,00}}{(10^{-7,40})^4 + (10^{-7,40})^3 \cdot 10^{-1,91} + (10^{-7,40})^2 \cdot 10^{-1,91} \cdot 10^{-3,47} + \dots}$$

$$= \frac{10^{-18,78}}{10^{-29,6} + 10^{-24,11} + 10^{-20,18} + 10^{-17,18} + 10^{-18,78}} = 0,0245$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{H}^+] K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_{a1} + [\text{H}^+]^2 K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} = 0,9745$$

$$\alpha_3 = 0,001 \cong 0 \quad \alpha_2 \cong 0 \quad \alpha_1 \cong 0$$

Zgodnie z obliczeniami, dla $\text{pH}=7,4$, **ponad 97% ligandu (ułamek molowy 0,9745) będzie w postaci HDTPA-BMA²⁻, a ponad 2% (ułamek molowy 0,0245) w postaci DTPA-BMA³⁻.**



DTPA-BMA³⁻

HDTPA-BMA²⁻

c. Stężenie związku aktywnego (kompleksu) w preparacie to 287 mg/ml, czyli w jednej dawce jest $287 \cdot 20 = 5740$ mg = 5,74 g.

Liczba moli tego związku wynosi $5,74 \text{ g} / 573,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01$ mola, a zatem jego stężenie całkowite we krwi to $0,01 \text{ mol} / 5 \text{ dm}^3 = \mathbf{0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$.

Stężenie wolnych jonów Gd^{3+} możemy obliczyć ze wzoru na stałą trwałości kompleksu:

$$\beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{Gd} - \text{DTPA} - \text{BMA}]}{[\text{Gd}^{3+}][\text{DTPA} - \text{BMA}^{3-}]}$$

Z wyrażenia na stałą trwałości kompleksu obliczamy stężenie jonów Gd^{3+} , które przyjmujemy za równe stężeniu jonów DTPA-BMA³⁻. Ponieważ dysocjacja trwałego kompleksu zachodzi w niewielkim stopniu, możemy przyjąć, że $[\text{Gd} - \text{DTPA} - \text{BMA}] =$ całkowitemu stężeniu kompleksu. Po dysocjacji kompleksu $\text{Gd}^{3+} - \text{DTPA} - \text{BMA}^{3-}$ we krwi, zgodnie z obliczeniami w punkcie b.), tylko 2,45% tego ligandu będzie w postaci jonów DTPA-BMA³⁻.

Stąd, jeśli przyjmiemy jako x stężenie jonów Gd^{3+} , to stężenie jonów DTPA-BMA³⁻ będzie równe 2,45% z x :

$$\beta_1 = \frac{0,002}{x \cdot x \cdot 0,0245} = 10^{16,9}$$

$$x^2 = \frac{0,002}{0,0245 \cdot 10^{16,9}} = 1,02 \cdot 10^{-18}$$

$$x = 1,01^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

d. Analogicznie do punktu b.) obliczmy ułamek molowy formy PO_4^{3-} dla $\text{pH}=7,4$:

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 7,31 \cdot 10^{-6}$$

e. Stężenie jonów PO_4^{3-} we krwi wynosi: $7,31 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 7,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

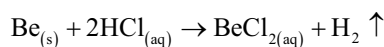
Stężenie wolnych jonów Gd^{3+} to $1,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wzór na iloczyn rozpuszczalności soli to $K_{\text{SO}} = [\text{Gd}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}]$, a strącanie osadu zachodzi wtedy, gdy iloczyn stężeń jonów przekracza wartość iloczynu rozpuszczalności. Oznacza to, że wartość iloczynu rozpuszczalności GdPO_4 wynosi co najwyżej $7,31 \cdot 10^{-9} \cdot 1,01 \cdot 10^{-9} = 7,38 \cdot 10^{-18}$, czyli można oszacować, że **pK_{SO} jest równe co najmniej 17,1**.

W rzeczywistości pK_{SO} dla GdPO_4 jest równe ok. 25,4.

f. Konfiguracja elektronowa atomu **Gd** to $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^7$, natomiast jonu Gd^{3+} to $[\text{Xe}]4f^7$. Siedem niesparowanych elektronów na orbitalu 4f powoduje, że kompleksy Gd^{3+} mają zwykle bardzo wysokie momenty magnetyczne, czyli są bardzo dobrze „widoczne” w badaniach wykonywanych za pomocą rezonansu magnetycznego.

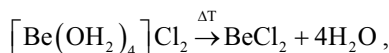
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Metaliczny beryl roztwarza się w rozcieńczonym kwasie solnym z wydzieleniem wodoru, zgodnie z równaniem:



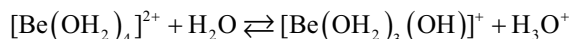
W reakcji $n_{\text{Be}} = \frac{m_{\text{Be}}}{M_{\text{Be}}} = \frac{0,492 \text{ g}}{9,01 \text{ g/mol}} = 0,0546$ moli berylu powstaje równoważna ilość wodoru, który w warunkach normalnych zajmuje objętość $V_{\text{H}_2} = V_m \cdot n_{\text{H}_2} = 22,41 \cdot 10^3 \cdot 0,0546 = 1224 \text{ cm}^3$, co jest zgodne z treścią zadania.

W roztworze wodnym kationy berylu występują w postaci akwajonów o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, zatem sól **A** będzie miała stechiometrię $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$. Związek **A** ulega dehydratacji w podwyższonej temperaturze, zgodnie z równaniem:

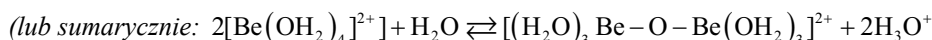
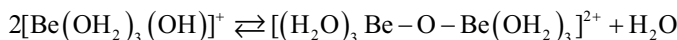
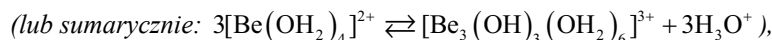
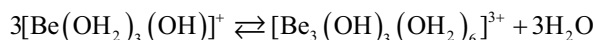


czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący $\Delta m_{\%} = \frac{4 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2}} \cdot 100\% = 47\%$, zatem związek **B** ma wzór BeCl_2 .

b. W roztworze wodnym zawierającym jony $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ ustala się szereg równowag. Pierwszy etap opisuje równanie:

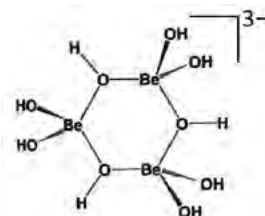


Kolejne etapy prowadzą do tworzenia bardziej złożonych jonów, w których między kationami występują mostkowe aniony wodorotlenowe lub/i ligandy tlenowe, co można przedstawić za pomocą reakcji:

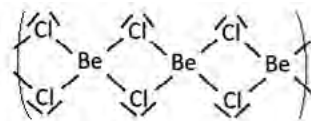


c. Akwajon $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ w powyższych reakcjach hydrolizy jest donorem kationu wodorowego, zatem jest kwasem (ac) w myśl m.in. definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry’ego.

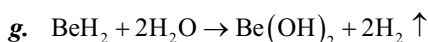
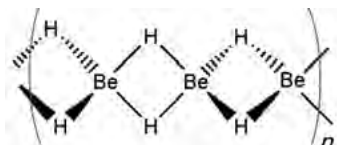
d. W rozcieńczonych roztworach wodnych soli berylu(II) jednym z trwałych produktów hydrolizy jest jon o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$. W anionie tym każdy atom berylu(II) ma otoczenie tetraedryczne o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_4]$ i posiada dwa ligandy wodorotlenowe wspólne z dwoma innymi jednostkami $[\text{Be}(\text{OH})_4]$ tworząc pierścień o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]_3^{3-}$.



- e. W BeCl_2 orbitalom elektronowym w atomach berylu należy przypisać hybrydyzację sp^3 i każdy tetraedr połączony jest krawędzią z innym, tworząc nieskończenie długi łańcuch, który ma następującą budowę elektronową:



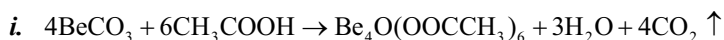
- f. Związkiem **C** jest wodorek berylu o wzorze BeH_2 . W fazie stałej zbudowany jest on z polimerycznych łańcuchów, w których atomy berylu (o hybrydyzacji sp^3) otoczone są czterema ligandami wodorkowymi, które ze względu na deficyt elektronowy tworzą wiązanie trójcentryczne dwuelektronowe ($3c-2e$).



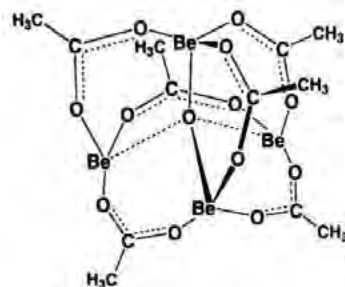
- h. Na podstawie składu elementarnego związku **D** możemy wyznaczyć stosunek berylu do tlenu w cząsteczce tego związku:

$$n_{\text{Be}} : n_{\text{O}} = \frac{8,87}{9,01} : \frac{51,19}{16,00} = 0,9845 : 3,199 \approx 4 : 13$$

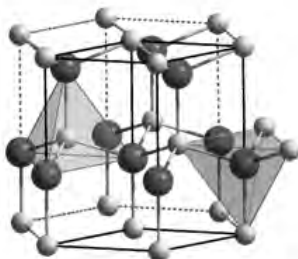
W cząsteczce związku jeden ligand tlenkowy (o hybrydyzacji sp^3) otoczony jest czterema atomami berylu(II), zatem pozostałe 12 atomów tlenu pochodzi od sześciu anionów octanowych CH_3COO^- . Związek **D** ma wzór $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$.



- j. Cząsteczce związku **D** można przypisać następującą budowę przestrzenną:



- k. α - BeO ma strukturę wurcytu, w której krystalizują związki o znaczącym udziale wiązania kowalencyjnego. W strukturze tej zarówno atom berylu, jak i atom tlenu wykazują koordynację czworościenną. Pozostałe tlenki berylowców mają strukturę NaCl , charakterystyczną dla związków o budowie jonowej.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Stężenie wprowadzonej do roztworu soli (węglanu sodu) jest równe:

$$c_{\text{mol}} = \frac{m_{\text{soli}}}{M_{\text{soli}} V} = \frac{6,465 \text{ g}}{105,99 \text{ g/mol} \cdot 0,05 \text{ dm}^3} = 1,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ze względu na dużą różnicę wartości K_{a1} i K_{a2} (oraz uwzględniając pH roztworu), zasadne jest rozważanie tylko jednej równowagi opisywanej równaniem (oczywiście można zapisać równanie i wyrażenie na K_{b1}):



Otrzymujemy: $[\text{HCO}_3^-] = 0,195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b. Całkowita aktywność uranu równa się: $A_U = A_{U-238} + A_{U-235} + A_{U-234}$

$$A_U = \lambda_{U-238} \cdot N_{U-238} + \lambda_{U-235} \cdot N_{U-235} + \lambda_{U-234} \cdot N_{U-234}$$

$$A_U = \lambda_{U-238} \cdot \frac{m_{U-238}}{M_{U-238}} \cdot N_A + \lambda_{U-235} \cdot \frac{m_{U-235}}{M_{U-235}} \cdot N_A + \lambda_{U-234} \cdot \frac{m_{U-234}}{M_{U-234}} \cdot N_A$$

$$A_U = \ln 2 \cdot \left(\frac{\frac{m_{U-238}}{M_{U-238}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-238)}} + \frac{\frac{m_{U-235}}{M_{U-235}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-235)}} + \frac{\frac{m_{U-234}}{M_{U-234}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-234)}} \right)$$

$$m_U = m_{U-238} + m_{U-235} + m_{U-234} = \frac{m_U}{100\%} \cdot (w_{\%(U-238)} + w_{\%(U-235)} + w_{\%(U-234)})$$

$$A_U = \frac{m_U \cdot N_A \cdot \ln 2}{100\%} \cdot \left(\frac{w_{\%(U-238)}}{T_{1/2(U-238)} \cdot M_{U-238}} + \frac{w_{\%(U-235)}}{T_{1/2(U-235)} \cdot M_{U-235}} + \frac{w_{\%(U-234)}}{T_{1/2(U-234)} \cdot M_{U-234}} \right)$$

$$m_U = \frac{A_U \cdot 100\%}{N_A \cdot \ln 2} \cdot \left(\frac{w_{\%(U-238)}}{T_{1/2(U-238)} \cdot M_{U-238}} + \frac{w_{\%(U-235)}}{T_{1/2(U-235)} \cdot M_{U-235}} + \frac{w_{\%(U-234)}}{T_{1/2(U-234)} \cdot M_{U-234}} \right)^{-1}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$m_U = \frac{30,6 \cdot 100\%}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}} \cdot \ln 2} \cdot \left(\frac{99,2742\%}{4,468 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 238,05 \text{ g/mol}} + \frac{0,7204\%}{7,04 \cdot 10^8 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 235,04 \text{ g/mol}} + \frac{0,0054\%}{2,45 \cdot 10^5 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 234,04 \text{ g/mol}} \right)^{-1}$$

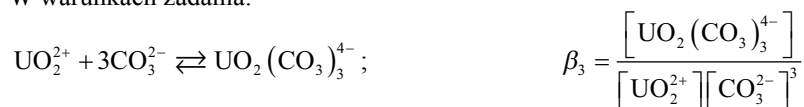
$$m_U = 7,33 \cdot 10^{-21} \cdot (2,96 \cdot 10^{-18} + 0,14 \cdot 10^{-18} + 2,98 \cdot 10^{-18})^{-1} = 1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$M_U = 238,05 \text{ g/mol} \cdot 0,992742 + 235,04 \text{ g/mol} \cdot 0,007204 + 234,04 \text{ g/mol} \cdot 0,000054 = 238,03 \text{ g/mol}$$

Stężenie molowe jonów uranu(VI) (równe stężeniu uranu) w roztworze wynosi:

$$c_{\text{molU(VI)}} = \frac{1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{238,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,05 \text{ dm}^3} = 1,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. W warunkach zadania:

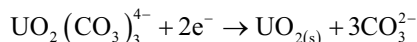


Ze względu na fakt, że stężenie jonów U(IV) jest dużo mniejsze od stężenia jonów węglanowych, można przyjąć, że: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$7,45 \cdot 10^{21} = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

$[\text{UO}_2^{2+}]$ jest pomijalnie małe, ≈ 0 . Dominującą formą U(VI) w roztworze są jony $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. W rzeczywistości rozważany układ jest zdecydowanie bardziej skomplikowany. Obok analizowanego kompleksu powstaje szereg innych kompleksów węglanowych i hydroksylowych.

d. Równanie obrazujące proces osadzania tlenku uranu(IV) na elektrodzie:



$$e. E = E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

W celu obliczenia $E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ$ korzystamy z danych zawartych w treści zadania:

$$E = E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \quad \text{oraz} \quad [\text{UO}_2^{2+}] = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{\beta_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3}$$

$$E = \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln ([\text{UO}_2^{2+}]) = \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{\beta_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$= \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ = \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right]$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ = \left[0,267 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot (\ln(10^{1,5}) + \ln(10^{-21,84})) \right]$$

$$= 0,267 \text{ V} - 0,602 \text{ V} = -0,335 \text{ V}$$

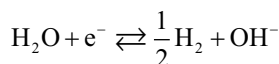
Podpunkt ten można rozwiązać rozważając zmianę entalpii swobodnej wybranych procesów:

| Równanie | Wyrażenia na zmianę standardowej entalpii swobodnej procesów z danymi wartościami $\beta_3, K, E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ$ |
|--|---|
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-}$ | $\Delta G_1^0 = -RT \ln \beta_3$ |
| $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\Delta G_2^0 = -nF E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ$ |
| $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_{2(s)} + 4\text{H}^+$ | $\Delta G_3^0 = -RT \ln K$ |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{UO}_{2(s)} + 3\text{CO}_3^{2-}$ | $\Delta G_4^0 = -nF E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq}) \text{UO}_2}^\circ = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$ |

Ostatecznie dochodzimy to takiego samego rozwiązania:

$$E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ = \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right]$$

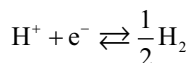
$$f. [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w; p = p^\circ = 1 \text{ bar}$$



$$E = E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(c_{\text{OH}^-(\text{aq})} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}})} = E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(K_w \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}})}$$

$$E = \left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(\sqrt{p_{\text{H}_2}})}$$

Wyprowadzone powyżej równanie Nernsta można opisać równaniem:



dla którego: $E = E_{\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(\sqrt{p_{\text{H}_2}})}$

$$E_{\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2}^\circ \stackrel{\text{def}}{=} 0,000 \text{ V}. \text{ W warunkach zadania } \text{pH} = 11,02:$$

$$E_{\text{połogniwa}} = \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{aq})} = 0,0592 \log c_{\text{H}^+(\text{aq})} = -0,0592 \text{pH} = -0,652 \text{ V}$$

$$\left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] = 0,000 \text{ V}$$

$$E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ = 0,000 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1}{(10^{-14})} = -0,828 \text{ V}$$

Podpunkt ten można także rozwiązać rozważając zmianę entalpii swobodnych procesów:

| Równanie | Wyrażenia na zmianę entalpii swobodnej procesów z danymi wartościami $E_{\text{H}^+(\text{aq}) \text{H}_2}^\circ$, K_w |
|--|---|
| $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_w$ |
| $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$ | $\Delta G_2^0 = -nF E_{\text{H}^+(\text{aq}) \text{H}_2}^\circ$ |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$ | $\Delta G_3^0 = -nF E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \text{H}_2}^\circ = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$ |

Ostatecznie dochodzimy to takiego samego rozwiązania:

$$\left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] = 0,000 \text{ V}$$

g. Potencjał elektrody ma być wyższy o 145 mV od $-0,652 \text{ V}$, czyli $-0,507 \text{ V}$.

Przy takim potencjale stężenie jonów U(VI) będzie równe:

$$E = E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$-0,507 \text{ V} = -0,335 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$-13,389 = \ln \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{([\text{CO}_3^{2-}])^3}$$

Przyjmując, że $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ otrzymujemy:

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} = 1,650 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - \frac{30,6 \text{ Bq}}{0,050 \text{ dm}^3}$$

$$1,650 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x$$

$$x \cong 10,0 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} \text{ (całkowita aktywność uranu w roztworze po elektrolizie)}$$

Aktywność ^{238}U jest równa ok. 48,7% aktywności całkowitej:

$$A_{238\text{U}} = \frac{m_{\text{U}} \cdot N_{\text{A}} \cdot \ln 2}{100\%} \cdot \left(\frac{w_{\%(\text{U}-238)}}{T_{\frac{1}{2}(\text{U}-238)} \cdot M_{\text{U}-238}} \right)$$

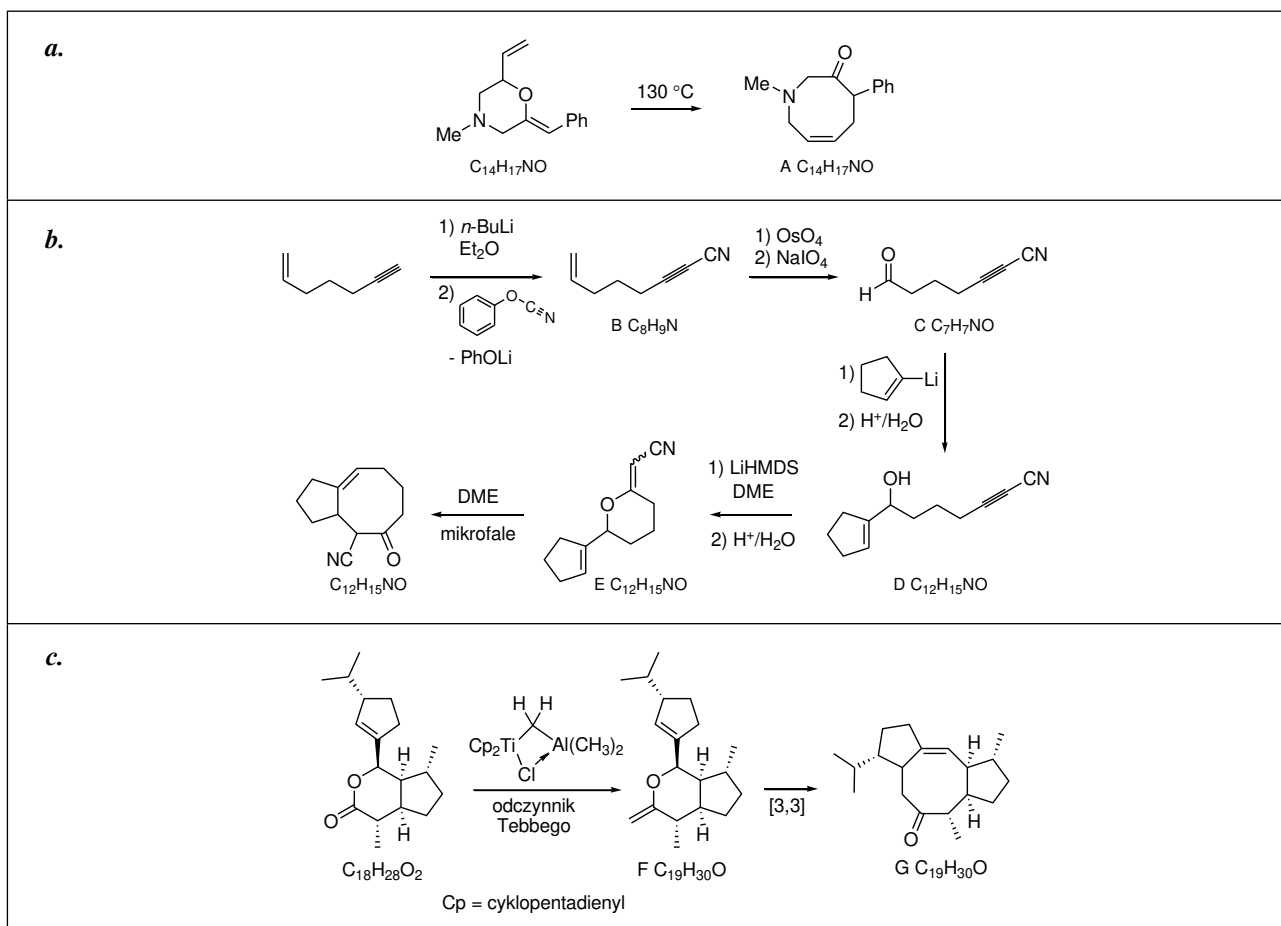
$$= \frac{1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}} \cdot \ln 2}{100\%} \cdot \frac{99,2742\%}{4,468 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 238,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 14,9 \text{ Bq}$$

$$\frac{14,9 \text{ Bq}}{30,6 \text{ Bq}} = 0,487$$

$$A_{238\text{U}} = 0,487 \cdot 10,0 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} \cong 4,9 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} > 3 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3}$$

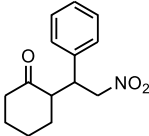
Nie, przy takim potencjale elektrody nie uda się osiągnąć określonego limitu.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

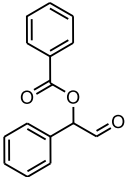


ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

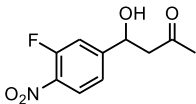
a.



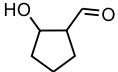
A



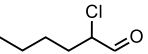
B




C



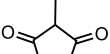
D



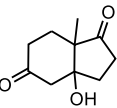
E



F

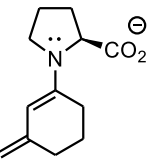


G



H

b.



ROZWIĄZANIE ZADANIA LABORATORYJNEGO

Przykładowe rozmieszczenie substancji

| Nr próbówki | Substancja |
|-------------|---|
| 1 | $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| 5 | $\text{CaCl}(\text{OCl})$ |
| 6 | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

| Nr próbówki | Substancja |
|-------------|---|
| A | octan sodu |
| B | jodek potasu + kleik skrobiowy |
| C | dimetyloglioksym |
| D | wodorotlenek sodu |
| E | molibdenian amonu |
| F | azotan(V) srebra |
| G | tetrafenyloboran sodu lub chloran(VII) sodu |
| H | chlorek baru |

Ad b.

Do substancji, które należy wykluczyć można zaliczyć bromek siarczan(IV) żelaza(III). Po rozpuszczeniu może zachodzić reakcja opisana równaniem $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, co zmienia skład jakościowy. Także jony bromkowe, wchodzące w skład $\text{FeBr}(\text{SO}_3)$, trudno jednoznacznie zidentyfikować.

Jeśli próby alunów z tetrafenyloboranem sodu będą negatywne (nie strąci się żaden osad), należy wykluczyć jony K^+ i NH_4^+ wchodzące w skład alunów.

Jeżeli wszystkie osady strącane za pomocą BaCl_2 nie będą się rozpuszczać w kwasie, to należy wykluczyć obecność w próbkach jonów szczawianowych i siarczanowych(IV).

Brak czerwonego osadu z dimetyloglioksymem wyklucza obecność niklu.

| Ad a. Półsystematyczne nazwy soli podwójnych. | |
|--|---|
| Wzór soli podwójnej | Nazwa |
| $\text{CaCl}(\text{ClO})$ | chloran(I) chlorek wapnia |
| $\text{XCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | siarczan(VI) amonu i chromu(III) - woda (1/12) lub siarczan(VI) chromu(III) i potasu (sodu) - woda (1/12) |
| $\text{XFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | siarczan(VI) amonu (potasu lub sodu) i żelaza(III) - woda (1/12) |

| | |
|----------------------------------|---|
| $XAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | siarczan(VI) amonu i glinu - woda (1/12) lub siarczan(VI) glinu i potasu (sodu) - woda (1/12) |
| $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | siarczan(VI) amonu i żelaza(II) - woda (1/6) |
| $NH_4Mg(PO_4) \cdot 6H_2O$ | fosforan(V) amonu i magnezu - woda (1/6) |
| $NH_4Zn(PO_4) \cdot 2H_2O$ | fosforan(V) amonu i cynku - woda (1/2) |
| $FeBr(SO_3)$ | bromek siarczan(IV) żelaza(III) |
| $NH_4Fe(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ | szczawian amonu i żelaza(III) - woda(1/3) |
| $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | siarczan(VI) amonu i niklu(II) - woda (1/6) |

Ad b. Plan identyfikacji.

- Wykrycie wśród próbek **A-H** roztworu NaOH - papierki wskaźnikowe lub roztwory czerwieni metylowej (żółte zabarwienie) bądź czerni eriochromowej T (pomarańczowe zabarwienie). Po zakwaszeniu roztwór pozostaje klarowny (w odróżnieniu od roztworu tetrafenyloboranu sodu).
 - Posiłkując się roztworem wodorotlenku sodu - wykrycie roztworu $AgNO_3$ (brunatny osad) oraz chlorku baru (nikły biały osad po wdmuchaniu oddechu do próbki). Wykrycie jonów amonowych w próbkach **1-6** oraz w próbkach **A-H** po alkalizacji roztworu i odpędzeniu amoniaku (zwilżony papierek uniwersalny zbliżony do wylotu ogrzewanej próbki zabarwia się na niebiesko). Wykrycie jonów metali wielowartościowych w próbkach **1-6** (barwne osady wodorotlenków).
 - Wykorzystanie chlorku baru do wykrycia jonów siarczanowych(VI), siarczanowych(IV) oraz szczawianowych w próbkach **1-6**, wydziela się biały, krystaliczny osad, nierozpuszczalny w kwasie dla siarczanów(VI).
 - Posługując się roztworem azotan(V) srebra – wykrycie jonów chlorkowych i ewentualnie bromkowych w próbkach **1-6** oraz jonów jodkowych w próbkach **A-H**.
 - Wykrycie jonów potasu oraz NH_4^+ w reakcji z tetrafenyloboranem sodu w próbkach **1-6**. Brak osadu w przypadku alunów świadczy o nieobecności jonów K^+ i NH_4^+ .
 - Próby indywidualne, w tym wykrycie octanu sodu w reakcji z kwasem azotowym (charakterystyczny zapach ulatniającego się kwasu octowego), dimetyloglioksymu z jonami żelaza(II) lub niklu(II), jonów chloranowych(I) w reakcji z jodkami i kleikiem skrobiowym, magnezu lub cynku z czernią eriochromową T (rozróżnienie za pomocą NaOH), jonów fosforanowych z molibdenianem amonu.
- Możliwa jest inna droga osiągnięcia postawionego celu, należy rozważyć, czy jest ona tak samo efektywna.

ad c. Identyfikacja substancji z próbek A-H.

| Nr próbki | wykryto | Uzasadnienie, równania reakcji |
|-----------|--------------------------------|--|
| A | octan sodu | roztwór - wodny odczyn - lekko zasadowy, CzET - nieb. zabarw. + H^+ ogrz \rightarrow \uparrow zapach octu + Cr(III) (prob 1) \rightarrow szaroziel \downarrow , po ogrz fioletowe zabarwienie + Fe(III) (prob 3) \rightarrow czerwone zabarwienie |
| B | jodek potasu + kleik skrobiowy | roztwór - wodny odczyn - obojętny + $AgNO_3$ (prob F) \rightarrow biało-żółty \downarrow $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$ + ClO^- (prob 5) \rightarrow granatowe zabarwienie |
| C | dimetyloglioksym | roztwór - alkoholowy + $H_2O \rightarrow$ lekkie zmętnienie + NaOH \rightarrow rozpuszczenie Fe(II) (prob 6) \rightarrow czerwone zabarwienie brak osadu z roztworami z prob 1 - 6 wyklucza obecność niklu |
| D | wodorotlenek sodu | roztwór - wodny odczyn - silnie zasadowy + H^+ \rightarrow roztwór klarowny + $AgNO_3$ (prob F) \rightarrow brun \downarrow , $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$ |
| E | molibdenian amonu | roztwór - wodny odczyn - obojętny + kw askorb \rightarrow zielonk zabarw + P(V) (prob 2) \rightarrow żółte zab, + kw ask \rightarrow niebieskie zabarwienie |
| F | azotan(V) srebra | roztwór - wodny odczyn - lekko kwaśny + NaOH (prob D) \rightarrow brun \downarrow , $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$ + $BaCl_2$ (prob H) \rightarrow b, ser \downarrow , $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ |
| G | tetrafenyloboran sodu | roztwór - wodny odczyn - zasadowy + K^+ (prob 4) \rightarrow b \downarrow , $K^+ + [B(Ph)_4]^- \rightarrow K[B(Ph)_4]$ + NH_4^+ (prob 6) \rightarrow b \downarrow , $NH_4^+ + [B(Ph)_4]^- \rightarrow NH_4[B(Ph)_4]$ |
| H | chlerek baru | roztwór - wodny odczyn - obojętny + H^+ + SO_4^{2-} (prob 4) \rightarrow b, kryst \downarrow , $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ + $AgNO_3$ (prob F) \rightarrow b, ser \downarrow , $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ |

CzET - czerń eriochromowa T, CM – czerwien metylowa ,b – biały, brun – brunatny, kryst – krystaliczny, ser – serowaty, + H^+ – dodatek kwasu azotowego(V), kw ask – kwas askorbinowy

| ad d. Identyfikacja substancji z próbek 1-6 | | |
|---|---|---|
| Nr próbek | Wykryto | Uzasadnienie |
| 1 | $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | fioletowe kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie $+\text{NaOH}$ (prob D) \rightarrow szaroz \downarrow , $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$, rwno \rightarrow ziel zab $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ $+\text{H}^+ + \text{BaCl}_2$ (prob H) \rightarrow b, kryst \downarrow , $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ $+\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$ (prob G) \rightarrow b \downarrow , $\text{NH}_4^+ + [\text{B}(\text{Ph})_4]^- \rightarrow \text{NH}_4[\text{B}(\text{Ph})_4]$ |
| 2 | $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | biały proszek, słabo rozp w wodzie, rozp w kwasie $+\text{NaOH}$ ogrz \rightarrow \uparrow niebieszczenie pap wskźn od NH_3 $+$ czerń ET(In) \rightarrow fioletowe zabarwienie MgIn $+(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (prob E) \rightarrow żółte zab + kask \rightarrow nieb zabarw |
| 3 | $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | blado brązowe kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie $+\text{NaOH}$ ogrz \rightarrow \uparrow niebieszczenie papierka wskźn od NH_3 $+\text{NaOH}$ \rightarrow brun \downarrow , $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ nrwno $+\text{BaCl}_2$ (prob H) \rightarrow b, kryst \downarrow , $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ |
| 4 | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | bezbarwne kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie $+\text{NaOH}$ \rightarrow biały, galaretowaty \downarrow $\text{Al}(\text{OH})_3$, rwno \rightarrow bezb r-r $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ $+\text{H}^+ + \text{BaCl}_2$ (prob H) \rightarrow b, kryst \downarrow , $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ $+\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$ (prob G) \rightarrow b \downarrow , $\text{K}^+ + [\text{B}(\text{Ph})_4]^- \rightarrow \text{K}[\text{B}(\text{Ph})_4]$ |
| 5 | $\text{CaCl}(\text{OCl})$ | szary proszek, słabo rozpuszczalny w wodzie $+\text{KI} +$ skrob (prob 2) \rightarrow granat zabarw; $+\text{CM}$ \rightarrow odbarwienie $+\text{SO}_4^{2-}$ (prob 6) \rightarrow b, kryst \downarrow , $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$ $+\text{AgNO}_3$ (prob F) \rightarrow b, ser \downarrow , $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ |
| 6 | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | bladozielone kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie $+\text{NaOH}$ (prob D) ogrz \rightarrow \uparrow niebieskie zabarwienie pap wskźn od NH_3 $+\text{NaOH}$ (prob D) \rightarrow zielonk \downarrow $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nrwno; $+\text{H}_2\text{Dm}$ (prob C) \rightarrow czerw zab $+\text{H}^+ + \text{BaCl}_2$ (prob H) \rightarrow b, kryst \downarrow , $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ |

Stosowane skróty: H^+ – kwas azotowy(V), H_2Dm – dimetyloglioksym, b – biały, kryst – krystaliczny, nrwno – nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, rwno – rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

ad e. Różnica między solą podwójną a mieszaniną soli prostych.

Sól podwójna w czasie krystalizacji tworzy sieć krystaliczną odmienną od sieci krystalicznych soli prostych. Inna jest także ilość wody krystalizacyjnej w porównaniu do pojedynczych soli. Różnica występuje jedynie w fazie stałej.

ad f. Rozdzielenie trójwartościowych jonów metali będących składnikami ałunów.

Trójwartościowe jony metali wchodzące w skład ałunów to $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$ i $\text{Cr}(\text{III})$. Do mieszaniny tych jonów należy dodać octanu sodu. Powstają octanowe kompleksy wymienionych jonów, które w przypadku żelaza i glinu podczas ogrzewania ulegają rozpadowi z wydzieleniem osadu hydroksosoli. W roztworze po odsączeniu osadu pozostają octanowe kompleksy chromu(III). Po rozтворzeniu osadów hydroksosoli w kwasie należy strącić osady wodorotlenków za pomocą NaOH , stosując nadmiar odczynnika strącającego. Powstaje osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zaś osad wodorotlenku glinu ulega rozтворzeniu (powstaje $\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

ad g. Rola struwitu w rolnictwie.

Z uwagi na małą rozpuszczalność fosforanu(V) amonu i magnezu substancja ta może być wykorzystywana jako nawóz o przedłużonym działaniu, dostarczająca roślinom fosforu i azotu.

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – Rafał Loska, zadanie 5 – Mikołaj Chromiński, zadanie laboratoryjne – Stanisław Kuś.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Lecznice produkty z konopi
- Zadania z III etapu 68. Olimpiady Chemicznej





53. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 25.07-2.08.2021 r.

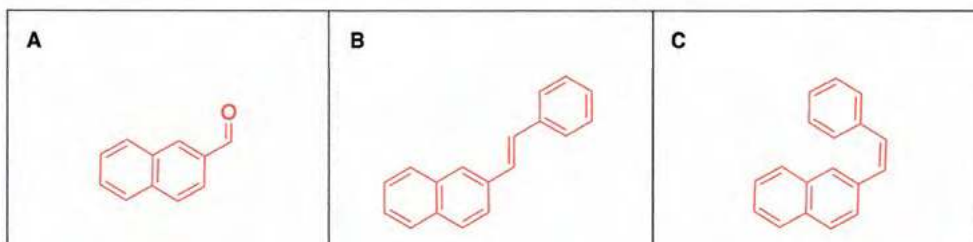
Rozwiązania zadań teoretycznych
- część 2.



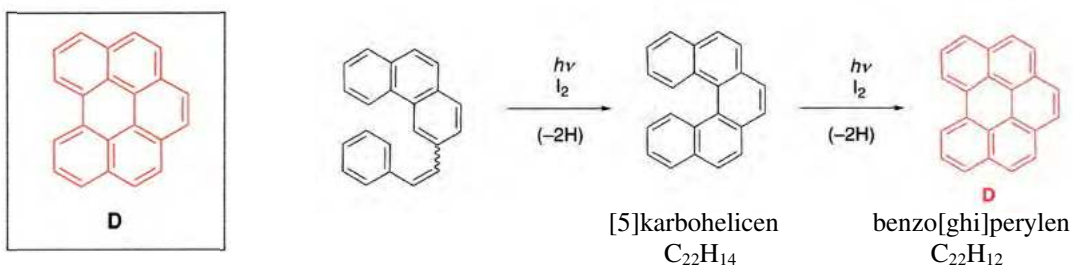
Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski

Zadanie 8

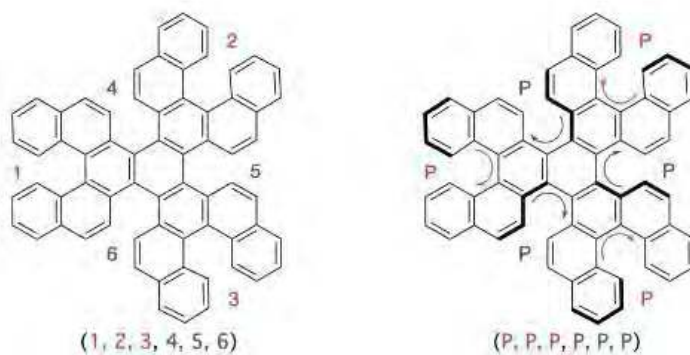
A.1.



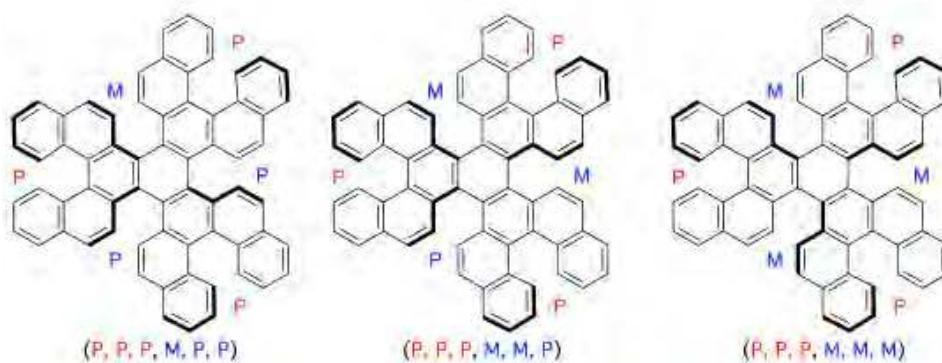
A.2.



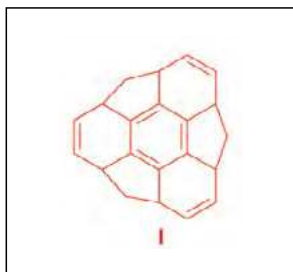
A.3.



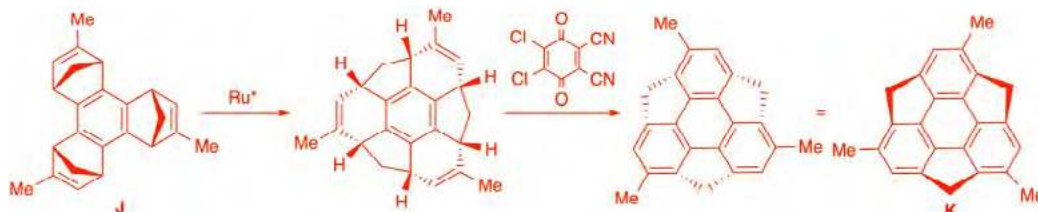
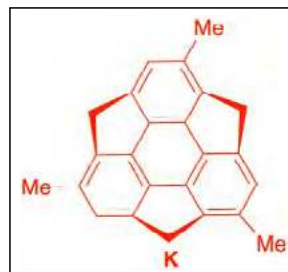
reprezentacyjny przykład



B.1.

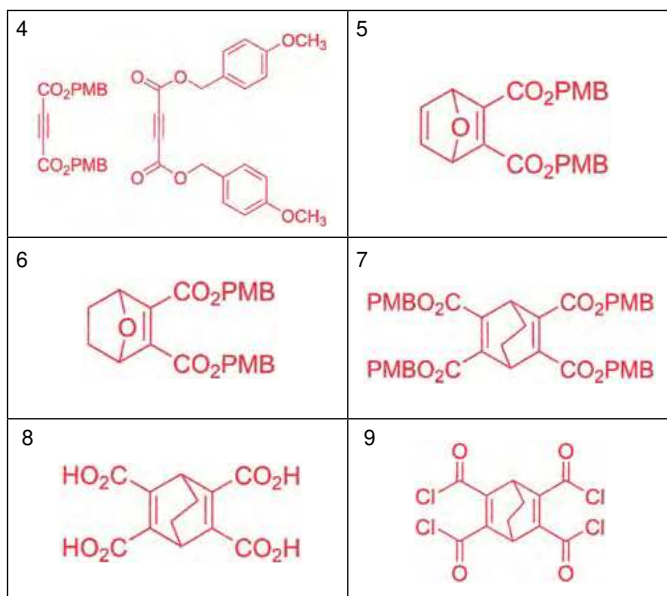


B.2.



Zadanie 9

A.1.



A.4.

| δ (ppm) H ^a | liczba cząstek C ₆ D ₆ | liczba cząstek C ₆ D ₅ F |
|-------------------------------|--|--|
| 4,60 ppm | 2 | 0 |
| 4,71 ppm | 0 | 2 |
| 4,82 ppm | 1 | 1 |

A.5. (1): A (2): A (3): A
(4): A (5): B

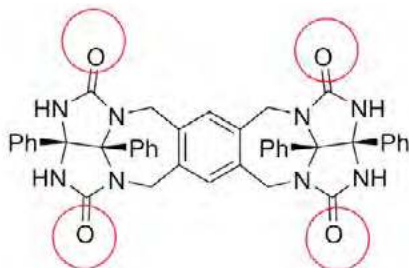
Przekształcenie $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ prowadzi do wyrażenia na stałą równowagi:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Jeśli ΔH° jest ujemne, nachylenie tej zależności jest dodatnie, a jeśli wyraz wolny jest ujemny, oznacza to ujemną wartość ΔS° . Zależność między **1**₂ i CH₄ jest taka, że zmiana entropii jest niekorzystna ($\Delta S^\circ < 0$), bowiem z dwóch składników powstaje jeden składnik. Tym niemniej, kapsułkowanie CH₄ zachodzi ($\Delta G^\circ < 0$), co wskazuje na egzotermiczność procesu, czyli $\Delta H^\circ < 0$, co sprzyja przebiegowi reakcji. Wniosek ten wskazuje na wykres dla **1**₂ i CH₄ o dodatnim nachyleniu i ujemnym wyrazie wolnym.

Zatem, wykres o ujemnym nachyleniu ($\Delta H^\circ > 0$) i dodatnim wyrazie wolnym ($\Delta S^\circ > 0$) odpowiada **2**₂ i AdA. Wynika to z uwolnienia 2 zakapsułkowanych początkowo cząsteczek C₆D₆ i zakapsułkowania jednej cząsteczki AdA.

A.2.



A.3. Liczba wiązań wodorowych = 8. Uzasadnienie: w widmie ¹H NMR dimeru obserwuje się 8 równoważnych protonów NH.

Prof. dr hab. Marek Orlik^{1,2}
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik^{1,2}
Dr hab. Piotr Kwiatkowski²

¹ Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
² Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Wiosenne porządki, czyli jakie zagadnienia zostały usunięte z egzaminu maturalnego w roku 2023/2024

Agnieszka Czub-Czech, Kamil Czech

W roku 2023 oraz 2024 egzamin maturalny dla absolwentów 4-letniego liceum ogólnokształcącego oraz 5-letniego technikum zostanie przeprowadzony według wymagań egzaminacyjnych, które zostały opracowane, a raczej uporządkowane i wykreślone względem podstawy programowej przez zespoły ekspertów. W ostatecznej wersji dokumentu uwzględniono również znaczną część uwag przekazanych do CKE i MEiN podczas prekonsultacji propozycji wymagań, przeprowadzonych na przełomie grudnia 2021 r. i stycznia 2022 r.

„Zgodnie z zapowiedzią Ministra Edukacji i Nauki z kwietnia 2021 r. (<https://www.gov.pl/web/edukacja-i-nauka/zasady-organizowania-i-przeprowadzania-egzaminow-zewnetrznych-w-latach-2021-2023>) w roku 2023 i 2024 egzamin ósmoklasisty oraz egzamin maturalny będą przeprowadzane na podstawie wymagań egzaminacyjnych, a nie – jak miało to miejsce do roku 2020 włącznie – na podstawie wymagań określonych w podstawie programowej kształcenia ogólnego. Zmiana ta wynika przede wszystkim z konieczności dostosowania wymagań egzaminacyjnych do specyfiki kształcenia związanej z epidemią SARS-CoV-2.”

Z podstawy programowej zostały usunięte i uporządkowane następujące zagadnienia, które nie będą wymagane w arkuszu maturalnym w roku 2023 oraz 2024.

I. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna.

3. oblicza masę atomową pierwiastka na podstawie jego składu izotopowego i mas atomowych izotopów; ustala skład izotopowy pierwiastka na podstawie jego masy atomowej i mas atomowych izotopów (dla pierwiastków występujących w przyrodzie w postaci mieszaniny dwóch naturalnych izotopów);
4. oblicza zmianę masy promieniotwórczego nuklidu w określonym czasie, znając jego okres półtrwania;

II. Budowa atomu.

1. na podstawie dualnej natury elektronu wyjaśnia kwantowo-mechaniczny model budowy atomu;

III. Wiązania chemiczne. Oddziaływania międzycząsteczkowe.

1. ilustruje graficznie oraz opisuje powstawanie wiązań kowalencyjnych i jonowych;
5. opisuje powstawanie orbitali molekularnych;
7. wnioskuje o rodzaju wiązania na podstawie obserwowanych właściwości substancji;

IV. Kinetyka i statyka chemiczna. Energetyka reakcji chemicznych.

3. Na podstawie równania kinetycznego określ rząd reakcji względem każdego substratu;

4. szkicuje wykres zmian szybkości reakcji w funkcji czasu oraz wykres zmian stężeń reagentów reakcji pierwszego rzędu w czasie, wyznacza okres półtrwania;
6. wyjaśnia działanie katalizatora na poziomie molekularnym;
12. stosuje prawo Hessa do obliczeń efektów energetycznych przemian na podstawie wartości standardowych entalpii tworzenia i standardowych entalpii spalania.

V. Roztwory.

1. wymienia różnice we właściwościach roztworów właściwych, koloidów i zawiesin;
4. opisuje sposób rozdzielenia roztworu właściwego na składniki m.in. elektroforeza.

VI. Systematyka związków nieorganicznych.

6. opisuje typowe właściwości chemiczne wodorków pierwiastków 17. grupy, w tym ich zachowanie wobec wody i zasad
8. klasyfikuje ze względu na ich charakter chemiczny (zasadowy, amfoteryczny)
11. przedstawia i uzasadnia zmiany mocy kwasów fluorowcowodorowych.

VIII. Reakcje utlenienia-redukcji.

7. przewiduje przebieg reakcji utleniania-redukcji związków organicznych.

IX. Elektrochemia. Ogniwa i elektroliza.

2. pisze oraz rysuje schemat ogniwa odwracalnego i nieodwracalnego;
5. wyjaśnia przebieg korozji elektrochemicznej stali i żeliwa; pisze odpowiednie równania reakcji; opisuje sposoby ochrony metali przed korozją elektrochemiczną;
6. stosuje pojęcia: elektroda, elektrolizer, elektroliza, potencjał rozkładowy;
7. przewiduje produkty elektrolizy stopionych tlenków, soli, wodorotlenków, wodnych roztworów kwasów i soli oraz zasad;
8. pisze równania dysocjacji termicznej; pisze odpowiednie równania reakcji elektrodowych zachodzących w trakcie elektrolizy;
9. projektuje i przeprowadza doświadczenia, w których drogą elektrolizy otrzyma np. wodór, tlen, chlor, miedź;
10. opisuje budowę, działanie i zastosowanie współczesnych źródeł prądu stałego (np. akumulator, bateria, ogniwo paliwowe).

X. Metale niemetal i ich związki.

6. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego wynik pozwoli porównać aktywność chemiczną metali; pisze odpowiednie równania reakcji;
12. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego przebieg wykaże, że np. brom jest pierwiastkiem bar-

dziej aktywnym niż jod, a mniej aktywnym niż chlor; pisze odpowiednie równania reakcji.

XI. Zastosowanie wybranych związków nieorganicznych.

1. bada i opisuje właściwości tlenku krzemu(IV); wymienia odmiany tlenku krzemu(IV) występujące w przyrodzie i wymienia ich zastosowania;
2. opisuje proces produkcji szkła; jego rodzaje, właściwości i zastosowania;
3. opisuje rodzaje skał wapiennych (wapień, marmur, kreda), ich właściwości i zastosowania;
4. opisuje mechanizm zjawiska krasowego;
5. pisze wzory hydratów i soli bezwodnych (CaSO_4 , $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); podaje ich nazwy mineralogiczne; opisuje różnice we właściwościach hydratów i substancji bezwodnych; przewiduje zachowanie się hydratów podczas ogrzewania i weryfikuje swoje przewidywania doświadczalnie; wymienia zastosowania skał gipsowych; wyjaśnia proces twardnienia zaprawy gipsowej; pisze odpowiednie równanie reakcji;
6. podaje przykłady nawozów naturalnych i sztucznych, uzasadnia potrzebę ich stosowania.

XII. Wstęp do chemii organicznej.

1. wyjaśnia i stosuje założenia teorii strukturalnej budowy związków organicznych;
8. wyjaśnia wpływ budowy cząsteczek (kształtu łańcucha węglowego oraz obecności podstawnika lub grupy funkcyjnej) na właściwości związków organicznych; porównuje właściwości różnych izomerów konstytucyjnych; porównuje właściwości stereoisomerów (enancjomerów i diastereoizomerów).

XIII. Węglowodory.

8. klasyfikuje tworzywa sztuczne w zależności od ich właściwości (termoplasty i duroplasty); wskazuje na zagrożenia związane z gazami powstającymi w wyniku spalania się np. PVC;
10. planuje ciąg przemian pozwalający otrzymać np. benzen z węgla i dowolnych odczynników nieorganicznych; pisze odpowiednie równania reakcji.
13. opisuje przebieg destylacji ropy naftowej i pirolizy węgla kamiennego; wymienia nazwy produktów tych procesów i ich zastosowania;
14. wyjaśnia pojęcie liczby oktanowej (LO) i podaje sposoby zwiększania LO benzyny; tłumaczy, na czym polega kraking oraz reforming i uzasadnia konieczność prowadzenia tych procesów w przemyśle.

XIV. Hydroksylowe pochodne węglowodorów.

7. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego przebieg pozwoli odróżnić alkohol od fenolu; na podstawie wyników doświadczalnych klasyfikuje substancję do alkoholi lub fenoli;
10. porównuje metody otrzymywania właściwości alkoholi i fenoli.

XV. Związki karbonylowe – aldehydy i ketony.

4. porównuje metody otrzymywania, właściwości i zastosowania aldehydów i ketonów.

XVI. Kwasy karboksylowe.

2. pisze równania reakcji otrzymywania kwasów karboksylowych (np. z alkoholi lub z aldehydów);
7. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego wynik dowiedzie, że dany kwas organiczny jest kwasem słabszym np. od kwasu siarkowego(VI) i mocniejszym np. od kwasu węglowego; na podstawie wyników doświadczenia porównuje moc kwasów;
8. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego wynik wykaże podobieństwo we właściwościach chemicznych kwasów nieorganicznych i kwasów karboksylowych;
9. wyjaśnia przyczynę zasadowego odczynu wodnych roztworów niektórych soli, np. octanu sodu i mydła; pisze odpowiednie równania reakcji;
10. wymienia zastosowania kwasów karboksylowych;
11. opisuje budowę hydroksykwasów; wyjaśnia możliwość tworzenia estrów międzycząsteczkowych (laktydy, poliestry) i wewnątrzcząsteczkowych (laktony) przez niektóre hydroksykwasy; pisze odpowiednie równania reakcji; opisuje występowanie i zastosowania hydroksykwasów (np. kwasu mlekowego i salicylowego).

XVII. Estry i tłuszcze.

3. projektuje i przeprowadza reakcje estryfikacji; pisze równania reakcji alkoholi z kwasami nieorganicznymi i karboksylowymi; wskazuje na funkcję stężonego H_2SO_4 ;
4. wskazuje wpływ różnych czynników na położenie stanu równowagi reakcji estryfikacji lub hydrolizy estru;
6. opisuje właściwości fizyczne i zastosowanie tłuszczów stałych i ciekłych.
7. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego wynik dowiedzie, że w skład oleju jadalnego wchodzi związek o charakterze nienasyconym;
8. opisuje proces utwardzania tłuszczów ciekłych; pisze odpowiednie równanie reakcji;
9. opisuje proces zmydlenia tłuszczów; pisze odpowiednie równania reakcji;
10. wyjaśnia, w jaki sposób z glicerydów otrzymuje się kwasy tłuszczowe lub mydła; pisze odpowiednie równania reakcji;
12. wymienia zastosowania estrów.

XVIII. Związki zawierające azot.

9. analizuje budowę cząsteczki mocznika (m.in. brak fragmentu węglowodorowego) i wynikające z niej właściwości, wskazuje na jego zastosowania (nawóz sztuczny, produkcja leków, tworzywa sztucznych);
12. projektuje i przeprowadza doświadczenie, którego wynik potwierdzi amfoteryczny charakter aminokwasów.

XIX. Białka.

1. opisuje budowę białek (jako polimerów kondensacyjnych aminokwasów);
2. opisuje strukturę drugorzędową białek (α - i β -) oraz wykazuje znaczenie wiązań wodorowych dla ich stabilizacji; tłumaczy znaczenie trzeciorzędowej struktury białek i wyjaśnia stabilizację tej struktury przez grupy R-, zawarte w resztach aminokwasów (wiąza-

nia jonowe, mostki disiarczkowe, wiązania wodorowe i oddziaływania van der Waalsa);

3. wyjaśnia przyczynę denaturacji białek wywołanej oddziaływaniem na nie soli metali ciężkich i wysokiej temperatury; wymienia czynniki wywołujące wysalanie białek i wyjaśnia ten proces;
4. projektuje i przeprowadza doświadczenie pozwalające na identyfikację białek (reakcja biuretowa i reakcja ksantoproteinowa).

XX. Cukry.

2. wskazuje na pochodzenie cukrów prostych, zawartych np. w owocach (fotosynteza);
5. opisuje właściwości glukozy i fruktozy; wskazuje na podobieństwa i różnice;
6. wskazuje wiązanie O-glikozydowe w cząsteczkach cukrów o podanych wzorach (np. sacharoza, maltoza, cellobiozy, amylozy, amylopektyny);
7. wyjaśnia, dlaczego maltoza ma właściwości redukujące, a sacharoza nie wykazuje właściwości redukujących;
8. projektuje i przeprowadza doświadczenie pozwalające przekształcić cukry złożone (np. sacharozę) w cukry proste;
9. porównuje budowę cząsteczek i właściwości skrobi i celulozy;
10. pisze uproszczone równanie hydrolizy polisacharydów (skrobi i celulozy).

XXI. Chemia wokół nas.

1. klasyfikuje włókna na: celulozowe, białkowe, sztuczne i syntetyczne; wskazuje ich zastosowania; opisuje wady i zalety; uzasadnia potrzebę stosowania tych włókien;
2. projektuje i przeprowadza doświadczenie pozwalające zidentyfikować włókna celulozowe, białkowe, sztuczne i syntetyczne;
3. opisuje tworzenie się emulsji, ich zastosowania; analizuje skład kosmetyków (np. na podstawie etykiety kremu, balsamu, pasty do zębów itd.) i wyszukuje w dostępnych źródłach informacje na temat ich działania;
4. wyjaśnia, na czym mogą polegać i od czego zależeć lecznicze i toksyczne właściwości substancji chemicznych (dawka, rozpuszczalność w wodzie, sposób przenikania do organizmu), np. aspiryny, nikotyny, etanolu (alkoholu etylowego);
5. wyszukuje informacje na temat działania składników popularnych leków (np. węgla aktywowanego, aspiryny, środków neutralizujących nadmiar kwasu w żołądku);
6. wyszukuje informacje na temat składników zawartych w kawie, herbacie, mleku, wodzie mineralnej, napojach typu cola w aspekcie ich działania na organizm ludzki;
7. opisuje procesy fermentacyjne zachodzące podczas wyrobienia ciasta i pieczenia chleba, produkcji wina, otrzymy-

wania kwaśnego mleka, jogurtów, serów; pisze równania reakcji fermentacji alkoholowej, octowej i mlekowej;

8. wyjaśnia przyczyny psucia się żywności i proponuje sposoby zapobiegania temu procesowi; przedstawia znaczenie i konsekwencje stosowania dodatków do żywności, w tym konserwantów;
9. wskazuje na charakter chemiczny składników środków do mycia szkła, przetykania rur, czyszczenia metali i biżuterii w aspekcie zastosowań tych produktów; wyjaśnia, na czym polega proces usuwania zanieczyszczeń za pomocą tych środków oraz opisuje zasady bezpiecznego ich stosowania;
10. podaje przykłady opakowań (celulozowych, szklanych, metalowych, z tworzyw sztucznych) stosowanych w życiu codziennym; opisuje ich wady i zalety;
11. proponuje sposoby zagospodarowania odpadów; opisuje powszechnie stosowane metody utylizacji.

XXII. Elementy ochrony środowiska.

1. tłumaczy, na czym polegają sorpcyjne właściwości gleby w uprawie roślin i ochronie środowiska; opisuje wpływ pH gleby na wzrost wybranych roślin, planuje i przeprowadza badanie kwasowości gleby oraz badanie właściwości sorpcyjnych gleby;
2. wymienia podstawowe rodzaje zanieczyszczeń powietrza, wody i gleby (np. metale ciężkie, węglowodory, produkty spalania paliw, freony, pyły, azotany(V), fosforany(V) (ortofosforany(V))), ich źródła oraz wpływ na stan środowiska naturalnego, wymienia działania (indywidualne/kompleksowe), jakie powinny być wprowadzane w celu ograniczenia tych zjawisk; opisuje rodzaje smogu oraz mechanizmy jego powstawania;
3. proponuje sposoby ochrony środowiska naturalnego przed zanieczyszczeniem i degradacją zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju;
4. wskazuje potrzebę rozwoju gałęzi przemysłu chemicznego (leki, źródła energii, materiały); wskazuje problemy i zagrożenia wynikające z niewłaściwego planowania i prowadzenia procesów chemicznych; uzasadnia konieczność projektowania i wdrażania procesów chemicznych umożliwiających ograniczenie lub wyeliminowanie używania albo wytwarzania niebezpiecznych substancji; wyjaśnia zasady tzw. zielonej chemii;
5. wskazuje powszechność stosowania środków ochrony roślin oraz zagrożenia dla zdrowia ludzi i środowiska wynikające z nierozważnego ich użycia.

Agnieszka Czub-Czech

V LO im. Ks. Piotra Ściegiennego w Kielcach
3ECH EDUKACJA

Kamil Czech

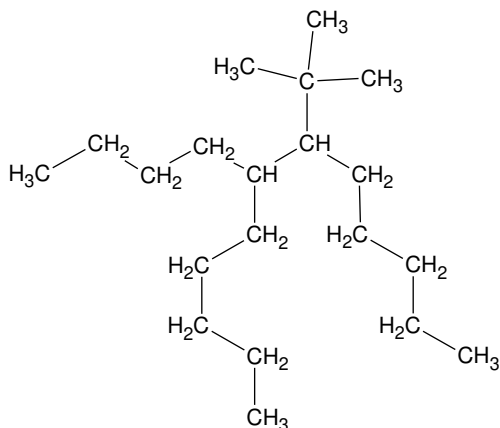
III LO z Oddziałami Integracyjnymi im. C. K. Norwida w Kielcach
3ECH EDUKACJA

Nomenklatura związków organicznych w pytaniach nauczycieli

Wprowadzenie przez IUPAC nowych zasad nazewnictwa związków organicznych spotkało się z żywym zainteresowaniem nauczycieli chemii. Przekazując nową wiedzę swoim uczniom, starali się wprowadzić na lekcjach sporo przykładów. Okazało się, że niektóre z nich są problematyczne i budzą wątpliwości. Otrzymaliśmy ze strony nauczycieli sporo pytań o poprawność formułowanych nazw w konkretnych przykładach. Otrzymywaliśmy je zarówno drogą mailową, jak i w czasie bezpośrednich spotkań, np. w trakcie szkoleń. Niniejszy artykuł stanowi odpowiedź na najczęściej pojawiające się pytania.

Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Jerzy Maduzia

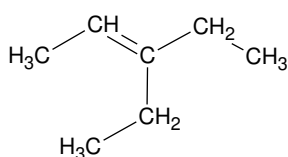
Obowiązujące wcześniej nazwy, np. izopentan czy sec-butanol nie są już zalecane. Według nowych zasad substancje te będą nazywały się, odpowiednio: 2-metylobutan i butan-2-ol. Jedynie nazwa podstawnika tert-butyłowego może być wciąż używana. I tutaj nasuwa się pytanie czy poniższą substancję (1):



możemy nazwać tylko 6-butylo-7-tert-butyldodekanem? Czy korzystając z nowych zasad nazewnictwa związek ten może przyjąć również nazwę: 6-butylo-7-(propan-2-ylododekan?

Otóż obie nazwy są prawidłowe.

Kolejna wątpliwość dotyczy poniższej substancji (2)



Czy będzie się ona nazywała: 3-etylidenopentan czy może 3-etylopent-2-en?

Wiemy dobrze, że długość łańcucha w obu przypadkach jest jednakowa, a ponadto każda z zaproponowanych nazw dotyczy związku zawierającego tylko jeden podstawnik. Co w tym przypadku będzie decydowało o wyborze nazwy związku? Otóż musimy wziąć pod uwagę krotność wiązań. Jeżeli łańcuchy mają identyczną liczbę atomów węgla, to wybieramy ten łańcuch węglowy, który zawiera wiązanie wielokrotne.

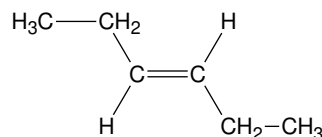
Poniżej przedstawimy kolejne przypadki wzorów substancji organicznych oraz ich nazewnictwa, które mogą powodować wątpliwości nauczyciela lub ucznia.

Kiedy możemy stosować nazewnictwo izomerów cis-trans, a kiedy E-Z?

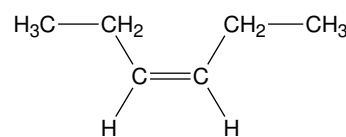
Aby dany związek mógł wystąpić w postaci izomerów cis i trans, musi być spełniony warunek, iż pomiędzy atomami węgla występuję wiązanie podwójne oraz do każdego z atomów węgla dołączone są po jednym atomie wodoru oraz po jednej grupie, która przy każdym atomie węgla musi być jednakowa (np. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, itd.)

Rozpatrzmy to na poniższym przykładzie:

3)



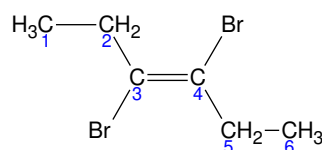
4)



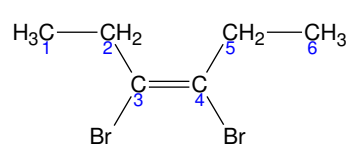
Substancja 3 będzie miała nazwę trans-heks-3-en, natomiast 4 to cis-heks-3-en.

Jeżeli jednak zamiast atomów wodoru będą obecne np. atomy bromu, wtedy nie będziemy już mogli używać przedrostków cis-, trans-, zastosujemy natomiast zapis „E” lub „Z”

5)



6)



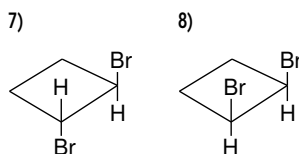
Do atomu węgla nr 3 w łańcuchu głównym dołączone są grupa etylowa i atom bromu, podobna sytuacja ma miejsce przy atomie węgla nr 4. Należy określić, która grupa lub atom jest ważniejszy przy danym atomie węgla. Ważność zwiększa się wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwszego dołączonego do atomu węgla 3 lub 4 pierwiastka. I tak do atomu węgla nr 3 dołączony jest atom bromu o liczbie atomowej 35 oraz atom węgla (nr 2) o liczbie atomowej 6. Wynika z tego, że ważniejszy jest atom bromu. I tak w związku nr 5 przy atomie węgla nr 3 ważniejszy jest atom bromu, podobnie jak przy atomie węgla nr 4. Atomy te jednak znajdują się po przeciwnych stronach wiązania podwójnego, dlatego będzie to izomer E. W przypadku związku nr 6 sytuacja jest odwrotna, ważniejsze atomy bromu są po tej samej stronie, dlatego będzie to izomer Z.

Oto nazwy:

5) (3E)-3,4-dibromoheks-3-en

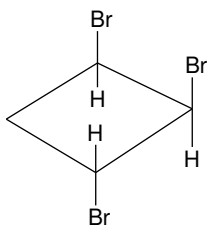
6) (3Z)-3,4-dibromoheks-3-en

Warto pamiętać, że izomery cis-, trans- oraz „Z”, „E” możemy także tworzyć dla związków cyklicznych. Rozpatrzmy to na poniższym przykładzie:



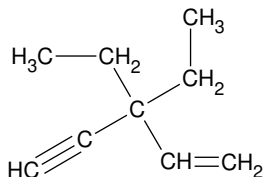
Powyższe związki wykazują izomerię cis-trans. W związku nr 7 te same atomy znajdują się po przeciwnych stronach pierścienia węglowego, dlatego należy podać nazwę: trans-1,2-dibromocyclobutan. W związku nr 8 te same atomy znajdują się nad i pod płaszczyzną pierścienia, dlatego należy podać nazwę: cis-1,2-dibromocyclobutan.

W przypadku związku (9):

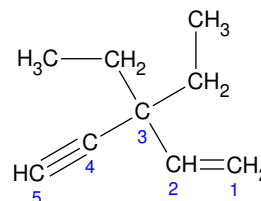


Nie będziemy stosowali nazewnictwa izomerów cis- i trans-, albowiem mamy tu trzy różne atomy, które względem siebie mogłyby być hipotetycznie w obu pozycjach izomerycznych, dlatego nazwą systematyczną dla tego związku będzie: 1,2,3-dibromocyclobutan.

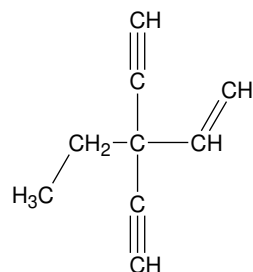
Rozpatrzmy kolejny związek (10):



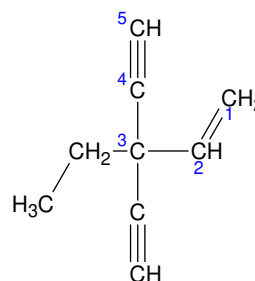
W przypadku powyższego związku (10) jest możliwość wybrania kilku najdłuższych łańcuchów węglowych, a każdy z nich jest pięciowęglowy. W takiej sytuacji należy pamiętać, aby wybrać ten łańcuch, który będzie miał najwięcej podstawników. W przypadku rozpatrywanego związku każdy będzie miał po 2. Dlatego kolejnym warunkiem będzie występowanie wiązań wielokrotnych, co pozwoli na numerację od strony lewej (wiązanie podwójne jest ważniejsze od potrójnego, chociaż w ustalaniu nazwy sytuacja będzie odwrotna). Dlatego numeracja atomów węgla będzie następująca:



Natomiast nazwa (10): 3,3-dietylopent-1-en-4-yn. Rozpatrzmy kolejny przykład (11):



Powyższy przykład pozwala na ustalenie kilku najdłuższych łańcuchów pięciowęglowych. Wybieramy jednak ten, który zawiera wiązania wielokrotne, a pamiętając o tym, że wiązanie podwójne jest ważniejsze od potrójnego, numerujemy atomy węgla w następujący sposób:



Związek (11) ma nazwę: 3-etylo-3-etynylopent-1-en-4-yn.

Jak możemy zauważyć, analizując nazewnictwo związków organicznych w powyższych przykładach, pewne wątpliwości mogły i będą się pojawiać. Zachęcamy nauczycieli do przesyłania kolejnych pytań, wtedy postaramy się rozwiązać wszystkie niejasności w kolejnym artykule.

Mgr inż. Ewa Trybalska

nauczycielka chemii w V LO x Oddziałami Dwujęzycznymi w Gliwicach

Mgr Zbigniew Gawron

nauczyciel chemii w I LO Dwujęzycznym w Gliwicach

Mgr Jerzy Maduzia

nauczyciel chemii Z.S. Nr 6 w Jastrzębiu Zdroju, konsultant w RODNIP WOM Rybnik

Chemia po angielsku

Let it grow! A few words about fertilizers

So much has already been said about fertilizers that are supposed to have a harmful effect on people who eat fertilized crops. But are vegetables or fruits from unfertilized soil really more healthy? In this short article I would like to describe what fertilizers we distinguish, how they work and what effect they have on the soil and crops.

Anna-Maria Tryba

Fertilizers are compounds used with the intention of promoting the growth of plants. They are usually applied via soil, for uptake by plant roots or by foliar feeding, i.e. for uptake through leaves. Fertilizers provide the major nutrients (nitrogen, phosphorus and potassium and important secondary elements) that plants need. Fertilizers are added to crops in order to produce enough food to feed the human population. Unless the nutrients are replenished, the soil's productive capacity declines with every harvest. Fertilizers can be organic or inorganic, naturally occurring compounds (such as peat or mineral deposits), or manufactured through natural (composting) or laboratory processes chemical processes.

Inorganic (mineral) fertilizers

Examples of naturally-occurring inorganic fertilizers include Chilean sodium nitrate, mined rock phosphate (phosphorite) and limestone. Inorganic fertilizers can be divided as containing *macronutrients* or *micronutrients*, based on concentrations of respective elements in plant dry matter. There are six macronutrients such as: nitrogen, phosphorus, potassium (those three often termed *primary macronutrients*), and *secondary macronutrients*: calcium, magnesium, and sulphur, which are required in roughly similar quantities.

Synthesized materials, also called *artificial fertilizers*, predominantly contain three primary ingredients: nitrogen, phosphorus and potassium. They are also known as N-P-K fertilizers.

Organic fertilizers

Examples of naturally occurring organic fertilizers include manure, slurry, worm castings, sewage, peat, seaweed and guano. Examples of manufactured organic fertilizers include compost, bone meal and seaweed extracts.

Modern theories of organic agriculture re-emphasize the role of humus and other organic components of soil, which are believed to play several important roles like:

- supporting the maintenance of soil moisture
- improvement of soil structure

Organic fertilizers, however, also have some unfavorable effects:

- Organic fertilizers are typically a dilute source of nutrients compared to inorganic fertilizers, and when significant amounts of nutrients are required for profitable yields, very large amounts of organic fertilizers must be applied.
- Improperly processed organic fertilizers may contain pathogens harmful to humans or plants. Organic fertilizers are derived from natural sources which also may include animal faeces.

In practice, a compromise use of inorganic and organic fertilizers is typical.

Vocabulary:

adverse – niekorzystny
anhydrous ammonia – bezwodny amoniak
apply – stosować
approximately – około
bloom – zakwitać
capacity – pojemność
Chilean sodium nitrate – saletra chilijska (azotan sodu)
concentration – stężenie
crop – uprawa
dilute – rozcieńczać

excess – nadmiar
excessive mortality – nadmierna śmiertelność
faeces – kał
fertilization – nawożenie
foliar feeding – nawożenie poprzez liście
groundwater – wody gruntowe
lacustrine – jeziorny
manure – nawożenie
over-fertilization – przენawożenie
peat – torf

release – uwalnianie
replenish – uzupełniać
require – wymagać
runoff – spływ
sewage – ścieki
soil – gleba
soil moisture – wilgotność gleby
uptake – absorpcja (w chemii)
urea – mocznik
variable – zmienny
yield – wydajność

The impact of fertilizer application on the environment

The problem of over-fertilization is primarily associated with the use of artificial fertilizers, because of the massive quantities usually applied and the destructive effect of chemical fertilizers on the soil nutrient holding structures. One of the adverse effects of excess application of fertilizers in lacustrine systems are algae blooms, which can lead to excessive mortality rates for fish and other aquatic organisms.

In addition, the storage and application of certain fertilizers under some weather conditions or for certain soil types may result in emissions of the greenhouse gas – nitrous oxide (N₂O). Gaseous ammonia (NH₃) may also be released from the use of inorganic fertilizers, manure or slurry.

Tasks

Complete the concise information about fertilizers. The first letter of each missing word is given. All of the missing words appear in the text.

Fertilizer is organic or **i** _____ material containing one or more of the **n** _____ – mainly nitrogen, phosphorus and **p** _____, and other essential elements required for plant **g** _____. Added to the **s** _____ or other medium, fertilizers provide plant nutrients that are naturally lacking or that have been removed by harvesting or grazing. Many different substances are used to provide the essential nutrients needed for an effective fertilizer. These compounds can be **m** _____ or isolated from naturally occurring sources. Examples include sodium **n** _____, seaweed, bones, guano and **p** _____ rock. Compounds can also be chemically synthesized from basic raw materials. These would include such substances as **a** _____, urea, nitric acid, and **a** _____ phosphate. A relatively small amount of the **n** _____ contained in fertilizers applied to the soil is actually fixed by plants. Much is washed into surrounding bodies of water or filters into the **g** _____. This causes significant amount of nitrates to be added to the drinking water.

Mgr inż. Anna-Maria Tryba
Doktorantka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Gleba – największy magazyn węgla z atmosfery

Gleba jest globalnie największym magazynem węgla, który jest wiązany w glebowej materii organicznej. Niestety, trwałość jej na ogół nie jest wysoka, gdyż z czasem przy udziale mikroorganizmów ulega ona mineralizacji, a uwolniony węgiel jest emitowany do atmosfery.

Zmiany klimatyczne związane z emisją dwutlenku węgla skłaniają badaczy do szukania sposobów na zwiększenie w glebie zawartości węgla, który jest wiązany w bardziej trwałych formach.

Rośliny pobierają dwutlenek węgla z powietrza i wbudowują węgiel w swoje tkanki. Po obumarciu rośliny – w wyniku skomplikowanych procesów biochemicznych – tkanki te przekształcają się w glebową materię organiczną. W ten sposób węgiel jest usuwany z atmosfery i magazynowany w roślinach i glebie.

Naukowcy wybiorą te metody agrotechniczne, które mogą wpłynąć na optymalną zawartość węgla organicznego w glebie. Określą stabilność glebowej materii organicznej w zależności od warunków gospodarowania w różnych warunkach klimatycznych Europy i USA.

„Mamy dostęp do unikatowych wieloletnich badań polowych prowadzonych przez partnerów na różnych glebach w odmiennych warunkach klimatycznych” – mówi kierownik projektu prof. Jerzy Weber z Instytutu Nauk o Glebie, Żywienia Roślin i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

Badacze sprawdzają, jak różne sposoby użytkowania i uprawiania gleby wpływają na tworzenie się w glebie frakcji najbardziej odpornej na procesy rozkładu. Ta frakcja to tzw. huminy.

Jak wyjaśnia prof. Jerzy Weber, substancje humusowe zawarte w glebie bada się rozpuszczając je w alkaliach, dzięki czemu mogą być wydzielane jej poszczególne frakcje. Na tej zasadzie uzyskano preparat immunologiczny prof. Tołpy, który na rynku farmaceutycznym zrobił furorę w latach 80. XX wieku.

Huminy są trudne do badania, bo nie rozpuszczają się w alkaliach. „Frakcja ta będzie we Wrocławiu izolowana poprzez usuwanie wszystkich pozostałych składników materiału glebowego metodą opublikowaną przez nas w 2021 roku. Na uniwersytecie Limerick w Irlandii



będzie wykorzystywana do tego metoda ekstrakcji, a frakcje uzyskane obu metodami będą analizowane przez wszystkich uczestników międzynarodowego konsorcjum. Będziemy dążyć do określenia w jaki sposób różne użytkowanie gleby wpływa na zawartość i właściwości humin” – tłumaczy prof. Weber.

Badacze pobiorą próbki z ośmiu wieloletnich doświadczeń polowych z różnymi systemami gospodarowania glebą na Litwie, we Włoszech, w Irlandii i w Polsce (tu stosowanymi od wieku), a także z najdłuższego na świecie brytyjskiego eksperymentu Broadbalk prowadzonego nieprzerwanie od 178 lat.

Wśród tych systemów jest uprawa konwencjonalna lub bezorkowa, nawożenie mineralne lub organiczne, uprawa z międzyplonami lub bez nich, grunty orne lub użytki zielone oraz gleby uprawiane albo nieuprawiane.

Eksperymenty będą również prowadzone na polach produkcyjnych, gdzie oprócz stosowanych metod uprawy zastosowane zostaną dodatki stymulujące wzrost korzeni (komercyjne produkty humusowe, biowęgiel, poferment z biogazowni). Wpływ tych dodatków na zawartość i właściwości glebowej materii organicznej zostanie zbadany w doświadczeniach polowych, a także w badaniach inkubacyjnych nad jej rozkładem mikrobiologicznym. Równoległe do pobierania próbek gleby, w doświadczeniach polowych będzie określone plonowanie, a także w warunkach polowych będzie mierzona emisja CO₂ z gleby.

PAP – Nauka w Polsce

Nieco inne wskaźniki pH

Marek Ples

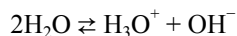
Każda dziedzina nauki – nawet najtrudniejsza do zrozumienia dla szarego człowieka lub bardzo hermetyczna – posiada w zakresie wykorzystywanych przez nią pojęć czy metod takie, które z jakichś powodów zdołały w mniejszym lub większym stopniu przeniknąć do powszechnej świadomości, czyli do umysłów ludzi niekoniecznie związanych z tym tematem. Ma to często związek z będącymi udziałem prawie nas wszystkich przeżyciami szkolnymi. W przypadku matematyki będą to na przykład trudności w posługiwaniu się trygonometrią lub równaniami kwadratowymi, a jeśli chodzi o fizykę, to często można usłyszeć choćby o zasadach dynamiki Newtona. Co moglibyśmy wskazać, poza wykonywaniem ciekawych doświadczeń (a częściej ich brakiem), w zakresie chemii? Myślę, że jednym z takich tematów będzie odczyn środowiska czy raczej jedna z jego skal (pH), obecna nawet w reklamach telewizyjnych, a często bardzo słabo rozumiana.

Skala pH jest ilościową skalą kwasowości i zasadowości wodnych roztworów związków chemicznych. Jest oparta na aktywności jonów wodorowych H^+ w roztworach wodnych. Czysto formalnie pH definiuje się jako ujemny logarytm dziesiętny aktywności kationów wodorowych $a(H^+)$, co możemy zapisać jako

$$pH = -\log_{10}[a(H^+)]$$

Pojęcie pH wprowadził do chemii duński biochemik Søren Sørensen w 1909 roku. Oryginalnie pH zostało zdefiniowane jako ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych [1].

W czystej wodzie H_2O cząsteczki ulegają autodysocjacji, co prowadzi do powstawania jonów H_3O^+ i OH^- :



Reakcja ta jest, jak widać, odwracalna; jej równowaga jest silnie przesunięta w lewo, czyli w stronę tworzenia cząsteczek wody. Stężenie jonów H_3O^+ w czystej wodzie w temp. $25^\circ C$ wynosi 10^{-7} mol/dm^3 , a jej pH jest równe 7 ($-\log_{10} 10^{-7}$). Ponieważ w czystej wodzie stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych jest takie samo, ma ona odczyn obojętny ($pH=7$). W roztworach o pH niższym niż 7 stężenie jonów wodorowych jest większe niż wodorotlenowych i roztwory takie mają odczyn kwasowy, natomiast w roztworach o pH wyższym od 7 większe jest stężenie jonów wodorotlenowych, więc roztwory takie mają odczyn zasadowy.

Dziś już dosyć powszechnie wykorzystywaną, a jednocześnie dokładną metodą pomiarów pH jest metoda potencjometryczna, którą nazywa się pH-metrią. Wykorzystuje się w niej fakt, że zgodnie z teorią sformułowaną przez Nernsta, siła elektromotoryczna ogniwa o elektrodach

identycznych, ale umieszczonych w roztworach o różnych stężeniach jonów hydroniowych, jest proporcjonalna do logarytmu stosunku tych stężeń. Dzięki temu zanurzając jedną elektrodę w roztworze o znanym pH, a drugą w próbce, można na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej tak utworzonego ogniwa dokładnie ustalić pH próbki.

W praktyce szkolnej lub w prostszych i niewymagających szczególnej dokładności pracach w laboratorium zamiast pH-metrii wykorzystuje się wskaźniki kwasowo-zasadowe. W ten sposób określa się substancje (lub ich mieszaniny) zmieniające swoją barwę pod wpływem odczynu środowiska. Do substancji takich zaliczamy choćby fenoloftaleinę $C_{20}H_{14}O_4$ (bezbarna w środowisku obojętnym lub umiarkowanie kwasowym, malinowa w zasadowym), błękit tymolowy $C_{27}H_{30}O_5S$ (czerwony w środowisku kwaśnym, żółty w obojętnym, niebieski w zasadowym) i inne.

Poza wspomnianymi syntetycznymi wskaźnikami kwasowo-zasadowymi możemy też wymienić wiele naturalnych, jak choćby wyciąg z liści czerwonej odmiany kapusty warzywnej głowiastej *Brassica oleracea*, soku z owoców borówki czarnej *Vaccinium myrtillus* lub naparu herbacianego.

Dziś chciałbym przedstawić kilka innych, znacznie słabiej znanych i rzadziej wykorzystywanych naturalnych wskaźników odczynu środowiska.

Doświadczenie

Pierwszą substancją, jaką się zajmiemy będzie lakmus. W tym miejscu zapewne Szanowny Czytelnik się zdziwi, dlaczego wymieniam ten wskaźnik jako rzadko wykorzystywany. Przecież lakmus i papierek lakmusowy są wręcz pierwszym, co przychodzi do głowy laikowi, gdy mówi się o substancjach zmieniających barwę w zależności od odczynu środowiska.

Jest to jednak zaszłość historyczna, ponieważ w dzisiejszych czasach wykorzystanie w roli wskaźnika naturalnego lakmusu czy jego pochodnych ma rolę raczej marginalną. Często można jednak zauważyć pewne uogólnianie – zdarza się, że dowolny wskaźnik lub papierek wskaźnikowy nasączony syntetycznymi związkami chemicznymi niewiele mającymi wspólnego ze wspomnianą substancją jest nazywany lakmusowym. Jest to wyraźny błąd, a większość z nas – nawet chemików – nie miała nigdy okazji widzieć lub wykorzystywać naturalnego lakmusu. Inną sprawą jest to, że współczesne syntetyczne wskaźniki często odznaczają się większą czułością i trwałością niż lakmus.

Naturalny lakmus jest produktem naturalnym występującym w wielu gatunkach porostów *Lichenes*. Typowym przykładem jest tu *Rocella fuciformis*, występujący u wybrzeży Morza Śródziemnego i Atlantyku [2].

Lakmus nie jest pojedynczym związkiem chemicznym, lecz raczej mieszaniną rozpuszczalnych w wodzie barw-

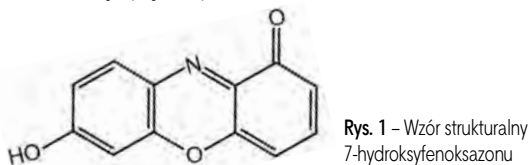


Fot.1 – Naturalny lakmus

ników. W formie stałej ma postać granatowo-fioletowych grudek (Fot. 1).

Lakmus stosunkowo opornie rozpuszcza się w wodzie, ale wystarczy niewielka grudka do przygotowania kilkudziesięciu mililitrów wskaźnika. W roztworach o odczynie kwasowym przyjmuje barwę czerwoną, zaś w roztworach o odczynie obojętnym i zasadowym – niebieską (Fot. 2).

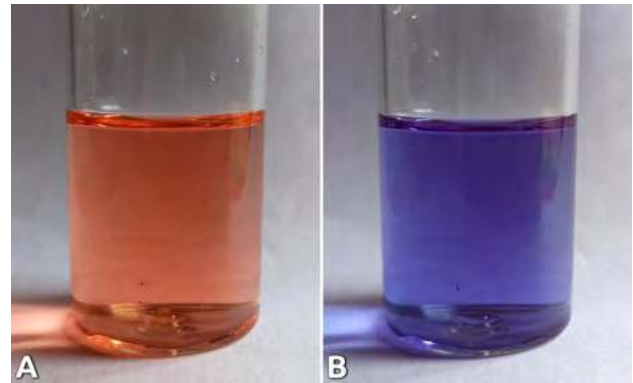
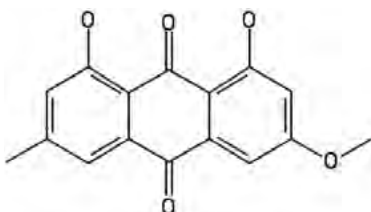
Zakres zmiany barwy wodnego roztworu lakmusu wynosi w przybliżeniu 5-8 pH. Składniki odpowiedzialne za zmiany barwy lakmusu zawierają chromofor 7-hydroksyfenoksazonowy (Rys. 1).



Chromoforem nazywamy z kolei rejon cząsteczki, w którym energia potrzebna do przeniesienia elektronu między orbitalami jest w zakresie światła widzialnego. Światło o określonych długościach fali, a więc też i barwie, padające na chromofor jest absorbowane, co przenosi elektrony z ich stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Światło odbite jest więc zubożone o pewne barwy, co powoduje powstanie wrażenia koloru. Nie dziwi więc też fakt, że zmiany strukturalne w obrębie chromoforu (i nie tylko) mogą wpływać na zmianę barwy całej cząsteczki.

Mając na uwadze, że organizmy, z których wytwarza się lakmus, nie wszędzie są dostępne, chciałbym opowiedzieć także o innej substancji wskaźnikowej, jaką można pozyskać z porostów występujących na obszarze całego naszego kraju.

Parietyna $C_{16}H_{12}O_5$ to związek, którego cząsteczka jest oparta na szkielecie antrachinonu $C_{14}H_8O_2$. Strukturę parietyny opisuje Rys. 2.



Fot. 2 – Wodny roztwór lakmusu; A – środowisko kwasowe, B – środowisko zasadowe

W warunkach normalnych parietyna jest pomarańczowo-żółtym ciałem stałym. Jest obecna w tkankach niektórych roślin, np. w rabarbarze kędzierzawym *Rheum rhabarbarum* i szczawiu kędzierzawym *Rumex crispus*. Większe jej ilości wytwarzają jednak pewne porosty.

Parietyna występuje szczególnie często u porostów z rodziny złotorostowatych *Teloschistaceae*. Jest dominującym barwnikiem plechy jaskrawców *Caloplaca*. Jako jeden z ważniejszych produktów występuje u złotorostów *Xanthoria*, na których się skupimy.

Dosyć łatwym do znalezienia przedstawicielem interesujących nas porostów jest złotorost ścienny *Xanthoria parietina* lub złotorost pyszny *Xanthoria elegans*. W Polsce są one pospolite na terenie całego kraju – ten drugi występuje jednak częściej w górach i na wyżynach. Są też kosmopolityczne – żyją na wszystkich kontynentach poza Antarktydą. Bytują na korze drzew oraz krzewów, na skałach wapiennych, a nawet betonie [3]. Na betonowym płocie otaczającym mój ogród można znaleźć wiele okazów złotorostu należącego do jednego ze wspomnianych gatunków (Fot. 3).

Ciało tego porostu ma postać listkowatej lub nieregularnej plechy. W jej strukturze – obok komponentu grzybowego – występują liczne glony z gatunków *Trebouxia arboricola* i *Trebouxia irregularis*. Plecha osiąga szerokość najczęściej 2-10 cm i jest przy tym jest głęboko wcinana. Ściśle przylega do podłoża, chociaż można zauważyć, że brzegi delikatnie się wznoszą.



Fot. 3 – Porosty na betonowym ogrodzeniu; żółta strzałka – złotorost *Xanthoria* sp., czarna strzałka – inny porost



Fot. 4 – Plecha zlatorostu w moździerzu porcelanowym



Fot. 5 – Po utarci

Do doświadczeń wystarczy naprawdę niewielka ilość plechy – nie należy nigdy niszczyć całego organizmu, ponieważ wzrost porostów jest powolny. Parietynę można wyekstrahować z porostów na różne sposoby, jednak najprostszym jest silne ucieranie – pomaga niewielki dodatek piasku kwarcowego – niewielkiej ilości plechy zlatorostu (dosłownie kilka cm^2 , Fot. 4) z kilkunastoma mililitrami alkoholu etylowego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lub izopropylowego $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Po utarci alkohol zabarwia się na kolor żółty, z delikatnym zielonym odcieniem pochodzącym najprawdopodobniej od niewielkich ilości chlorofilu (Fot. 5).

Uzyskany macerat należy przenieść na sączek i zebrać klarowny przesącz zawierający parietynę (Fot. 6). W środowisku zasadowym lub obojętnym barwa roztworu jest żółta, zaś po zakwaszeniu zmienia się na czerwoną.

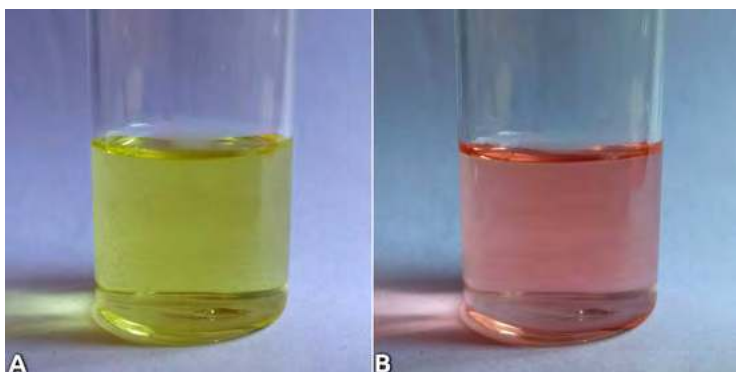
Co ciekawe, parietyna dodatkowo jest także fluorescencyjnym wskaźnikiem kwasowo-zasadowym [4]. Można się o tym łatwo przekonać oświetlając próbkę roztworu lampą UV lub laserem półprzewodnikowym o niebieskiej (raczej fioletowej) barwie światła (Fot. 7).

W środowisku zasadowym i obojętnym parietyna wykazuje bardzo silną żółtą fluorescencję po wzbudzeniu światłem fioletowym lub ultrafioletowym – objawia się to jako

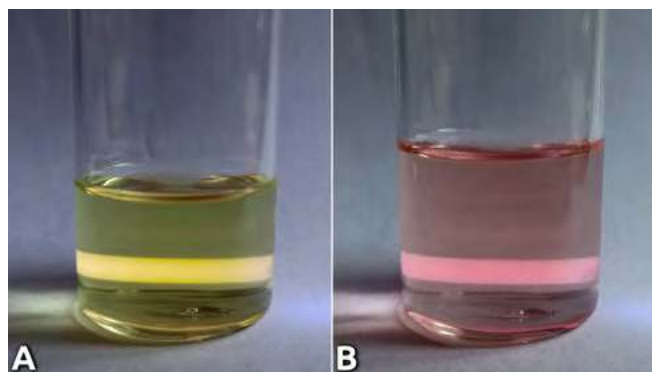
świecąca smuga na drodze światła z lasera (Fot. 7A). Po zakwaszeniu fluorescencja słabnie i zmienia kolor na różowy. W rzeczywistości żółta fluorescencja parietyny właściwie wtedy zanika i staje się zauważalna słabsza fluorescencja niewielkich ilości chlorofilu (Fot. 7B).

Zostawmy teraz porosty i skierujmy swoje zainteresowanie na królestwo roślin *Plantae*. Klitoria *Clitoria* to rodzaj roślin z rodziny bobowatych *Fabaceae*. Obejmuje co najmniej kilkadziesiąt gatunków, występujących dziko w strefie tropikalnej i subtropikalnej [5], z kilkoma przedstawicielami sięgającymi swym zasięgiem do strefy klimatu umiarkowanego.

Interesującą sprawą jest nazwa rodzajowa omawianych roślin. Charakterystyczny wygląd kwiatów, podobnych – nawet bez zbytniego angażowania wyobraźni – do kobiecych zewnętrznych narządów płciowych, był powodem nadania rodzajowi nazwy naukowej pochodzącej od łacińskiej nazwy łechtaczki *clitoris*. Warto zauważyć, że także wiele nazw ludowych tych kwiatów w różnych językach ma podobne odniesienia. Pierwsza nazwa botaniczna została zaproponowana przez pochodzącego z Gdańska przyrodnika Johanna Philippa Breyna w 1678 r. jako *flos clitoridis ternatensis*. Miano *Cli-*



Fot. 6 – Wyciąg ze zlatorostu; A – środowisko zasadowe i obojętne, B – środowisko kwasowe



Fot. 7 – Fluorescencja po oświetleniu roztworu laserem; A – środowisko zasadowe i obojętne, B – środowisko kwasowe



Fot. 8 – Suszone kwiaty klitorii ternateńskiej



Fot. 9 – Przygotowanie wodnego wyciągu z klitorii

toria zostało ustalone przez Karola Linneusza w 1753 r. Co ciekawe, z powodów obyczajowych kilkakrotnie proponowano zmianę tej nazwy, np. na *Vexillaria Eaton* i *Nauchea Descourtilz* (obie propozycje zostały dokonane w pierwszej połowie XIX wieku), jednak nie spotkało się to z akceptacją [6].

Z naszego punktu widzenia najbardziej przydatnym i łatwo dostępnym surowcem będą suszone kwiaty klitorii ternateńskiej *Clitoria ternatea*, których płatki mają piękną niebieską barwę (Fot. 8).

Ten gatunek klitorii znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym, jako naturalny i bezpieczny barwnik do żywności. Dodając suszone płatki kwiatów klitorii do naparu możemy uzyskać smaczną herbatę o intrygującym kolorze.

Chcąc zbadać przydatne właściwości wskaźnikowe barwników klitorii, musimy przygotować wodny wyciąg z jej kwiatów. Jest to mało skomplikowana czynność – wystarczy wrzucić kilka suszonych kwiatów do lekko ogrzanej wody, która już po chwili intensywnie się zabarwi (Fot. 9).

Po odsączeniu kwiatów możemy wypróbować właściwości naparu. Otóż okazuje się, że zmiany barwy są w tym przypadku szczególnie widowiskowe: w środowisku obojętnym ciecz jest intensywnie niebieska (Fot. 10A), po zakwaszeniu staje się różowo-czerwona (Fot. 10B), a po zmianie odczynu na zasadowy – zielona (Fot. 10). Zmiany barwy są odwracalne – o ile nie zastosujemy zbyt

nych kwasów lub zasad, które mogą doprowadzić do degradacji samego barwnika.

Myślę, że przedstawione doświadczenia i obserwacje mogą posłużyć jako argument, że zawsze warto rozglądać się za nowymi rozwiązaniami. Mogą one urozmaicić proces dydaktyczny, a w efekcie ułatwić zainteresowanie naszych słuchaczy, co jest dla nich początkiem zrozumienia tematu.

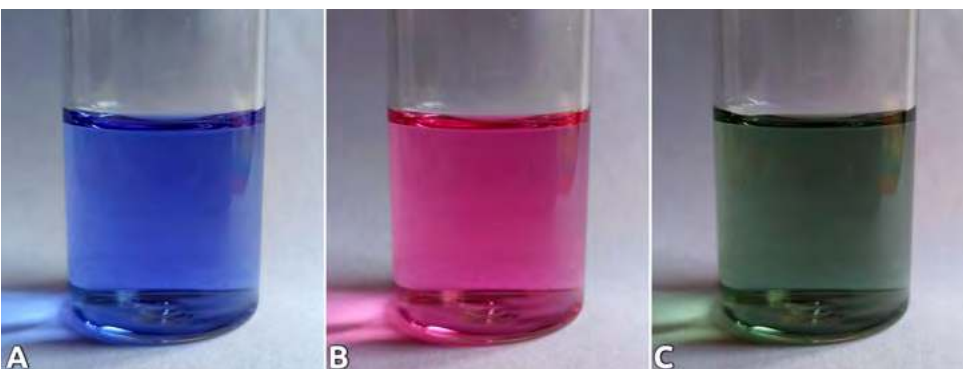
Epilog

Pisząc ten artykuł chciałem zwrócić uwagę Czytelnika, że nawet przy bardzo skromnych środkach – kosztem niewiele większym niż poświęcenie chwili czasu na rozejrzenie się wokół i zastanowienie – można zdobyć materiały dające możliwość przeprowadzenia wielu interesujących doświadczeń. Przyznam, że dla mnie osobiście właśnie tego rodzaju doświadczenia i ich efekt dydaktyczny są źródłem największej satysfakcji

Zachęcam Czytelnika, by przeprowadził własne doświadczenia i w razie potrzeby odpowiednio je zmodyfikował według swoich pomysłów.

Mgr Marek Ples

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



Fot. 10 – Właściwości wskaźnikowe naparu z klitorii; A – środowisko obojętne, B – środowisko kwasowe, C – środowisko zasadowe

Literatura:

- [1] Sørensen S. P. L., *Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffkonzentration bei enzymatischen Prozessen*, *Biochemische Zeitschrift*, 21, 1909, str. 131-200
- [2] Hassa R., Mrzigod J., *Podręczny słownik chemiczny (wyd. I)*, Videograf II, Katowice, 2004, str. 221
- [3] Wójciak H., *Porosty, mszaki, paprotniki*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2010
- [4] Ples M., *Światło zimne z natury – berberyna i parietyna*, *Biologia w Szkole*, 4 (2018), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 59-63
- [5] Sinha K., Das P., Datta S., *Natural Blue Dye from Clitoria Ternatea: Extraction and Analysis Methods*, *Research Journal of Textile & Apparel*, 16(2), 2012, str. 34
- [6] Fantz P. R., *Nomenclatural Notes on the Genus Clitoria for the Flora North American Project*, *Castanea*, 65(2), 2000, str. 89-92

Jak szybko polimer zwinie się w kłębek?

Magdalena Osial

Polimery towarzyszą nam codziennie pomagając niemal w każdej dziedzinie życia – od syntetycznych włókien w tkaninach po inżynierię i przemysł. A wszystko za sprawą ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, takich jak wytrzymałość mechaniczna, elastyczność i łatwość formowania odpowiedniego kształtu.

„Polimery do zadań specjalnych” to tzw. polimery funkcjonalne, np. „inteligentne” hydrożele, które mogą zmieniać swój kształt lub rozmiar wyłącznie pod wpływem zewnętrznego bodźca np. wzrostu temperatury. Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej, Polskiej Akademii Nauk w projekcie badawczym dr. Marcina Pastorczaka pokazali jak ten proces się rozpoczyna i przebiega na poziomie cząsteczkowym, tzn. co robią łańcuchy polimerowe zaraz po podgrzaniu i ile czasu zajmuje im zwijanie się w kłębek. Przyjrzyjmy się tym badaniom.

Polimery są wszędzie. Występują w naturze choćby pod postacią celulozy (np. w bawelnie), włókien wełny, jedwabiu, chityny lub DNA. Co więcej, mogą być wytwarzane syntetycznie, jak na przykład poliestry lub polistyreny znajdujące zastosowanie w przedmiotach użytku codziennego np. w postaci plastikowych butelek na napoje, opakowań na żywność, a nawet klocków LEGO®.

Polimery to nic innego niż cząsteczki połączone w długie łańcuchy. Sztywne lub elastyczne, lekkie lub ciężkie; te i wiele innych właściwości ściśle zależą od ich składu chemicznego. Są i takie, które mogą zmieniać swoje właściwości w określonych warunkach. Można do nich zaliczyć między innymi hydrożele używane w szklach kontaktowych i jako materiały wspomagające leczenie ran. Coraz częściej stosuje się też je jako nośniki leków, a jednym z najpowszechniejszych zastosowań są wypełnienia w pieluchach jednorazowych, zdolne do pochłaniania niebywałych ilości wody.

Niektóre hydrożele zwane są materiałami inteligentnymi za sprawą ich właściwości fizykochemicznych. Mogą bowiem reagować na czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura otoczenia, pH, światło, pole magnetyczne lub elektryczne, a nawet stężenie jonów w roztworze czy też obecność określonych związków chemicznych. Jak to działa?

Wyobraźmy sobie kawałek galaretowatego materiału nasączonego wodą, który po podgrzaniu do określonej temperatury natychmiastowo kurczy się, jednocześnie „wylewając” z siebie całą wodę i stając się nieprzezroczystym.

Nie są to jednak zmiany nieodwracalne i po ochłodzeniu żel ponownie nasiąka wodą, ulega powiększeniu i staje się znów przejrzysty. Tym samym, zmieniając tylko odrobinę temperaturę można kontrolować jego liczne właściwości. Tak właśnie zachowują się materiały inteligentne - niektóre z ich parametrów można odwracalnie zmieniać za pomocą bodźca zewnętrznego, co daje wachlarz możliwości w ich zastosowaniach – począwszy od sztucznych mięśni po nośniki leków, które w kontrolowany sposób uwalniają substancję aktywną np. w danym odcinku układu pokarmowego. Nie są to jednak ich jedyne „supermoce”. Hydrożele mogą być wykorzystane nawet w inżynierii tkankowej, wspomagając regenerację organizmu, w siłownikach, czujnikach i wielu innych urządzeniach, a lista ich potencjalnych zastosowań jest znacznie dłuższa.

Jak hydrożele mogą być takie „sprytne”? Mechanizm ich działania tkwi w ułożeniu poszczególnych cząsteczek i pomimo że materiały inteligentne znane są od dawna, to jest on nadal mało poznany na poziomie molekularnym. Pojedynczy łańcuch polimeru otoczony wodą zachowuje się jak długi sznurek lub elastyczna rurka tworząc losowy, luźny kłębek. W przypadku niektórych polimerów ten kłębek po podgrzaniu do określonej temperatury „nie chce mieć już do czynienia” z wodą i szybko zwija się ciasno do postaci globuli, wypychając całą wodę na zewnątrz.

Taka zmiana nazywana jest przejściem kłębek-globula i jest przyczyną tych dziwnych i „inteligentnych” zachowań hydrożelu. Kiedy łańcuchy polimerowe w hydrożelu nagle zwijają się w ciasne globule – cały hydrożel kurczy się, zmienia kształt i pozbywa się wody. To niesamowite, że materiały mogą tak bardzo zmienić swoje właściwości fizyczne za sprawą drobnej zmiany zaledwie jednego parametru, gdzie w efekcie np. hydrożel może nagle pochłaniać lub pozbywać się wody!

Ostatnio naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk zaobserwowali, jak rozpoczyna się ten proces zwijania łańcuchów w globule na poziomie molekularnym. Dr Pastorczak przeprowadził swoje badania we współpracy z prof. Naokim Shinyashiki z *Tokai University* – ekspertem w dziedzinie dynamiki polimerów oraz dr Gonzalo Angulo – specjalistą kinetyki chemicznej.

„Jako chemika zajmującego się polimerami intrygowało mnie zawsze jak zmiana temperatury o zaledwie 0,5°C może tak drastycznie zmienić właściwości tych materiałów. Zastanawiałem się również, jak właściwie przebiega ten proces nagłego zwijania się polimeru w globule oraz jak materiał „wyczuwa” tak niewielki wzrost temperatu-

ry. *Rozpoczynając pracę w Centrum Laserowym Instytutu Chemii Fizycznej PAN zorientowałem się, że mam tutaj doskonałe narzędzia, aby odkryć te tajemnice*” – mówi dr Pastorczak z uśmiechem.

Obserwacja zwiłania/zapadania się łańcucha polimerowego w globulę nie jest prosta i oprócz bardzo czułej aparatury wymaga również możliwości podgrzania próbki praktycznie natychmiastowo. Dlatego do jej podgrzewania wykorzystano ultraszybkie impulsy laserowe w zakresie promieniowania podczerwonego, zdolne podgrzać materiał o kilka stopni Celsjusza w ciągu paru pikosekund – czyli w około 0,0000000001 część sekundy. Impulsy te wykorzystano do podgrzania „inteligentnego” polimeru - poli(eteru winylowo-metylowego), PVME, od 35°C do ponad 37°C, a każdy impuls laserowy działał niczym kopnięcie dla łańcuchów powodując ich nagłe zmiany konformacji.

„Po „kopnięciu” w próbkę impulsem podgrzewającym wysłaliśmy kolejny impuls laserowy - próbkujący, który miał nam pokazać zmiany zachodzące w materiale. Dzięki temu zaobserwowaliśmy jak w ciągu 300 pikosekund po podgrzaniu polimer zaczynał intensywniej rozpraszać światło drugiego impulsu. Zrozumieliśmy, że właśnie w tym momencie zaczęła się zmiana konformacji polimeru z kłębaka w globulę! Powiązaliśmy ten zmierzony czas początku przejścia kłębek-globula z jedną z podstawowych właściwości polimerów - czasem relaksacji segmentalnej łańcucha polimerowego. “ – mówi dr Pastorczak.

Co to oznacza w praktyce? Jeśli marzymy o stworzeniu prawdziwych sztucznych mięśni, musimy porównać ich czas kurczenia się z czasem kurczenia się inteligentnych polimerów. Cały proces tych pierwszych trwa dziesiątki milisekund, a tych drugich – dziesiątki sekund, czyli 1000 razy wolniej. Teraz jednak, kiedy wiemy już która cecha polimeru decyduje o rozpoczęciu się procesu kurczenia, możemy lepiej, bardziej świadomie syntetyzować nowe inteligentne hydrożele.

Dzięki badaniom dr. Pastorczaka i jego współpracowników ukazano jak szybko tworzy się kłębek polimerowy oraz jak wiele czasu potrzeba, aby hydrożel skutecznie zareagował na bodziec zewnętrzny taki jak temperatura. Choć tak przedstawiony wynik eksperymentalny to dopiero początek długiej drogi w poznaniu mechanizmów zachodzących w polimerach na poziomie molekularnym, to dzięki naukowcom z PAN jesteśmy o krok bliżej przyspieszenia czasu reakcji inteligentnych hydrożeli, a tym samym szybszych i wydajniejszych polimerów.

Badania były realizowane w ramach grantu „Fuga” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) – grant nr DEC-2013/08/S/ST4/00556.

Dr Magdalena Osiał,

Komunikat prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN <https://ichf.edu.pl/>

O hydrożelach można przeczytać także w artykule Anny-Marii Tryby („Chemia w Szkole”, 5/2021)

Nanocząstki sterylizujące powierzchnię

Bioaktywne kompozyty nanocząsteczkowe nałożone w postaci trwałej powłoki likwidują wirusy, bakterie i grzyby. Takie zabezpieczenie sterylności miejsc narażonych na rozprzestrzenianie się drobnoustrojów proponuje badaczka z Politechniki Warszawskiej.

Jak informuje Centrum Zarządzania Innowacjami i Transferem Technologii Politechniki Warszawskiej, technologia łączenia sterylizujących nanocząsteczek w struktury kompozytowe została opracowana w zespole prof. Agnieszki Jastrzębskiej. Produkt inżynierii fizyko-chemicznej pozwala niszczyć szkodliwe drobnoustroje na dowolnej powierzchni.

„Kompozyty nanocząsteczkowe jako proszek lub żel mogą stanowić dodatek sterylizujący do niemal wszelkich materiałów. Umożliwia to posługiwanie się tego rodzaju produktami w miejscach i na powierzchniach szczególnie narażonych na rozprzestrzenianie się drobnoustrojów chorobotwórczych” – wyjaśnia prof. Jastrzębska, cytowana w komunikacie PW.

Dodaje, że skład chemiczny i parametry nanokompozytów można dopasować do szczegółowych wymagań odbiorcy końcowego, nadając im unikatowe cechy funkcjonalne. Ograniczenie przy tym stanowi jedynie wyobraźnia twórców nanostruktury.

Bioaktywne powłoki nanocząsteczkowe są stabilne. Zachowują właściwości samosterylizujące i nie uwalniają pojedynczych nanocząstek, które mogłyby być wchłaniane przez komórki organizmów żywych. W przeciwieństwie do toksycznych wolnych nanocząstek, układy nanokompozytowe są zatem bezpieczne dla otoczenia.

Z wykorzystaniem kompozytów nanocząsteczkowych opracowano m.in. wyroby papiernicze i wytwarzane w druku offsetowym, tworzywa sztuczne, w tym biodegradowalne, inteligentne tekstylia, farby, lakiery i grunty do zabezpieczania materiałów konstrukcyjnych, jak np. beton, tynki czy drewno, a także środki do dezynfekcji powierzchni czy dłoni.

„Nanocząsteczkowe kompozyty sterylizujące oraz efektywne technologie ich produkcji są odpowiedzią nauki na zapotrzebowanie rynku. Zwłaszcza w czasach pandemii koronawirusa jest to temat niezwykle ważny społecznie, a materiały o unikatowych własnościach zyskują znaczenie. Zapotrzebowanie na nowe i bezpieczne rozwiązania niszczące bakterie, grzyby i wirusy jest bardzo wysokie” – zaznacza prof. Jastrzębska.

Pole zastosowań dla nowych powłok samosterylizujących rozwija spółka spin-off ADJ Nanotechnology. Tygodniowo produkcja sięga dziesiątek kilogramów nanocząstek kompozytowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych i samosterylizujących.

Informacja o 64. Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Tegoroczny 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbędzie w dniach 11–16 września, w Lublinie, po raz pierwszy od dwóch lat w sposób stacjonarny. Szczegółowe informacje o Zjeździe znajdują się na stronie internetowej: <https://zjazd.ptchem.pl/>.

Program Zjazdu przewiduje obrady **Sekcji Dydaktyki i Historii Chemii**. Działalność tej Sekcji ma wieloletni i różnorodny dorobek we wspieraniu edukacji chemicznej w Polsce. Kontynuując te tradycje pragniemy, aby uczestniczący w Zjeździe nauczyciele mogli podnieść swoje kwalifikacje, zaprezentować własne osiągnięcia oraz uzyskać motywację do dalszej pracy. Zapewni to odpowiednio zaplanowany program Sekcji, który stworzy możliwości bezpośrednich kontaktów nauczycieli chemii ze środowiskiem chemików i dydaktyków chemii, a także innymi nauczycielami. Nawiązane kontakty przyczynią się z pewnością do kontynuacji współpracy po zakończeniu Zjazdu.

Pragnąc pomóc nauczycielom w uzyskaniu finansowania na pokrycie kosztów udziału w Zjeździe planujemy wystanie listu do dyrekcji szkół w tej sprawie. Zainteresowanych prosimy o przesłanie na adres rmjaniuk@poczta.umcs.lublin.pl informacji zawierającej wstępną deklarację udziału w Zjeździe wraz z nazwą i adresem internetowym szkoły, w której Państwo nauczają.

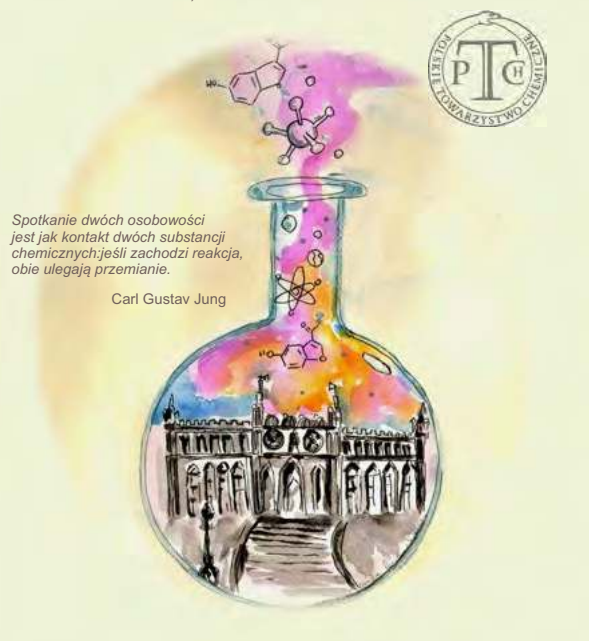
Jesteśmy przekonani, że liczny udział nauczycieli chemii w Zjeździe PTChem zaowocuje dalszym podnoszeniem poziomu edukacji chemicznej w Polsce.

W imieniu organizatorów Sekcji

Prof. dr hab. Hanna Gulińska (UAM, Poznań)
Dr hab. Ryszard Maciej Janiuk (UMCS, Lublin)

64. Zjazd Naukowy PTChem

Lublin, 11-16 września 2022 r.



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

Cena prenumeraty w 2022 roku

| Tytuł | Liczba wydań (I i II półrocze) | Cena egzemplarzowa | Cena prenumeraty rocznej | Cena prenumeraty w I 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 w WOS | 6 (3+3) | 35,00 | 210,00 | 105,00 |

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

- RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie www.prenumerata.ruch.com.pl. Eventualne 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.
- GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
- KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
- POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub w 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.

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

Nie wszystko drożeje...

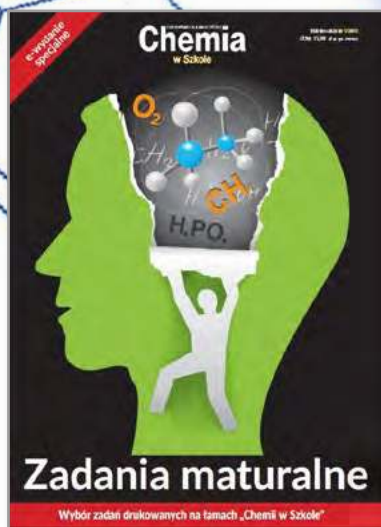
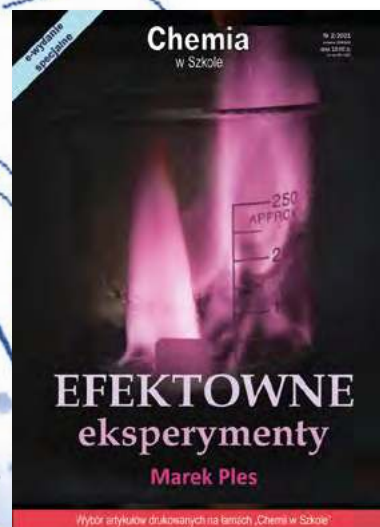
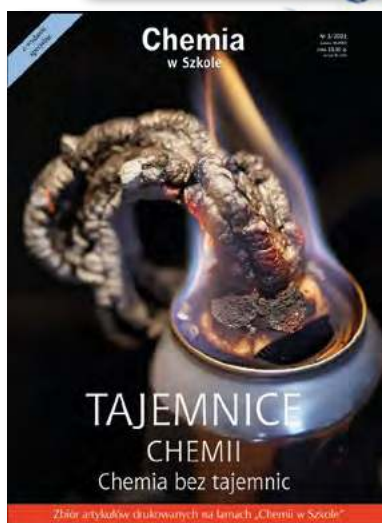


ROCZNIK 2021
50% taniej!

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

Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Cena
od 10 zł
za PDF

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