

Cyklopeptydy

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 5/2024

372 (LXVI) indeks 354562

CENA 45,00 zł.
(w tym 8% VAT)

Wystrzałowa chemia
czyli o prochu strzelniczym

+ List otwarty do MEN
Kontrowersyjne
arkusze maturalne

6 DOŚWIADCZEŃ

z amoniakiem
i solami amonowymi

Zadania laboratoryjne
z 56. Międzynarodowej
Olimpiady Chemicznej

Trzeci naturalny izotop wodoru
Czym jest TRYT?



Wydanie specjalne wersja elektroniczna

Plik PDF

20 zł

(w tym 8% VAT)



- ☛ **Magnez, miedź, cynk**
– rola w organizmach żywych
- ☛ **Żelazo** i jego kuzyni
- ☛ **Lantanowce i aktynowce**
– pokrewne pierwiastki?
- ☛ **Lit** – najlżejszy metal
- ☛ **Cyna i ołów** – znaczenie i 15 doświadczeń

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

eprasa.pl db3c5900f6



Szanowni Państwo!

Wraz z początkiem nowego roku szkolnego opublikowano badania Ipsos, z których wynika, że tylko 18 procent Polek i Polaków dobrze ocenia system naszego szkolnictwa. Nie może więc dziwić to, że wciąż toczą się, a nawet nabierają intensywności, dyskusje na temat ogólnej koncepcji nowoczesnej edukacji, programów nauczania poszczególnych przedmiotów i koncepcji egzaminów, w tym maturalnych. Po raz kolejny zatem pojawia się fundamentalne pytanie – jaką wiedzę należy przekazywać w szkołach podstawowych i średnich, aby po pierwsze – była ona naprawdę użyteczna i praktyczna w dzisiejszej rzeczywistości, a jednocześnie, niepotrzebnie dziś przeładowana pamięciowymi terminami, nie wyprzedzała wiedzy potrzebnej i możliwej do opanowania ze zrozumieniem dopiero na poziomie akademickim. Cóż, po uporaniu się z wrażeniem *déjà vu* nie wypada zapewne tracić nadziei, że w dającej się przewidzieć przyszłości problemy te znajdą w końcu zdroworozsądkowe rozwiązanie. W odniesieniu do nauczania przedmiotów ścisłych i przyrodniczych gorące dyskusje towarzyszą także idei zastąpienia od 2026 roku biologii, geografii, chemii czy nawet fizyki w szkołach podstawowych lekcjami przyrody, w której to kwestii z pewnością cenny byłby także głos naszych Czytelników. Po raz kolejny wiele emocji wzbudził zakres, a nawet kwestionowana poprawność merytoryczna niektórych zadań maturalnych z chemii, czego wyrazem jest m. in. otwarty list nauczycieli chemii, czynnych egzaminatorów, pracowników naukowych, autorów podręczników i arkuszy, korepetytorów, nauczycieli szkolnych i akademickich, adresowany do Ministerstwa Edukacji Narodowej, opublikowany w tym numerze naszego czasopisma.

Tymczasem, w cierpliwym oczekiwaniu na pozytywne zmiany w systemie edukacji, oddajmy się lekturze użytecznych w tym kierunku artykułów. Dział „Metodyka i praktyka szkolna” zawiera trzecią część ilustrowanej eksperymentami opowieści o amoniaku i solach amonowych, pióra Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego oraz opis kolejnego efektownego doświadczenia z chemiluminescencji, autorstwa wiernego tej tematyce Pana mgr. Marka Plesa. W dziale „Nauka i technika” znajdziemy tym razem przeglądowe, wręcz encyklopedyczne opracowanie o izotopie wodoru – trycie, autorstwa Pana dr. Romualda Hassy (z zadaniami), artykuł o ciekawych związkach – cyklopeptydach, ważnych ze względu na ich medyczne zastosowanie (również z zadaniami), pióra Pani dr. Joanny Kurek oraz przygotowaną przez Panią dr inż. Annę-Marię Trybę na poły historyczną opowieść o substancji, z którą zapewne każdy młody chemik kiedyś eksperymentował... Numer zamykają sprawozdania z jubileuszowej, 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej i 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (wraz z zadaniami laboratoryjnymi), na której nasi zawodnicy odnieśli znaczący sukces, zdobywając 2 złote i 2 srebrne medale.

Życząc Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

• Nagroda Nobla z chemii 2024 • IgNoble 2024 • Nadprzewodnik III rodzaju? • Postęp w sztucznej fotosyntezie

6 Ten trzeci ... czyli opowieść o trycie • Romuald Hassa

11 Wystrzałowa chemia, czyli kilka słów o prochu strzelniczym • Anna-Maria Tryba

Znany już od przeszło tysiąca lat, wynaleziony w Chinach, przez setki lat był ściśle strzeżoną tajemnicą. Czym jest czarny proch i do czego jest wykorzystywany współcześnie?



44 Cyklopeptydy jako leki • Joanna Kurek

Od kilku dziesięcioleci naukowcy coraz intensywniej wyodrębniają z organizmów, zarówno zwierzęcych, jak i roślinnych różnorodne związki o działaniu biologicznym, które w następstwie okazują się substancjami o ważnym działaniu farmakologicznym.

Metodyka i praktyka szkolna

13 Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej – część 3.

• Iwona i Krzysztof Orlińscy

18 List otwarty do Minister Edukacji Narodowej

28 Chemiluminescencja luminolu w rozpuszczalniku organicznym • Marek Ples

Chemiluminescencja to fascynujące zjawisko, w którym pewne substancje emitują światło w wyniku reakcji chemicznych. W przeciwieństwie do fluorescencji i fosforescencji, gdzie światło jest emitowane w wyniku absorpcji energii z zewnętrznego źródła (np. po oświetleniu światłem nadfioletowym), chemiluminescencja zachodzi bezpośrednio w wyniku reakcji chemicznych.



Olimpiady i konkursy

30 Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2023/2024

35 Sprawozdanie z 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Rijadzie (21 – 30.07.2024 r.) • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik



39 56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21 – 30.07.2024 r.) ZADANIA LABORATORYJNE • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

Nagroda Nobla z chemii 2024

Laureaci tegorocznej Nagrody Nobla z chemii, Demis Hassabis i John M. Jumper z firmy Google DeepMind w Londynie otrzymali połowę tej Nagrody za zastosowanie sztucznej inteligencji do przewidywania trójwymiarowej struktury niemal 200 milionów znanych białek utworzonych z łańcuchów 20 rodzajów aminokwasów. Drugą połowę Nagrody otrzymał David Baker z *University of Washington* w Seattle i z *Howard Hughes Medical Institute* (USA) za opracowanie komputerowych metod projektowania nieistniejących wcześniej białek o całkowicie nowych funkcjach.

Należy odnotować to, iż określanie struktury białek było wcześniej ściśle związane z rozwojem krystalografii rentgenowskiej jako metody badawczej pozwalającej w pewnym stopniu określić trójwymiarową strukturę białek, za co John Kendrew i Max Perutz otrzymali Nagrodę Nobla z chemii w 1962 r. Kolejnym etapem było odkrycie Christiana Anfinsena, iż trójwymiarowa struktura białka jest w pełni wyznaczona przez sekwencję aminokwasów, które zostało wyróżnione Nagrodą Nobla z chemii w 1972 r.

Chemiczne eksperymenty Anfinsena wykazały, że białko ulega rozkładaniu i powrotnemu pofałdowaniu zawsze według tego samego schematu, choć – jak dowiódł później Cyrus Levinthal – w przypadku zaledwie 100 aminokwasów w cząsteczce białka, jego trójwymiarowa struktura mogłaby teoretycznie przybrać trudną do wyobrażenia liczbę co najmniej 10^{47} wariantów, co w przypadku losowego przebiegu zmian konformacji wymagałoby wystąpienia prawidłowej struktury w czasie dłuższym od wieku Wszechświata... Zatem przyjmowanie przez białko prawidłowej struktury trójwymiarowej musi być wcześniej ściśle określone – a to przez sekwencję aminokwasów.

W celu znalezienia tego „klucza” stworzony został projekt badawczy CASP (*Critical Assessment of Protein Structure Prediction*). Rozwiązania tego skrajnie trudnego i angażującego wielu naukowców problemu dokonali dopiero: mistrz szachowy i ekspert w dziedzinie neurologii, D. Hassabis oraz doktor fizyki teoretycznej, J. M. Jumper, którzy w 2020 roku zaprezentowali oparty na sztucznej inteligencji model AlphaFold2, za pomocą którego potrafili przewidzieć struktury niemal wszystkich 200 milionów znanych białek i to w ciągu kilku minut, a nie – jak wcześniej – lat. Od tej pory, a przecież nie minęło jeszcze 5 lat od jego stworzenia, AlphaFold2 został wykorzystany przez ponad 2 miliony badaczy ze 190 krajów, m.in. w badaniach nad opornością



David Baker



Demis Hassabis



John M. Jumper

© <https://www.nobelprize.org/>

antybiotyków czy projektowaniem enzymów katalizujących rozkład plastików, a także do diagnozy białaczki [2]. Dodajmy, że firma Google Deep Mind uczyniła kod AlphaFold2 publicznie dostępnym.

Z kolei D. Baker, początkowo studiujący na Uniwersytecie Harvarda filozofię i nauki społeczne, zmienił swoje zainteresowania na biologię komórki i ostatecznie przedmiotem jego badań naukowych stały się procesy związania białek (*protein folding*). Doprowadziło to zespół Bakera pod koniec lat 90-tych XX wieku do opracowania oprogramowania Rosetta, służącego projektowaniu struktur białek na podstawie wprowadzanej sekwencji aminokwasów. Dzięki temu Baker mógł dołączyć do projektu CASP, w ramach którego zastosowanie Rosetty zostało odwrócone: na podstawie założonej struktury białka program sugerował teraz odpowiadającą mu sekwencję aminokwasów. Kluczowe wyniki grupy Bakera zostały opublikowane w 2003 roku, razem z kodem programu Rosetta.

Rok 2024 zapisze się zatem w historii Nagród Nobla z chemii jako ten, w którym doceniono osiągnięcia chemii obliczeniowej i sztucznej inteligencji w odniesieniu do określania struktur niemal wszystkich znanych i przewidywania nowych struktur białkowych. Odkrycia te mają potencjalnie ogromne zastosowania, poczynając od zrozumienia struktury i roli białek w organizmach żywych po projektowanie nowych leków. Zwróćmy też uwagę, że sukcesy na polu chemii mogą dziś wymagać także wyjścia poza klasycznie rozumiane wykształcenie ściśle chemiczne w kierunku szeroko rozumianych kompetencji informatycznych, z uwzględnieniem algorytmów sztucznej inteligencji. Z tego punktu widzenia tegoroczna Nagroda Nobla z chemii nie różni się bardzo od wyróżnienia z fizyki – dla fizyka Johna J. Hopfielda i informatyka Goeffreya E. Hintona – za fundamentalne odkrycia i wynalazki, umożliwiające uczenie maszynowe z udziałem sztucznych sieci neuronowych, a więc problematykę także związaną ze sztuczną inteligencją...

[1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2024/press-release/>

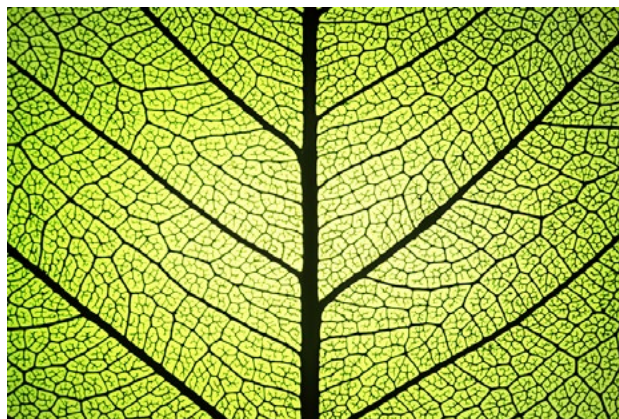
[2] <https://nowiny24.pl/w-szpitalu-w-rzeszowie-korzystaja-z-wynalazku-noblistow-do-diagnozowania-bialaczki/ar/c1-18869615>

Postęp w sztucznej fotosyntezie

12 września br. w renomowanym czasopiśmie *Nature Synthesis* [1] ukazało się opracowanie dotyczące postępu w fotoelektrochemicznej syntezie związków węgla o wiązaniach C–C z ditlenku węgla i wody, przy udziale światła słonecznego, co stanowi istotny wkład do generowania czystej energii i eliminacji CO₂ ze środowiska. Problemem jest jednak ograniczona selektywność i wydajność tworzenia określonych związków, a także ich stabilność. Nowatorski wynalazek autorów pracy [1] polega na zastosowaniu szczególnego typu katalizatora opartego na klasterach miedzi wbudowanych w fotokatodę z nanodrutami z azotku galu (GaN). Dzięki temu wydajność faradajowska otrzymywania etylenu tą metodą sięgnęła aż ok. 61%. Wyniki te stanowią obiecujący krok w kierunku opracowania metody stabilnej (foto)elektrosyntezy wysokiej jakości paliw z CO₂.

[1] <https://www.nature.com/articles/s44160-024-00648-9>

[2] <https://www.focus.pl/artykul/krok-w-strone-sztucznej-fotosyntezy-etylen>



IgNoble 2024



13 września br., już po raz 34. zostały rozdane, przyznawane przez czasopismo „*Annals of Improbable Research*”, Nagrody IgNoble (zwane także Antynoblami), które „najpierw wywołują śmiech, a potem skłaniają do myślenia” [1-3]. Miejszem uroczystej ceremonii był Massachusetts Institute of Technology, uważany obecnie za najlepszą na świecie uczelnię.

W najważniejszej dla naszych Czytelników dziedzinie chemii doceniana została praca międzynarodowego zespołu z Francji i Holandii, którego zainteresowanie tzw. aktywnymi polimerami skierowało uwagę na przypominające ich dynamikę (np. w błonie komórkowej) wodne robaki *Tubifex tubifex* o podłużnym kształcie i polskiej nazwie: rurecznik mułowy. Dla opracowania modelu separacji tych żywych polimerów, część robaków wprowadzono w stan upojenia alkoholowego (przez okrutne zanurzenie ich w etanolu), co spowodowało wyraźną różnicę ich zachowania w porównaniu z robakami trzeźwymi. Co najważniejsze, różnica ta pozwoliła na separację obu grup metodą chromatograficzną... [4].

W pokrewnej chemii dziedzinie fizyki IgNoble został przyznany amerykańskiemu uczonemu za wykazanie, że martwy pstrąg w warunkach turbulentnego, wirowego przepływu wody jest nie od odróżnienia od pstrąga żywego, ponieważ ich ciała układają się w takim dynamicznym przepływie praktycznie w ten sam sposób [5]. Aż ciśnie się na usta pytanie, czy droga tych identycznych z hydrodynamicznego punktu widzenia pstrągów do ewentualnego konsumenta jest także identyczna....

Dzięki temu, że – w przeciwieństwie do Nagrody Nobla – IgNoble’a można otrzymać pośmiertnie, w dziedzinie biologii wyróżnienie to odebrali potomkowie dwóch nieżyjących już amerykańskich badaczy, którzy wykazali się nieprzeciętną pomysłowością w badaniach nad niekorzystnym zjawiskiem wycieku mleka z krowich wymion, opisaną w pracy opublikowanej w... 1941 roku [6]. Fordyce Ely i William E. Petersen „strzelali” bowiem z nadmuchianych papierowych toreb obok krów, na których grzbietach stały... koty. Analiza wyników wykazała jednorodną korelację między wyciekiem mleka z wymion i wyrzutem adrenaliny pod wpływem tak wywołanego stresu. Zrozumienie roli kotów wymagałoby zapewne uważnej lektury oryginalnej publikacji [6].

W dziedzinie botaniki nagrodę odebrał przedstawiciel nauki brazylijskiej, który wraz z badaczem amerykańskim odkrył rośliny, w tym –

Boquila trifoliolata, upodabniająca się do innych roślin – rozmiarem, barwą i kształtem liści, niezależnie od tego, czy są one naturalne, czy... sztuczne, co stanowi zapewne przejaw swoistej sztucznej inteligencji (tej rośliny), choć w innym niż powszechnie dziś rozumianym znaczeniu [7].

W dziedzinie medycyny międzynarodowy zespół badaczy został słusznie doceniony za bardzo pozytywne wykazanie, iż placebo powodujące efekty uboczne wykazuje bardziej skuteczne działanie niż placebo „bezbproblemowe”. Dowiedziano tego, używając „przeciwbólowych” kropli do nosa zawierających albo czystą wodę, albo wody z dodatkiem drażniącej kapsaicyny [8].

Nie sposób nie wspomnieć o osiągnięciu francusko-chilijskiego zespołu (łącznie 10 współautorów!), który wykazał, że kierunek skrętu włosów na ciemieniu zależy od miejsca urodzenia: u dzieci z półkuli południowej włosy częściej rosną przeciwnie do ruchu wskazówek zegara, a odwrotnie jest na półkuli północnej [9].

Bardzo praktyczne znaczenie może mieć osiągnięcie innej międzynarodowej grupy badaczy, którzy po ponad 35 tysiącach rzutów monetą wykazali, iż zwykle spada ona na tę stronę, którą była rzucana, co w pełni usprawiedliwia przyznanie im IgNoble’a z probabilistyki [10].

Tradycyjnie wszyscy laureaci otrzymali pamiątkowe statuetki i 100 bilionów dolarów Zimbabwe (ok. 0,4 USD). Mottem tegorocznej uroczystości było prawo Murphy’ego: „jeśli coś może pójść źle, to na pewno pójdzie źle”.

[1] <https://improbable.com/ig/winners/#ig2024>

[2] <https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news%2C104439%2Cig-noble-2024-pryznane-min-za-upijanie-robakow-i-demaskowanie-stulatkow>

[3] <https://dzienniknaukowy.pl/czlowiek/ig-noble-2024-straszenie-krow-oddychanie-przez-jelita-i-inne-osobliwe-badania>

[4] <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abj7918>

[5] doi.org/10.1242/jeb.01125

[6] Fordyce Ely and W.E. Petersen, *Journal of Dairy Science*, vol. 3, 1941, pp. 211- 23. <doi.org/10.1093/ansci/1939.1.80

[7] doi.org/10.1080%2F15592324.2021.1977530

[8] doi.org/10.1093/brain/awae132

[9] doi.org/10.1016/j.jomas.2023.101664

[10] doi.org/10.48550/arXiv.2310.04153

Nadprzewodnik III rodzaju?

O nadprzewodnictwie – zjawisku fascynującym od jego odkrycia w 1911 roku przez H. Kammerlinga-Onesa, a polegającym na zerowej rezystancji materiału, przez który można przesyłać prąd elektryczny bez strat na wytwarzanie ciepła, pisaliśmy niejednokrotnie na naszych łamach. Przypomnijmy jedynie, że nadprzewodnictwo do dziś pozostaje właściwością niskotemperaturową, a w przypadku niektórych materiałów wymaga też zastosowania wysokiego ciśnienia, co utrudnia ich praktyczne zastosowanie ze względów konstrukcyjnych i ekonomicznych. Wiadomo też, że zbyt silne pole magnetyczne niszczy właściwości nadprzewodzące w sposób stanowiący podstawę podziału dotychczas znanych nadprzewodników na I i II rodzaju.

Nadprzewodniki I rodzaju tracą całkowicie swoje niezwykle właściwości dla pewnej pojedynczej krytycznej wartości natężenia pola magnetycznego, podczas gdy w nadprzewodnikach II rodzaju proces ten następuje stopniowo w pewnym przedziale natężenia pola, czemu towarzyszy narastanie obszarów domen o utraconych właściwościach nadprzewodzących i generowanie skomplikowanego układu prądów wirowych; ostatecznie jednak w dostatecznie wysokim polu magnetycznym i tego typu nadprzewodniki stają się zwykłymi przewodnikami.

Takie destrukcyjne działanie pola magnetycznego może poważnie utrudnić wykorzystanie nadprzewodników, np. w aparaturze służącej

pomiarom magnetycznego rezonansu jądrowego. Jednak 10 października br. w renomowanym czasopiśmie *Physical Review B* [3] ukazała się praca, autorstwa naukowców z Uniwersytetu w Perugii, SWISCI Laboratory Solutions i firmy Terra Quantum, opisująca teoretycznie nadprzewodnik III rodzaju. W takim nadprzewodniku wyróżnia się „wyspy” nadprzewodzące rozdzielone przez strefy nie-nadprzewodzące, co ma być przyczyną szczególnych właściwości magnetycznych i elektrycznych, włącznie z odmiennym wpływem zewnętrznego pola magnetycznego.

Skomplikowany opis tej sytuacji postuluje, że choć pod wpływem silnych pól magnetycznych następuje utrata właściwości nadprzewodzących, to jednak „przeżywają” w nim elektronowe pary Coopera, którym (zgodnie z teorią BCS) przypisuje się kluczowe właściwości bezstratnego przepływu prądu; w konsekwencji w obecności pól magnetycznych w nadprzewodniku III rodzaju nie następują straty energii. Wydaje się, że odkrycie to może mieć potencjalne zastosowanie nie tylko w energetyce, ale także m.in. w komputerach kwantowych.

[1] <https://www.chip.pl/2024/10/straty-pradowe-nadprzewodnik-typu-iii>

[2] <https://www.hpcwire.com/off-the-wire/terra-quantum-researchers-demonstrate-new-type-of-superconductivity-with-novel-type-iii-materials/>

[3] <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.110.094506>

[4] <https://thequantuminsider.com/2024/10/10/researchers-demonstrate-new-type-of-superconductivity/>

Ten trzeci... czyli opowieść o trycie

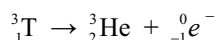
Sięgając do różnorodnych źródeł w poszukiwaniu informacji o trycie można znaleźć niewielkie fragmenty opisujące tę substancję. W 90. rocznicę odkrycia trytu zachęcam do lektury artykułu przybliżającego jego „sylwetkę”.

Romuald Hassa

Czym jest tryt?

To jeden z trzech naturalnie występujących w przyrodzie izotopów wodoru. Jego zawartość w wodrze wynosi 1 atom na 10^{18} atomów protu (niektóre źródła podają wartość 10^{17} uzasadniając ją wprowadzeniem trytu do środowiska naturalnego w czasie testów broni atomowej w połowie XX wieku). Znane są także (egzotyczne) izotopy wodoru otrzymane syntetycznie przez człowieka o liczbach masowych od 4 do 7. Tryt charakteryzuje liczba masowa równa 3, zatem jądro trytu – tryton (t) – składa się z jednego protonu i dwóch neutronów. Jest on zatem najcięższym naturalnym izotopem wodoru.

Tryt, oznaczany symbolem ${}^3\text{H}$ lub ${}^3\text{T}$, jest izotopem nietrwałym. Ulega rozpadowi β^- (bez emisji promieniowania gamma), którego produktem jest izotop helu – hel-3:



Czas połowicznego rozpadu opisanej przemiany wynosi 12,32 lat (4500 ± 8 dni). Podczas przemiany uwalniana jest energia wynosząca 18,59 keV ($3 \cdot 10^{-15}$ J). Ponieważ powstające elektrony charakteryzuje wyjątkowo niska energia, promieniowanie β^- ma w powietrzu zasięg zaledwie

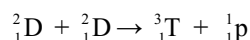
6 milimetrów, a w wodzie – 0,006 mm i nie jest w stanie przeniknąć przez martwą warstwę skóry człowieka.

Tryt, jako substancja promieniotwórcza, jest jednak niebezpieczny po dostaniu się do wnętrza organizmu przez wdychanie, spożycie z pokarmem lub wodą albo po wchłonięciu przez skórę.

Odkrycie i występowanie

Już w 1913 roku, podczas badań neonu, naukowcy wysunęli hipotezę o istnieniu trwałych izotopów pierwiastków lekkich. Ich istnienie udowodniono w 1920 roku za pomocą spektrometrii mas. Zakładano wówczas, że wodór nie ma cięższych izotopów. Pogląd ten uległ jednak zmianie ponad 10 lat później (m.in. po odkryciu neutronu).

Tryt został odkryty w roku 1934 przez Ernesta Rutherforda, Marcusa L. Oliphanta i Paula Hartecka (pracujących w *Cambridge University*) podczas bombardowania deuteru deuteronami (jądrami deuteru):

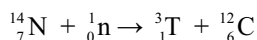


Nazwa pochodzi od starogreckiego słowa *trítos*, czyli trzeci. Zaproponowali ją, w liście do redaktora *The Journal of Chemical Physics* z 15 czerwca 1933 roku, odkrywcy deuteru: Harold C. Urey¹, G. M. Murphy i Ferdinand G. Brickwedde. Nazwy dwóch znanych już izotopów – protu

¹ H. Urey otrzymał w 1934 rok Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie deuteru (1931/32).

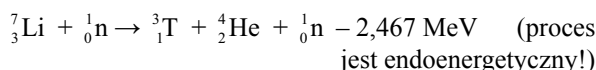
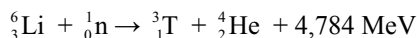
i deuteru wywodzili od starogreckich słów: *protos* (pierwszy) i *deuteros* (drugi). Dla nieznanego wówczas kolejnego izotopu oczywistym było zaproponowanie nazwy wywodzącej się od kolejnego liczebnika.

Luis Alvarez i Robert Cornog wyizolowali tryt i wykazali, że jest on promieniotwórczy w 1939 roku. Willard F. Libby i Aristid V. Grosse wykazali, że tryt jest obecny w naturalnej wodzie i powstaje w wyniku działania promieniowania kosmicznego na azot:

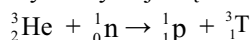


Tryt powstaje także w rezultacie działań człowieka. W wyniku przeprowadzonych w połowie XX wieku testów broni termojądrowej do atmosfery zostały uwolnione znaczne ilości trytu (około 200 razy większe od ilości występujących naturalnie). Jednak od roku 1963, kiedy podpisano konwencję o zakazie przeprowadzania atmosferycznych testów broni jądrowej, ilość trytu pochodzącego z tego źródła zmalała do takiego poziomu, że obecnie jest ona bliska ilości sprzed prób jądrowych. Współczesnymi źródłami trytu w środowisku związanymi z działalnością człowieka są m.in. elektrownie jądrowe (nawet do 4 kg rocznie na całym świecie), zakłady przerobu paliwa jądrowego, zakłady przemysłowe produkujące wyroby zawierające tryt i szpitale wykorzystujące tryt w celach diagnostycznych lub terapeutycznych.

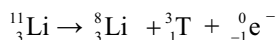
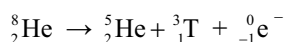
Głównym źródłem trytu są reakcje jądrowe z użyciem litu-6 i rzadko litu-7:



Tryt otrzymuje się również w reakcji:



Tryt tworzy się podczas rozpadu promieniotwórczego egzotycznych izotopów pierwiastków lekkich, np. helu-8 lub litu-11:



Zastosowania

Do celów cywilnych tryt jest wykorzystywany jako wskaźnik izotopowy do datowania różnych produktów, badań mechanizmów reakcji chemicznych i procesów biologicznych.

W roku 1954 Willard F. Libby wykazał, że tryt można stosować do datowania wody i wina; metoda trytowa pozwala datować wodę i wino nie starsze niż 30 lat.

Tryt jest stosowany w celach diagnostycznych lub terapeutycznych w postaci środków radiofarmaceutycznych



Fot. 1. Zegarek ze świecącymi wskazówkami przeznaczony dla wojska. Foto – Dreamstime

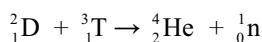
i jako substancja czynna w badaniach radiochemicznych. Wykorzystuje się go także do badania substancji będących potencjalnymi lekami, w celu śledzenia ich wchłaniania i przemian metabolicznych w organizmie.

Tryt stosuje się do produkcji GTLS (ang. *Gas Tritium Light Sources*) – samowystarczalnych źródeł światła trytowego. Są to zamknięte obustronnie rurki szklane zawierające tryt. Promieniowanie β^- emitowane przez tryt jest pochłaniane przez luminofor (siarczek cynku) zawarty w farbach. Luminofor po pochłonięciu promieniowania świeci najczęściej jasnozielonym światłem.

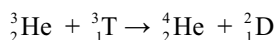
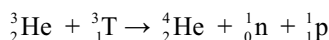
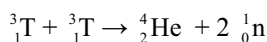
Barwa emitowanego światła (zielona, czerwona, niebieska, żółta, pomarańczowa, purpurowa lub biała) zależy od stosowanych domieszek. Farby takie stosuje się do wytwarzania wskazówek i tarcz zegarków, latarek, breloków, kompasów, oznaczeń dróg ewakuacyjnych, oznaczeń przeciwpożarowych, instrumentów pokładowych w samolotach, soczewek do czytania map w ciemności i celowników (Fot. 1).

Technologia GTLS została opatentowana w USA w 1953 roku przez Edwarda Shapiro. Obecnie z powodzeniem zastępuje farby świecące z radem lub prometem.

Mieszanka trytu i deuteru jest wykorzystywana jako paliwo w kontrolowanej syntezie jądrowej:



w reaktorach tokamakowych² i do celów militarnych – produkcji bomb wodorowych. Procesowi temu towarzyszy emisja ogromnej ilości energii – 17,6 MeV. Inne reakcje termojądrowe, w których bierze udział tryt to:



Światowe zapotrzebowanie handlowe na tryt w 1995 roku wynosiło około 400 g rocznie, a do utrzymania

² Tokamak (ros. токамáк) to urządzenie wykorzystujące silne pole magnetyczne generowane przez zewnętrzne magnesy do utrzymania plazmy (np. deuteru i trytu) w celu pozyskania energii z kontrolowanej syntezy termojądrowej zachodzącej w plazmie. Główna komora, w której znajduje się plazma ma kształt torusa (kształt zbliżony do pączka z dziurką – donuta). Koncepcję tokamaka opracowali: A. Sacharow i I. Tamm (1950/51); pierwszy tokamak zbudowano w 1954 roku w Instytucie Energii Atomowej w Moskwie.

światowego arsenału nuklearnego potrzeba było około 7 kg (w tym 2 kg dla arsenału USA). Światowe rezerwy trytu w 2003 r. wynosiły około 18 kg. Rezerwy trytu w USA w roku 2023 wynosiły 16 kg.

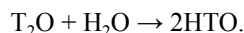
Właściwości trytu

W warunkach normalnych tryt jest bezbarwnym gazem³ zbudowanym z dwuatomowych cząsteczek. Istnieje sześć możliwych rodzajów cząsteczek naturalnego wodoru uwzględniając skład izotopowy: H₂, D₂, T₂, HD, HT, DT. Wybrane właściwości fizyczne protu, deuteru i trytu oraz HD zebrano w poniższej tabeli.

Aktywność właściwa trytu wynosi 9650 Ci/g (3,57×10¹⁴ Bq/g).

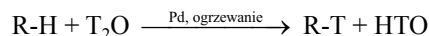
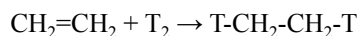
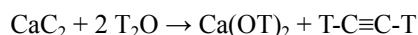
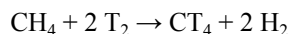
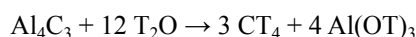
W cząsteczkach związków nieorganicznych i organicznych łatwo zachodzi proces substytucji atomów protu na atomy trytu (wymiana izotopowa; proces trytowania).

Po zmieszaniu T₂O z dużą ilością zwykłej wody (H₂O) następuje wymiana atomów:



HTO powstaje także w reakcji: T₂ + 2H₂O → 2HTO + H₂.

Na przykład cząsteczki węglowodorów zawierające atomy trytu uzyskuje się w procesie wymiany izotopowej lub reakcjach wolnego trytu / wody trytowej:

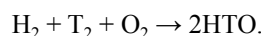


RMgX + T₂O → R-T + Mg(OT)X (reakcja Grignarda)

Do otrzymywania związków należących do innych szeregów homologicznych można zastosować inne substancje zawierające tryt, np. NaBT₄ lub LiAlT₄ do redukcji ketonów do alkoholi. Proces wymiany izotopowej zaobserwowano także dla RNA i DNA. Powstanie trytowanych cząsteczek kwasów nukleinowych prowadzi do zmian genetycznych.

Woda trytowa

Podczas reakcji tlenku miedzi(II) z gazowym trytem lub w reakcji trytu i tlenu tworzy się T₂O. Wodę o składzie HTO otrzymuje się metodami opisanymi wcześniej i w reakcji zapisanej równaniem:



T₂O i HTO są nazywane *wodą trytową* lub *wodą superciężką*. Jest to bezbarwna i bezwonna ciecz, wykazująca właściwości żrące, wynikające z zachodzącego w niej procesu autoradiolizy. Proces autoradiolizy wywołany jest właściwościami promieniotwórczymi trytu. Średni czas życia wody trytowej w organizmie człowieka zależy między innymi od pory roku (zimą jest dwukrotnie dłuższy niż latem) i wynosi od 7 do 14 dni. Wodę trytową wykorzystuje się jako znacznik w poszukiwaniu ropy naftowej i/lub gazu ziemnego oraz do badań hydrogeologicznych – do śledzenia przebiegu i szybkości przepływu podziemnych cieków wodnych. Tryt stosuje się także do badania cyrkulacji i wentylacji zbiorników wodnych (np. oceanów).

Właściwość	H ₂	HD	D ₂	T ₂
masa atomowa (u)	1,007825	-	2,014102	3,016049
gęstość (warunki normalne; g/dm ³)	0,08988 (ciekły: 0,07 g/cm ³ , 20K stały: 0,076 g/cm ³ , 11K)	0,135	0,180 (ciekły: 0,16 g/cm ³)	0,269 (ciekły: 0,26 g/cm ³)
temperatura topnienia (K)	13,99	16,6	18,72	20,63
temperatura wrzenia (K)	20,27	22,13	23,64	25,04
temperatura krytyczna (K)	32,94	35,91	38,3	40,59 (obl.)
ciśnienie krytyczne (MPa)	1,2858	1,48	1,65	1,83 (obl.)
punkt potrójny	13,8 K; 7,041 kPa		18,63 K; 17,1 kPa	
entalpia topnienia (J/mol)	117	159	197	250
entalpia wrzenia (w t.wrz.; kJ/mol)	904	1075	1227	1390
entalpia dysocjacji (kJ/mol)	435,88	439,38	443,53	446,9
energia wiązania na nukleon (MeV/nukleon)	0		1,11	2,83
standardowy potencjał redukcji 2E ⁺ + 2e ⁻ = E ₂ (V; 25°C)	0,000		- 0,013	
energia punktu zerowego (kJ/mol)*	25,87	22,45	18,39	15,1

* Energia punktu zerowego to najniższa możliwa energia jaką może przyjąć dany układ kwantowy.

³ W większym stężeniu trytu można zaobserwować tworzenie się niebieskiej poświaty związanej z procesem autojonizacji.

W poniższej tabeli zestawiono wybrane właściwości fizyczne wód w zależności od obecnych w ich cząsteczkach atomów izotopów wodoru.

Właściwość	H ₂ O	HDO	D ₂ O	HTO	DTO	T ₂ O
masa cząsteczkowa (u)	18,0106	19,0168	20,0276	20,0188	21,0295	22,0315
gęstość (warunki normalne; g/cm ³)	0,9982	1,054	1,1056			1,2133
temperatura topnienia (°C)	0,00	2,04	3,82			4,48
temperatura wrzenia (°C)	100,00	100,74	101,42			101,51
temperatura najwyższej gęstości (°C)	3,98		11,6			13,4
punkt potrójny	0,01°C; 611,657 Pa					4,49°C; 663 Pa
temperatura krytyczna (K)	373,99					
ciśnienie krytyczne (MPa)	22,06		21,86			
najwyższa gęstość (g/cm ³)	1,000		1,106			1,215
K _a (25°C)	1·10 ⁻¹⁴		0,16·10 ⁻¹⁴			ok. 0,06·10 ⁻¹⁴
lepkość (20°C; mPa·s)	1,0016	1,1248	1,2467			1,4 (obl.)
moment dipolowy (D)	1,8546		1,78 (benzen) 1,87 (dioksan)			
entalpia topnienia (kJ/mol)	6,00678	6,227	6,132			
entalpia wrzenia (w t.wrz.; kJ/mol)	40,657		40,521			45,81 (25°C)
ciśnienie pary (25°C; kPa)			1,999 (20°C)			2,64
napięcie powierzchniowe (20°C; N/m)	0,07198	0,07193	0,07187			
współczynnik załamania (20°C; λ=589,3 nm)	1,33335		1,32844			
zawartość w H ₂ O (liczba cząsteczek na liczbę cząsteczek H ₂ O)		1/3200	1/(6400) ² ≈ 1/4,1·10 ⁶			
względna przenikalność elektryczna	81,5		80,7			
rozpuszczalność NaCl (20°C; g/100g)	35,9		30,5			

Zadania typu maturalnego

Zadanie 1. (0-1)

Rzadko wykorzystywaną metodą otrzymywania trytu jest bombardowanie atomów izotopu boru-10 neutronami. W reakcji tej obok trytu powstają atomy helu.

Uzupełnij schemat opisanej reakcji:



Zadanie 2. (0-2)

W wodzie krążącej w naturalnym obiegu znajduje się woda trytowa. Szacunkowe dane wskazują, że w warunkach normalnych w 5 cm³ wody znajduje się 3·10⁵ atomów trytu.

Oblicz ile moli atomów trytu znajduje się w 1 molu wody w warunkach normalnych.

Zadanie 3. (0-1)

W roku 1954 Willard F. Libby wykazał, że tryt można stosować do datowania wina. Okres połowicznego rozpadu trytu wynosi 12,32 lat.

Oblicz wiek wina, jeżeli aktywność promieniotwórcza trytu zawartego w winie stanowi ¼ aktywności promieniotwórczej trytu zawartego w wodzie stosowanej współcześnie do badania. Wynik podaj z dokładnością do jedności (całości).

Zadanie 4. (0-1)

Analiza składu izotopowego naturalnego wodoru wskazuje, że obok cząsteczek homojądrowych: H₂, D₂, T₂ istnieją cząsteczki heterojądrowe: HD, HT, DT.

Wybierz spośród podanych i napisz wzór tej cząsteczki heterojądrowej, która opisuje substancję, która jako pierwsza wydestyluje z naturalnego wodoru.

Informacja do zadania 5.

Wartości pK_a dla dwóch rodzajów wody (uwzględniając skład izotopowy wodoru): H_2O i T_2O wynoszą odpowiednio: $1 \cdot 10^{-14}$ i $0,06 \cdot 10^{-14}$.

Zadanie 5.1. (0-1)

Uczeń postawił hipotezę, że cząsteczki T_2O ulegają procesowi dysocjacji w mniejszym stopniu niż cząsteczki H_2O .

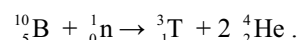
Oceń prawdziwość hipotezy i uzasadnij swoją decyzję.

Zadanie 5.2. (0-1)

Oszacuj wartość pT wody trytywowej (T_2O) w temperaturze $25^\circ C$.

Odpowiedzi

Zadanie 1



Zadanie 2.

1 mol wody (w warunkach normalnych) ma masę 18 g. Gęstość wody w warunkach normalnych możemy przyjąć za równą 1 g/cm^3 , zatem 1 mol wody ma w warunkach normalnych objętość 18 cm^3 .

5 cm^3 wody – 3 $\cdot 10^5$ atomów trytu
 18 cm^3 wody – x
 $x = 10,8 \cdot 10^5$ atomów trytu.

1 mol – 6,02 $\cdot 10^{23}$ atomów trytu
 y – 10,8 $\cdot 10^5$ atomów trytu
 $y = 1,79 \cdot 10^{-18}$ mola $\approx 1,8 \cdot 10^{-18}$ mola $\approx 2 \cdot 10^{-18}$ mola

Zadanie 3.

25 lat

Zadanie 4.

HD

Zadanie 5.1.

Hipoteza jest prawdziwa, ponieważ stała autodysocjacji K_a dla T_2O ma mniejszą wartość niż stała dysocjacji K_a dla H_2O .

Zadanie 5.2.

$K_a = 0,06 \cdot 10^{-14}$; $pK_a = 15,22$ (wartość literaturowa 15,21); $pT = \frac{1}{2} pK_a = 7,61$

dr Romuald Hassa

IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi
 im. S. Staszica w Sosnowcu

Literatura:

- J. D. Lee, Zwięzła chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa, 1997, s.128-129;
- A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa, 2002, t.2, s.538-540.
- Z. Gontarz, A. Górski, Jednopierwiastkowe struktury chemiczne, Seria: Współczesna chemia nieorganiczna, WNT, Warszawa, 1998, s.155-156;
- A. A. Czerwiński; Energia jądrowa i promieniotwórczość; Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro; Warszawa 1998; s.109-110.
- J. Ciba, J. Trojanowska, M. Zolotajkin, Mała encyklopedia pierwiastków, WNT, Warszawa, 1996, s.2-3; W. Mizerski, Tablice chemiczne, Adamantan, Warszawa, 2004, s.120.
- <https://www.britannica.com/science/tritium> dostęp 15.07.2024
- <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/tryt;3989565.html> dostęp 22.07.202
- <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/3987756> dostęp 23.07.2024
- <https://www.thoughtco.com/facts-about-tritium-607915> dostęp 29.07.2024
- <http://www.ehso.emory.edu/content-forms/3anuclidedatasafetysheets.pdf> dostęp 27.07.2024
- [https://ieer.org/resource/reports/tritium-environmental-health-budgetary-strategic-effects/#\(11\)](https://ieer.org/resource/reports/tritium-environmental-health-budgetary-strategic-effects/#(11)) dostęp 27.07.2024
- Attachment A: Physical and Chemical Properties of Tritium <https://www.nrc.gov/docs/ML2034/ML2034A210.pdf> dostęp 19.07.2024
- <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/tritium> dostęp 19.07.2024
- <https://radioactivity.eu.com/articles/phenomenon/tritium> dostęp 24.07.2024
- <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-tritium>; dostęp 24.07.2024
- <https://www.cncs-ccsn.gc.ca/eng/resources/fact-sheets/tritium>; dostęp 24.07.2024
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tritium> dostęp 24.07.2024
- <https://www.nkj.ru/archive/articles/34235/> dostęp 27.07.2024
- Strony Wikipedii angielskiej i literatura tam cytowana: dostęp 15.07.2024
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Tritium>
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Deuterium>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Tritiated_water;
- https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_water;
- https://en.wikipedia.org/wiki/Properties_of_water;
- https://en.wikipedia.org/wiki/Tritium_radioluminescence;
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Tokamak>;

Wyprodukowano najcięższe jądro egzotycznej antymaterii – antyhiperwodór-4

Hiperjądro antymaterii składające się z czterech cząstek zarejestrowano przy amerykańskim zderzaczu RHIC (*Relativistic Heavy Ion Collider*). Antyhiperwodór-4 to najcięższa na razie egzotyczna struktura jądrowa ze świata antymaterii. W eksperymencie STAR udział brali również Polacy.

W *Brookhaven National Laboratory*, w ramach eksperymentu STAR przy Relatywistycznym Zderzaczu Ciężkich Jonów (RHIC) – „rozbijaczu atomów” odtwarzającym warunki wczesnego Wszechświata, naukowcy zaobserwowali nie tylko pojedyncze cząstki antymaterii, ale całe ich struktury - jądra składające się z czterech cząstek: antyprotonu, dwóch antyneutronów i jednego antyhiperonu, a więc antyhiperwodór-4. Publikacja ukazała się na łamach „Nature”.

Najbardziej powszechne w naszym otoczeniu jądra atomowe składają się z neutronów i protonów. A te z kolei składają się z kwarków

dolnych i górnych. Są jednak analogiczne do neutronów i protonów struktury, które zawierają nietypowe dla zwykłej materii kwarki - kwarki dziwne. Jeśli jakieś neutrony, protony i hiperon połączą się ze sobą – powstaje tzw. hiperjądro. A w RHIC wyprodukowano takie właśnie hiperjądro wodoru z antymaterii.

Ponad dekadę wcześniej zaobserwowano już jądro antyhelu-4. Tym razem przyszła pora na bardziej egzotyczne jądro.

To nie lada wyzwanie, bo wszystkie te cząstki antymaterii musiały powstać bardzo blisko siebie i w podobnym czasie, aby były w stanie się połączyć w większą strukturę jądrową. A kiedy przyciągały się, aby się połączyć, nie mogły napotkać przeszkód, bo to doprowadziłoby do anihilacji. Tymczasem w RHIC do anihilacji doszło dopiero kiedy powstało antyhiperjądro (...).

PAP – Nauka w Polsce, Ludwika Tomala

Wystrzałowa chemia, czyli kilka słów o prochu strzelniczym

Foto – Adobe Stock

Znany już od przeszło tysiąca lat, wynaleziony w Chinach, przez setki lat był ściśle strzeżoną tajemnicą. Mowa o prochu czarnym, nazywanym również prochem dymnym, najstarszym znanym na świecie materiale wybuchowym, stosowanym do dziś. Czym jest czarny proch i do czego jest wykorzystywany współcześnie? O tym w poniższym artykule.

Anna-Maria Tryba

Proch czarny został wynaleziony w IX wieku, w okresie późnej dynastii Tang (618–907 r.), a dokonali tego najprawdopodobniej alchemicy taoiści, poszukujący eliksiru nieśmiertelności. Pierwsze odkryte wzmianki na temat prochu to ostrzeżenia, aby nie mieszać ze sobą jego składników. Przypuszcza się jednak, że te receptury czarnego prochu nie zostały opracowane samodzielnie przez zakonników, lecz opierały się na przepisach pochodzących ze znacznie dawniejszych źródeł. Co prawda nieśmiertelności osiągnąć się nie udało, ale wynaleziono coś innego, co miało ogromny wpływ na historię, a zatem również na teraźniejszość.

Początkowo sposób produkcji czarnego prochu pozostawał sekretem, a materiał ten był używany do tworzenia petard i sztucznych ogni, dopiero później zaczęto używać go także w celach militarnych. W chińskich dziełach można znaleźć wzmianki o ognistych strzałach, czyli strzałach łuczniczych z przymocowanym niewielkim ładunkiem prochu, a później także o ognistych lancach, czyli przywiązanych do włóczni bambusowych rurkach wypełnionych prochem. W XI wieku proch zaczęto używać w celach militarnych m.in. w raketach.

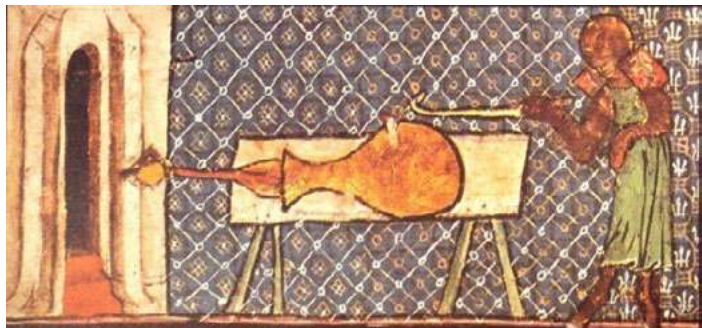
Proch czarny składa z węgla drzewnego jako paliwa, saletry (azotanu(V) potasu lub czasami azotanu(V) sodu)

jako utleniacza oraz siarki jako stabilizatora i paliwa. Proporcje składników dobrane są tak, aby zapewnić stabilną reakcję spalania. Proch czarny podczas spalania wytwarza gazy i ogromną energię, pojawia się także charakterystyczny białoszary dym.

Węgiel drzewny i siarka są niezbędne do inicjacji wybuchu. Saletra w wysokiej temperaturze ulega rozkładowi, uwalniając tlen, natomiast siarka obniża temperaturę zapłonu, co zwiększa szybkość spalania. Jednak samo zmieszanie ze sobą składników nie wystarczy do uzyskania dobrej jakości prochu. W celu stworzenia mieszaniny reaktywnej, składniki muszą zostać dokładnie zmielone i wymieszane. Wyjątki od opracowanych proporcji uznawanych za idealne są czasami wykorzystywane do zmiany reaktywności mieszaniny podczas spalania, a kontrolowane dodanie niewielkiej ilości wody może być wykorzystane do wydłużenia czasu spalania.

W czarnym prochu najczęściej stosuje się węgiel drzewny zamiast czystego węgla, ponieważ zawiera on niekompletnie rozłożoną celulozę, przez co ma znacznie niższą temperaturę samozapłonu. Czarny proch wykonany przy użyciu czystego węgla zapali się, ale nie wybuchnie.

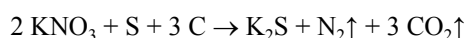
W komercyjnej wersji czarnego prochu, azotan(V) potasu lub inny azotan (np. azotan(V) sodu) jest zwykle pokryty grafitem. Pomaga to zapobiec powierzchniowemu gromadzeniu się ładunków elektrostatycznych, zmniejszając tym samym szansę na przedwczesny zapłon wywołany



Rys. 1. Pierwsze europejskie działo, ilustracja datowana na 1326 rok (domena publiczna).

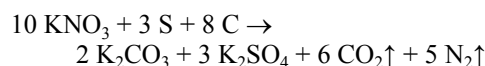
pojawieniem się iskry. Oprócz redukcji ładunków elektrostatycznych, grafit zmniejsza absorpcję wilgoci, której obecność w ziarnach mogłaby uniemożliwić zapłon prochu.

Proste, często przytaczane równanie reakcji spalania prochu czarnego, jednak bardzo uproszczone:



jest obecnie uważane za niepoprawne.

Bardziej właściwym, ale wciąż bardzo uproszczonym zapisem, jest równanie:



Wszystkich produktów spalania nie da się jednak w tak prosty sposób odwzorować. Badania wskazały, że powstają następujące produkty:

- (1) 55,91% produktów stałych: węglan potasu, siarczan potasu, siarczek potasu, siarka, azotan potasu, węgiel, węglan amonu oraz
- (2) 42,98% produktów gazowych: dwutlenek węgla, azot, tlenek węgla, siarkowodór, wodór, metan oraz 1,11% pary wodnej.

Ustalenie równania reakcji spalania czarnego prochu odpowiadającego każdej takiej reakcji jest niemożliwe, co jest związane z różnym składem chemicznym użytego węgla drzewnego. Zależy on bowiem od wielu czynników, takich jak gatunek użytego drewna, czas i temperatura jego wypalania. Zapis węgla w równaniu reakcji odpowiada, poza czystym węglem, zanieczyszczeniom pozostałym po suchej destylacji.

Potwierdzone doświadczalnie najlepsze proporcje prochu to: 74,64% saletry, 13,51% węgla drzewnego i 11,85% siarki. Obecnie w pirotechnice stosuje się 75% azotanu potasu, 15% węgla drzewnego z lekkiego drewna i 10% siarki.

Najmocniejszy proch powstaje ze zmielonego na pył węgla drzewnego. Uznaje się, że najlepszym drewnem do uzyskania tego węgla jest szakłak, ale często stosuje się również balsę lub wierzbę. Składniki prochu są mieszane najdokładniej jak to możliwe. W celu podwyższenia bezpieczeństwa na początkowym etapie produkcji prochu często prowadzi się osobne rozdrabnianie mieszanin saletry z siarką oraz siarki z węglem drzewnym.

Proch czarny jest często granulowany, aby polepszyć jego spalanie. Granulowanie to proces, w którym najpierw prasuje się proch w kawałki o takiej samej gęstości (najczęściej 1,7 g/cm³). Ziarna prochu są potem sortowane, co daje

kilka jego klas. Standardowe ziarna prochu zaczynają się od klasy Fg, bardzo grubej, używanej m.in. w karabinach wojskowych, strzelbach o dużym kalibrze i małych armatach, poprzez Ffg (bronie średnio- i małokalibrowe), FFFg (pistolety), i FFFFg (małokalibrowe, krótkie pistolety). Z kolei bardzo gruby proch był używany w kopalniach przed wdrożeniem nitrogliceryny i dynamitu.

Ogromną wadą używania prochu czarnego jest fakt, że wytwarza on dużo dymu, który może pogorszyć widoczność na polu walki lub zmniejszyć widoczność fajerwerków. Ponadto początkowo proch czarny ulegał rozdzielaniu na poszczególne elementy pod wpływem wibracji, np. poruszenia beczki z prochem. Po rozdzielaniu się składników składowych, proch nie zachowywał już właściwych proporcji. Ta sama objętość prochu, w zależności od tego jak była transportowana i od tego, czy została pobrana z góry czy z dołu pojemnika, mogła jedynie skwierczeć lub wręcz rozzerwać lufę karabinu. Aby zapewnić bezpieczeństwo użytkownika, składniki musiały być ponownie zmieszane przed użyciem.

Późniejsze innowacje obejmowały dodawanie do mieszanki płynu, najczęściej wina lub innej łatwopalnej fermentowanej cieczy, co powodowało powstanie pasty. Pasta ta była następnie przepychana przez sito, aby stworzyć małe granulki, które później poddawane były procesowi suszenia. Zapewniało to ujednoclenie mieszanki w całej jej objętości. Metoda ta, zwana *corningingiem*, pozwalała również na produkcję różnych gatunków prochu w zależności od wielkości porów w sicie.

Odmianą prochu czarnego, o której warto wspomnieć, jest proch chloranowy, w którym azotan potasu jest zastąpiony chloranem(V) potasu. Proch ten został opracowany w 1785 r. przez Claude'a Louisa Bertholleta i pierwotnie był mieszkanką o składzie wagowym: 76,7% chloranu potasu (KClO₃), 11,6% siarki i 11,6% węgla drzewnego.

Przełom w rozwoju broni palnej nastąpił w połowie XIX wieku, gdy wynalezione zostały kolejne, tym razem mocniejsze materiały wybuchowe. W 1847 roku we Włoszech powstała nitrogliceryna, a w 1863 roku w Niemczech powstał trotyl. Substancje te nie były łatwe w użyciu, szczególnie nitrogliceryna, jako wrażliwa na wszelkie bodźce,



Claude Louis Berthollet (1748 – 1822). Lic. Wikimedia Commons.



Alfred Bernhard Nobel (1833 – 1896). Lic. Wikimedia Commons.

dokończenie na s. 17

Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej

– część 3



Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

W drugiej części artykułu przedstawiliśmy m.in. historię prac nad związaniem azotu atmosferycznego, a także tragiczne koleje losu Fritza Habera, chemika, o którym mawiano, że nakarmił miliardy, ale zabił miliony. Ostatnią część naszego tekstu przeznaczymy na omówienie kompleksów tworzonych przez amoniak, soli amonowych oraz propozycje eksperymentów związanych z tymi zagadnieniami.

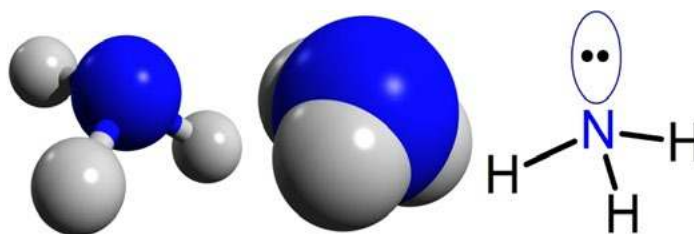
Budowa cząsteczki amoniaku ...

...decyduje o jego właściwościach fizykochemicznych, tak samo, jak w przypadku innych związków. Dla atomu azotu przyjmuje się hybrydyzację sp^3 : trzy orbitale wykorzystane są na wiązania z atomami wodoru, czwarty zajmuje wolna para elektronowa. Molekuła NH_3 ma kształt piramidy o podstawie trójkąta równobocznego (piramida trygonalna) z atomem azotu w wierzchołku (i niewidoczną na modelu cząsteczki, „wystającą” do góry wolną parą elektronową). Obecność wolnej pary elektronowej odpowiada za: [4]

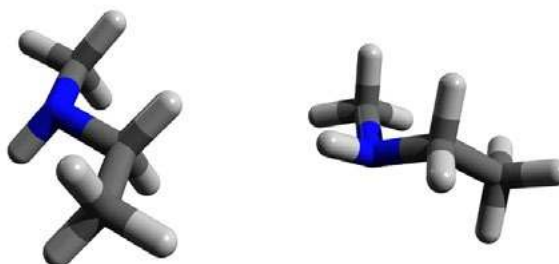
- stosunkowo duży moment dipolowy molekuly (1,46 D), co zwiększa asocjację cząsteczek amoniaku w postaci ciekłej;
- tworzenie wiązań wodorowych z innymi cząsteczkami amoniaku zwiększające temperaturę topnienia i wrzenia w porównaniu ze związkami cięższych azotowców o takim samym wzorze, np. PH_3 (analogicznie jak w przypadku wody i fluorowodoru);
- tworzenie wiązań wodorowych z wodą wpływające na bardzo dobrą rozpuszczalność amoniaku w tej cieczy;

- donorowe właściwości atomu azotu jako liganda w licznych związkach kompleksowych;
- tworzenie trwałego jonu amonowego.

Pochodne amoniaku z trzema różnymi podstawnikami powinny wykazywać izomerię optyczną jako twory nienakładalne na siebie. Jednak nie stwierdza się takiego efektu, co jest tłumaczone przez szybką inwersję konfiguracji, na podobieństwo odwrócenia na drugą stronę parasola na silnym wietrze (tzw. inwersja parasolowa). Można więc zakładać, że i cząsteczka amoniaku ulega takiemu przekształceniu. Wprowadzenie czwartej grupy organicznej w solach amoniowych stabilizuje układ i inwersja nie jest obserwowana (możliwe jest wydzielenie izomerów optycznych) [11]. Stabilny konfiguracyjnie jest prawdopodobnie również jon amonowy.



Rys. 1. Różne formy przedstawienia budowy cząsteczki amoniaku.



Rys. 2. Inwersja parasolowa etylometyloaminy.

Aminokompleksy

Amoniak jest ligandem często występującym w związkach kompleksowych omawianych w szkole. Dla przykładu:

- chlorek diaminasrebra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ tworzy się przez dodanie roztworu amoniaku do wytrąconego osadu AgCl (osad ulega rozpuszczeniu i powstaje klarowny roztwór);
- siarczan(VI) tetraminamiedzi(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ tworzy się przez dodanie wody amoniakalnej do roztworu CuSO_4 , mieszanina przyjmuje ciemnoniebieskie zabarwienie;
- wodorotlenek diaminasrebra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ tworzy się przez dodanie roztworu amoniaku do wytrąconego osadu Ag_2O (osad się rozpuszcza i powstaje klarowny roztwór). Kompleks w środowisku o odczynie zasadowym jest następnie używany do wykrywania związków łatwo ulegających utlenieniu w warunkach reakcji, np. glukozy czy fruktozy. Reakcja nosi nazwę próby Tollensa, a jej charakterystyczną cechą jest powstawanie na ściankach naczynia powłoki metalu (lustro srebrowe).

Dwa pierwsze przykłady stanowią także próby analityczne pozwalające potwierdzić obecność kationów srebra i miedzi(II). Nie będziemy omawiać sposobów ich wykonania, te i inne przykłady użycia aminokompleksów metali znajdują Państwo w dowolnym podręczniku analizy jakościowej wraz z przepisami na wykonanie prób (nawiasem mówiąc książki te są źródłem wielu interesujących eksperymentów).

Doświadczenie 8.

Otrzymywanie aminokompleksu niklu(II) bez obecności soli amonowych i w ich obecności. [12]

Do dwóch probówek nalewamy roztwory soli niklu(II) – chlorku NiCl_2 lub siarczanu(VI) NiSO_4 . Dodatkowo do jednej z probówek dodajemy roztwór chlorku amonu NH_4Cl . Do każdej z probówek dodajemy po kropli wodę amoniakalną, cały czas mieszając zawartość.

W probówce bez dodatku soli amonowej początkowo powstaje zielony osad hydroksosoli $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$, który następnie rozpuszcza się z utworzeniem szafirowego roztworu związku kompleksowego zawierającego kation heksaaminaniklu(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. W probówce zawierającej dodatek soli amonowej nie obserwuje się wytrącania osadu, roztwór od razu zmienia barwę na szafirową.

W drugim naczyniu doszło do cofnięcia reakcji amoniaku z wodą (patrz reakcja (3) z poprzedniej części artykułu) z powodu dodania produktu, czyli jonów amonowych, co pociąga za sobą również spadek ilości jonów wodorotlenkowych. W tych warunkach od razu do głosu dochodzą kompleksotwórcze właściwości amoniaku bez niepożądanego etapu wytrącania osadu hydroksosoli.



Fot. 1. Doświadczenie 8. Od lewej: akwakompleks niklu(II), po dodaniu wody amoniakalnej najpierw wytrąca się osad hydroksosoli, dalszy dodatek amoniaku powoduje powstanie aminokompleksu.

Wodny roztwór amoniaku posiada odczyn zasadowy i podczas otrzymywania kompleksów metali może dochodzić do niepożądanego wytrącania osadów hydroksosoli lub wodorotlenków. Jak uniknąć tego efektu pokażemy w doświadczeniu 8.

Kompleksy metali są szeroko stosowane w przemyśle chemicznym. Przykładem jest otrzymywanie złota przez działanie roztworem cyjanków w obecności powietrza na skały zawierające okruchy tego metalu. W tych warunkach złoto szybko przechodzi do roztworu, skąd można go odzyskać, np. metalicznym cynkiem. Proces opiera się na łatwym tworzeniu cyjanokompleksu złota. Wbrew pozorom (cyjaniki to silna trucizna) metoda ta jest najmniej niebezpieczna – przy zachowaniu elementarnych zasad ostrożności odpada konieczność posługiwania się toksyczną rtęcią lub żrącym roztworem wody królewskiej (mieszanina stężonych kwasów azotowego i solnego), a same cyjaniki szybko ulegają biodegradacji. W doświadczeniu 9 przekonamy się, jak rozтворzyć miedź przy użyciu wody amoniakalnej.

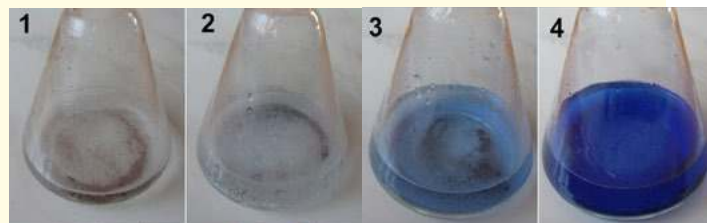
Doświadczenie 9.

Roztworzenie miedzi w obecności amoniaku. [13]

Do kolby wsypujemy opiłki miedzi, wlewamy kilka cm^3 wody oraz takie same objętości wody utlenionej (roztwór nadtlenku wodoru H_2O_2 o stężeniu 3%, reakcja z perhydrolem przebiega zbyt gwałtownie) i wody amoniakalnej. Reakcja początkowo zachodzi burzliwie z powodu wydzielenia się gazu (zawartość może nawet „wykipieć” z naczynia, eksperyment wykonujemy na tacy chroniącej stół). Wkrótce zauważymy, że roztwór ma niebieskawą barwę. Po dłuższym czasie zawartość naczynia przybiera ciemnoniebieskie zabarwienie pochodzące od amoniakalnego kompleksu miedzi(II).

W eksperymencie mamy do czynienia z utlenianiem miedzi przez nadtlenek wodoru. W stanie równowagi ilość akwojonów miedzi(II) jest jednak praktycznie niewykrywalna. Dodatek amoniaku sprawia, że są one natychmiast wiązane w bardziej trwałe kompleksy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, przez co położenie stanu równowagi procesu utleniania miedzi ulega przesunięciu w kierunku produktów i kolejna porcja miedzi zostaje utleniona, a cały proces powtarza się aż do wyczerpania jednego z substratów.

Uczniowie wiedzą, że miedź jest metalem półszlachetnym i ulega roztworzeniu przy udziale kwasów utleniających: azotowego(V) i stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI). W układzie nie ma żadnego z tych odczynników, a mimo to reakcja zachodzi. Obserwacja zjawiska, które nie zgadza się z dotychczasowymi wiadomościami, jest bardzo dobrą sytuacją dydaktyczną, aby poszerzyć zakres wiedzy uczniów.



Fot. 2. Doświadczenie 9. Kolejne etapy roztwarzania miedzi w mieszaninie zawierającej amoniak i nadtlenek wodoru.

Sole amonowe

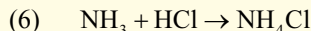
Z IV wieku przed naszą erą pochodzą pierwsze informacje o solach amonowych. W pobliżu jednej ze świątyń Amona w starożytnym Egipcie na powierzchni stert odpadów, które pozostawiali ciągnący zewsząd pielgrzymi, znaleziono białe kryształki. Alchemicy nazwali je później *sal ammoniac* (co w wolnym tłumaczeniu znaczy sól Amona) i oczywiście poddali badaniom. Związek łatwo ulegał rozkładowi, a powstający gaz rozpuszczał się w wodzie z odczynem zasadowym, nazwano go zatem zasadą lotną (łatwo się domyśleć, że był to amoniak, którego nazwa wywodzi się właśnie z tego źródła). W XVIII wieku ustalono skład związku i jego wzór: sól Amona to **chlorek amonu** NH_4Cl o potocznej nazwie **salmiak**. Wykonajmy doświadczenia 10 i 11 z tym związkiem.

Doświadczenie 10 pokazało, że chlorek amonu tworzy się łatwo, jeżeli tylko dostępne są oba gazy, także w środowisku naturalnym, np. na obrzeżach wulkanów czy też w rozkładającej się materii organicznej. Na skalę przemysłową salmiak uzyskiwany jest w wyniku bezpośredniej reakcji zobojętnienia oraz jako produkt uboczny w procesie produkcji sody metodą Solvaya. Sól znajduje się w składzie elektrolitu suchego ogniwa Leclanchégo (oznaczenie na obudowie baterii zaczyna się od litery R), używana jest również jako odczynnik chemiczny, a nawet dodatek

Doświadczenie 10. Synteza chlorku amonu.

Na dwa szkiełka zegarkowe nalewamy (oddzielnie na każde) po kilka kropli wody amoniakalnej oraz stężonego kwasu solnego. Oba szkiełka przykrywamy większym naczyniem, np. szklanym kloszem czy dużą misą.

Wkrótce pod kloszem widoczne są opary, a następnie cała objętość zostaje wypełniona mgłą. Po odkryciu klosza wszystko pod nim jest pokryte białym proszkiem chlorku amonu:



Doświadczenie można wykonać prościej – wystarczy zbliżyć do siebie otwarte butelki z wodą amoniakalną i stężonym kwasem solnym, a od razu pojawią się białe dymy salmiaku.



Fot. 3.
Doświadczenie 10.
Powstawanie chlorku amonu z amoniaku i chlorowodoru.

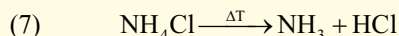


Fot. 4. Doświadczenie 11. Termiczny rozkład chlorku amonu na amoniak i chlorowódor.

Doświadczenie 11. Termiczny rozkład chlorku amonu.

Do szklanej rurki nasypujemy odrobinę krystalicznego chlorku amonu i mocujemy w uchwycie (sól znajduje się na środku rurki). Rurkę można lekko przechylić tak, aby jeden z końców był uniesiony. U wylotów rurki umieszczamy zwilżone wodą papierki wskaźnikowe, a następnie rozpoczynamy ogrzewanie fragmentu, w którym znajduje się związek. Wkrótce jeden z papierków zaczyna barwić się na niebiesko, a potem drugi na czerwono.

Zmiany barwy papierków sygnalizują, że do końców rurki dotarły produkty rozkładu:



Amoniak jest gazem o gęstości mniejszej od gęstości powietrza i kieruje się do górnej części rurki, chlorowódor – przeciwnie. Szybkość ruchu cząsteczek gazów jest także związana z masą drobin: molekuly NH_3 poruszają się szybciej niż HCl (najpierw jeden z papierków zabarwił się na niebiesko, dopiero potem drugi na czerwono).

Doświadczenie 12. Termiczny rozkład wodorowęglanu amonu.

Szczyptę „amoniaku do wypieków” umieszczamy na rozgrzanej patelni, a nad proszkiem trzymamy zwilżony wodą papierek uniwersalny. Już po chwili można zauważyć, że proszku ubywa, wkrótce nie zostaje po nim nawet ślad, papierek zaś barwi się na niebiesko.

Produktami rozkładu są wyłącznie gazy: amoniak (to ten związek spowodował zmianę barwy papierka), dwutlenek węgla i para wodna. Jeżeli proszek zawierał w składzie substancję przeciwzbrylającą, może pozostać nielotna resztką.



Fot. 5. Doświadczenie 12. Barwa papierka wskaźnikowego dowodzi wydzielania amoniaku podczas termicznego rozkładu „amoniaku do wypieków”.

do żywności o kodzie E510 (np. w słonej lukrecji), kosmetyków i leków. Termiczny rozkład salmiaku z doświadczenia 11 jest z kolei od wieków stosowany podczas lutowania: wydzielający się chlorowodór usuwa naloty tlenków na powierzchniach lutowanych przedmiotów (powstające chlorki metali są zwykle lotne w wyższych temperaturach), co umożliwia zwilżenie ich powierzchni przez lutowie.

W kuchni znajdziemy „amoniak do wypieków” zawierający wodorowęglan amonu NH_4HCO_3 (oznaczenie E503). Właściwości tego związku, potwierdzające przydatność do celów opisanych na opakowaniu (środek spulchniający), potwierdzimy doświadczeniem 12 przeznaczonym do wykonania przez uczniów.

Zaletą „amoniaku do wypieków” jako składnika proszków do pieczenia, w porównaniu ze stosowanym do tego samego celu wodorowęglanem sodu NaHCO_3 , jest całkowity rozkład soli (już w temperaturze przekraczającej 60°C) i większa objętość produktów gazowych z takiej samej masy. Zatem do wypieku potrzeba mniej proszku, a w gotowym wyrobie nie pozostaje dodatkowy składnik, który może zmieniać jego smak (produktem rozkładu wodorowęglanu sodu jest węglan sodu, który tworzy roztwór o dość silnie zasadowym odczynie i metalicznym posmaku). Amoniak, związek o wyczuwalnym zapachu, ulatnia się całkowicie z wypieku, o ile tylko ciasto nie jest zbyt gęste.

Pseudolitowiec

Grupa związków nieorganicznych, które swoimi właściwościami przypominają fluorowce, określane są jako pseudohalogeny. Tworzą one jednowartościowe jony reagujące podobnie do anionów fluorowców, np. dają nierozpuszczalne osady z jonami Ag^+ , i z tego względu są wykrywane razem z nimi w jednej grupie analitycznej. Przykłady takich jonów to: anion cyjankowy CN^- , rodankowy NCS^- czy też azydki N_3^- . Niektóre z nich tworzą nawet odpowiedniki dwuwartościowych cząsteczek fluorowców, np. dicyjan ($\text{CN})_2$.

Kation amonowy za to upodobił się do jonów litowców, wśród nich szczególnie do kationu potasu. Oba jony posiadają zbliżone rozmiary, tworzą szereg związków o podobnej rozpuszczalności, a ponadto wykazują zjawisko izomorfizmu, czyli mogą się wzajemnie zastępować w krystalicznych solach. Elektroliza soli litowców na katodzie rtęciowej powoduje rozpuszczenie wydzielonych metali w rtęci z utworzeniem amalgamatów. Elektroliza soli amonowych w tych warunkach również pozwala uzyskać amalgamat amonu, w skład którego wchodzi rodnik NH_4 . Amalgamat wykazuje silne właściwości redukujące, ale w temperaturze powyżej 0°C szybko rozkłada się z wydzieleniem amoniaku i wodoru [14].

Doświadczenie 13. Reakcja jonów potasu i amonu z heksazotynokobaltanem(III) sodu.

Do probówki wlewamy kilka cm^3 roztworu chlorku kobaltu(II) CoCl_2 , dodajemy 1 cm^3 spożywczego octu (roztwór kwasu octowego o stężeniu 6-10%), a następnie kilka cm^3 roztworu azotynu(III) sodu NaNO_2 (popularnie azotynu sodu). Taką samą mieszaninę przygotowujemy w drugiej probówce. Do jednej z probówek wlewamy roztwór chlorku potasu KCl , do drugiej chlorku amonu NH_4Cl . W obu naczyniach pojawia się żółte zabarwienie, a w przypadku większego stężenia soli – takiej samej barwy osad.

Związek kobaltu(II) najpierw utlenia się do związku kobaltu(III) przy pomocy azotynu(III), następnie powstaje połączenie kompleksowe, które z kolei daje osad z jonami potasu oraz amonu. Do prawidłowego przebiegu próby niezbędne jest lekko kwasowe środowisko, stąd też dodatek octu. Reakcja potwierdza podobieństwo obu kationów, a jego konsekwencją jest konieczność usunięcia jonów amonu przed wykrywaniem obecności jonów potasu, zwykle przez zagotowanie próbki z roztworem wodorotlenku sodu.

Fot. 6. Doświadczenie 13. Zabarwienie azotynokobaltanu(III) sodu w obecności jonów amonu i potasu.



W systematycznym toku analizy jakościowej kation amonowy, mimo formalnej przynależności do V grupy analitycznej wraz z kationami litowców i kationem magnezu, wykrywany jest na początku badań, przed wszystkimi innymi jonami (inaczej nie przerwałby późniejszych operacji, np. odparowania roztworów do sucha czy też dodawania zasady). Podstawą stwierdzenia jego obecności są szkolne metody, czyli działanie roztworem zasady, a następnie posłużenie się nosem lub papierkiem wskaźnikowym umieszczonym nad badaną próbką. Pomijając wspomniane w pierwszej części artykułu związki rtęci (uważamy, że lepiej nie eksperymentować z nimi w szkole), dla jonu amonowego nie ma dostatecznie czułych reakcji z popularnymi odczynnikami.

Podobieństwo do kationu potasu przejawia się w tworzeniu np. białego osadu wodorowinianu czy też żółtego osadu heksachloroplatynianu(IV). Jednak osady te powstają jedynie w roztworach o dość dużym stężeniu soli potasu czy amonu. Stosunkowo łatwo natomiast zaobserwować wynik próby opisanej w doświadczeniu 13 [1, 15].

Amoniak i sole amonowe umożliwiają przeprowadzenie licznych doświadczeń, spośród których przedstawiliśmy Państwu kilka propozycji. Związki te posiadają również

ciekawą historię związaną z ich odkrywaniem i produkcją, a także liczne, ważne we współczesnym świecie, zastosowania. Podczas eksperymentowania z nimi musimy poznać i koniecznie przestrzegać zasad bezpiecznego posługiwania się chemikaliami, co pozwoli naszym uczniom również bezpiecznie funkcjonować w otoczeniu coraz bardziej nasyconym „chemią” w potocznym tego słowa znaczeniu. Z podanych względów uważamy, że artykuł stanie się pomocny w Państwa pracy zawodowej.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

- [11] Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1984, s. 616-617.
- [12] Szmal Z., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1998, s. 246.
- [13] Winey M. (tłum. Mizerski W.), *Roztwory wodne utleniające metale*, „Kurier chemiczny”, 1994, nr 4, s. 12-15.
- [14] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 853.
- [15] Szmal Z., Lipiec T., *op.cit.*, s. 261-263.

Dokończenie ze strony 12

mogła ulec detonacji nawet pod wpływem lekkiego wstrząsu. Pomogły w tym kolejne wynalazki, zwłaszcza opatentowany w 1867 roku przez Alfreda Nobla dynamit. W postaci rulonu z ziemi okrzemkowej nasączonego nitrogliceryną, dynamit pozwolił na opanowanie energii wybuchu i zapisał kolejny rozdział w historii materiałów wybuchowych.

Nowe materiały wybuchowe umożliwiły opracowanie prochu bezdymnego, którego pierwszy rodzaj, tzw. biały proch, pojawił się w 1884 roku. Proch bezdymny zrewolucjonizował broń palną dzięki znacznie większej sile wybuchu, łatwiejszemu wykorzystaniu oraz braku dymu, który zdradzał pozycję strzelca, ale także zasłaniał mu pole bitwy.

Proch bezdymny, inaczej nazywany prochem strzelniczym, to materiał, który podczas spalania wytwarza głównie produkty gazowe (np. N_2 , H_2 , H_2O , CO i CO_2), w porównaniu do około 55% produktów stałych w przypadku prochu czarnego. Został wynaleziony pod koniec XIX w. przez francuskiego inżyniera Paula Vieille'a i stał się typowym materiałem miotającym w nabojach do broni strzeleckiej.

Wśród prochów bezdymnych możemy wyróżnić: proch nitrocelulozowy, proch nitroglicerynowy, w tym: proch nitroglikolowy, kordyt oraz balistyt. Przyjrzyjmy się bliżej dwóm ostatnim.

Głównymi składnikami kordytu są nitroceluloza o wysokiej zawartości azotu (12,9–13,3%) oraz nitrogliceryna jako odpowiedni rozpuszczalnik dla nitrocelulozy, którą w efekcie żeluje. Ponadto dodawane są plastyfikatory, substancje flegmatyzujące, konserwujące i stabilizujące. Do zmiękczenia (dokończenia procesu żelatynizacji) tak powstałej mało plastycznej masy prochowej stosuje się lotny

rozpuszczalnik – aceton, co odróżnia prawdziwy kordyt od zwykłego prochu bezdymnego (nitrocelulozowego), gdzie stosuje się mieszaninę eteru z alkoholem. Kordyt produkowano i stosowano głównie w Wielkiej Brytanii, zwłaszcza podczas II wojny światowej, jako proch do broni artyleryjskiej. Obecnie znaczenie kordytu jako materiału miotającego znacznie zmalało na rzecz balistytów.

Z kolei balistyt to materiał opracowany przez Alfreda Nobla, do którego produkcji używa się nitrocelulozy o ograniczonej zawartości azotu (ok. 12%). Balistyt składa się w 49% z nitrogliceryny, 49% nitrocelulozy i 2% difenylloaminy jako stabilizatora. Nitrocelulozę żeluje się nitrogliceryną, otrzymując w ten sposób balistyt nitroglicerynowy lub dinitroglikolem, otrzymując balistyt nitroglikolowy. Balistyt wykorzystywany jest jako proch artyleryjski, a także jako stałe paliwo raketowe.

Jak widzimy, opracowywanie materiałów wybuchowych to prawdziwie odrębna dziedzina nauki chemicznej, współcześnie wciąż ważna, ale nadal niebezpieczna. To od nas ludzi zależy, jak ją rozwinie i wykorzystamy.



dr inż. Anna-Maria Tryba

List otwarty

Minister Edukacji Narodowej
Szanowna Pani Barbara Nowacka

My, przedstawiciele naukowego środowiska chemików, szkolnych nauczycieli chemii, akademickich nauczycieli, czynnych egzaminatorów, weryfikatorów matur, ekspertów ministerialnych, indywidualnych korepetytorów i autorów podręczników wyrażamy duże zaniepokojenie nieprawidłowościami w związku z egzaminem maturalnym z chemii przeprowadzonym w roku 2024. Matura jest egzaminem, który ma wpływ na start w dorosłość i rzutuje na dalsze życie. W związku z tym jego przygotowanie i przeprowadzenie wymaga bardzo dużej odpowiedzialności i kompetencji. Jednostką nadrzędną jest Centralna Komisja Egzaminacyjna, która zobowiązana jest do rzetelnego przygotowania arkuszy, schematów oceniania oraz odpowiedniego przeszkolenia ludzi odpowiedzialnych za sprawdzanie prac.

W dniu 10 czerwca odbył się egzamin maturalny z chemii w terminie dodatkowym, a do zdających trafiły arkusze, w których suma punktów za poszczególne zadania wynosiła 65 zamiast regulaminowych 60. Arkusz, który został opublikowany przez CKE, różni się od tego, który trafił do zdających. W pięciu zadaniach obniżono liczbę punktów do zdobycia z 2 na 1 oraz na szybko zmieniono zasady ich oceniania. Zadania, w których zmieniono punktacje miały następujące numery 18., 21., 28.2. To oznacza, że w zadaniach o podobnym poziomie trudności zdający w terminie głównym mogli uzyskać 2 punkty, podczas gdy ci piszący w czerwcu – za ledwie 1 punkt. Brak zgodności sumy punktów z treścią regulaminu sugeruje poważne zaniedbania proceduralne na etapie układania arkusza. Ponadto docierają do nas informacje, że zdający w terminie czerwcowym mieli podczas wglądu utrudnioną możliwość fotografowania swoich prac.

Arkusz maturalny z chemii w terminie głównym (16 maja 2024) zawiera nadzwyczaj dużą liczbę zadań niedopracowanych i niedostosowanych do zakresu materiału określonego w Wymaganiach Egzaminacyjnych. Dodatkowo sposób ich oceniania jest niezgodny z wiedzą chemiczną i krzywdzący dla zdających, szczególnie tych, którzy do tego egzaminu dobrze się przygotowali. Postawa jednostki egzaminującej w kwestii uzasadnienia swoich wyborów (niezgodnych z wiedzą chemiczną) przy konstruowaniu zasad oceniania jest dla nas niezrozumiała. Nadmieniamy, że w takich sytuacjach zdający utracili punkty nie ze swojej winy, lecz z winy wcześniejszych niedopatrzeń popełnionych przez jednostkę egzaminującą na etapie tworzenia arkusza oraz niedostosowanego do tych

niedopatrzeń systemu oceniania. Chemia jest nauką eksperymentalną, tymczasem przy tworzeniu schematu oceniania widoczna jest niewystarczająca znajomość przez członków jednostki egzaminującej zagadnień prezentowanych w zadaniach od strony praktycznej.

Egzamin maturalny z chemii przeprowadzony w bieżącym roku cechuje się nadzwyczaj dużą liczbą uchybień, świadczących o zaniedbaniach procedur oraz o braku odpowiednich kompetencji ze strony jednostki nadrzędnej. Uchybienia dotyczą zarówno samych arkuszy, jak i zasad oceniania prac, co rodzi obawy w stosunku do prawidłowości przeprowadzenia egzaminów maturalnych w kolejnych latach.

Według ogólnych zasad oceniania, sformułowanych przez samą Centralną Komisję Egzaminacyjną, *akceptowane są wszystkie odpowiedzi merytorycznie poprawne i spełniające warunki zadania – również te nieprzewidziane jako przykładowe odpowiedzi w schematach punktowania*. O ile wcześniejsze lata pokazały, że zdarzały się pojedyncze sytuacje łamania tej zasady, o tyle tegoroczna matura przeczy tej zasadzie. Nasuwa to pytanie, czy kompetencje chemiczne osób w strukturze nadrzędnej są wystarczające? Czy dopełniono odpowiednich procedur?

Maturzyści, którzy podchodzą do matury w terminie majowym lub czerwcowym, zdają ten sam egzamin. Arkusz majowy jest publikowany tego samego dnia, a schemat oceniania w terminie późniejszym – jest to informacja publiczna. Dlaczego Centralna Komisja Egzaminacyjna nie publikuje arkuszy terminu dodatkowego i strzeże schematu ich oceniania?

W ostatnich latach na stronie CKE ukazywały się materiały z błędami, zauważanymi nawet przez licealistów. Dotyczyło to zarówno zadań, jak i błędnych rozwiązań zadań zamieszczonych w materiałach dla uczniów. Czy w instytucji tej rangi i przy pracy wielu osób nad materiałami to powinno tak wyglądać, że recenzje i korekty materiałów wykonują czytelnicy? Czy to powinno tak wyglądać, że korekta materiałów jest wykonywana dopiero po zgłoszeniach i argumentach czytelników?

Najwyższa Izba Kontroli dwukrotnie zarzuciła Centralnej Komisji Egzaminacyjnej wiele nieprawidłowości, w tym także tych związanych z ocenianiem egzaminów. Zdajemy sobie sprawę, że przygotowanie arkusza maturalnego jest zadaniem bardzo trudnym. W jego przygotowanie jest zaangażowanych wiele osób po to, by uniknąć takich zjawisk, których nagromadzenie nastąpiło w ostatnim okresie. Uważamy, że takie praktyki w instytucji tej rangi i o takiej odpowiedzialności społecznej są niedopuszczalne.

Egzamin maturalny zmieniał się w ostatnich latach: do maturzystów trafiały arkusze z poprawniejszą informacją chemiczną, co było bardzo dobrym trendem. Tym bardziej dziwi nagromadzenie w ostatnim czasie zjawisk negatywnych. Jest to nie na miejscu i krok wstecz. Uważamy, że materiały przechodzą niedostateczną recenzję, a zasady oceniania są nieklarowne, niejasne i nie zawsze zgodne z wiedzą chemiczną. Prywatnie wielu egzaminatorów przyznaje, że ocenia prace wbrew własnej wiedzy, ale za to wg ogólnych wytycznych, ustalonych na niejasnych zasadach. A wszystko po to, by ich praca nie była zakwestionowana przez jednostkę nadrzędną. Zgłaszane przez nich uwagi nie są respektowane. Często właśnie na pracowników Okręgowych Komisji Egzaminacyjnych i egzaminatorów wylewa się frustracja zdających, a przecież to nie oni są odpowiedzialni za poruszone kwestie.

W załącznikach I–VII przedstawiamy listę zadań niedopracowanych i ocenianych wg niejasnych kryteriów w arkuszu maturalnym z maja 2024. Przedstawiamy również wcześniejsze uchybienia(...)

Szanowna Pani Minister!

Zwracamy się z prośbą o podjęcie kroków zaradczych przed przyszłoroczną maturą z chemii. Żądamy od Centralnej Komisji Egzaminacyjnej:

- większego nacisku na recenzję materiałów przez osoby o odpowiednich kompetencjach;
- oceniania zgodnie z deklaracją, że uznawane są wszystkie odpowiedzi merytorycznie poprawne i spełniające warunki zadania;
- podawania do wiadomości publicznej klarownych zasad oceniania: tj. z pełnymi odpowiedziami wchodzącymi

- w zakres polecenia, a nie jedynie z wybranymi przykładami poprawnej odpowiedzi;
- jednoznacznych zadań: dostosowanych poziomem do wszystkich zdających;
- zadań i odpowiedzi zgodnych z wiedzą chemiczną;
- publikacji arkuszy czerwcowych wraz z pełnymi schematami ich oceniania;
- utworzenia oficjalnej możliwości składania uwag do zadań z arkuszy i realnego ich uwzględniania w tworzeniu schematów oceniania oraz wyznaczenia terminu, do którego można zgłaszać zauważone usterki lub niejednoznaczności;
- podawania do informacji publicznej listy osób, które opracowywały te zasady oceniania, którymi posługują się egzaminatorzy podczas sprawdzania prac;
- wyjaśnienia nieprawidłowości na etapie tworzenia tego-rocznych arkuszy oraz schematów oceniania niezgodnych z wiedzą chemiczną;
- uczynienia z Komisji Arbitrażu Egzaminacyjnego realnego organu rozstrzygającego wg wiedzy chemicznej i poprawności odpowiedzi, a nie wg przyjętego w danym roku „klucza”. Zarówno tworzenie, jak i sprawdzanie matur, to bardzo specyficzna i odpowiedzialna praca. Sądzimy, że czegoś nie dopilnowano, ale można to przed przyszłoroczną maturą – nie tylko z chemii – naprawić.

Z wyrazami szacunku

List podpisało 50 sygnatariuszy, nauczycieli chemii, czynnych egzaminatorów, pracowników naukowych, autorów podręczników, arkuszy, korepetytorów.
(Nazwiska do wiadomości redakcji)

Załącznik I – zadanie 1.3.

Zadanie 1.3. zawiera niejednoznaczne polecenie – nie narzuca stosunku, w którym mają reagować ze sobą substraty. Zdający mógł udzielić co najmniej dwóch odpowiedzi, ale w schemacie oceniania dopuszczono tylko jedną.

Tlenki narzucone w poleceniu to tlenek fosforu(V) P_4O_{10} i tlenek chromu(VI) CrO_3 .

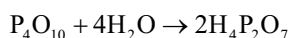
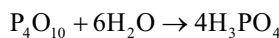
Zadanie 1.3. (0–3)

Uzupełnij tabelę i napisz równania reakcji:

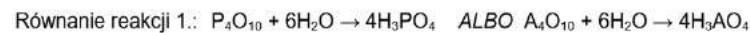
- w formie cząsteczkowej – tlenku pierwiastka A na najwyższym stopniu utlenienia z wodą (reakcja 1.)
- w formie jonowej – tlenku pierwiastka X na najwyższym stopniu utlenienia z wodorotlenkiem potasu (reakcja 2.).

Użyj symboli A i X.

Tlenek fosforu(V) reaguje z wodą w różnym stosunku moliowym, a produktami reakcji są różne kwasy fosforowe, np.



W schemacie oceniania uwzględniono tylko powstawanie kwasu ortofosforowego(V):

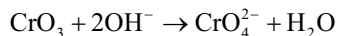


Jest to spowodowane tym, że w schemacie oceniania podano przykłady poprawnych odpowiedzi, ale nie podano wszystkich spełniających kryteria zadania odpowiedzi. Dopuszczanie napisania równań reakcji, w których powstają różne kwasy fosforowe(V), jest konsekwencją braku narzuconego stosunku w treści zadania.

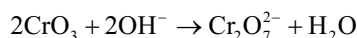
W więcej niż jednym stosunku reagują ze sobą także tlenek chromu(VI) i wodorotlenek potasu. Konsekwencje

cją braku narzuconego stosunku jest to, że zdający mógł rozpatrzyć różne stosunki i napisać produkt adekwatny do tego stosunku, o którym pomyślał (analogicznie do reakcji P_4O_{10} z wodą).

Mniejsza ilość tlenku chromu(VI), roztwór poreakcyjny pozostaje zasadowy:

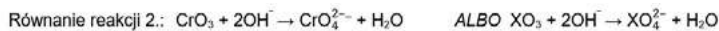


Większa ilość tlenku chromu(VI), roztwór poreakcyjny jest kwasowy:



Zmiana odczynu wynika z faktu, że CrO_3 jest tlenkiem kwasowym: zobojętnia się on w reakcji z KOH , ale nadmiar CrO_3 spowoduje zakwaszenie roztworu poreakcyjnego. Można więc otrzymać dwie sole: chromian(VI) potasu lub dichromian(VI) potasu, a roztwór poreakcyjny będzie albo żółty albo pomarańczowy.

Tutaj w schemacie oceniania podano tylko jedną odpowiedź:



ale jednocześnie nie dopuszcza się innych możliwości, co jest podwójnym brakiem konsekwencji: 1) do nieprecyzyjnego polecenia, 2) do dopuszczania różnych kwasów fosforowych w tym samym zadaniu. W uzasadnieniu do odwołania (OKE w Łodzi) czytamy, że zdający powinien posiadać wiedzę o trwałości jonów chromianowych(VI) i dichromianowych(VI) w zależności od środowiska reakcji: CrO_4^{2-} w zasadowym i $Cr_2O_7^{2-}$ w kwasowym, a użycie wodorotlenku potasu wskazuje na zasadowe środowisko reakcji.

Zadanie 1.3.
Zgodnie z ogólnopolskimi Zasadami oceniania rozwiązań zadań Zdający za rozwiązanie tego zadania mógł otrzymać 3 punkty, jeśli poprawnie uzupełnił tabelę i poprawnie we właściwej formie napisał dwa równania reakcji. Za rozwiązanie tego zadania egzaminator przyznał Pani 2 punkty, ponieważ zapis równania reakcji 2. w Pani arkuszu egzaminacyjnym nie jest poprawny i jest niezgodny z rozwiązaniami zamieszczonymi na stronie 6. ogólnopolskich zasad oceniania. Z treści polecenia wynika, że należało napisać równanie reakcji tlenku pierwiastka X na najwyższym stopniu utlenienia z wodorotlenkiem potasu. Dodatkowo należy podkreślić, że użycie wodorotlenku potasu wskazuje na środowisko reakcji, a Zdający, przystępując do egzaminu maturalnego z chemii na poziomie rozszerzonym, powinien posiadać wiedzę odnośnie trwałości chromianów(VI) i dichromianów(VI) w zależności od środowiska reakcji.
Biorąc pod uwagę powyższe wyjaśnienie, należy stwierdzić, że egzaminator poprawnie ocenił przedstawione rozwiązanie

Tymczasem odpowiedź otrzymana od OKE w Gdańsku jest w sprzeczności z powyższą: sugeruje, że możliwe są różne stosunki substratów do siebie, wobec czego środowisko może być zarówno zasadowe (nadmiar KOH), ale także kwasowe (nadmiar CrO_3):

Wyjaśnienia szczegółowe:

Nr zadania	1.3
Liczba punktów po weryfikacji	2

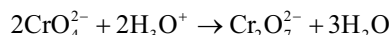
Uzasadnienie

W odpowiedzi do zadania 1.3. należało poprawnie uzupełnić tabelę i poprawnie zapisać we właściwej formie dwa równania reakcji. Pańska odpowiedź obejmuje poprawne uzupełnienie tabeli i poprawne równanie reakcji 1. Przedstawiony przez Pana zapis reakcji nr 2: $2CrO_3 + 2K^+ + 2OH^- \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ jest błędny merytorycznie, ponieważ w reakcji powstają jony CrO_4^{2-} , lub (przy niedomiarze zasady) jony $HCrO_4^-$.

Zadanie zostało ocenione przez egzaminatora zgodnie z Zasadami oceniania rozwiązań zadań – za rozwiązanie przyznano 2 pkt.

Suma punktów za zweryfikowane zadania pozostała bez zmian.

Uzasadnienie z Gdańska potwierdza, że zdający mógł rozpatrzyć różne stosunki stechiometryczne i jak czytamy dalej, przy niedomiarze zasady powstaje anion $HCrO_4^-$, czyli powstaje wodorosól ($KHCrO_4$). W przypadku powstania wodorosoli roztwór poreakcyjny musiałby mieć odczyn kwasowy, co wynika z natury reakcji kwasowo-zasadowych. Choć w odpowiedzi z OKE wspomiano o jonie $HCrO_4^-$, to wodorosól o wzorze $KHCrO_4$ nie jest znana. Zamiast wodorosoli istnieją dichromiany(VI). Zakwaszenie roztworu K_2CrO_4 prowadzi do otrzymania $K_2Cr_2O_7$, a nie do otrzymania wodorosoli $KHCrO_4$:



i jest to reakcja, która znajduje się w materiale szkolnym. Zatem to dichromiany(VI) są otrzymywane w reakcji CrO_3 z niedomiarem zasady. Zamiennie z zasadą można użyć roztworu odpowiedniego węglanu, a informacje takie są dostępne w uznanych preparatykach, jak zagraniczna preparatyka Brauera z 1963 roku (G. Brauer „Handbook of Preparative Inorganic Chemistry”, Academic Press Inc.), w której opisano otrzymywanie zarówno chromianu, jak i dichromianu rubidu, stosując te same substraty, ale w różnych ilościach:

Rubidium Chromate
 Rb_2CrO_4

I. $Rb_2CO_3 + CrO_3 = Rb_2CrO_4 + CO_2$
231.0 100.0 287.0

Obtained by evaporation of an aqueous solution of CrO_3 which has been neutralized with Rb_2CO_3 (or $RbOH$).
The by-product $Rb_2Cr_2O_7$ forms at even a very small excess of CrO_3 ; therefore somewhat more than the stoichiometric quantity of Rb_2CO_3 should be used.

II. Preparation analogous to that of Cs_2CrO_4 .

PROPERTIES:
Yellow, rhombic crystals, isomorphous with K_2CrO_4 and K_2SO_4 . Readily soluble in water (12% at 20°C).

REFERENCES:
L. Grandeau. Ann. Chim. Phys. (3) 67, 228 (1863); J. W. Retgers. Z. phys. Chem. 8, 39 (1891); Abegg's Handbuch der anorg. Chemie [Abegg's Handbook of Inorganic Chemistry], IV, 1, p. 362 (1921).

Rubidium Dichromate
 $Rb_2Cr_2O_7$

I. $Rb_2CO_3 + 2 CrO_3 = Rb_2Cr_2O_7 + CO_2$
231.0 200.0 387.0

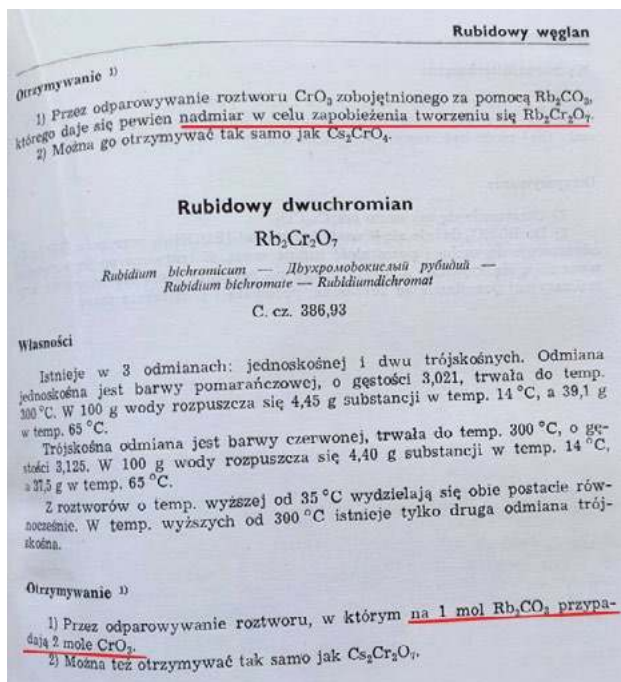
Obtained by evaporation of stoichiometric mixtures of Rb_2CO_3 (or $RbOH$) and CrO_3 .

oraz krajowe opracowanie (J. Gałęcki „Preparatyka nieorganiczna”, WNT, 1964):

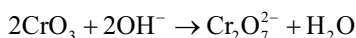
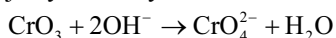
Rubidowy chromian
 Rb_2CrO_4

Rubidium chromicum — Хромовокислый рубидий — Rubidium chromate — Rubidiumchromat
C. cz. 286,97

Własności
Żółte, rombiczne kryształy, izomorficzne z K_2CrO_4 i K_2SO_4 , o gęstości 3,518. W 100 g wody rozpuszcza się ok. 62 g soli w temp. 0°C, a ok. 96 g w temp. 80,4°C.
¹⁾ Kariakin i Angielow, str. 467.



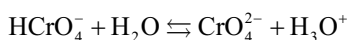
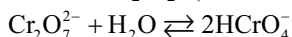
Nawet w reakcji CrO_3 z wodą amoniakalną, w której mamy do czynienia ze słabą zasadą, także powstaje albo chromian(VI) amonu, albo dichromian(VI) amonu – zależnie od stosunku substratów do siebie. Informacje takie podano w krajowych preparatykach (J. Gałęcki „Preparatyka nieorganiczna”, WNT, 1964, str. 36 i 40; J. Supniewski „Preparatyka nieorganiczna”, PWN, 1958, str. 631). Nie ma tutaj znaczenia, czy przeciwjonem jest kation potasu, sodu, czy rubidu – w zapisie jonowym skróconym otrzymujemy za każdym razem to samo równanie:



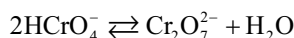
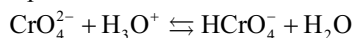
Pierwszy z sygnatariuszy tego listu jest także twórcą filmu, w którym doświadczalnie udowadnia, że w zależności od ilości użytego CrO_3 w reakcji z wodorotlenkiem potasu powstają różne produkty.

Negowanie tego przez jednostkę egzaminującą świadczy o częściowym myleniu przypadków oraz o braku wiedzy osób odpowiedzialnych za tworzenie schematu oceniania o przebiegu reakcji tego tlenku kwasowego z roztworem wodorotlenku potasu. Prawdopodobnie nie zostało to zweryfikowane doświadczalnie, co także nie powinno mieć miejsca ze strony CKE.

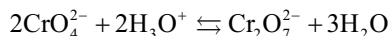
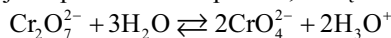
W odpowiedzi z OKE Gdańsk zostało napisane, że zdający mógł napisać powstawanie anionów wodorochromianowych(VI) HCrO_4^- – jednak w poleceniu nie nakazano zapisania równań równowag ustalających się w roztworze $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Jony takie powstają przejściowo podczas ustalania się równowagi chromian-dichromian, jak to ma miejsce w roztworze $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



oraz podczas zakwaszania roztworów K_2CrO_4 :



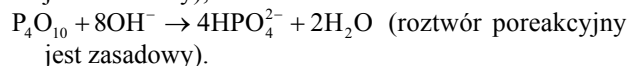
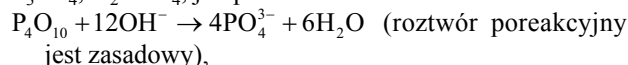
co jest upraszczane do postaci, którą musi znać maturzysta:



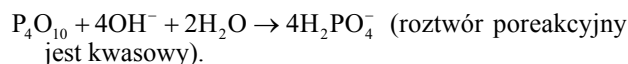
Odpowiednie informacje znajdziemy w uznanych podręcznikach akademickich: N. N. Greenwood, A. Earnshaw: „Chemistry of Elements”, Elsevier Ltd, rok 1997, str. 1009 oraz Adam Bielański: „Podstawy chemii nieorganicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, rok 2012, str. 919.

Postawa CKE jest wbrew ustalonym przez jednostkę egzaminującą zasadom oceniania: „akceptowane są wszystkie odpowiedzi merytorycznie poprawne i spełniające warunki zadania – również te nieprzewidziane jako przykładowe odpowiedzi w schematach punktowania”.

Warto tutaj wspomnieć, że gdyby w poleceniu do zadania 1.3. nakazano, aby napisać równanie reakcji obu tlenków z roztworem wodorotlenku potasu, to także w przypadku tlenku fosforu(V) można otrzymać różne sole: K_3PO_4 , K_2HPO_4 , jak przedstawiono w równaniach:



A jeśli uwzględnić, że reakcja zachodzi w roztworze wodnym (co sugeruje polecenie, każąc napisać formę jonową), to można otrzymać nawet KH_2PO_4 :



Czyli stosując tlenek fosforu(V) i roztwór wodorotlenku potasu, można otrzymać 3 różne sole, w zależności od stosunku substratów do siebie.

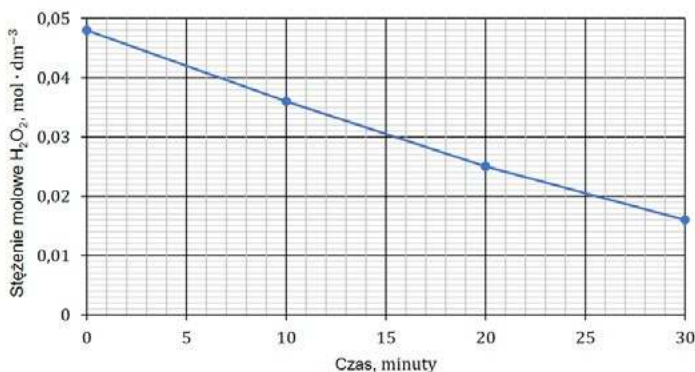
W reakcji CrO_3 z KOH można otrzymać zarówno K_2CrO_4 , jak i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. W jakiej sytuacji postawa CKE stawia osoby, które miały okazję widzieć takie doświadczenie i się odniosły do tego, że powstał pomarańczowy roztwór? Oznacza to, że powstały jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ale ich odpowiedź jest niezaliczona wskutek niejasnej i niezrozumiałej decyzji odgórnej.

Załącznik II – zadanie 6.1.

Dane w zadaniu są tak dobrane, że punkty łączą się niemal w linię prostą, zamiast krzywą.

W zadaniu 6.1. zdający mieli dokonać odpowiednich obliczeń i narysować wykres. Idea tego zadania jest bardzo dobra. Prawidłowym wykresem jest krzywa łącząca poszczególne punkty, ale dane w zadaniu są tak dobrane, że jest ona niemal linią prostą, jak widać w samym schemacie oceniania (poniżej).

Zdający nie mogą używać ołówka i gumki ani nie mają dostępu do odpowiednich narzędzi geometrycznych (krzy-



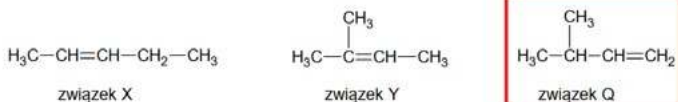
wików). W tej sytuacji nakazanie zdającym narysowania wykresu odręcznie, za pomocą długopisu w podanym polu krzywej, będącej prawie prostą i bez szansy na poprawę, nie może być oceniane uczciwie. Biorąc pod uwagę stres i ograniczone zdolności manualne człowieka, wstrzelenie się w niemal idealny wykres, by otrzymać punkt, jest bardzo trudne. Wiele osób utraciło punkt za wykres, którego nie było w stanie odpowiednio narysować, ze względu na jego dziwną specyfikę. To zrozumiałe, że narysowanie prostej zamiast krzywej jest błędne. Ale w sytuacji, gdy punkty układają się niemal w prostą, niektóre osoby ułatwiły sobie zadanie, rysując prostą za pomocą linijki. Nadmienimy, że były to osoby, które dokonały prawidłowych obliczeń i prawidłowo odpowiedziały na pytanie pod wykresem, które go dotyczyło. A przecież wystarczyło tak dobrać dane, by wykres cechował się dużą krzywizną. To zdecydowanie ułatwia jego narysowanie i zwiększa uczciwość oceniania zadania. Czy wobec tego zadanie to przeszło standaryzację?

Załącznik III – zadanie 15.

Podane związki X, Y i Q są tak dobrane, że punkt można zdobyć zarówno za odpowiedź „Tak”, jak i „Nie”.

Informacja do zadań 14.–16.

Poniżej przedstawiono wzory półstrukturalne wybranych węglowodorów – związków X, Y i Q.



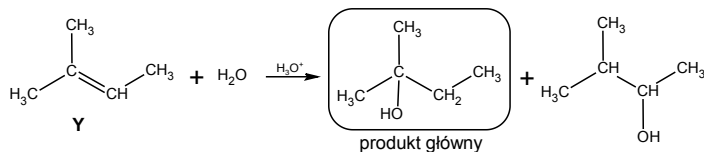
Zadanie 15. (0–1)

Rozstrzygnij, czy **główny produkt** addycji wody do związku Y w obecności katalizatora H₃O⁺ jest taki sam jak główny produkt addycji wody do związku Q prowadzonej w tych samych warunkach. Odpowiedź uzasadnij. W uzasadnieniu odnieś się do konsekwencji różnicy w budowie cząsteczek.

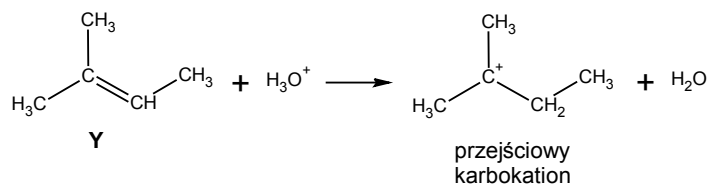
Rozstrzygnięcie:

Uzasadnienie:

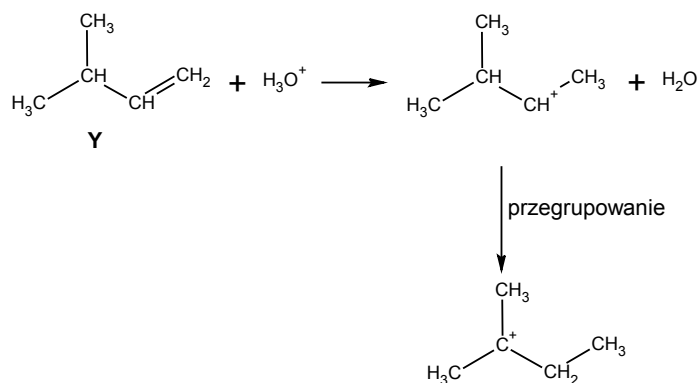
Związek Y w podanych warunkach ulega addycji wg mechanizmu elektrofilowego zgodnie z regułą Markownikowa:



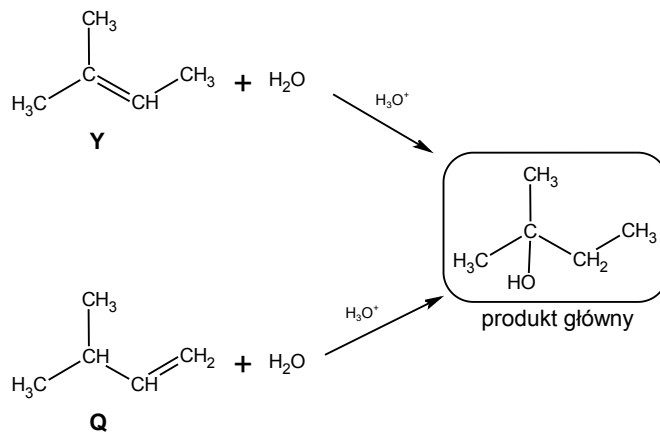
Produktem pośrednim jest trzeciorzędowy karbokation:



W przypadku związku Q reguła Markownikowa zawodzi z powodu budowy przejściowego karbokationu, który ulega przegrupowaniu do trwalszego karbokationu trzeciorzędowego, który jest taki sam, jak w przypadku związku Y:

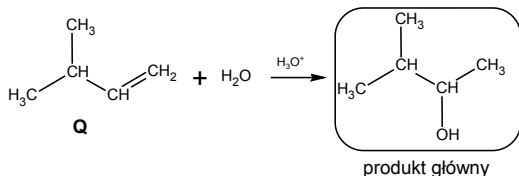
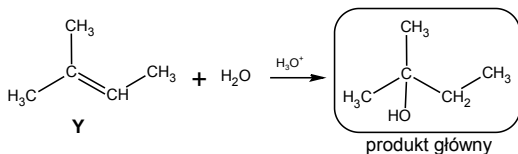


Oznacza to, że głównym produktem w obu przypadkach jest ten sam alkohol:



Wg wymagań egzaminacyjnych zdający musi wiedzieć, jaki jest mechanizm reakcji i znać regułę Markownikowa. Ale nie musi znać dodatkowych zjawisk, takich jak przegrupowanie karbokationów, co ogranicza zastosowanie reguły Markownikowa. Wszyscy przygotowani maturzyści rozpatrzą tak samo addycję wody do alkeny Y. Ale w przypadku alkeny Q mogą go rozpatrywać inaczej. Oznacza to, że maturzyści, którzy nie mają wiedzy ponad wymagania egzaminacyjne dojdą do następujących produktów głównych i rozstrzygnięcia na „Nie”:

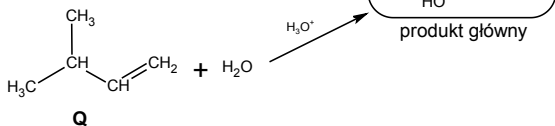
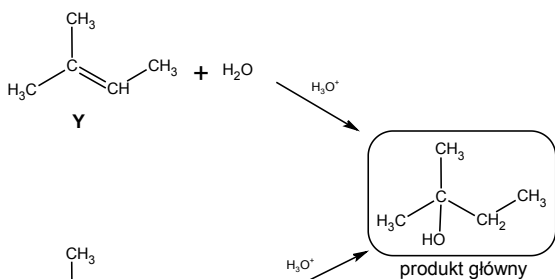
Maturzysta o wiedzy nie wykraczającej ponad wymagania egzaminacyjne:



Rozstrzygnięcie: NIE

Tymczasem maturzysta, którego wiedza jest większa od wymaganego minimum, rozpatrzy dodatkowe zjawiska (przegrupowanie) i dojdzie do przeciwnych wniosków:

Maturzysta o wiedzy wykraczającej ponad wymagania egzaminacyjne:



Rozstrzygnięcie: TAK

Schemat oceniania podaje tylko jedną opcję (zgodną z zamysłem autora zadania):

Przykładowe rozwiązania

Rozstrzygnięcie: Nie

Przykładowe uzasadnienia:

- (Zgodnie z regułą Markownikowa) atom wodoru przyłącza się do atomu węgla przy wiązaniu podwójnym związanego z większą liczbą atomów wodoru czyli w przypadku związku Y – do atomu nr 3, a w przypadku związku Q – do atomu nr 1.
- Ponieważ (w addycji) atom wodoru przyłącza się do atomu węgla przy wiązaniu podwójnym związanego z większą liczbą atomów wodoru, to w reakcji związku Y powstanie alkohol III-rzędowy, a związku Q – II-rzędowy.
- Zgodnie z regułą Markownikowa reakcje zajądą w ten sposób, że głównym produktem addycji wody do związku Y będzie 2-metylobutan-2-ol, a do związku Q – 3-metylobutan-2-ol.
- (Zgodnie z regułą Markownikowa) grupy –OH przyłączają się do atomu węgla przy wiązaniu podwójnym połączonego z mniejszą liczbą atomów wodoru, czyli w przypadku alkenu Y powstanie alkohol III-rzędowy, a w przypadku alkenu Q – alkohol II-rzędowy.

Prawidłową odpowiedzią na postawione pytanie jest „TAK”, ale schemat oceniania podaje odpowiedź „NIE” i uzasadnia to regułą Markownikowa, która nie ma zastosowania dla związków Q i Y razem wziętych. Uznawane są odpowiedzi nawiązujące do przegrupowania, czyli „TAK”. A zatem ocenianie skupia się nie na tym, czy zdający odpowiedział

„TAK” czy „NIE”, tylko na tym, czym uzasadnił swój wybór. Uwagi, że w tym zadaniu należy rozpatrzyć dodatkowe efekty, były zgłaszane od razu po maturze – szczęśliwie więc dla części zdających, że system oceniania nie ukarał tych, którzy rozpatrzyli więcej niż zamysł twórców zadania.

Matura jest egzaminem z minimum materiałowym, określonym przez podstawę programową lub przez wymagania egzaminacyjne. Nie ma jednak górnych ograniczeń – można wiedzieć przecież więcej niż się od zdającego wymaga. Czy więc w zadaniu maturalnym powinny pojawiać się przykłady, na które można odpowiedzieć zarówno „TAK” jak i „NIE” i w obu przypadkach zdobyć punkt? Przykłady powinny być tak dobrane, by każdy zdający rozpatrywał daną sytuację tak samo, bez względu na to, czy opanował minimum materiałowe, czy też nieco więcej. I tak, by ci którzy wiedzą więcej nie mieli dylematu co wpisać, by trafić „w klucz”.

Załącznik IV – zadanie 17.1.


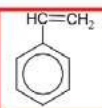
Nieodpowiedni przykład – można rozpatrywać różne reakcje, ale w schemacie oceniania nie zachowano w pełni konsekwencji.

W zadaniu 17. przykład także jest nietrafiony.

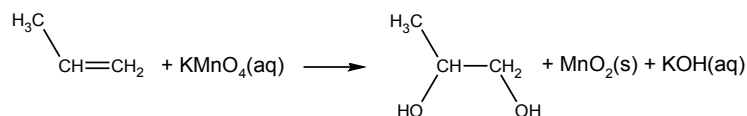
Zadanie 17.

Cyклоalkany ulegają analogicznym reakcjom jak alkiły.

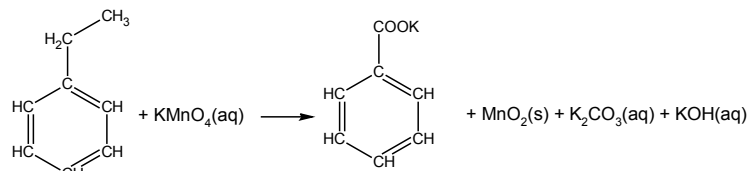
Benzen, cykloheksan i styren to węglowodory, które w temperaturze pokojowej są bezbarwnymi cieczami. Ich wzory przedstawiono poniżej:

		
benzen	cykloheksan	styren (fenyloeten)

Maturzysta musi znać reakcję wodnego roztworu manganianu(VII) potasu z alkenami. W reakcji tej powstają diole, jak przedstawiono na schemacie:



Z kolei w przypadku podstawionych węglowodorów aromatycznych działanie roztworu KMnO_4 jest inne – zachodzi reakcja, w której boczny łańcuch ulega rozcięciu w taki sposób, że pozostaje tylko atom węgla bezpośrednio związany z pierścieniem aromatycznym, jak przedstawiono na schemacie na przykładzie etylobenzenu:

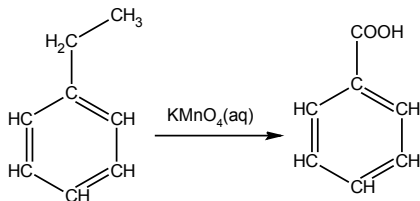


W obu przypadkach powstaje ciemnobrązowy osad MnO_2 . Podany w zadaniu 17. alken jest szczególnie: łańcuch węglowy z wiązaniem podwójnym $\text{C}=\text{C}$ jest w bez-

pośrednim sąsiedztwie pierścienia aromatycznego. W poleceniu nakazano napisanie wzoru organicznego produktu reakcji styrenu z wodnym roztworem KMnO_4 . Na fotografiach dołączonych do zadania widzimy efekt reakcji styrenu – powstał ciemnobrązowy osad MnO_2 .



Zatem w której kategorii należy rozpatrzyć tę reakcję, skoro w obu przypadkach dojdzie do powstania ciemnobrązowego osadu MnO_2 ? Poprawną odpowiedzią jest diol czy też sól kwasu benzoesowego? Jest to przypadek problematyczny dla samych chemików. Dość powszechnie wśród chemików uważa się, że w takich reakcjach utleniania węglowodorów aromatycznych powstają kwasy karboksylowe:



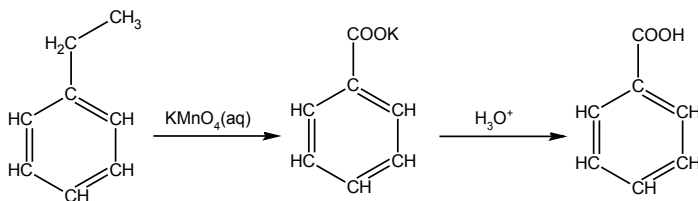
Do takiej sytuacji nawiązuje zadanie 28. z maja 2022:

Zadanie 28. (0–2)

Benzen wykazuje całkowitą odporność na działanie wodnego roztworu KMnO_4 , ale grupy alkiłowe przy pierścieniu benzenowym są podatne na utlenianie. Każda grupa alkiłowa ulega utlenieniu aż do momentu, gdy powstanie z niej grupa karboksylowa związana bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym.

Na podstawie: J. McMurry, Chemia organiczna, Warszawa 2000.

W rzeczywistości, bezpośrednio w takiej reakcji, powstają sole kwasów. Aby otrzymać kwas, należy go wyprzeć z soli:

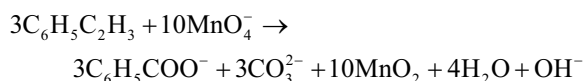


Zakwaszenie roztworu benzoianu potasu powoduje strącenie kwasu benzoesowego, gdyż jest on trudno rozpuszczalny w wodzie. Uwagi do zadania 17.1. zostały zgłoszone dzień po egzaminie maturalnym. W schemacie oceniania uwzględniono dwie możliwości: diol i kwas benzoesowy, który nie powstaje bezpośrednio w takich warunkach:

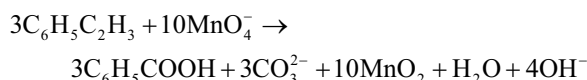
Rozwiązanie

Wzór związku manganu	Wzór produktu organicznego
MnO_2 ALBO $\text{MnO}(\text{OH})_2$	ALBO

Ale nie uwzględnia i nie dopuszczają się wzorów anionów benzoianowych lub benzoianu potasu – a przecież to nie kwas powstaje w reakcji z wodnym roztworem KMnO_4 , tylko jego sole! O tym, że w tej reakcji nie może powstać bezpośrednio kwas karboksylowy można się przekonać, uzgadniając tę reakcję. Otrzymujemy równanie:



W jej trakcie odczyn roztworu zmienia się na silnie zasadowy. W takich warunkach nie może istnieć kwas. Gdyby miał powstać kwas, równanie reakcji byłoby irracjonalne:



W tej sytuacji zupełnie niezrozumiałe jest, dlaczego anion benzoianowy (obecny w soli) odgórnie uznano za niedopuszczalną odpowiedź. Wzór anionu benzoianowego narysowało ok. 3% maturzystów. Dlaczego zostali ukarani brakiem punktów za bardzo dobrą znajomość tej reakcji lub za jeszcze cenniejszą umiejętność rozwiązania problemu? Przecież to bardzo dobrze o nich świadczy! Czego nie można tutaj powiedzieć o jednostce egzaminacyjnej.

Załącznik V – zadanie 25.

Informacja do zadania jest tak skonstruowana, że daje dwie możliwości wykonania polecenia w zadaniu 25. – w treści polecenia nie narzuca się, których danych ma użyć zdający, a w schemacie oceniania uwzględnia się tylko jedną możliwość.

Zadanie 25. jest zadaniem problemowym, w którym do zdobycia są aż 4 punkty. Takie zadanie pojawiło się na maturze z chemii drugi rok z rzędu. W zamyśle twórców zdający mieli wyznaczyć wzór elementarny i rzeczywisty na podstawie obliczeń, a następnie zapisać wzory półstrukturalne odpowiednich związków na podstawie opisu i fotografii przedstawiających wynik doświadczeń.

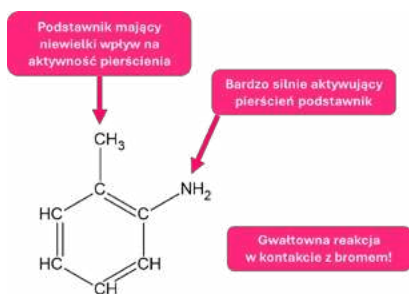
Zadanie 25. (0–4)

Trzy związki organiczne X, Y i Q są izomerami o masie molowej równej $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W wyniku spalenia 45 mg jednego z tych związków otrzymano 27 mg wody oraz $36,0 \text{ cm}^3$ tlenku węgla(IV) odmierzonego w temperaturze 293 K i pod ciśnieniem 1013 hPa.

O cząsteczkach tych związków wiadomo, że:

- szkielet każdej z cząsteczek stanowią połączone atomy węgla
- cząsteczki związków X i Y są chiralne, a związku Q – achiralne
- cząsteczki związków Y i Q mają takie same grupy funkcyjne
- odczyn wodnego roztworu związku X jest obojętny, a odczyn wodnego roztworu związku Y – kwasowy.

Przeprowadzono następujące doświadczenie: do próbki związku X wprowadzono zawieszoną świeżo strąconego $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wymieszano (na zimno), a następnie ogrzano. Wyniki tego eksperymentu zilustrowano na poniższych zdjęciach.



Informacje o tym, jak anilina (oraz jej metylowe pochodne, przyp. aut.) reaguje z bromem (wodą bromową) dostępne są nawet w szkolnych źródłach, jak w prezentowanym repetytorium maturalnym „Chemia rozszerzenie” opublikowanym przez Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne.

Reakcje fluorowcowania i reakcje z kwasem azotowym(III)

Obecność grupy aminowej powoduje zwiększenie reaktywności pierścienia benzenowego. Wolna para elektronowa atomu azotu grupy aminowej oddziałuje z sekstem elektronowym pierścienia aromatycznego. Atomy węgla w położeniach orto i para uzyskują częściowy, ujemny ładunek elektryczny. Dzięki temu aminy aromatyczne ulegają substytucji elektrofilowej.

Reakcja bromowania (substytucja elektrofilowa)

anilina + 3 Br₂ → 2,4,6-tribromoanilina + 3 HBr (fot. obok)

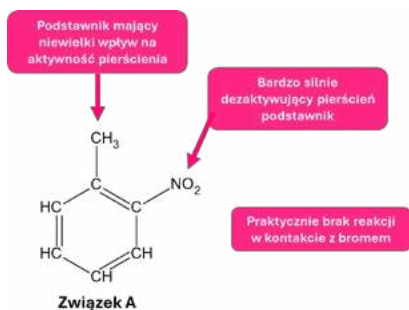
Anilina (fenyloamina) reaguje z bromem, znajdującym się w wodzie bromowej, bez obecności katalizatora. Z aminami alifatycznymi (np. etyloaminą) reakcja taka nie zachodzi.

Reakcja amin 1° z kwasem azotowym(III)

$$R-NH_2 + HONO \rightarrow R-OH + N_2 + H_2O$$

Woda bromowa dodawana do aniliny w wodzie powoduje strącenie białego osadu – produktu reakcji. Woda bromowa się odbarwia

Jeden z sygnatariuszy jest także twórcą filmu edukacyjnego poświęconego temu przypadkowi. 2-metyloanilina nie ma takich właściwości, jakie założyli twórcy zadania. Ma je za to związek oznaczony na schemacie jako „związek A”, czyli 2-nitrotoluen.



Wynika to z wpływu podstawnika na reaktywność pierścienia aromatycznego – innego w przypadku grupy nitrowej, a innego w przypadku grupy aminowej. Zatem to w przypadku 2-nitrotoluenu można się spodziewać takiego przebiegu reakcji, jak założyli autorzy zadania.

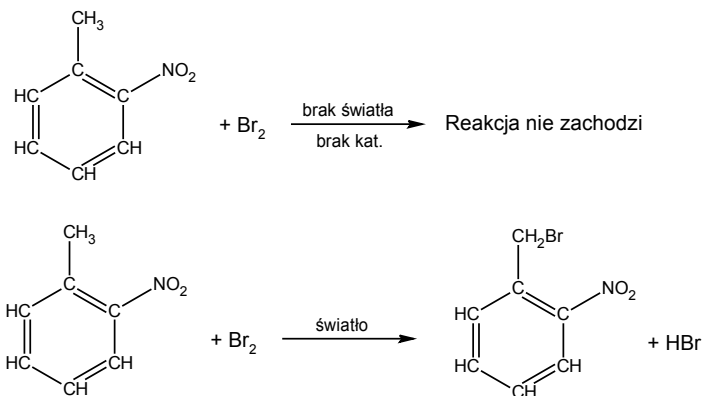
W informacji do zadań 23.–25. z próbnej matury CKE z marca 2021 wprowadzono nawet zapis o wpływie podstawnika na aktywność pierścienia w reakcji nitrowania.

Rodzaj podstawnika już przyłączonego do pierścienia wpływa także na reaktywność tego pierścienia. Poniższe zestawienie ilustruje wpływ podstawnika na względną szybkość reakcji nitrowania.

Wzór substratu reakcji nitrowania				
Względna szybkość reakcji	10 ³	1	3·10 ⁻²	6·10 ⁻⁸

Na podstawie: J. McMurry, *Chemia organiczna*, Warszawa 2000.

Podobne zależności otrzymamy w przypadku reakcji bromowania. Ta tabela potwierdza także, że podstawione aniliny i fenole nie mogą reagować z bromem dopiero pod wpływem światła. A zatem:



Jednak ta część schematu w treści zadania, w której mamy związek o odpowiednich właściwościach (związek A) jest niepotrzebna w zadaniach, do których ten schemat się odnosi. Biorąc to pod uwagę, zachodzi podejrzenie, że zadanie to zostało zmienione na jakimś końcowym etapie. Ale po zmianie nie upewniono się, czy jego nowa forma będzie spójna z pierwotnym założeniem. Czyli: brak odpowiedniej recenzji zadania. Uwagi do tego zadania także zostały zgłoszone po maturze i w schemacie dopuszczono inne odpowiedzi niż oczekiwano. Ale sam fakt, że za poprawną odpowiedź uznano związki niezgodne z właściwościami chemicznymi substratów, a dopuszczalną odpowiedzią są te, które stanowią rzeczywiste produkty – jest nieco drażniący.

Rozwiązanie



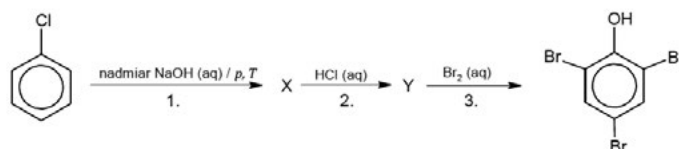
Opisana przemiana (jest / nie jest) reakcją utlenienia-redukcji.

Uwaga: Dopuszczalne jest użycie wzorów produktów reakcji substytucji elektrofilowej bromu.

Do silnie aktywujących podstawników należy także grupa –OH. Zaledwie rok wcześniej maturzyści piszący w formule 2023 spotkali się z zadaniem, w którym rozpatrywano aktywujący wpływ podstawnika na aktywność pierścienia aromatycznego:

Informacja do zadań 23.–24.

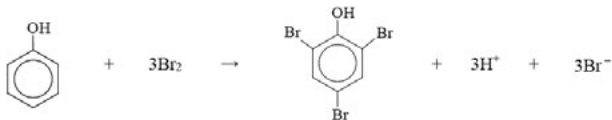
Na poniższym schemacie zilustrowano ciąg przemian chemicznych. Literami X oraz Y oznaczono produkty organiczne kolejnych przemian.



Z tą samą reakcją spotykamy się w roku 2017:

Zadanie 27.2. (0–2)

Gdy do zakwaszonego roztworu fenolu zawierającego nadmiar jonów bromkowych wprowadzi się bromian(V) potasu w nadmiarze w stosunku do fenolu, to wytworzony brom (w ilości równoważnej do bromianu(V) potasu) reaguje z fenolem zgodnie z równaniem (etap II):



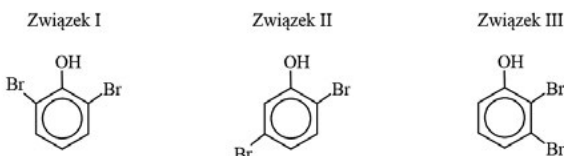
A także w zbiorze zadań CKE (F2015):

Zadanie 149.

Grupa –OH związana z pierścieniem benzenowym należy do podstawników o najsilniejszym działaniu aktywującym pierścień, kieruje podstawienie elektrofilowe w położenie *orto* i *para*. Reakcja bromowania fenolu zachodzi bardzo szybko nawet w łagodnych warunkach. Produktem końcowym jest tribromofenol. Produktem pośrednim jest dibromopochodna fenolu.

Na podstawie: P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Wrocław 2000, s. 244, 245.

a) Spośród wzorów wybierz i podaj numer związku, który jest produktem pośrednim bromowania fenolu.



Zadania 15., 17., i 27. dotyczą chemii organicznej. Takie nagromadzenie usterek w zadaniach z jednej dziedziny nasuwa pytanie: czy zadania przeszły recenzję osoby kompetentnej w chemii organicznej oraz zaznajomionej z wymaganiami egzaminacyjnymi?

Załącznik VII – inne nieprawidłowości dostrzeżone przed maturą w 2024 roku

Błędy w materiałach poprzedzających tegoroczny egzamin (formuła 2023).

Choć w tym roku nastąpiła kumulacja usterek w zadaniach i w niejasnych (nieracjonalnych?) zasadach oceniania, to problemy były zauważalne wcześniej:

Termin dodatkowy, czerwiec 2023: w zadaniu 2.2. zapisana informację, że tlenek chromu(VI) w kontakcie z kwasem solnym nie daje objawów reakcji.

Zadanie 2.2. (0–1)

Przeprowadzono doświadczenie, którego wynik przedstawiono w tabeli. Znakiem + oznaczono te układy, w których zaobserwowano objawy reakcji.

	NaOH (aq)	HCl (aq)	H ₂ O
Tlenek I	+	+	
Tlenek II	+		+
Tlenek III		+	

Napisz wzory trzech różnych tlenków pierwiastka E, spełniających podane warunki.

Tlenek I: Tlenek II: Tlenek III:

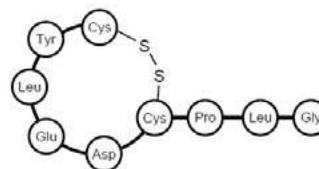
Jest to informacja nieprawdziwa. Nawet w szkolnych zbiorach zadań są poruszane podobne przypadki, np. w bardzo polecanym zbiorze zadań dr Barbary Pac. Tlen-

ki kwasowe, takie jak tlenek chromu(VI), reagują z wodą, o czym muszą wiedzieć maturzyści. Reakcja tego tlenku z kwasem solnym ma nieco inny przebieg, ale kwas solny w większości składa się z wody i chociażby ze względu na to można się spodziewać reakcji tlenku kwasowego z kwasem solnym. Analogicznie SO₃ wprowadzony do kwasu solnego da kwas siarkowy(VI). Informacja, że nie zaobserwowano objawów reakcji, jest więc nieprawdziwa.

Termin dodatkowy, czerwiec 2022: zadanie 31. podaje błędne informacje o strukturze oksytocyny, a to nimi ma się posłużyć zdający.

Zadanie 31. (0–1)

Oksytocyna jest hormonem peptydowym o cyklicznej budowie. Częsteczka oksytocyny składa się z dziewięciu jednostek aminokwasów. Dwie jednostki cysteiny są połączone wiązaniem disulfidowym. Poniżej przedstawiono schemat budowy cząsteczki oksytocyny.



W cząsteczce oksytocyny występują wolne grupy karboksylowe i grupy aminowe, czyli takie, które nie uczestniczą w tworzeniu wiązania peptydowego. Jednostka glicyny ma wolną grupę aminową.

Uzupełnij tabelę – wpisz liczbę wolnych grup karboksylowych oraz wolnych grup aminowych w cząsteczce oksytocyny.

Liczba wolnych grup –COOH	Liczba wolnych grup –NH ₂

Jednostka glicyny jest jednostką C-kończącą. Oznacza to, że nie może mieć wolnej grupy –NH₂. Oksytocyna jest peptydem modyfikowanym: C-kończąca jednostka glicyny, zamiast wolnej grupy –COOH, ma grupę –CONH₂ i prawdopodobnie to zmyliło autora zadania. Oczekiwana odpowiedź jest inna niż ma to miejsce w rzeczywistości. Gdzie w takim procedury weryfikacji poprawności informacji?

Marzec 2023 – opublikowany zostaje zbiór zadań problemowych przeznaczony dla maturzystów. Ten zbiór w opublikowanej wersji zawierał błędy w treści zadań, a także błędne rozwiązania. Ten zbiór w skorygowanej wersji pojawił się dopiero po zgłoszeniu uwag przez sygnatariuszy tego listu. Czy materiał ten był wcześniej sprawdzany przez kompetentne osoby?

Gdy opublikowano na stronie CKE kartę wzorów i stałych do nowej matury (Wybrane wzory i stałe fizykochemiczne na egzamin maturalny z biologii, chemii i fizyki), nawet licealiści zauważyli w niej błędy. A przecież jest to materiał, który przeszedł wcześniej recenzję, pod którą podpisali się pracownicy naukowcy z trzech uczelni.

Zbiór zadań opublikowany przez CKE w 2015 roku (formuła 2015) początkowo także zawierał błędnie rozwiązane zadania. W krótkim czasie ten plik został na stronie CKE podmieniony. Takie rozwiązania są nazywane przez samą jednostkę nadrzędną błędem metody i powodują wyzerowanie zadania – gdy napisze tak maturzysta. Na stronie internetowej CKE nadal są dostępne materiały z błędami.

Chemiluminescencja luminolu w rozpuszczalniku organicznym

Marek Ples

Chemiczna latarka

Chemiluminescencja to fascynujące zjawisko, w którym pewne substancje emitują światło w wyniku reakcji chemicznych. W przeciwieństwie do fluorescencji i fosforescencji, gdzie światło jest emitowane w wyniku absorpcji energii z zewnętrznego źródła (np. po oświetleniu światłem nadfioletowym), chemiluminescencja zachodzi bezpośrednio w wyniku reakcji chemicznych. Ten proces może mieć różnorodne mechanizmy, ale zazwyczaj obejmuje utlenianie związku chemicznego.

Zjawisko chemiluminescencji polega na tym, że niektóre związki chemiczne, zwane luminoforami (lub ściślej, chemiluminoforami), mogą emitować światło, gdy przechodzą z wyższego poziomu energetycznego na niższy. Proces ten często zachodzi w środowisku alkalicznym oraz w obecności utleniaczy. Wytwarzanie światła wiąże się z reorganizacją elektronów w cząsteczce, co prowadzi do emisji energii promienistej do środowiska.

Chemiluminescencja występuje naturalnie w wielu organizmach. Przykładem są tutaj choćby świetliki, czyli chrząszcze, do których należą m.in. gatunki występujące w Polsce: świetlik świętojański *Lampyrus noctiluca*, iskrzyk *Phausis splendidula* i świeciuch *Phosphaenus hemipterus* [1]. Te owady są znane ze swojej zdolności do emitowania światła w ciemności. Używają chemiluminescencji głównie do przyciągania partnerów. Ich zdolność do świecenia wynika z reakcji utleniania lucyferyny przy udziale enzymu lucyferazy. Innym przykładem mogą tu być także niektóre bakterie, szczególnie morskie, takie jak *Aliivibrio fischeri* (dawniej *Vibrio fischeri*), emitujące niebieskie światło, co jest związane z ciekawym zjawiskiem *quorum sensing*, które objawia się tym, że do silnej bioluminescencji dochodzi nie w przypadku pojedynczych bakterii, lecz dopiero kiedy gromadzą się one w większe skupiska – można więc powiedzieć, że bakterie w pewien sposób „rozpoznają się” wzajemnie [2].

Chemiluminescencja znalazła zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i nauki:

- Kryminalistyka – luminol jest powszechnie używany w badaniach kryminalistycznych do wykrywania krwi. Podczas utleniania katalizowanego hemoglobina, luminol emituje niebieskie światło, co umożliwia zlokalizowanie śladów krwi, nawet jeśli są one niewidoczne gołym okiem.
- Badania medyczne – chemiluminescencja jest wykorzystywana w testach diagnostycznych, takich jak te-

sty immunologiczne, gdzie emisja światła wskazuje na obecność określonych biomarkerów w próbce.

- Edukacja – w chemii edukacyjnej chemiluminescencja jest wykorzystywana do przeprowadzania pokazów naukowych, które ilustrują zasady reakcji chemicznych oraz zjawisk przemian energetycznych.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych w edukacji substancji o właściwościach chemiluminescencyjnych jest wspomniany już powyżej luminol. Najczęściej reakcje z jego wykorzystaniem przeprowadza się w środowisku wodnym, niemniej jednak proces chemiluminescencji zachodzi dużo wydajniej w rozpuszczalnikach innych niż woda, o czym Czytelnik będzie mógł się przekonać przeprowadzając odpowiednie doświadczenie.

Potrzebne substancje

Do przeprowadzenia doświadczenia potrzebne są:

- Dimetylosulfotlenek C_2H_6OS (DMSO), bezbarwna ciecz o specyficznym mdłym zapachu, mogącym kojarzyć się z zapachem ryb. Ma zastosowanie w laboratoriach chemicznych oraz w medycynie, gdzie stosowany jest jako środek wspomagający penetrację innych substancji przez skórę. DMSO jest również znany z wysokiej zdolności do rozpuszczania substancji chemicznych, co czyni go idealnym rozpuszczalnikiem w wielu przypadkach.
- Wodorotlenek potasu KOH, silna zasada, która pełni rolę aktywatora reakcji chemiluminescencyjnej.
- Luminol $C_8H_7N_3O_2$, żółte krystaliczne ciało stałe (Fot. 1), które w reakcji z utleniaczami emituje charakterystyczne niebieskie (w wodzie) lub niebiesko-zielone (w innych rozpuszczalnikach) światło.

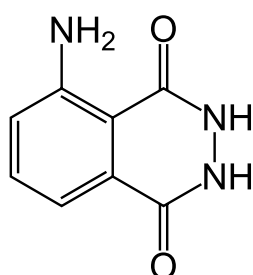


Fot. 1 – Luminol

Pamiętajmy, że w doświadczeniu wykorzystuje się wodorotlenek potasu, który jest silnie żrący. Luminol może być alergenem i jest podejrzewany o właściwości rakotwórcze. Należy unikać kontaktu z oczami i skórą, a także stosować odpowiednie środki ochrony osobistej.

Wodorotlenek potasu można zastąpić wodorotlenkiem sodu (NaOH), a dimetylosulfotlenek (DMSO) – dimetyloformamidem (DMF), choć efekt może być słabszy. Ważne jest, aby wszystkie substancje oraz naczynie były całkowicie suche, ponieważ nawet ślad wilgoci może uniemożliwić uzyskanie oczekiwanego efektu.

Luminol, czyli 3-aminohydryd kwasu ftalowego (Rys. 1) jest stosunkowo drogim odczynnikiem, ale do reakcji potrzeba go bardzo mało, co sprawia, że nawet pół



Rys.1 – Wzór strukturalny luminolu

grama wystarczy na wiele prób. Każdy kto ma w sobie nieco samozaparcia, może jednak dokonać tej syntezy samodzielnie. W jednym z poprzednich numerów Chemii w Szkole opisałem opracowaną przeze mnie kompleksową syntezę tej pożądanej substancji, w której materiałem wyjściowym były... odpady w postaci jednorazowych rękawiczek laboratoryjnych [3].

Doświadczenie

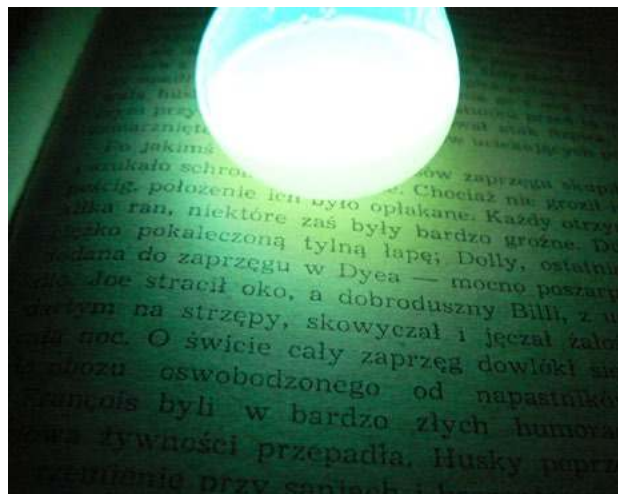
W kolbie umieszczamy 25 cm³ dimetylosulfotlenku (DMSO), 0,5 g wodorotlenku potasu (KOH) oraz niewielką ilość luminolu. Mieszkankę intensywnie wytrząsamy, a po kilkudziesięciu sekundach zaczyna ona emitować jasne światło (Fot. 2).

Barwa emitowanego światła jest niebiesko-zielona, a czas świecenia może wynosić nawet kilka godzin. Jasność światła pozwala na czytanie druku (Fot. 3).

Przyznam, że kiedy przeprowadza się tę reakcję w niewielkiej kolbce (szczególnie miarowej), to uzyskany efekt



Fot. 2 - Chemiluminescencja



Fot. 3 – Chemiczna latarka

może się łatwo skojarzyć z flakonikiem podarowanym przez Galadrielę Frodowi, a mającym zawierać światło gwiazdy Eärendila [4].

Wyjaśnienie

Świecenie roztworu wynika z utleniania luminolu w środowisku alkalicznym. Jeśli reakcję prowadzi się w środowisku zawierającym wodę, to działa ona jako inhibitor reakcji, dlatego potrzebny jest silny utleniacz, np. H₂O₂ lub KMnO₄ oraz odpowiednie katalizatory. Wydajność kwantowa chemiluminescencji w wodzie wynosi 0,001, co oznacza, że tylko jedna na tysiąc cząsteczek luminolu emituje światło, reszta energii rozprasza się jako ciepło. W rozpuszczalnikach organicznych, takich jak DMSO, wydajność tej reakcji jest znacznie wyższa, a dodatkowo może zachodzić nawet pod wpływem tlenu atmosferycznego, bez konieczności stosowania katalizatorów.

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

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora

Literatura:

- [1] [1] Ples M., *Iskrzyk - żywa latarnia*, Biologia w Szkole, 4 (2021), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 52-56
- [2] [2] Neelson K. H., Hastings J. W., *Bacterial bioluminescence: its control and ecological significance*, Microbiological Reviews, Vol. 43, No. 4, 1979, str. 496-518
- [3] [3] Ples M., *Pomocna dłoń chemii w rękawiczce - synteza luminolu z odpadów*, Chemia w Szkole, 5 (2023), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 32-41
- [4] [4] Tolkien J.R.R., *Władca pierścieni - Dwie Wieże*, przeł. Maria Skibniewska, Muza SA, Warszawa, 2001



Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2023/2024

W roku szkolnym 2023/2024 odbyła się 70. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do niej uczniowie mogli rozpocząć już od początku wakacji 2023 r., gdy na stronie internetowej Olimpiady (www.olchem.edu.pl) zostały opublikowane foldery dla ucznia i nauczyciela oraz wzory kart odpowiedzi. W materiałach dla nauczycieli zawarto tylko część informacyjną, bez przykładowych rozwiązań zadań wstępnych. Rozwiązania zadań, mogli otrzymać od Sekretarzy Komitetów Okręgowych, drogą elektroniczną, jedynie zainteresowani nauczyciele.

Rejestracja do zawodów 70. Olimpiady Chemicznej została otwarta 12 września 2023 r., a formalnie zakończyła się 20 października. Podobnie jak w latach poprzednich, została ona jednak ponownie otwarta 25 i 26 października, aby umożliwić udział w zawodach uczniom, którzy z różnych powodów nie mogli uczynić tego wcześniej.

W pierwszym etapie wzięli udział uczniowie, którzy poprawnie rozwiązyli zadania z części A folderu wstępnego i rozwiązania te, potwierdzone przez swojego nauczyciela, zostały przesłane w wyznaczonym terminie do odpowiedniego Komitetu Okręgowego.

Pierwszy etap, polegający na rozwiązywaniu 5 zadań teoretycznych, odbył się w sobotę, 25 listopada 2023 r. w 13 uczelniach, które są siedzibami Komitetów Okręgowych. Przystąpiło do niego 876 uczniów (Tabela 1). 28 grudnia 2023 r. została ogłoszona, ustalona przez Komitet Główny, po rozpatrzeniu odwołań, ostateczna lista 263 zawodników zakwalifikowanych do II etapu. Próg kwalifikacji Komitet Główny ustalił na poziomie 48,90 pkt, zgodnie z regulaminem, który przewiduje, iż w II etapie mogą wziąć udział zawodnicy, którzy osiągnęli wynik równy co najmniej 50% liczby punktów obliczonych jako średnia arytmetyczna wyników trzech najlepszych zawodników w I etapie.

Zawody drugiego etapu przeprowadzono w dniach 26 stycznia (część teoretyczna) i 27 stycznia (część laboratoryjna) 2024 roku w tych samych miejscach, w których odbył się I etap. Przystąpiło do nich 260 zawodników spośród 263 zakwalifikowanych na podstawie wyników I etapu. Na podstawie wyników tego etapu do finału (III etapu), po rozpatrzeniu odwołań, Komitet Główny zakwalifikował 92 uczniów, których ostateczna lista została umieszczona na stronie internetowej Olimpiady Chemicznej 6 marca 2024 roku.

Zawody finałowe odbyły się w pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (22 marca 2024 r. część laboratoryjna) oraz w 5 salach wykładowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (23 marca 2024 r., część teoretyczna).

Wstępne oceny finałowych prac zawodników zostały ogłoszone na internetowej stronie Olimpiady w dniu 11 kwietnia 2024 r., z jednoczesnym podaniem do wiadomości kryterium kwalifikacji do tytułu laureata (87 pkt.) i wyróżnionego (84 pkt.), uchwalonych przez Komitet Główny Olimpiady 10 kwietnia 2024 roku. Po rozpatrzeniu odwołań zawodników, ostateczna lista 31 laureatów i 2 wyróżnionych została opublikowana na stronie www.olchem.edu.pl 6 maja 2024 r.

Na podstawie obowiązującego obecnie Regulaminu kwalifikacji do Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO), wyłoniono grupę ośmiu laureatów, którzy zostali zakwalifikowani do udziału w kursie przygotowawczym do 56. IChO, organizowanej stacjonarnie przez Arabię Saudyjską. Kurs ten przeprowadzony został w dniach 3 – 14 czerwca br. w Warszawie. 11 czerwca w sali 224 na Radiochemii odbył się egzamin kwalifikacyjny, który wyłonił czteroosobową reprezentację Polski na IChO o następującym składzie:

1. **Michał Lipiec**, absolwent czwartej klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, przygotowujący przez dr. Wojciecha Przybylskiego,
2. **Piotr Olbryś**, absolwent czwartej klasy XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowujący przez mgr. Jakuba Narodowca i mgr inż. Agnieszkę Kuś,
3. **Wiktor Kępiński**, absolwent czwartej klasy II LO im. Mieszka II w Szczecinie, przygotowujący przez mgr Teresę Kołogrecką Bajek,
4. **Mikołaj Warda**, absolwent czwartej klasy XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowujący przez mgr. Jakuba Narodowca i mgr inż. Agnieszkę Kuś – **zawodnik rezerwowy**.

Przebieg i wyniki tegorocznej 56. IChO są opisane w oddzielnym sprawozdaniu.

Ze względu na **jubileuszowy** charakter 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej, jej tradycyjnie organizowane zakończenie zostało poprzedzone odrębną uroczystością, w trakcie której przedstawione zostało podsumowanie ostatniego dziesięciolecia. Uroczystości te odbyły się 14 i 15 czerwca **pod patronatem JM Rektora Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr. hab. Alojzego Z. Nowaka** oraz z udziałem wielu zaproszonych znakomitych gości. Obchody **14 czerwca** obejmowały popołudniowe spotkanie (w godz. 17⁰⁰-21⁰⁰) w gościnnych murach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie w gronie ok. 120 osób, w swobodnej atmosferze, przy kolacji, obecni i byli olimpijczycy, ich nauczyciele i opiekunowie oraz



Fot. 1. Uczestnicy uroczystych obchodów 70-lecia Olimpiady Chemicznej w Ogrodach Biblioteki Uniwersytetu Warszawskiego. Fot. Karolina Dudzińska, Wydział Chemii UW

przedstawiciele wspierających Olimpiadę uczelni i Polskiego Towarzystwa Chemicznego, dyskutowali o jej bieżących i przyszłych problemach.

Właściwa, dwuczęściowa uroczystość odbyła się **15 czerwca** w Sali im. Samuela Bogumiła Lindego Biblioteki Uniwersytetu Warszawskiego (ul. Dobra 56/66), w godz. 9⁰⁰ – 14⁰⁰. Uczestniczyło w tej uroczystości ok. 160 osób, w tym: laureaci i wyróżnieni 70. Olimpiady, ich nauczyciele, rodzice, członkowie Komitetu Głównego i Komitetów Okręgowych oraz wielu zaproszonych znakomitych gości, którzy wsparli Komitet Główny zarówno finansowo, jak i organizacyjnie:

- JM Rektor Uniwersytetu Warszawskiego, **prof. dr hab. Alojzy Z. Nowak**;
- Sekretarz Stanu w Ministerstwie Edukacji Narodowej, **dr Katarzyna Lubnauer**;
- Prezydium Polskiego Towarzystwa Chemicznego: Pani Prezes – **prof. dr hab. Izabela Nowak**, Wiceprezes – **prof. dr hab. Robert Pietrzak**, Skarbnik – **prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska**, Sekretarz – **dr hab. Paweł Rodziewicz**, **prof. UJK**, Honorowy Prezes PTChem – **prof. dr hab. Zbigniew Galus**, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego PTChem – **prof. dr hab. Robert Nowakowski**, Przewodniczący Sekcji Dydaktycznej PTChem – **dr hab. Paweł Bernard**, **prof. UJ**;
- przedstawiciele Polskiej Akademii Nauk: **prof. dr hab. Janusz Jurczak**, Dziekan III Wydziału PAN i **prof. dr hab. Paweł Kulesza**, Przewodniczący Komitetu Chemii przy Wydziale III PAN, **prof. dr hab. Jacek Młynarski** – Dyrektor ds. naukowych IChO PAN i **dr hab. Adam Kubas**;
- przedstawiciele Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: Dziekan, **prof. dr hab. Andrzej Kudelski**, Prodziekan ds. studenckich, **prof. dr hab. Beata Krasnodębska-Ostręga**, Prodziekan ds. infrastruktury i rozwoju, **dr hab. Zbigniew Rogulski**, **prof. UW**, Prodziekan ds. finansowych i Dziekan-elekt, **prof. dr**

hab. Sławomir Sęk, wieloletni Prodziekan, **prof. dr hab. Zbigniew Stojek**, wieloletni Dziekan, **prof. dr hab. Grzegorz Chalasiński**, Prodziekan-elekt ds. studenckich, **dr hab. Maciej Chotkowski**, **prof. UW**, Prodziekan-elekt ds. badań, **dr hab. Karolina Pulka-Ziach**, **prof. UW** oraz **prof. dr hab. Marek Krygowski**, laureat pierwszych dwóch Olimpiad Chemicznych i **mgr Paulina Matuszewska**, Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Warszawie;

- przedstawiciele Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej: Prodziekan ds. studenckich, **dr hab. inż. Aldona Zalewska**, **prof. PW** oraz **prof. dr hab. inż. Adam Proń** i **dr hab. inż. Michał Fedoryński**, **prof. PW**;
- przedstawiciele Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego: Dziekan, **prof. dr hab. Wojciech Macyk** oraz **dr hab. Elżbieta Szostak**, przewodnicząca Komitetu Okręgowego Olimpiady w Krakowie;
- przedstawiciel Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu: **prof. dr hab. Robert Pietrzak**, reprezentujący także Dziekana w/w Wydziału;
- przedstawiciele Uniwersytetu Łódzkiego: Prorektor, **dr hab. Robert Zakrzewski**, **prof. UŁ**, Prodziekan ds. studenckich, **dr hab. Anna Zawisza**, **prof. UŁ**;
- przedstawiciele Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku: **dr Marta Hryniewicka**, Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady, Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego: **dr Mateusz Penkala**, Sekretarz Komitetu Okręgowego w Katowicach, Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej: **prof. dr hab. Elżbieta Wojaczyńska** i **dr hab. Jacek Wojaczyński** z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Przewodniczący Sekcji Historii Chemii PTChem;
- Przewodniczący Polskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych, **dr Karol Dudek-Różycki**.

Uroczyste obchody 70-lecia Olimpiady Chemicznej otworzył Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady

Chemicznej, prof. dr hab. Marek Orlik. Następnie okolicznościowe wystąpienia wygłosili: JM Rektor Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Alojzy Z. Nowak, Sekretarz Stanu w MEN, dr Katarzyna Lubnauer oraz Pani Prezes PTChem, prof. dr hab. Izabela Nowak. W kolejnym wystąpieniu prof. dr hab. Marek Orlik przypomniał najważniejsze etapy w historii Olimpiady Chemicznej od jej pierwszej edycji, a szczególną uwagę poświęcił ostatniemu dziesięcioleciu. Jednym z akcentów tego wystąpienia była informacja o ukazaniu się na rynku w czerwcu br. „Zbioru zadań z Olimpiad Chemicznych LX-LXIX”, przygotowanego pod redakcją prof. dr hab. M. Orlika i dr hab. E. Poboży, prof. UW, opublikowanego przez Wydawnictwo Naukowe PWN. Zasadniczym elementem tej uroczystości były wykłady trzech znakomych Gości, związanych w różny sposób z Olimpiadą Chemiczną:

Wykład I: „Od Olimpiady Chemicznej w Stalinogrodzie 1954 r. do pracy na Wydziale Chemii UW od 1961 r. (z przerwami) – i spokojnej emerytury (obecnie)”, **prof. dr hab. Tadeusz M. Krygowski**, Wydział Chemii UW

Wykład II: „Czego chemik może wymagać od fotonów?”, **prof. dr hab. Wojciech Macyk** – Wydział Chemii UJ

Wykład III: „Zainteresuj, zainspiruj, zafascynuj! Rozwój ucznia a podstawa programowa z chemii”, **mgr Justyna Raulin** – III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni

Druga część uroczystości – zakończenie 70. Olimpiady Chemicznej rozpoczęła się o godz. 12⁰⁰ wygłoszonym przez prof. dr hab. Marka Orlika wykładem „O chemii, muzyce i nagrodach Nobla”, po którym Sekretarz Naukowy Olimpiady, dr hab. Ewa Poboży, prof. UW przedstawiła sprawozdanie z przebiegu 70. Olimpiady i dokonała prezentacji wyróżnionych i laureatów. W trakcie tej prezentacji członkowie Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej – Przewodniczący, prof. dr hab. Marek Orlik, Wiceprzewodnicząca – prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, Sekretarz Naukowy – dr hab. Ewa Poboży, prof. UW i dr Dagmara Tymecka wręczyli laureatom oraz ich nauczycielom dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego. Laureaci, którzy zajęli miejsca od 1 do 15, otrzymali

bony podarunkowe do sklepów Media Markt (o wartości 4000 zł – 1000 zł), zdobywcy miejsc od 16 do 25 – czytniki e-booków Kindle i miejsc od 26 do 33 – głośniki firmy JBL. Tradycyjnie przyznane zostały także atrakcyjne nagrody specjalne, które otrzymali:

1. Laureat 1. miejsca, Piotr Lipiec – od Dziekana Wydziału Chemii UW;
2. Laureat 2. miejsca, Wiktor Kępiński – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW;
3. Laureat 3. miejsca, Mateusz Żukowski – od Pani Dziekana Wydziału Chemii UŁ;
4. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii nieorganicznej: Michał Lipiec, Marek Gajownik i Nikodem Rogaczewski – od Dziekana Wydziału Chemii UJ;
5. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii organicznej: Michał Lipiec, Piotr Olbryś i Mikołaj Warda – od Dyrektora IChO PAN;
6. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii fizycznej: Michał Lipiec, Wiktor Kępiński, Juliusz Szczeszczek-Biszuła i Adrian Komar – od Dyrektora IChF PAN;
7. Za najlepiej wykonane i opisane finałowe zadania laboratoryjne: Michał Lipiec, Bartłomiej Szymczyk i Wiktor Kępiński – od Wydawnictwa Naukowego PWN.

Tradycyjnie Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu nagroził najmłodszego laureata, którym w tym roku został Michał Trochimiuk – Szczepkowski.

Poza laureatami i wyróżnionymi, nagrody otrzymali także ich nauczyciele. Wydawnictwo „Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro” ufundowało dla nich nowe arkusze testów maturalnych, a Wydawnictwo Naukowe PWN sprezentowało „Zagadki Chemiczne” prof. dr hab. Elżbiety Wojaczyńskiej i dr hab. Jacka Wojaczyńskiego, które niewątpliwie przydadzą się w dalszej pracy z młodzieżą. Warto dodać, że w tym roku nagrody dla laureatów oraz upominki dla nauczycieli zapakowane były w wysokiej jakości filcowe plecaki z logo 70. Olimpiady Chemicznej. Specjalną nagrodę dla nauczyciela zwycięzcy 70. Olim-

Tabela 1. 70. Olimpiada Chemiczna 2023/2024 rok – uczestnictwo w Okręgach

	I ETAP	II ETAP	FINAŁ	LAUREACI	WYRÓŻNIENI
BIAŁOSTOCKI	23	10	2	0	
GDAŃSKI	94	25	8	3	
KATOWICKI	58	17	3	1	
KIELECKI	32	9	3	0	
KRAKOWSKI	73	35	10	2	
LUBELSKI	40	17	10	1	
ŁÓDZKI	84	18	8	4	
POZNAŃSKI	76	14	4	1	1
RZESZOWSKI	47	11	2	0	
SZCZECIŃSKI	66	20	9	6	
TORUŃSKI	44	17	6	3	
WARSZAWSKI	195	55	22	9	1
WROCLAWSKI	44	15	5	1	
	876	263	92	31	2



Fot. 2. Tort jubileuszowy Olimpiady Chemicznej. Fot. Karolina Dudzińska, Wydział Chemii UW

piady Chemicznej, z rąk Przewodniczącego Polskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych, dr. Karola Dudka-Różyckiego, otrzymał dr Wojciech Przybylski z V LO im Augusta Witkowskiego w Krakowie.

JM Rektor UW ufundował także nagrody specjalne dla wybitnych nauczycieli – wspomnianego wyżej dr. Wojciecha Przybylskiego oraz mgr inż. Agnieszki Kuś z XIV LO im S. Staszica w Warszawie, mgr Małgorzaty Augustynowicz-Kłyszewskiej z Uniwersyteckiego LO w Toruniu i mgr Teresy Kołogreckiej – Bajek z II LO im. Mieszka I w Szczecinie.

Ponadto z inicjatywy JM Rektora UW, z okazji jubileuszu 70-lecia Olimpiady specjalne nagrody otrzymały osoby ze świata akademickiego, szczególnie zasłużone w ostatnim dziesięcioleciu dla Olimpiady Chemicznej, w tym – autorzy zadań konkursowych: prof. dr hab. Bartosz Trzaskowski z Centrum Nowych Technologii UW, dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii UW i CNBCh, dr hab. Joanna Kowalska z Wydziału Fizyki UW oraz dr inż. Stanisław Kuś, dr inż. Andrzej Ostrowski i dr hab. inż. Piotr Guńka z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Ponadto, Prezes Spółki SYNTHEX TECHNOLOGIES z Torunia, dr Andrzej Wolan, przekazał na ręce prof. dr hab. Marka Orlika i dr hab. Ewy Poboży, prof. UW pamiątkowe zestawy składające się z pióra kulkowego, długopisu oraz czerwonego wkładu do długopisu, dla wszystkich autorów zadań konkursowych, którzy co roku

tworzą coraz ciekawsze zadania, rozwijając tym samym wyobraźnię chemiczną młodzieży.

Jubileusz Olimpiady stał się znakomitą okazją do nagrodzenia również tych zawodników, którzy w ciągu ostatniego dziesięciolecia wykazali się największymi osiągnięciami w krajowych i międzynarodowych zawodach olimpijskich. Pamiątkowe pióra wieczne z wizerunkiem Marii Skłodowskiej-Curie otrzymali:

1. **Michał Lipiec** – pięciokrotny medalista Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej i pięciokrotny laureat Olimpiady Krajowej,
2. **Adam Sukiennik** – trzykrotny medalista Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej i czterokrotny laureat Olimpiady Krajowej,
3. **Wojciech Jankowski** – dwukrotny medalista Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej i czterokrotny laureat Olimpiady Krajowej.

Z kolei nauczyciele, którzy wychowali największą liczbę laureatów w ostatnim dziesięcioleciu (i dyrekcje ich szkół), otrzymali od Komitetu Głównego specjalnie przygotowane pamiątkowe tabliczki z zestawem znaczków Olimpiady Chemicznej:

- **mgr inż. Agnieszka Kuś** – 33 laureatów
- **dr Wojciech Przybylski** – 28 laureatów
- **mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska** – 24 laureatów

Jubileusz 70-lecia Olimpiady chemicznej stał się zatem okazją do wyróżnienia wielu zasłużonych dla Olimpiady osób.

Po ceremonii rozdania nagród prof. dr hab. Marek Orlik przedstawił krótkie sprawozdanie z minionej, 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Zurychu, na której nasza reprezentacja zdobyła 1 złoty, 2 srebrne i 1 brązowy medal. Następnie dr hab. Ewa Poboży, prof. UW przedstawiła skład polskiej reprezentacji na 56. IChO w Arabii Saudyjskiej.

W imieniu Prezesa Sieci Badawczej Łukasiewicz, dr Katarzyna Jodko-Piórecka zaprosiła laureatów i finalistów do zapoznania się z przekazanymi materiałami i rozważenia współpracy z Siecią Łukasiewicz.

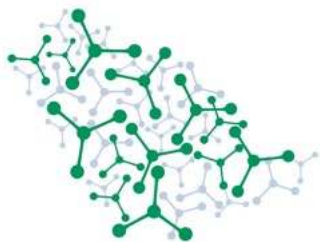
Na zakończenie prof. dr hab. Marek Orlik zaprosił wszystkich obecnych do wspólnej fotografii i na obiad, który podawany był w ogrodach BUW.

Tabela 2. Lista laureatów i wyróżnionych 70. Olimpiady Chemicznej

Lp.	Imię i nazwisko LAUREATA	Klasa	Nazwa szkoły i miejscowości	Województwo	Imię i nazwisko nauczyciela
1.	Michał Piotr Lipiec	4	V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie	małopolskie	Dr Wojciech Przybylski
2.	Wiktór Gabriel Kępiński	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodniopomorskie	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
3.	Mateusz Żukowski	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodniopomorskie	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
4.	Bartłomiej Mariusz Szymczyk	4	I LO im. Bolesława Chrobrego w Piotrkowie Trybunalskim	łódzkie	Mgr Ewa Suska
5.	Jan Marek Nasieniewski	2	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	Mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska

Tabela 2. Cd

Lp.	Imię i nazwisko LAUREATA	Klasa	Nazwa szkoły i miejscowości	Województwo	Imię i nazwisko nauczyciela
6.	Mikołaj Jakub Ośmiański	3	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Mgr Edyta Górecka Mgr inż. Agnieszka Kuś
7.	Piotr Michał Olbryś	4	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Mgr inż. Agnieszka Kuś Mgr Jakub Narodowicz
8.	Adrian Paweł Komar	4	V LO im. Krzysztofa Kieślowskiego w Zielonej Górze	lubuskie	Mgr Joanna Wąchała
9.	Juliusz Szczeszek-Biszuła	3	ZSz im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie	łódzkie	Mgr Krystyna Baryczka
10.	Mikołaj Warda	4	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Mgr Jakub Narodowicz
11.	Wojciech Stanisław Wójcik	4	III LO z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Stefana Żeromskiego w Bielsku-Białej	śląskie	Mgr Dagna Lenartowicz-Dyczek
12.	Marek Gajownik	3	Uniwersyteckie XII LO im. Marii i Georga w Olsztynie	warmińsko-mazurskie	Dr inż. Mateusz Musiejuk
13.	Michał Paweł Siedlecki	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodniopomorskie	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
14.	Zuzanna Abramowska	3	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	Mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska Dr Andrzej Wolan
15.	Piotr Mikołaj Bar	4	V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie	mazowieckie	Mgr Hubert Bednarski
16.	Michał Trochimiuk-Szczepkowski	4	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Mgr inż. Agnieszka Kuś Dr inż. Tomasz Boinski
17.	Mikołaj Sobczak	3	Niepubliczne LO Fundacji Królowej Św. Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim	mazowieckie	Stefan Twarowski Tomasz Motyczyński
18.	Tymon Dominik Wójtowicz	4	I LO im. Unii Europejskiej w Zamościu	lubelskie	Dr Włodzimierz Kuśmierczuk
19.	Anna Maślewska	3	Uniwersyteckie XII LO im. Marii i Georga w Olsztynie	warmińsko-mazurskie	Lek. Patryk Wiśniewski Mgr Mateusz Musiejuk
20.	Natalia Makowska	3	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi	łódzkie	Dr Krzysztof Klimaszewski Dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
21.	Hugo Kurt Głąb	3	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi	łódzkie	Dr Krzysztof Klimaszewski Dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
22.	Jan Gerchard	3	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie	mazowieckie	Mgr Anna Kończyk Mgr Szymon Kucharski
23.	Stanisław Jan Wasilewski	3	V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie	małopolskie	Dr Wojciech Przybylski
24.	Maksymilian Paweł Kawczyński	4	V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego	mazowieckie	Mgr Hubert Bednarski
25.	Bartłomiej Wojciechowski	3	II LO im. Marii Skłodowskiej-Curie w Gorzowie Wielkopolskim	lubuskie	Mgr Emilia Wróbel Lek. Patryk Wiśniewski
26.	Tobiasz Włodzimierz Kręcicki	4	III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni	pomorskie	Mgr Justyna Raulin Mgr Wojciech Jankowski
27.	Nikodem Rogaczewski	3	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodniopomorskie	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
28.	Michał Tarnawski	3	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	Mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska Dr Andrzej Wolan
29.	Łukasz Dariusz Talaga	4	III LO im. Adama Mickiewicza we Wrocławiu	dolnośląskie	Mgr Teresa Pikuta-Byrka Dr Piotr Połomka
30.	Michał Jarecki	3	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodniopomorskie	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
31.	Jan Wiktor Skiba	4	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Mgr inż. Agnieszka Kuś Dr Robert Ambroziak
W1	Filip Fabisiak	4	III LO im. Mikołaja Kopernika w Kaliszu	wielkopolskie	Dr Iwona Mądrzak-Litwa
W2	Tomasz Grabowski	4	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie	mazowieckie	Mgr Agata Jagielska Mgr Anna Kończyk



56TH IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

Sprawozdanie z 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Rijadzie (21–30.07.2024 r.)

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik

56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 20 – 31 lipca 2024 roku w Rijadzie, stolicy Arabii Saudyjskiej. Głównym organizatorem 56. IChO była Fundacja „Mawhiba” – *King Abdulaziz and his Companions Foundation for Giftedness and Creativity*, we współpracy z Ministerstwem Edukacji Arabii Saudyjskiej oraz *King Saud University*, na terenie którego odbywały się zawody.

Podobnie jak w latach wcześniejszych, w związku ze skomplikowaną sytuacją międzynarodową, spowodowaną wojną w Ukrainie, przygotowania do zawodów 56. IChO zostały poprzedzone jawnym głosowaniem wszystkich zgłaszających swój udział państw, stanowiących formalnie Międzynarodowe Jury, nad dopuszczeniem do udziału w zawodach reprezentacji Rosji i Białorusi. Ponownie uchwalono, iż zawodnicy z tych krajów będą mogli wziąć udział jedynie jako osoby prywatne (*individual partici-*

pants), niereprezentujące zatem oficjalnie swoich krajów. W konsekwencji do zmagania olimpijskich przystąpiło łącznie 327 uczniów, reprezentujących oficjalnie 82 kraje i dodatkowo w zawodach wzięły udział dwie czteroosobowe grupy „zawodników indywidualnych” z Rosji i Białorusi, zamykając tym samym łączną listę 84 krajów.

Mimo oficjalnej rejestracji nie przyjechały reprezentacje Afganistanu, Nigerii, Trinidadu i Tobago, Szwecji i Urugwaju, co przynajmniej częściowo mogło być spowodowane skomplikowaną procedurą wizową w przypadku zawodników niepełnoletnich. Obecni za to byli obserwatorzy z Ghany, Jordanii, Maroka, Gwinei i Iraku, którzy zamierzają już w przyszłym roku przysłać swoje reprezentacje. O tym, jak prestiżowo traktowały władze Arabii Saudyjskiej zorganizowanie 56. IChO może świadczyć to, iż uczestnictwu naszej delegacji (i zapewne innym) przyznano charakter „wizyty rządowej”.

Ostatecznie zatem oficjalnie reprezentowane były następujące kraje: Arabia Saudyjska, Argentyna, Armenia, Australia, Austria, Azerbejdżan, Bangladesz, Belgia, Brazylia, Bułgaria, Chiny, Chorwacja, Cypr, Czarnogóra, Dania,



Fot. 1. Zdobywcy srebrnego medalu 56. IChO – wśród nich Wiktor Kępiński i Mikołaj Warda (w kółeczkach).

Ekwador, Estonia, Filipiny, Finlandia, Francja, Grecja, Gruzja, Hiszpania, Holandia, Indie, Indonezja, Iran, Irlandia, Islandia, Japonia, Kanada, Katar, Kazachstan, Kirgistan, Korea Płd., Kostaryka, Kuba, Kuwejt, Liechtenstein, Litwa, Luksemburg, Łotwa, Macedonia Północna, Malezja, Meksyk, Mołdawia, Mongolia, Nepal, Niemcy, Nigeria, Norwegia, Nowa Zelandia, Oman, Pakistan, Paragwaj, Peru, Polska, Portugalia, Republika Czeska, Republika Południowej Afryki, Rumunia, Salwador, Serbia, Singapur, Słowacja, Słowenia, Sri Lanka, Szwajcaria, Syria, Tadżykistan, Tajlandia, Tajwan, Turcja, Turkmenistan, Ukraina, USA, Uzbekistan, Wenezuela, Węgry, Wielka Brytania, Wietnam, Włochy i Zjednoczone Emiraty Arabskie.

Zgodnie z aktualnym Regulaminem Krajowej Olimpiady Chemicznej, opublikowanym na stronie internetowej www.olchem.edu.pl, kwalifikacja naszej reprezentacji na IChO została przeprowadzona dwustopniowo. W pierwszym etapie, na podstawie podanego w Regulaminie algorytmu, uwzględniającego osiągnięcia w tegorocznych i ewentualnie poprzednich zawodach krajowych i międzynarodowych, wyłonionych zostało 8 uczestników kursu przygotowawczego do IChO: Michał Lipiec z V Liceum Ogólnokształcącego im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, Piotr Olbryś i Mikołaj Warda z XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, Wiktor Kępiński i Mateusz Żukowski z II LO im. Mieszka I w Szczecinie, Jan Nasieniewski z Uniwersyteckiego LO w Toruniu, Juliusz Szczeszczak-Bistula z Zespołu Szkół im. H. Sienkiewicza w Piaszynie oraz Bartłomiej Szymczyk z II LO im. Bolesława Chrobrego w Piotrkowie Trybunalskim.

Kurs ten został przeprowadzony w dniach 3 – 14 czerwca 2024 r. przez pracowników Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej na podstawie przesłanych wcześniej zadań przygotowawczych na 56. IChO. W końcowej części kursu, 11 czerwca br., na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr hab. Ewy Poboży, prof. UW odbył się egzamin kwalifikujący do udziału w zawodach międzynarodowych, polegający na rozwiązywaniu w ciągu pięciu godzin ośmiu zadań z różnych działów chemii, tematycznie nawiązujących do Olimpiady Krajowej na poziomie finału i zadań przygotowawczych do 56. IChO. Do udziału w 56. IChO zostali zakwalifikowani:

1. **Michał Lipiec**, absolwent IV klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, zwycięzca 69. i 70. Olimpiady Chemicznej, laureat 68. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), 67. Olimpiady Chemicznej (3. lokata), finalista¹ 66. Olimpiady Chemicznej (3. lokata), złoty medalista 55. IChO i 54. IChO, srebrny medalista 53. IChO, brązowy medalista 52. IChO, nauczyciel: dr Wojciech Przybylski;

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



Fot. 2. Polska reprezentacja po zakończeniu zawodów teoretycznych; od lewej – Michał Lipiec, Wiktor Kępiński, Piotr Olbryś, Mikołaj Warda.

- Piotr Olbryś**, absolwent IV klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 70. (7. lokata), 69. (3. lokata) i 68. Olimpiady Chemicznej (16. lokata); srebrny medalista 55. IChO, nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś i mgr Jakub Narodowicz;
- Wiktor Kępiński**, absolwent IV klasy II LO im. Mieszka I w Szczecinie, laureat 70. Olimpiady Chemicznej (2. lokata) i 69. Olimpiady Chemicznej (6. Lokata), nauczyciel: mgr Teresa Kołogrecka-Bajek, Honorowy Profesor Oświaty;
- Mikołaj Warda**, absolwent IV klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 70. (10. lokata), 69. (4. lokata) i 68. Olimpiady Chemicznej (32. lokata), brązowy medalista 55. IChO, nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś i mgr Jakub Narodowicz.

Rolę opiekunów polskiej reprezentacji pełnili: prof. dr hab. Marek Orlik, przewodniczący i prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej. Rolę wprowadzonych w ubiegłym roku „zewnętrznych tłumaczy”, pozostających w kraju i współuczestniczących w tłumaczeniu zadań na języki narodowe drogą internetową za pomocą oprogramowania *Oly – Exams*, pełnili: dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii UW i dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz. z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Oznacza to, że część organizacyjnej strony IChO, wypracowana na potrzeby zawodów zdalnych w trakcie pandemii, okazała się pożyteczna także po powrocie do tradycyjnej formy zawodów.

Tematyka 2 zadań laboratoryjnych i 8 zadań teoretycznych, ocenianych przez naszych zawodników jako trudne, była następująca:

Zadania laboratoryjne

Zadanie 1 (chemia ogólna analityczna)	Wskaźniki pH
Zadanie 2 (chemia analityczna ilościowa)	Miareczkowanie na wadze laboratoryjnej

Zadania teoretyczne

Zadanie 1 (termodynamika i technologia chemiczna)	Synteza amoniaku
Zadanie 2 (chemia nieorganiczna i strukturalna)	Nos elektroniczny – sensory chemiczne
Zadanie 3 (kinetyka enzymatyczna)	Enzym tyrozynaza
Zadanie 4 (chemia nieorganiczna i równowagi jonowe)	Potas i jego związki
Zadanie 5 (identyfikacja związków chemicznych)	Nieznane związki
Zadanie 6 (synteza organiczna)	Penicylina
Zadanie 7 (chemia polimerów)	Polietylen i jego modyfikacje
Zadanie 8 (synteza organiczna)	Krokosz barwierski
Zadanie 9 (chemia związków kompleksowych)	Kompleksy porfiryne

Zawody IChO przebiegały zgodnie z typowym, przyjętym wiele lat temu harmonogramem. W ciągu pierwszego dnia pobytu (21.07) zawodnicy zostali zobligowani do złożenia w depozycie wszystkich urządzeń elektronicznych z łącznością bezprzewodową. Po ceremonii oficjalnego rozpoczęcia IChO (22.07) w *King Saud University Theater* zawodnicy zostali oddzieleni od opiekunów, którzy wtedy sprawdzili stanowiska pracy swoich zawodników w salach laboratoryjnych *Kind Saud University*, po czym przystąpili do analizy treści zadań laboratoryjnych.

Tego samego dnia, po dyskusji i głosowaniach Międzynarodowe Jury zatwierdziło ostateczne angielskojęzyczne wersje zadań. Cały następny dzień (23.07) poświęcony był tłumaczeniu zadań na języki narodowe z wykorzystaniem oprogramowania *Oly – Exams*, podczas gdy zawodnikom zapewniono zwiedzanie atrakcji turystycznych w Rijadzie, a opiekunom – wieczorną wizytę w imponującym centrum gier komputerowych, *Gamer's Boulevard*.

24 lipca zawodnicy rozwiązywali zadania laboratoryjne, a opiekunowie w tym czasie zwiedzali *Al Masmak Palace Museum*. Tego samego dnia opiekunowie uzyskali dostęp do oryginalnej treści zadań teoretycznych i po dyskusji Międzynarodowe Jury zatwierdziło ich finalne, angielskojęzyczne wersje. 25 lipca, kiedy zawodnicy zwiedzali *Marai Museum* oraz *The Royal Institute of Traditional Arts*, opiekunowie zajmowali się tłumaczeniami zadań na języki na-



Fot. 3. Panorama ruin w historycznej dzielnicy Rijadu *Diriyah Bujairi*

rodowe, po czym odwiedzili atrakcyjny kompleks *Diriyah Bujairi* w historycznej części Rijadu (Fot. 3).

Następnego dnia zawodnicy rozwiązywali zadania teoretyczne, a zainteresowani egzotycznymi zakupami opiekunowie mieli możliwość wizyty w centrum handlowym *Riyadh Park*. Tradycyjnie, uwieńczeniem tego dnia stała się „*Reunion party*”, czyli wieczorna kolacja zawodników z niewidzianymi od oficjalnej ceremonii otwarcia opiekunami, tym razem zorganizowana w miejscu zapewniającym także liczne lokalne atrakcje, przybliżające gościom obyczaje Saudyjczyków.

Dwa kolejne dni upłynęły zawodnikom na wycieczkach i innych rozrywkach, podczas gdy opiekunowie sprawdzali ich prace, porównywali swoje oceny z wystawionymi przez organizatorów za pomocą oprogramowania *GradeScope*, po czym wprowadzali je do systemu *Oly – Exams* i ewentualnie ostatecznie uzgadniali w osobistych dyskusjach. Na podstawie zatwierdzonych w ten sposób wyników, zgodnie z przyjętymi na 50. IChO regulacjami, podziału medali dokonywało automatycznie odpowiednie komputerowe oprogramowanie, przygotowane tak, aby ok. 10% najlepszych zawodników otrzymywało medale złote, ok. 20% – srebrne i ok. 30% – brązowe, z wyborem granicy między tymi grupami odpowiadającej największej lokalnej różnicy punktów w pobliżu podanych wyżej zakresów.

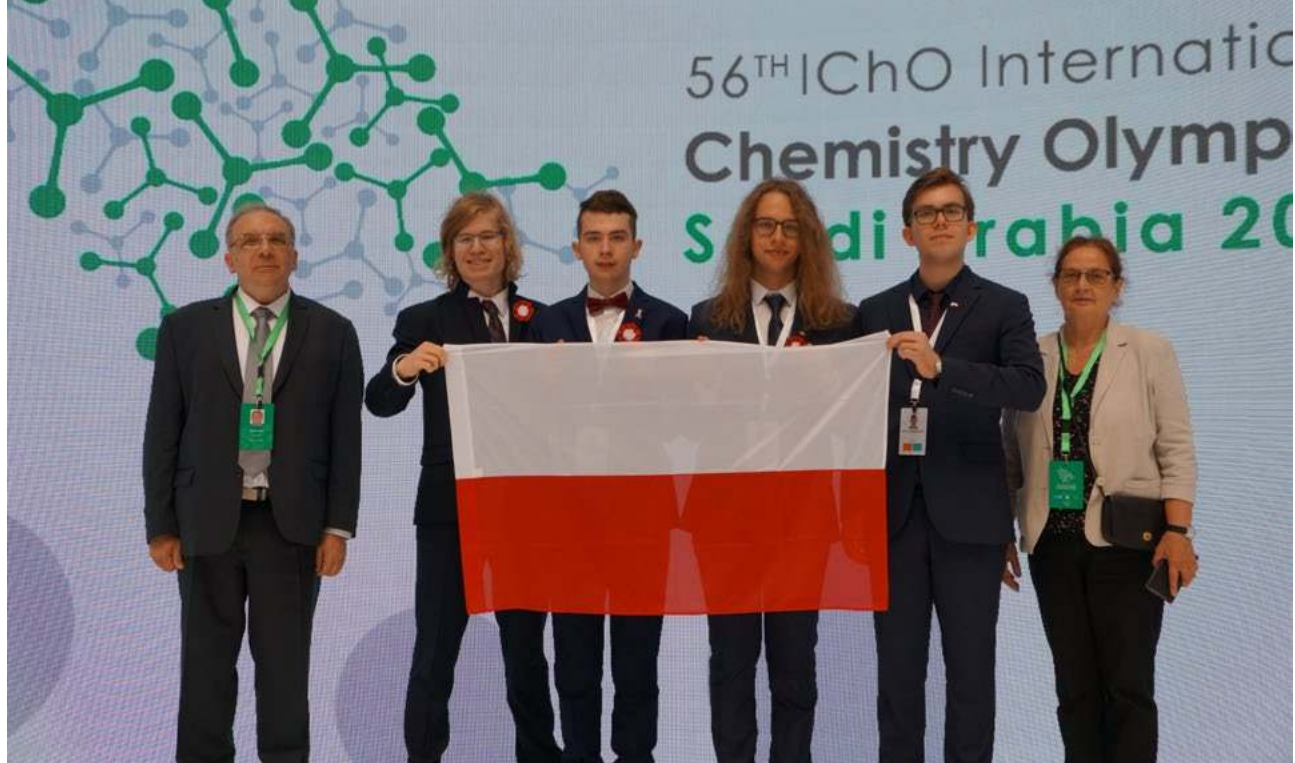
Ostatniego dnia IChO, 29 lipca, opiekunom stworzono okazję odwiedzin w największym meczecie Rijadu: *Al – Rajhi Grand Mosque*. Oficjalna uroczystość zakończenia 56. IChO, połączona z ogłoszeniem wyników, odbyła się tego dnia w *King Saud University Theater*. Proporcjonalnie do liczby zawodników przyznano 36 złotych medali, 67 srebrnych i 99 brązowych. Kolejnych 30 zawodników otrzymało wyróżnienia (*Honorable Mentions*). Bez wyróżnień pozostało natomiast 95 zawodników. Wszyscy zawodnicy i ich opiekunowie otrzymali pisemne certyfikaty uczestnictwa i zdobytych medali.

Zwycięzcą 56. IChO został reprezentant Chin: Zhong Zheng. Drugie miejsce zdobył Bułgar, Wiktor Lilow, a trzecie – reprezentant USA, Yufei Chen. Czwarte miejsce zajął „zawodnik indywidualny”, Wadim Charisow, a kolejne – reprezentanci Chin, Brazylii, Tajwanu, ponownie Chin, Uzbekistanu, następnie kolejnych dwóch „indywidualnych zawodników”, zawodnik z Chin i ostatni, czwarty „indywidualny zawodnik”. Kolejne, 14. miejsce, lokujące się także w grupie złotych medali, zajął już nas reprezentant, Michał Lipiec.

Z ogromną satysfakcją informujemy, że nasza reprezentacja (Fot. 4) zdobyła dwa złote i dwa srebrne medale, zgodnie z następującą listą rankingową:

1. Michał Lipiec – **złoty** medal (14. miejsce)
2. Piotr Olbryś – **złoty** medal (28. miejsce)
3. Mikołaj Warda – **srebrny** medal (60. miejsce)
4. Wiktor Kępiński – **srebrny** medal (90. miejsce).

Rezultat ten jest jednym z najlepszych wyników naszej reprezentacji w ciągu ostatnich lat. Poprzednio,



Fot. 4. Polska reprezentacja na 56. IChO. Od lewej: prof. dr hab. Marek Orlik, Michał Lipiec (złoty medal), Wiktor Kępiński (srebrny medal), Mikołaj Warda (srebrny medal), Piotr Olbryś (złoty medal), prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik.

analogiczny wynik medalowy zdobyli nasi zawodnicy na 45. IChO w Moskwie, w 2013 r. Trzeba także wziąć pod uwagę, że w związku z systematycznie rosnącą liczbą krajów uczestniczących w IChO między zawodnikami panuje dziś silniejsza niż dawniej konkurencja.

Warto dodać, że nasz najlepszy zawodnik, Michał Lipiec, zdobył w tym roku także brązowy medal na Międzynarodowej Olimpiadzie Matematycznej. Ponownie też trzeba podkreślić, że wysokie lokaty w Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych wymagają od zawodników ponadprzeciętnych zdolności intelektualnych, wspartych ich własną ogromną pracowitością, ale także z pewnością pełną poświęcenia pracą szeroko rozumianych opiekunów naukowych, w tym nauczycieli, którym jak zawsze należą się gorące gratulacje i podziękowania.

Wszystkim naszym znakomitym zawodnikom serdecznie gratulujemy zdobytych medali i będziemy kibicować ich dalszym sukcesom, teraz już na wybranych przez nich studiach wyższych. Warto w tym miejscu nadmienić, że Michał Lipiec wybrał studia na *Massachusetts Institute of Technology* w USA, jednej z najlepszych uczelni świata.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej zwycięzcami 56. IChO – zdobywcami 4 złotych medali – zostały Chiny i (nieoficjalnie) Rosja. Po trzy złote i jeden srebrny medal sięgnęli reprezentanci USA i Wietnamu. Polska, z dwoma złotymi i dwoma srebrnymi medalami, znalazła się w kolejnej grupie, razem z Tajwanem i Japonią. Kolejne na liście są: Kazachstan – z dwoma złotymi, 1 srebrnym i 1 brązowym medalem, Iran i Singapur – z 1 złotym i 3 srebrnymi medalami oraz Bułgaria, Brazylia, Uzbekistan, Indie oraz Serbia – z jednym złotym, dwoma srebrnymi i jednym brązowym medalem. Zawodnicy reprezentujący Arabię Saudyjską zdobyli 1 srebrny i 3 brązowe medale.

Podobnie jak rok temu, różnorodność krajów pochodzenia najlepszych zawodników, z pewnymi zarazem zmiana-

mi kolejności na liście wieloletnich faworytów, dowodzi, że w każdym miejscu na Ziemi rodzą się osoby wybitnie utalentowane, którym tegoroczna IChO ponownie pozwoliła wykazać się nieprzeciętnymi umiejętnościami.

Ponownie też trzeba podkreślić, że o ile kilkanaście lat temu specjalizacja w niektórych działach chemii mogła jeszcze zapewnić nawet wysokie medalowe miejsce, o tyle obecnie konkurencja jest tak silna, że tylko zawodnicy swobodnie poruszający się w różnych działach chemii, a jednocześnie potrafiący zapanować nad stresem w trakcie rozwiązywania zadań, są w stanie zająć wysoką lokatę.

Podsumowując przebieg 56. Olimpiady Chemicznej należy stwierdzić, iż została ona przez stronę saudyjską starannie przygotowana zarówno organizacyjnie, jak i merytorycznie, przy czym warto nadmienić, że w opracowywaniu zadań konkursowych brali udział także węgierscy naukowcy, od lat związani z krajowymi i międzynarodowymi zawodami chemicznymi. Mimo ewidentnych różnic kulturowych między Arabią Saudyjską i większością państw uczestniczących w IChO, gospodarze starali się, aby pobyt w ich kraju był wręcz komfortowy. Wyrazem wdzięczności krajów uczestniczących w IChO były ich podziękowania, kierowane drogą internetową pod adresem organizatorów po zakończeniu zawodów.

Więcej informacji o 56. IChO, wraz z pełną listą wyników, można znaleźć na stronie internetowej:

<https://www.icho2024.sa/Documents/ResultsWinners.pdf>

Organizacji kolejnej, 57. IChO podjęły się Zjednoczone Emiraty Arabskie.

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



56THIChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21–30.07.2024 r.)

ZADANIA LABORATORYJNE

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Guńka
Piotr Kwiatkowski

Zasady bezpiecznej pracy

Podczas przebywania w laboratorium zawodnicy muszą przestrzegać następujących zasad:

- Nie wolno jeść ani pić w laboratorium. Nie wolno żuć gumy.
- Pracować można tylko w wyznaczonym obszarze. Należy utrzymywać porządek w miejscu pracy i we wspólnych obszarach roboczych.
- Niedozwolone jest przeprowadzanie nieautoryzowanych eksperymentów. Nie wolno modyfikować eksperymentów.
- Należy natychmiast informować asystenta laboratoryjnego o rozlanych płynach i potłuczonym szkłe. Należy informować asystentów o wszelkich wypadkach.
- Wszystkie odpady muszą być prawidłowo usuwane, aby zapobiec zanieczyszczeniu lub obrażeniom. Roztwory należy wyrzucać do pojemników z odpowiednimi etykietami. Jeśli pojemnik jest pełny, należy poinformować o tym asystenta laboratoryjnego.
- Soczewki kontaktowe są zabronione w laboratorium.

Podczas egzaminu studenci będą zobowiązani do noszenia

- spodni zakrywających całe nogi;
- zamkniętych i płaskich butów;
- fartucha laboratoryjnego z długimi rękawami
- okularów ochronnych dopasowanych do kształtu twarzy;
- ewentualne długie włosy i brody muszą być związane z tyłu.

Żaden student, który nie przestrzega tych zasad, nie zostanie wpuszczony do laboratorium, a jego egzamin praktyczny zostanie unieważniony i zostanie on z niego wykluczony.

Zadanie 1 – Wskaźniki

Wyposażenie i materiały

Pozycja	Etykieta	Ilość	Lokalizacja
Stojak na probówki (pozycje oznaczone A1-E12)		1	stanowisko laboratoryjne
Probówki, 5 cm ³		40	stojak
Roztwory wskaźników	Kod zawodnika + A, B, C, D	4 × 5 cm ³	małe probówki wirówkowe, stojak
Eluenty - alkohol izopropylowy (zakwaszony E _A , czysty (neutralny) E _N , dodana zasada E _B)	E _A /E _N /E _B	3 × 10 cm ³	małe probówki wirówkowe, stojak
Kapilary do nanoszenia próbek		5	mała probówka wirówkowa, stojak
Plastikowe pipety z podziałką, 3 cm ³		15	stanowisko laboratoryjne
Plastikowe pipety z podziałką, 1 cm ³		5	stojak
Peşeta		1	stojak
Ołówek		1	stojak
Linijka		1	stanowisko laboratoryjne
Płytki TLC (krzemionka polarna), 4 × 8 cm	Kod zawodnika na torebce	4	w oznaczonej torebce z zamknięciem
250 cm ³ zlewki do komór TLC		3	stanowisko laboratoryjne
Kawałki folii aluminiowej (pokrywki komory TLC), ok. 10 × 10 cm		3	stanowisko laboratoryjne
Paski bibuły filtracyjnej (do użycia jako "knot" w eksperymencie TLC)		3	stanowisko laboratoryjne
Nieznane roztwory	Kod zawodnika + 1–8	8 × 30 cm ³	duże probówki wirówkowe
roztwór 0.1 mol/dm ³ HCl	HCl	30 cm ³	duża probówka wirówkowa
Marker permanentny		1	stanowisko laboratoryjne
Woda destylowana		1	tryskawka
Pojemniki na wodę destylowaną	H ₂ O		Stanowiska laboratoryjne
Okulary ochronne		1	stanowisko laboratoryjne
Kalkulator		1	stanowisko laboratoryjne
Długopis		1	stanowisko laboratoryjne
Ręczniki papierowe		1 rolka	stanowisko laboratoryjne
Lampa UV do wizualizacji TLC		2 na laboratorium	wyciągi
Rękawice nitrylowe			obok tablicy
Pojemnik na zużyte kapilary			wyciągi

Wskaźniki kwasowo-zasadowe

Wskaźniki kwasowo-zasadowe to substancje, które wykazują różne barwy w postaci protonowanej i deprotonowanej. Ze względu na to, że każdy etap protonowania charakteryzuje się inną stałą równowagi, zmiana koloru różnych wskaźników następuje przy innym pH. W związku z tym w roztworze o danym pH jeden wskaźnik może wydawać się "kwaśny", a inny "zasadowy". W tym zadaniu zostaną użyte cztery wskaźniki. Jeden z nich wykazuje dwie wyraźne zmiany barwy przy dwóch różnych wartościach pH.

Twoim celem jest znalezienie kolejności wskaźników według pH zmiany ich barwy oraz zidentyfikowanie roztworów ośmiu związków na podstawie ich różnych wartości pH. Najpierw rozpoczniesz eksperymenty TLC ze wskaźnikami.

Eksperymenty TLC

Cztery probówki wirówkowe, oznaczone wielkimi literami **A-D**, zawierają metanolowe roztwory czterech wskaźników. Przeprowadź eksperymenty TLC na **polarnej** fazie stacjonarnej z **żelem krzemionkowym**, używając czterech roztworów wskaźników. Obchodź się z płytkami za pomocą pęsety lub dotykaj ich tylko na krawędziach.

- Przygotuj 3 płytki zaznaczając linię bazową i punkty naniesienia każdego wskaźnika, używając ołówka i linijki.
- Użyj kapilar do nanoszenia roztworów. Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z kapilarami i wyrzuć je do wyznaczonego pojemnika (pod wyciągiem) po rozwinięciu wszystkich płytek i zakończeniu doświadczenia.
- Upewnij się, że plamki są suche, a cały rozpuszczalnik odparował (co najmniej 2 minuty oczekiwania).
- Rozwiń płytki używając trzech eluentów – alkoholu izopropylowego (E_A – kwaśny, E_N – obojętny, E_B – zasadowy) w zlewkach **zamkniętych (szczelnie) folią aluminiową**.
- Obserwuj barwy plamek w trakcie rozwijania chromatogramu i po jego wyschnięciu.
- Powinieneś pozwolić TLC rozwijać się przez co najmniej 20 minut, ale powinieneś **kontynuować inne eksperymenty** w trakcie trwania TLC.
- Za pomocą lampy UV (pod wyciągiem) zaobserwuj niewidoczne w świetle widzialnym plamki i zaznacz je ołówkiem
- Umieść odpowiednio oznakowane płytki w zamykanej torebce oznaczonej kodem zawodnika. Płytki TLC zostaną ocenione.

Możesz poprosić o jedną nową płytkę nie ponosząc kary.

1.1. Zidentyfikuj eluent, który zapewni najlepsze plamki i najlepszy rozdział poszczególnych wskaźników. **Zaznacz** kod eluentu w arkuszu odpowiedzi.

W roztworze większość tych wskaźników tworzy aniony. Tylko jedna forma jednego ze wskaźników, którą można zaobserwować na płytkach TLC, jest obojętną formą cząsteczkową. Żaden z pozostałych trzech wskaźników nie ma neutralnej formy w stosowanych eluentach. Niektóre wskaźniki z kilkoma grupami kwasowymi mogą również tworzyć dianiony.

1.2. Na podstawie Twoich obserwacji **zidentyfikuj** plamki zawierające obojętne formy cząsteczkowe. **Wybierz** wskaźnik, który ma formę obojętną i **zaznacz** eluent(y), w których ten wskaźnik tworzy formę obojętną.

1.3. Na podstawie obserwacji **zidentyfikuj** plamkę(ki) zawierające dianiony odpowiedniej cząsteczki wskaźnika.

Eksperymenty identyfikacyjne

Cztery probówki wirówkowe, oznaczone dużymi literami **A-D**, zawierają metanolowe roztwory czterech wskaźników.

Do każdej z nich przeznaczona jest plastikowa pipeta. Stężenia roztworów wskaźników są takie, że jedna kropla roztworu wskaźnika wystarcza do zabarwienia kilku cm^3 roztworu. W zestawie znajduje się osiem dużych probówek wirówkowych ponumerowanych od **1 do 8**. Każda probówka zawiera $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wodny roztwór jednego z następujących ośmiu związków. Przeprowadź eksperymenty, aby zidentyfikować zawartość nieznanymi roztworów. Oprócz nieznanymi roztworów możesz użyć roztworów wskaźników **A-D**, kwasu solnego (również o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$) i wody destylowanej.

H_3BO_3	$(\text{COOH})_2$	H_3PO_4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
NaH_2PO_4	NaOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$	Na_3PO_4

Wskazówka: Stojak na probówki ma oznaczone pozycje (A1-E12).

Dane dotyczące dysocjacji

H_3BO_3 : $\text{p}K_a = 9,15$

H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,15$; $\text{p}K_{a2} = 7,20$; $\text{p}K_{a3} = 12,35$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$: $\text{p}K = 4,87$

$(\text{COOH})_2$: $\text{p}K_{a1} = 1,27$; $\text{p}K_{a2} = 4,28$

1.4. W tabeli w arkuszu odpowiedzi **podaj** numery probówek wirówkowych zawierających poszczególne związki. Jeśli nie możesz rozróżnić dwóch lub więcej roztworów, **wymień** je jako alternatywne, aby uzyskać ocenę cząstkową.

W kolejnych 3 poleceniach należy opisać eksperymenty i obserwacje, których użyłeś do rozróżnienia określonych par związków. Opisz eksperymenty w następujący sposób: $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl} + 1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Użyj następujących niezależnych od języka kodów kolorów: **N**: bezbarwny, **R**: czerwony, **G**: zielony, **B**: niebieski, **Y**: żółty, **O**: pomarańczowy **P**: różowy **V**: fioletowy, **Br**: brązowy, **Bk**: czarny, i ich kombinacje: **YG**: żółtozielony, **BG**: niebieskozielony itd.



1.5. W arkuszu odpowiedzi **podaj** eksperymenty i obserwacje, których użyłeś do rozróżnienia $(\text{COOH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$. **Opisz** eksperyment w kolumnie „EXP”, **podaj** kod wskaźnika w kolumnie „ABCD” i **podaj** kod obserwowanego koloru w kolumnie „COLOR”. Upewnij się, że dysponujesz obserwacjami dla obu roztworów.

1.6. W arkuszu odpowiedzi **podaj** eksperymenty i obserwacje, których użyłeś do rozróżnienia $\text{NaOH} - \text{Na}_3\text{PO}_4$. **Opisz** eksperyment w kolumnie „EXP”, **podaj** kod wskaźnika w kolumnie „ABCD” i kod obserwowanego koloru w kolumnie „COLOR”. Upewnij się, że dysponujesz obserwacjami dla obu roztworów.

1.7. W arkuszu odpowiedzi **podaj** eksperymenty i opisz obserwacje, które wykorzystałeś do rozróżnienia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$. **Opisz** eksperyment w kolumnie „EXP”, **podaj** kod wskaźnika w kolumnie „ABCD”

i kod obserwowanego koloru w kolumnie „COLOR”. Upewnij się, że dysponujesz obserwacjami dla obu roztworów.

1.8. Wybierz kod literowy wskaźnika, który wyraźnie zmienia barwę przy dwóch wartościach pH i **podaj** jego barwę między tymi dwoma zmianami, używając kodów kolorów.

1.9. Podaj barwy wskaźników w roztworach o $\text{pH} \approx 1,5$ i $\text{pH} \approx 13$, używając kodów kolorów.

1.10. Wymień kody literowe wskaźników w kolejności ich rosnącej wartości pH przejścia. Zaczynj od wskaźnika, który zmienia barwę w najbardziej kwaśnym środowisku i upewnij się, że wskaźnik „trójkolorowy” pojawia się dwukrotnie.

Zadanie 2. Miareczkowanie na wadze

Sprzęt i materiały

Pozycja	Etykieta	Ilość	Lokalizacja
Pudełko zawierające materiały do Zadania 2		1	na stanowisku laboratoryjnym, po zdjęciu z półki
Waga elektroniczna (dokładność 0,01 g)		1	pudełko
Kolby stożkowe (250 cm ³)		3	pudełko
Plastikowe kubki (250 cm ³)		24	pudełko
Plastikowe pipety z podziałką (zakraplacze) (3 cm ³)		15	pudełko
Plastikowe szpatułki		3	pudełko
1% roztwór skrobi	Skrobia (Starch)	7 cm ³	mała fiolka, pudełko
1% roztwór CuSO ₄	CuSO ₄	7 cm ³	mała fiolka, pudełko
Stały Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	6 g	mała fiolka, pudełko
Stały KI	KI	10 g	mała fiolka, pudełko
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	30 cm ³	Probówka wirówkowa, pudełko
-1% roztwór KI	KI, kod zawodnika	50 cm ³	Probówka wirówkowa, pudełko
-1% roztwór KMnO ₄	KMnO ₄ , kod zawodnika	100 cm ³	butelka z ciemnego szkła, pudełko
-0,6% roztwór HCOONa	HCOONa, kod zawodnika	80 cm ³	plastikowa butelka, pudełko
1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ (roztwór)	H ₂ SO ₄	80 cm ³	plastikowa butelka, pudełko
20% roztwór HCl	HCl	180 cm ³	plastikowa butelka, pudełko
5% roztwór NaOH	NaOH	50 cm ³	plastikowa butelka, pudełko
Nasycony roztwór BaCl ₂	BaCl ₂	50 cm ³	plastikowa butelka, pudełko
Kalkulator		1	stanowisko laboratoryjne
Długopis		1	stanowisko laboratoryjne
Marker permanentny		1	stanowisko laboratoryjne
Woda destylowana		1	tryskawka
okulary ochronne		1	stanowisko laboratoryjne
Ręcznik papierowy		1 rolka	stanowisko laboratoryjne
Pojemniki na odpady dla części A, C, D (bez organicznych)	Waste (A, C, D)		Wyciągi
Pojemniki na odpady dla części B (organiczne)	Waste (B)		Wyciągi
Rękawice nitrylowe			obok tablicy
Pojemniki na wodę destylowaną	H ₂ O		stanowiska laboratoryjne

Mangan cechuje się zróżnicowaną charakterystyką chemiczną i jest szeroko stosowany w klasycznej chemii analitycznej. Najczęściej używany związek manganu,

nadmanganian potasu, jest silnym utleniaczem, którego zachowanie zmienia się w zależności od pH. W tym zadaniu przyjrzymy się reakcjom nadmanganianu i jonów jodkowych w różnych środowiskach.

Ogólny sposób postępowania

Zamiast dokładnego sprzętu wolumetrycznego (np. biuret, pipet, kolb miarowych), zostanie użyta **waga** w celu dokładnego pomiaru masy odczynnika i roztworów titranta.

- Jako pojemników należy używać jednorazowych plastikowych kubków (z wyjątkiem części B). Wymieszaj ich zawartość przez ostrożne wirowanie.
- Przenoszenie roztworów najlepiej wykonywać za pomocą plastikowych jednorazowych zakraplaczy z podziałką, które mogą być również używane do pomiaru objętości.
- Regularnie zeruj wagę bez obciążenia (naciśnij przycisk TARE). Przed użyciem wyznacz i zapisz masę każdego pojemnika. W innych przypadkach zalecamy nie używać przycisku tarowania.
- Nigdy nie pozostawiaj obciążenia na wadze przez dłuższy czas i nigdy nie przeciążaj wagi (nakładając łącznie więcej niż 500 gramów), ponieważ czujniki mogą ulec uszkodzeniu. Wszystkie butelki mieszczą się w tym limicie.
- Zapisz wszystkie wyznaczone masy w odpowiednich polach arkusza odpowiedzi.
- Dodaj odczynniki wyjściowe do pojemnika; wyznacz i zapisz wymagane masy. Zdejmij pojemnik z wagi.
- Podczas miareczkowania należy zmierzyć łączną masę titranta, jego pojemnika i pipety użytej do jego dodania. Zapisz tę masę przed miareczkowaniem i po osiągnięciu punktu końcowego.
- Nigdy nie wykonuj miareczkowania na wadze, ponieważ ma ona wbudowaną kompensację powolnych zmian (tj. kropli), a zatem wyniki mogą być niedokładne, jeśli będziesz dodawać po kropli do pojemnika stojącego na wadze.
- Kontynuuj dodawanie odczynnika aż do zakończenia reakcji. Zapisz łączną masę titranta, jego pojemnika i pipety użytej do jego dodawania. Odejmij masę użytego roztworu titranta.
- Punkty krytyczne różnią się od zwykłego miareczkowania. Zewnętrzna powierzchnia pojemników nie powinna ulec zamoczeniu. Dodanie czegokolwiek do ważonej kolby reakcyjnej lub przeniesienie reagenta z ważonego pojemnika wymaga uwagi i rozważenia.
- Jak zwykle w chemii analitycznej, w razie potrzeby należy powtórzyć całą procedurę. Odtwarzalność tej metody jest porównywalna, ale nie tak wysoka jak w przypadku miareczkowania wolumetrycznego. Podaj swoje poszczególne wyniki i wartość przyjętą do obliczeń.
- Jeśli waga będzie niedociążona (na wyświetlaczu pojawi się |_____|), naciśnij i przytrzymaj przycisk ON/OFF, aby wyłączyć wagę.
- Waga wyłącza się po 3 minutach bezczynności.
- W przypadku korzystania z rękawic należy trzymać ręce z dala od szalki podczas odczytu masy, aby uniknąć efektów elektrostatycznych.

- Jeśli waga zachowuje się dziwnie lub wyświetla tekst, należy poprosić o pomoc kierownika laboratorium.

W obliczeniach użyj następujących mas molowych:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KMnO_4	KI
248,18 g mol ⁻¹	158,11 g mol ⁻¹	158,03 g mol ⁻¹	166,00 g mol ⁻¹

Część A. Wyznaczanie dokładnego stężenia roztworu nadmanganianu w rozcieńczonym roztworze kwasu

Nadmanganian jest najczęściej stosowany w środowisku kwaśnym (np. rozcieńczony kwas siarkowy), ponieważ wtedy jego reakcje są zazwyczaj szybkie i przebiegają ilościowo. Masz do dyspozycji roztwór nadmanganianu (KMnO_4 , ułamek masowy około 1%).

Rozpuść około 2,5 g czystego krystalicznego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 248,18 \text{ g mol}^{-1}$) w wodzie, w plastikowym kubku, aby uzyskać około 50 g roztworu.

A.1. W arkuszu odpowiedzi **podaj** dokładne masy użyte przez Ciebie podczas przygotowywania roztworu tiosiarczuanu.

A.2. **Oblicz** ułamek masowy (w_1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($M = 158,11 \text{ g mol}^{-1}$) w przygotowanym przez Ciebie roztworze.

- Dodaj 5 g roztworu nadmanganianu do plastikowego kubka i zapisz jego dokładną masę.
- Dodaj 10 cm³ 1 mol dm⁻³ H_2SO_4 i 2 g **stałego** KI.
- Natychmiast miareczkuj powstały jod roztworem tiosiarczuanu.
- Dodaj 10 kropli roztworu skrobi w pobliżu punktu końcowego.
- W razie potrzeby powtórz miareczkowanie.

A.3. **Zapisz** wyniki wszystkich surowych pomiarów (masy z wagi) w arkuszu odpowiedzi, które są wymagane do podania danych w pytaniu A.4.

A.4. **Zapisz** masy z Twoich miareczkowań w tabeli w arkuszu odpowiedzi. Dla każdego miareczkowania **wypełnij** kolumnę. **Podaj** masę roztworu KMnO_4 ($m(\text{KMnO}_4)$) i masę roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$) oraz **oblicz** masę roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiadającą 5,00 g roztworu nadmanganianu ($m_{5,00\text{g}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$).

A.5. **Podaj** przyjętą wartość masy roztworu tiosiarczuanu (m_1) potrzebną dla 5,00 g roztworu nadmanganianu.

A.6. **Podaj** uzgodnione równania, w postaci jonowej, opisujące przebieg miareczkowania.

A.7. **Oblicz** ułamek masowy (w_2) KMnO_4 ($M = 158,03 \text{ g mol}^{-1}$) w roztworze nadmanganianu.

Część B. Reakcja jodku i nadmanganianu w stężonym roztworze kwasu solnego

W obecności stężonego (>15%) kwasu solnego nadmanganian tworzy ten sam produkt redukcji, co w części A, ale jodek jest utleniany do innego produktu.

- Użyj kolby stożkowej. Dodaj do kolby 10 g roztworu KI (ułamek masowy około 1%) i zapisz dokładną masę roztworu.

- Dodaj 30 g 20% roztworu HCl i 5 cm³ CH_2Cl_2 .

- Natychmiast rozpocznij powolne miareczkowanie roztworem nadmanganianu, intensywnie mieszając ruchem wirowym. Obserwuj masę butelki zawierającej titrant, a nie mieszaniny reakcyjnej.

- Punktem końcowym miareczkowania jest moment, w którym kolor pojawiający się podczas miareczkowania całkowicie znika z fazy organicznej.

- W pobliżu punktu końcowego należy pozostawić wystarczająco dużo czasu na ustanowienie się równowagi podziału między dwiema fazami.

- W razie potrzeby powtórz miareczkowanie.

- Jeśli chcesz ponownie użyć kolby, wyrzuć jej zawartość do pojemnika oznaczonego „Waste B” pod wyciągiem. Umyj ją w zlewie i osusz z zewnątrz papierowym ręcznikiem.

B.1. W arkuszu odpowiedzi **zapisz** wyniki wszystkich surowych pomiarów (masy z wagi), które są wymagane do podania danych w pytaniu B.2.

B.2. W tabeli w arkuszu odpowiedzi **zapisz** masy uzyskane w wyniku miareczkowania. Dla każdego miareczkowania **wypełnij** kolumnę. **Podaj** masę roztworu KI ($m(\text{KI})$) i masę roztworu KMnO_4 ($m(\text{KMnO}_4)$) oraz **oblicz** masę roztworu KMnO_4 , potrzebną dla 10,00 g roztworu KI ($m_{10,00\text{g}}(\text{KMnO}_4)$).

B.3. **Podaj** przyjętą wartość masy roztworu nadmanganianu (m_2) odpowiadającą 10,00 g roztworu KI.

B.4. **Zaznacz** w arkuszu odpowiedzi kolor fazy organicznej przed końcem miareczkowania i substancję będącą źródłem tego koloru: a) fioletowy MnO_4^- ; b) fioletowy I_2 ; c) brązowy MnO_4^- ; d) brązowy I_2

B.5. **Wybierz** w karcie odpowiedzi wyjaśnienie, dlaczego kolor nadmiaru nadmanganianu nie jest widoczny po zakończeniu miareczkowania.

- Jony nadmanganianowe ulegają dysproporcjonowaniu i brązowieją w bardzo kwaśnych roztworach.
- Jony nadmanganianowe reagują z obecnymi jonami chlorkowymi.
- Jony nadmanganianu reagują z dichlorometanem.
- Kolor nadmanganianu jest widoczny tylko w roztworze wodnym.

B.6. **Oblicz** stosunek stechiometryczny nadmanganianu i jodku, $n(\text{MnO}_4^-)/n(\text{I}^-)$ dla reakcji miareczkowania, wykorzystując przybliżony skład roztworu jodku (1%). **Pokaż** przebieg obliczeń.

B.7. **Podaj** stopień utlenienia jodu (liczba całkowita) w utworzonym dominującym produkcie. **Pokaż** sposób postępowania.

Uwaga: Najlepsze oceny niekoniecznie są przyznawane za pomiary odtwarzające w ich wynikach oczekiwane wartości całkowite.

B.8. Można założyć, że reakcja prowadząca do tego produktu przebiega ilościowo. **Oblicz** dokładny ułamek masowy (w_3) KI ($M = 166,00 \text{ g mol}^{-1}$) w roztworze. **Pokaż** sposób postępowania.

Część C. Reakcja nadmanganianu w silnie zasadowym roztworze

Nadmanganian jest silnym utleniaczem również w bardzo zasadowych roztworach, ale produktem redukcji jest zielony jon manganianowy (MnO_4^{2-}). Należy ściśle przestrzegać podanej **kolejności** kroków postępowania.

- Dodaj 5 g roztworu KMnO_4 do plastikowego kubka i zapisz jego dokładną masę.
- Dodaj 5 cm^3 nasyconego roztworu BaCl_2 .
- Dodaj 10 kropli 1% roztworu CuSO_4 w celu skatalizowania reakcji miareczkowania.
- Dodaj $2,5 \text{ cm}^3$ 5% roztworu NaOH.
- Natychmiast rozpocznij miareczkowanie roztworem HCOONa . Titrant należy zawsze dodawać kroplami.
- Gdy titrant jest dodawany powoli, pożądany niebiesko-czarny osad manganianu baru pojawia się na początku miareczkowania. Należy kontynuować dodawanie titranta kroplami do punktu końcowego.
- Ciemny osad utrudnia obserwację roztworu, ale obecność lub nieobecność nieprzereagowanego nadmanganianu w roztworze można wyraźnie zobaczyć na białym tle.
- W razie potrzeby powtórz miareczkowanie

C.1. Zapisz wyniki wszystkich surowych pomiarów (masy z wagi) w arkuszu odpowiedzi, które są wymagane do podania danych w pytaniu C.2.

C.2. Zapisz masy otrzymane z miareczkowania w tabeli w arkuszu odpowiedzi. Dla każdego miareczkowania **wypełnij** kolumnę. **Podaj** masę roztworu KMnO_4 ($m(\text{KMnO}_4)$) i masę roztworu HCOONa ($m(\text{HCOONa})$) oraz **oblicz** masę roztworu HCOONa potrzebną dla 5,00 g roztworu nadmanganianu ($m_{5,00\text{g}}(\text{HCOONa})$).

C.3. Podaj przyjętą wartość masy roztworu mrówczanu (m_3) potrzebną dla 5,00 g roztworu nadmanganianu.

C.4. Podaj zbilansowane równanie (w postaci jonowej) utleniania mrówczanu nadmanganianem w silnie zasadowym roztworze w obecności chlorku baru. **Wskaż** stan skupienia (s = ciało stałe, g = gaz, aq = roztwór wodny, l = ciecz) dla każdego produktu i substratu.

Część D. Reakcja jodku i nadmanganianu w silnie zasadowym roztworze

Jodek wytworzy w tych warunkach produkt utleniania różniący się od produktu w części A i B.

Wykonaj 5-krotne rozcieńczenie roztworu KI. Przygotuj około 40 g rozcieńczonego roztworu.

D.1. Podaj dokładne masy użyte podczas przygotowywania rozcieńczonego roztworu KI.

D.2. Oblicz ułamek masowy (w_4) KI w przygotowanym przez Ciebie rozcieńczonym roztworze.

Należy ściśle **przestrzegać kolejności** kroków.

- Dodaj 1 cm^3 5% roztworu NaOH do plastikowego kubka.
- Dodaj 3 g Twojego **rozcieńczonego** roztworu KI i zapisz jego dokładną masę.
- Dodaj 10 g Twojego roztworu KMnO_4 i zapisz jego dokładną masę.
- Dodaj 10 kropli 1% roztworu CuSO_4 w celu skatalizowania reakcji miareczkowania.
- Następnie dodaj 5 cm^3 nasyconego roztworu BaCl_2 .
- Mieszanina stanie się jeszcze ciemniejsza z powodu tworzenia się niebieskawo-czarnego osadu manganianu baru.
- Natychmiast rozpocznij miareczkowanie roztworem HCOONa . Titrant należy zawsze dodawać kroplami.
- Ciemny osad utrudnia obserwację roztworu, ale obecność lub nieobecność nieprzereagowanego nadmanganianu w roztworze można zaobserwować na białym tle.
- W razie potrzeby powtórz miareczkowanie.

D.3. Zapisz wszystkie surowe pomiary (masy z wagi) w arkuszu odpowiedzi, które są wymagane do podania danych w D.4.

D.4. W arkuszu odpowiedzi **zapisz** w tabeli masy wynikające z miareczkowania. Dla każdego miareczkowania **wypełnij** kolumnę.

Podaj masę roztworu KI ($m(\text{KI})$), masę roztworu KMnO_4 ($m(\text{KMnO}_4)$) i masę roztworu HCOONa ($m(\text{HCOONa})$).

D.5. Dla każdego miareczkowania **oblicz** masę roztworu KMnO_4 , który przereagował z 10,00 g rozcieńczonego roztworu KI ($m_{10,00\text{g}}(\text{KMnO}_4)$). **Zapisz** zaakceptowaną przez Ciebie wartość (m_4).

D.6. Oblicz stosunek stechiometryczny nadmanganianu i jodku, $n(\text{MnO}_4^-) / n(\text{I}^-)$ dla reakcji w silnie zasadowym roztworze. **Pokaż** przebieg obliczeń.

Uwaga: Najlepsze oceny niekoniecznie są przyznawane za pomiary odtwarzające oczekiwane wartości całkowite wyników.

D.7. Podaj całkowity stopień utlenienia jodu w produkcie(-ach).

Prof. dr hab. Marek Orlik
 Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
 Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
 Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
 Dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz.
 Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
 Dr hab. Piotr Kwiatkowski
 Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Cyklopeptydy

jako leki



Foto - Adobe Stock

Joanna Kurek

Od kilku dziesięcioleci naukowcy coraz intensywniej wyodrębniają z organizmów, zarówno zwierzęcych, jak i roślinnych, różnorodne związki o działaniu biologicznym, które w następnie okazują się substancjami o ważnym działaniu farmakologicznym. Takie naturalne związki stają się następnie inspiracją do syntetyzowania różnorodnych ich pochodnych, gdyż często nawet niewielka zmiana w budowie konkretnego podstawnika w cząsteczce związku wywołuje kolosalną zmianę w jego aktywności biologicznej. W ten sposób powstają potencjalne leki, które w przyszłości mogą stworzyć nowe rozwiązania dla pacjentów borykających się z różnymi chorobami.

Zbudowane z aminokwasów peptydy i białka to naturalne biocząsteczki, które wchodzi w skład organizmów zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych. W związku ze skomplikowaniem przestrzennej budowy białek, wyróżniamy struktury II-, III- i IV-rzędowe. Natomiast I-rzędowa struktura opisuje sekwencję, czyli kolejność występowania poszczególnych reszt aminokwasowych w łańcuchu peptydowym. Struktury te w swojej budowie posiadają też mostki disiarczkowe oraz oddziaływania pomiędzy odpowiednimi fragmentami w postaci wiązań wodorowych. Natura w przypadku i tej grupy związków potrafi jednak zaskakiwać, gdyż w przyrodzie występują także **cyklopeptydy**, odznaczające się szczególnym działaniem na organizm człowieka oraz zwierząt, na tyle skutecznie, że wybrane z nich, na podstawie odpowiednich badań, zostały zaakceptowane jako leki na różnorodne schorzenia. Substancje takie odznaczają się przy tym niską toksycznością, pozostają stabilne w ustroju i wykazują wysokie powinowactwo

w wiązaniu się do określonych celów biologicznych np. receptorów. Ponadto, naturalnie występujące cyklopeptydy można otrzymać także na drodze syntezy laboratoryjnej.

Naturalne cyklopeptydy jako leki

Spośród naturalnie występujących cyklopeptydów pochodzących z różnych źródeł w ostatnim stuleciu dzięki strategiom badań przesiewowych udało się pozyskać wiele cyklicznych leków peptydowych. W ciągu ostatnich 20 lat możliwe stało się opracowywanie nowych leków na bazie cyklicznych peptydów.

FDA – co to jest?

Na samym początku warto wspomnieć, w jaki sposób dane związki zyskują miano leku i zostają wprowadzone na legalny rynek farmaceutyczny. Po wieloletnich badaniach danego związku i stwierdzeniu, że jest bezpieczny dla ludzi i skuteczny w leczeniu określonego schorzenia, jego wprowadzenie na rynek wymaga akceptacji odpowiedniego organu. W Stanach Zjednoczonych jest nim FDA (*Food and Drug Administration*), czyli Agencja Żywności i Leków, utworzona 30 czerwca 1906 roku przez Harveya Washingtona Wileya. Do jej zadań należy także kontrola żywności, suplementów diety, paszy dla zwierząt, kosmetyków, urządzeń medycznych i niemedycznych, np. emitujących promieniowanie, różnych materiałów biologicznych, a także preparatów krwiopochodnych. FDA znana jest ze stawiania rygorystycznych warunków producentom żywności i leków, a produkty przez nią zatwierdzone uznawane są także poza Stanami Zjednoczonymi za preparaty bezpieczne i o dobrej jakości. Odpowiednikiem FDA w Europie jest *European Medicines Agency*.

Cyklopeptydy jako leki

Cyklopeptydy charakteryzują się specyficznymi właściwościami biochemicznymi i terapeutycznymi, uzyskując dzięki temu różnorodne zastosowania w przemyśle farmaceutycznym. Stanowią one rodzinę związków pochodzenia naturalnego wraz z ogromną ilością syntetycznych pochodnych, które zostały otrzymane podczas poszukiwania nowych leków przeciwnowotworowych, przeciwzapalnych, przeciwbólowych, przeciwgrzybiczych oraz innych. Mechanizm działania cyklicznych peptydów jest skomplikowany i uzależniony od celu biologicznego, jednak na poziomie molekularnym polega na przestrzennym oddziaływaniu cząsteczek leków i określonych receptorów. Oddziaływanie to jest zależne od

struktury drugorzędowej peptydu, ładunku i hydrofobowości oraz jego właściwości amfipatycznych (jednoczesnego wykazywania właściwości hydrofilowych i hydrofobowych).

W Tabeli 1 zestawiono cyklopeptydy, które funkcjonują na rynku farmaceutycznym jako leki.

Charakterystyka wybranych cyklopeptydów

Poniżej zostanie zwięźle omówionych 18 cyklopeptydów, które zostały zatwierdzone do użytku klinicznego i wprowadzone na rynek farmaceutyczny w ostatnich 20 latach. W przypadku części z nich zostaną zaprezentowane także struktury ich cząsteczek. Cyklopeptydy ze względu na sposób działania podzielić można na te, które

Tabela 1. Cyklopeptydy zatwierdzone jako leki: ich nazwy, data zatwierdzenia, miejsce działania, pochodzenie,

Nr	Nazwa związku	Nazwa handlowa	Sposób podania	Data zatwierdzenia przez FDA	Działanie	Miejsce działania (cel)	Pochodzenie
1.	romidepsyna	Istodax	infuzja	2009	przeciwnowotworowe	deacetylaza histonowa (HDAC)	naturalne
2.	woklosporyna	Lupkynis	doustny	2021	toczniowe zapalenie nerek	kalcyneuryna	półsyntetyczne
3.	zykonotyd	Prialt	dooponowo	2004	przeciwbólowe (na silny i przewlekły ból)	kanały wapniowe	syntetyczne
4.	linaklotyd	Linacotide Constella	doustny	2012	zespół jelita drażliwego	cyklaza guanylanowa	syntetyczne
5.	plekanatyd	Trulance	doustny	2017	zespół jelita drażliwego przewlekłe idiopatyczne zaparcia	cyklaza guanylanowa	syntetyczne
6.	pasyreotyd	Signifor	iniekcja podskórna lub domięśniowa	2012	choroba Cushinga akromegalia	receptor somatostatynowy	syntetyczne
7.	lanreotyd	Somatuline	iniekcja podskórna	2007 2017	akromegalia zespół rakowiaka	receptor somatostatynowy	syntetyczne
8.	wazopresyna	Vasostrikt Pitressin	iniekcja dożylna	2014	hormon antydiuretyczny	receptor wazopresynowy	naturalne
9.	terlipresyna	Teripressin/ Glypressin	iniekcja dożylna	2009	leczenie krwawienia żyłaków przelyku	receptor wazopresynowy	syntetyczne
10.	bremelanotyd	Vyleesi	iniekcja podskórna doustny	2019	leczenie zaburzeń libido bezsenności	receptor melanokortyny	syntetyczne
11.	setmelanotyd	Imcivree	iniekcja	2020	leczenie otyłości i kontroli uczucia głodu	receptor melanokortyny	
12.	daptomycyna	Cubicin	infuzja	2005	antybiotyczne	formowanie porów membrany	naturalne
13.	telawancyna	Vibativ	infuzja	2009	antybiotyczne (bakteryjne zapalenie płuc)	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne
14.	dalbawancyna	Dalvance Xydalba	infuzja	2014	antybiotyczne (zapalenia bakteryjne skóry)	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne
15.	orytawancyna	Orbactiv	infuzja	2014	antybiotyczne (zapalenia bakteryjne skóry)	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne
16.	kaspofungina	Cancidas	infuzja	2001	przeciwgrzybicze	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne
17.	mykafungina	Mycamine	infuzja	2005	przeciwgrzybicze	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne
18.	anidulafungina	Eraxis	infuzja	2006	przeciwgrzybicze	synteza ściany komórkowej	półsyntetyczne

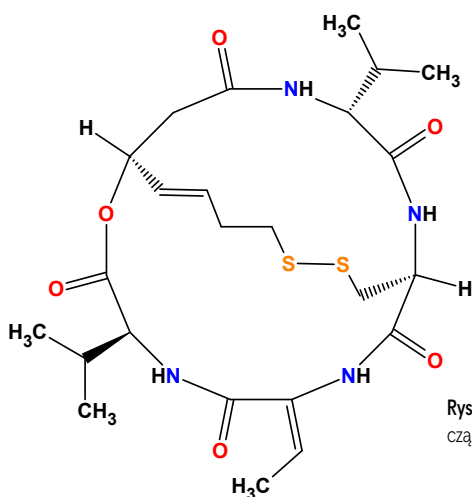
oddziałują z docelowymi białkami wewnątrzkomórkowymi i tymi pozakomórkowymi (zewnątrzkomórkowymi).

Cyklopeptydy oddziałujące na białka wewnątrzkomórkowe

Do cyklopeptydów, które w mechanizmie swojego działania wpływają na białka czy enzymy wewnątrzkomórkowe zaliczyć należy: romidepsynę i woklosporynę. Są to zarazem jedyne cyklopeptydy zatwierdzone w ostatnich dwóch dekadach, których celem są białka wewnątrzkomórkowe.

Romidepsyna, o wzorze sumarycznym $C_{24}H_{36}N_4O_6S_2$, jest bicyklicznym peptydem naturalnie występującym u bakterii *Chromobacterium violaceum* i z nich wyizolowanym w 1994 r. W 2009 roku związek ten został zatwierdzony przez FDA do leczenia chłoniaka skórno T-komórkowego (CTCL). Romidepsynę można także otrzymywać syntetycznie, jednak głównym jej źródłem jest proces fermentacji zachodzący u wspomnianych bakterii. Częsteczka romidepsyny ma stosunkowo mało skomplikowaną budowę w porównaniu z innymi cyklopeptydami, które zostaną poniżej omówione, a jej cechą charakterystyczną jest łańcuch węglowodorowy zawierający mostek disiarczkowy usytuowany wewnątrz cyklicznego układu (Rys. 1). W trakcie działania romidepsyny w komórce dochodzi do redukcji mostka disiarczkowego do dwóch grup tiolowych $-SH$, mających zdolność do chelatowania jonów cynku, które inaczej przyłączałyby się do enzymu deacetylazy histonowej (HDAC). W ten sposób romidepsyna hamuje działanie tego enzymu, indukując apoptozę komórek. W podaniu dożylnym okres półtrwania romidepsyny wynosi 3,5 godziny.

Woklosporyna, o wzorze sumarycznym $C_{62}H_{111}N_{11}O_{12}$, jest półsyntetyczną pochodną cyklosporyny A (modyfikacja następuje w jednym miejscu cząsteczki), która wykazuje korzystniejszą od niej siłę działania i stabilność metaboliczną. Zarówno cyklosporyna A, jak i woklosporyna zbudowane są z 11 reszt aminokwasowych. Cyklosporyna A jest substancją pochodzenia naturalnego pozyskaną w 1971 roku z grzybów należących do gatunku *Tolypocadium inflatum*. Woklosporyna odgrywa ważną rolę w hamowaniu proliferacji komórek T oraz zapobieganiu uwalnianiu cytokin prozapalnych poprzez blokowanie aktywności kalcyneuryny.



Rysunek 1. Wzór strukturalny cząsteczki romidepsyny.



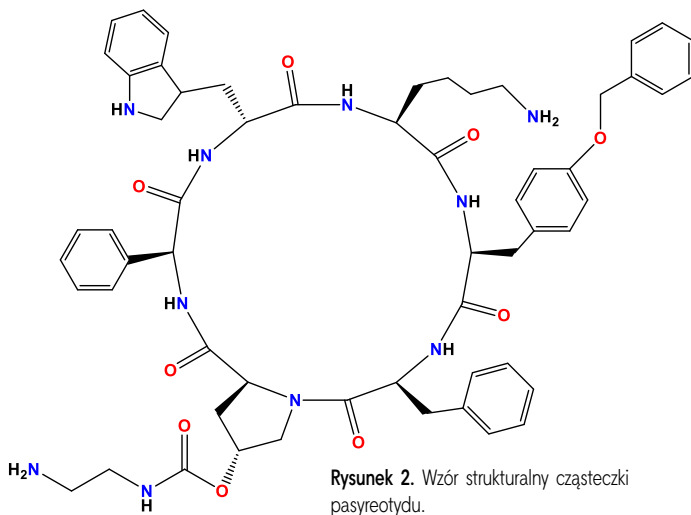
Foto - Dreamstime

Cyklopeptydy oddziałujące na białka zewnątrzkomórkowe

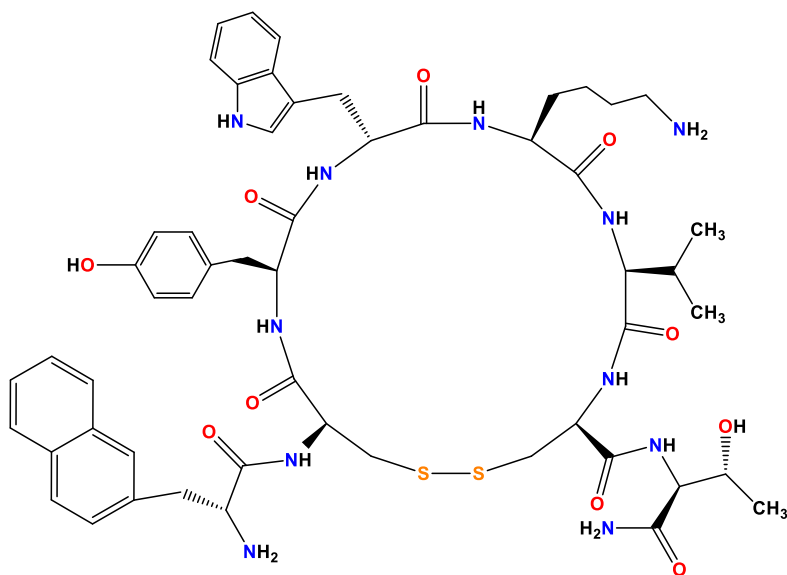
Zykonotyd jest cyklopeptydem będącym syntetycznym odpowiednikiem konotoksyny – peptydu wyizolowanego z jadu morskiego ślimaka *Conus magus*. Częsteczka konotoksyny zbudowana jest z 25 reszt aminokwasowych, przy czym 6 z nich to ugrupowania cysteiny tworzące 3 mostki disiarczkowe. Zykonotyd jako silny i selektywny bloker kanałów wapniowych typu N, został zatwierdzony do leczenia silnego bólu przewlekłego.

Linaklotyd o wzorze sumarycznym $C_{59}H_{79}N_{15}O_{21}S_6$ jest cyklicznym peptydem o cząsteczce składającej się z 14 reszt aminokwasowych, a jego przestrzenna struktura stabilizowana jest poprzez 3 mostki disiarczkowe. Został opracowany w latach 90. XX w., jest pierwszym w swojej klasie produktem o wysokim powinowactwie do cyklazy guanylanowej-C i poprzez działanie na ten receptor blokuje odczuwanie bólu oraz umożliwia wnikanie płynów z ciała do jelita, następnie umożliwiając wypróżnienie.

Plekanatyd o wzorze sumarycznym $C_{65}H_{104}N_{18}O_{26}S_4$ jest cyklicznym peptydem zbudowanym z 16 reszt aminokwasowych (strukturalnie prawie identycznym z ludzką uroguanyliną), zawierającym w cząsteczce trzy mostki dwusiarczkowe, przyjmującym aktywne konformacje właściwe dla wiązania cyklazy guanylanowej-C. Plekanatyd jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, wobec czego może być przyjmowany doustnie. Związek ten przeszedł także badania przedkliniczne pod kątem nieswoistego zapalenia jelit (IBD) i wrzodziejącego zapalenia jelita grubego, jednak jego dalsze badania w tym kierunku zostały wstrzymane.



Rysunek 2. Wzór strukturalny cząsteczki pasyreytydu.

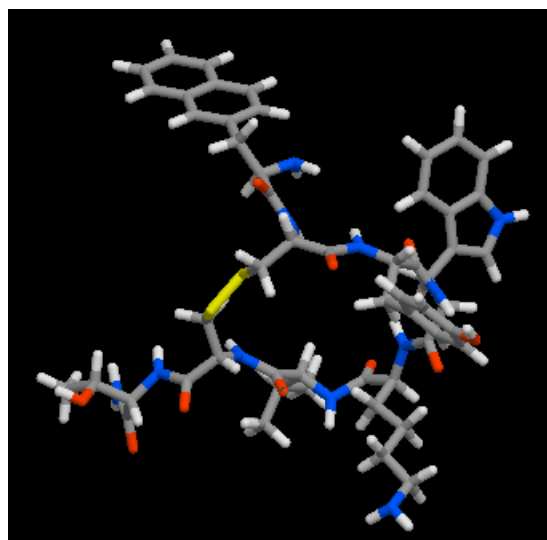


Rysunek 3. Wzór strukturalny cząsteczki lanreotydu.

Pasyreotyd o wzorze sumarycznym $C_{58}H_{66}N_{10}O_9$ (Rys. 2) jest heksapeptydem, wprowadzonym w 2012 r. lekiem drugiej generacji będącym analogiem somatostatyny, naturalnie występującego hormonu oddziałującego z receptorami somatostatyny sprzężonymi z białkiem G. Pasyreotyd blokuje uwalnianie kilku innych hormonów, w tym hormonu wzrostu i hormonu tyreotropowego (TSH), insuliny i glukagonu. Pasyreotyd jest analogiem somatostatyny o 40-krotnie większym powinowactwie do receptora somatostatyny 5 w porównaniu z innymi analogami somatostatyny. Jego działanie opiera się na zmniejszaniu ilości kortyzolu wytwarzanego przez organizm.

Lanreotyd jest oktapeptydem o sumarycznym wzorze $C_{54}H_{69}N_{11}O_{10}S_2$, także analogiem somatostatyny. Struktura cykliczna tego peptydu powstaje poprzez utworzenie mostka disiarczkowego pomiędzy cysteiną w pozycji 2 a cysteiną w pozycji 7. (Rys. 3 i Rys. 4). O ile znaczna część prezentowanych cyklopeptydów w swojej strukturze zawiera L-aminokwasy, to w przypadku lanreotydu ma on w swojej budowie dwa D-aminokwasy: 2-naftylo-alaninę i tryptofan.

Wazopresyna jest cyklicznym nonapeptydem o sumarycznym wzorze $C_{46}H_{65}N_{15}O_{12}S_2$, czyli związkem zbudowanym z 9 reszt aminokwasowych, a w cyklicznym układzie wystę-



Rysunek 4. Przestrzenne ułożenie cząsteczki lanreotydu z mostkiem disiarczkowym (kolor żółty) [Mollinspiration, dostęp 5.10.2024.]

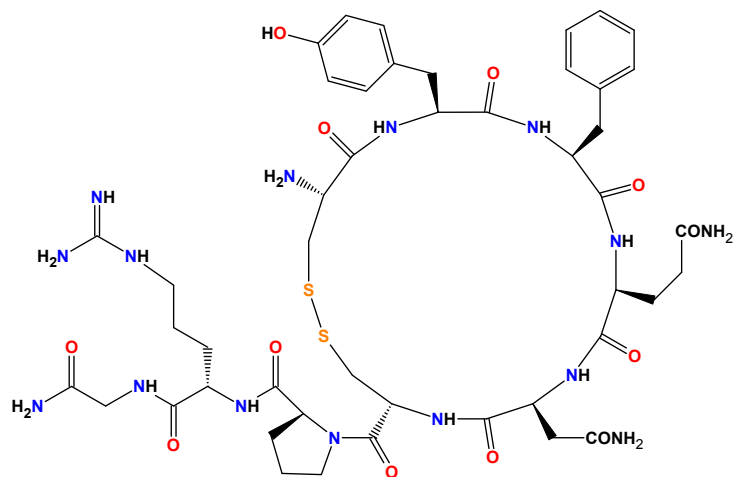
puje mostek disiarczkowy pomiędzy cysteiną 4 a cysteiną 9 (Rys. 5). Jako związek pochodzenia naturalnego w swojej budowie zawiera wyłącznie L-aminokwasy. Została ona odkryta w 1928 r., natomiast jej sekwencję ustalono w 1951 r.

Wazopresyna jest naturalnie wytwarzana w organizmie człowieka w podwzgórzu, skąd transportowana jest wypustkami nerwowymi do tylnego płata przysadki mózgowej, tam magazynowana, skąd w miarę potrzeb organizmu jest uwalniana do krwi. Związek ten jest hormonem antydiuretycznym (ADH, znanym też pod nazwą adiuretyna), co oznacza, że głównym zadaniem jest regulowanie procesu wchłaniania zwrotnego wody w komórkach nerkowych, czyli nefronach. Dzięki temu wazopresyna m.in. kontroluje poziom wody w organizmie człowieka i reguluje ilość produkowanego moczu (wykazuje działanie antydiuretyczne). Z tej przyczyny niedobór wazopresyny powoduje nadmierną utratę wody z organizmu, czego skutkiem może być występowanie bardzo silnego, stałego uczucia pragnienia. Za pośrednictwem wazopresyny regulowana jest też agregacja płytek krwi, a poza tym wpływa ona także na zachodzące w wątrobie procesy glukoneogenezy. Wazopresyna odznacza się przy tym ogromną przewagą nad innymi lekami w leczeniu wstrząsu septycznego poprzez zwiększenie ciśnienia krwi.

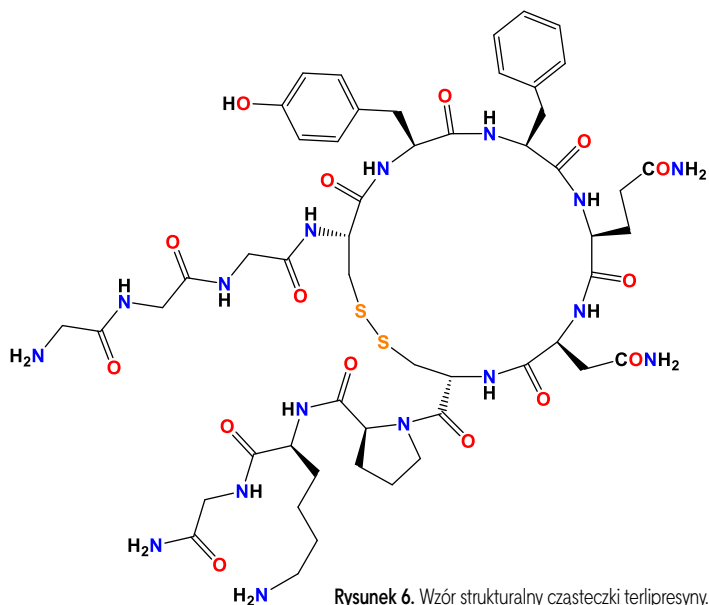
Związkiem strukturalnie bardzo podobnym do wazopresyny jest **terlipresyna** o wzorze sumarycznym $C_{52}H_{74}N_{16}O_{15}S_2$ (Rys. 6). To co odróżnia ją od wazopresyny, to reszta lizyny zamiast argininy, a także trzy dodatkowe reszty glicyny przyłączone do cysteiny.

W odróżnieniu od wazopresyny, terlipresyna jest lekiem syntetycznym, także podwyższającym ciśnienie krwi i zmniejszającym wydzielenie moczu, jednak o znacznie dłuższym działaniu (okres półtrwania wynosi 6 godzin) w porównaniu z wazopresyną (10 minut). Ponadto terlipresyna wykazuje mniej skutków ubocznych w porównaniu z wazopresyną. Terlipresyna jest lekiem podawanym wyłącznie w leczeniu szpitalnym pod ścisłą kontrolą medyczną.

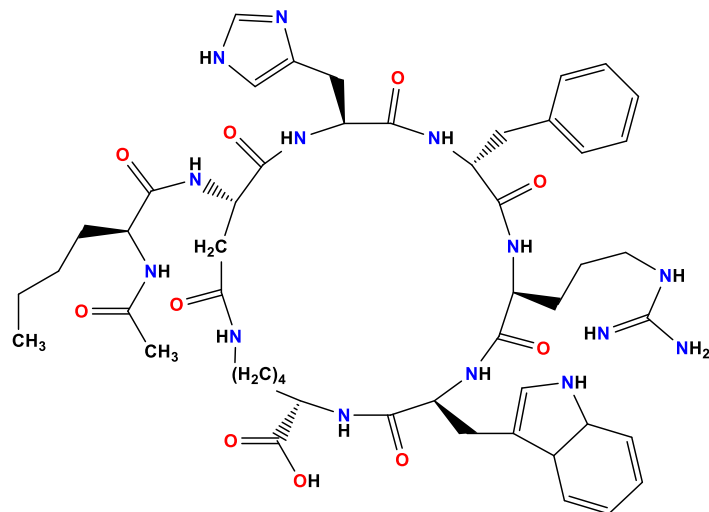
Bremelanotyd jest heptapeptydem o sumarycznym wzorze $C_{50}H_{68}N_{14}O_{10}$ (Rys. 7), od strony strukturalnej – laktamowym



Rysunek 5. Wzór strukturalny cząsteczki wazopresyny.



Rysunek 6. Wzór strukturalny cząsteczki terlipresyny.



Rysunek 7. Wzór strukturalny cząsteczki bremelanotydu.

analogiem hormonu stymulującego α -melanocyty, który stymuluje produkcję melaniny w skórze. Bremelanotyd także działa jako stymulant receptorów melanokortyny.

Setmelanotyd jest cyklicznym oktapeptydem o wzorze sumarycznym $C_{49}H_{68}N_{18}O_9S_2$, w którym także występuje mostek disiarczkowy. Związek ten działa poprzez aktywację receptora melanokortyny-4 w mózgu, który pomaga regulować głód i metabolizm, wobec czego stosowany jest jako lek w leczeniu otyłości spowodowanej wadami genetycznymi. Setmelanotyd poprawia zatem homeostazę energetyczną wytwarzając sygnalizację sytości i regulując zachowanie i procesy metaboliczne.

Cyklopeptydy o działaniu antybiotycznym

Daptomycyna jest cyklicznym lipopeptydem o wzorze sumarycznym $C_{72}H_{101}N_{17}O_{26}$, którego cząsteczka składa się z 13 aminokwasów, z których 10 jest ułożonych cyklicznie, a trzy na ogonie egzocyklicznym. Związek ten uzyskali naukowcy z *Eli Lilly and Company* pod koniec lat 80. XX wieku z promieniowca *Streptomyces Roseosporus*. Daptomycyna jest antybiotykiem stosowanym w leczeniu ogólnoustrojowych i zagrażających życiu infekcji wywołanych przez bakterie Gram-dodatnie. Daptomycyna, kiedy ulegnie agregacji, tworzy dziury w błonie komórkowej docelowych bakterii i w wyniku tego działania zakłóca krzywiznę membrany komórkowej, co w efekcie wywołuje wyciek jonów oraz zmianę potencjału membranowego. W konsekwencji dochodzi do zahamowania aktywności komórkowej białek, DNA i syntezy RNA, aż w końcu następuje apoptyczna śmierć komórek. Okres półtrwania daptomycyny w organizmie dorosłego pacjenta wynosi około 8 godzin, przy czym większość podanej dawki zostaje wydalona z moczem w niezmienionej postaci.

Telawancyna o wzorze sumarycznym $C_{80}H_{106}Cl_2N_{11}O_{27}P$, jest półsyntetyczną pochodną wankomycyny – cyklicznego glikopeptydu o działaniu bakteriobójczym. Telawancyna hamuje syntezę ściany komórkowej bakterii Gram-dodatnich przez wiązanie się z odpowiednim końcem aminokwasowym peptydoglikanu bakterii w rosnącej ścianie

komórkowej i zakłócanie polimeryzacji oraz sieciowania peptydoglikanu. Wykazuje działanie bakteriobójcze wobec szczepów *Staphylococcus aureus* opornych na metycylinę (MRSA) i innych bakterii Gram-dodatnich i dlatego znajduje zastosowanie do leczenia szpitalnego bakteryjnego zapalenia płuc u osób dorosłych. Ma także zastosowanie w powikłanych zakażeniach skórnych i do leczenia struktur skórnych spowodowanych przez bakterie Gram-dodatnie (szczepy takie jak: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus faecalis*, *Staphylococcus pyogenes*, *Staphylococcus agalactiae*, *Staphylococcus anginosus*). W związku z tym, iż przy podaniu doustnym telawancyna wykazuje słabą biodostępność, podawana jest we wlewie dożylnym, a wtedy okres półtrwania wynosi około 6,5 godz.

Dalbawancyna jest półsyntetycznym cyklicznym heptapeptydem, związkiem o wzorze sumarycznym $C_{88}H_{100}Cl_2N_{10}O_{28}$, zaliczanym do nowoczesnych lipoglikopeptydowych antybiotyków drugiej generacji, znacznie silniejszym od wankomycyny i o znacznie dłuższym od jej (4–6 godzin) okresu półtrwania (1 tydzień). Prekursorowe glikopeptydy dalbawancyny są wytwarzane przez fermentację wybranego szczepu *Nonomuraea*, a następnie przeprowadzane są kolejne dwa etapy syntezy w celu zwiększenia siły przeciwbakteryjnego działania, które polega na zakłóceniu biosyntezy ścian komórkowych bakterii. Dalbawancyna ma silne i szybkie działanie przeciwbakteryjne *in vitro* wobec szerokiego spektrum opornych i wrażliwych bakterii Gram-dodatnich, w tym *Staphylococcus aureus*, enterokoków i paciorkowców. Związek został zatwierdzony do leczenia ostrych bakteryjnych zakażeń skóry i tkanek miękkich dla wszystkich grup wiekowych: dorosłych, młodzieży i nawet dzieci w wieku od 3 miesiąca życia.

Orytawancyna jest cyklicznym glikopeptydem o wzorze sumarycznym $C_{86}H_{97}C_{13}N_{10}O_{26}$, będącym syntetycznym analogiem wankomycyny. Wykazuje działanie wobec bakterii *Enterococcus* (Gram-dodatnich), zarówno tych opornych, jak i wrażliwych na wankomycynę. Dzięki obecności lipofilowego łańcucha w cząsteczce orytawancyny następuje jej zakotwiczenie w membranie komórkowej, co jednocześnie stabilizuje dalsze oddziaływanie. Ten cyklopeptyd wydalany jest z organizmu w niezmienionej postaci. Odnacza się bar-

dzo długim okresem półtrwania – około 16 dni, co pozwala na niską częstotliwość podawania kolejnych dawek w leczeniu ostrych schorzeń bakteryjnych skóry i struktur skórnych.

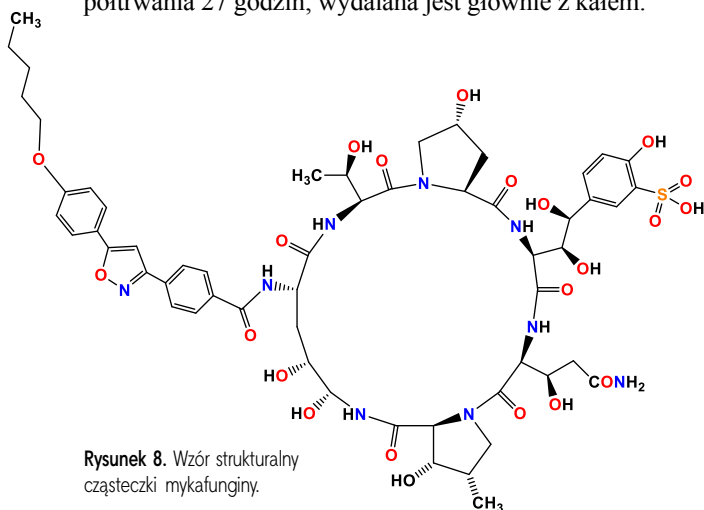
Cyklopeptydy o działaniu antygrzybiczym

Trzy ostatnie omawiane cyklopeptydy: kaspofungina, mykafungina i anidulafungina wykazują właściwości przeciwgrzybicze. Ich cząsteczki mają analogiczną strukturę cyklicznego rdzenia peptydowego.

Kaspofungina, o wzorze sumarycznym $C_{52}H_{88}N_{10}O_{15}$, jest półsyntetyczną pochodną otrzymywaną w wyniku modyfikacji pneumokandyny, naturalnego lipofilowego cyklicznego peptydu, wyizolowanego z grzybów *Glarea lozoyensis* w 1985 roku i zatwierdzonego do leczenia drożdżaków i zakażeń grzybiczych w 2001 roku. Kaspofungina inhibuje enzym syntazę 1,3-beta-glukanu, co powoduje zahamowanie syntezy beta(1,3)-D-glukanu, który jest istotnym składnikiem ściany komórkowej grzybów, w wyniku czego następuje osłabienie ściany komórkowej i jej pęknięcie. Kaspofungina ma okres półtrwania około 9 dni, metabolizowana cykliczna cząsteczka ulega otwarciu w wyniku hydrolizy, po czym wydalanie następuje z moczem.

Mykafungina, o wzorze sumarycznym $C_{56}H_{71}N_9O_{23}S$, cykliczny heksapeptyd (Rys. 8), jest półsyntetyczną pochodną echinokandyny, pochodzącej z grzyba *Coleophoma empedri*, wykazującą silne działanie przeciwgrzybicze. Poza tym, podobnie jak kaspofungina, hamuje enzym syntazę 1,3-beta-glukanu, powodując trwałe uszkodzenie ścian komórkowych grzybów. Mykafungina odznacza się słabą biodostępnością po podaniu doustnym, przeznaczona jest zatem wyłącznie do stosowania pozajelitowego, przy czym okres półtrwania wynosi około 15 godzin. Mykafungina ulega w znacznym stopniu metabolizmowi i wydalana jest z kałem.

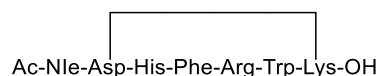
Anidulafungina, o wzorze sumarycznym $C_{58}H_{73}N_7O_{17}$, jest półsyntetycznym produktem wywodzącym się z echinokandyny. Ma ona zdolność hamowania rozwoju inwazyjnych kandydoz (wywołanych przez drożdżaki z rodzaju *Candida*) na drodze takiego samego mechanizmu, jak w przypadku dwóch wyżej wymienionych związków. Analogicznie, wykazuje także ograniczoną biodostępność przy podaniu doustnym i podawana jest zatem pozajelitowo, przy okresie półtrwania 27 godzin; wydalana jest głównie z kałem.



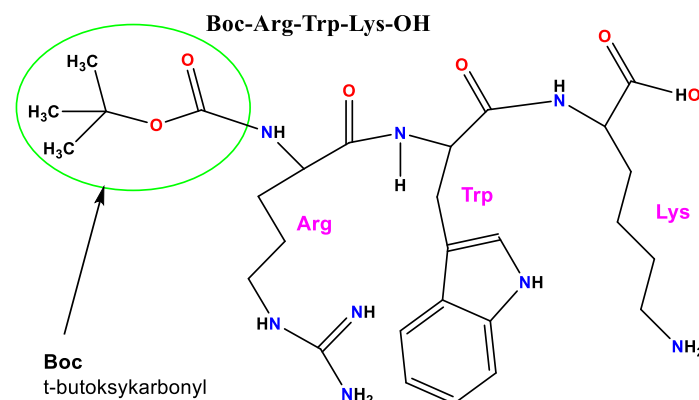
Otrzymywanie syntetycznych cyklopeptydów

Istnieje wiele metod tworzenia wiązania peptydowego, które są wykorzystywane zarówno do otrzymywania peptydów o długich łańcuchach składających się z wielu reszt aminokwasowych, jak również do syntezy cyklopeptydów. Syntezę peptydów można prowadzić dwojako, albo w fazie ciekłej (odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach) albo w fazie stałej (na stałym nośniku polimerowym, z ang. SPPS – *Solid Phase Peptide Synthesis*). W takiej wieloetapowej syntezie niezbędnymi etapami jest nałożenie blokad (odpowiednich grup funkcyjnych tzw. blokujących, uniemożliwiających zajście reakcji w danym miejscu cząsteczki związku organicznego) na poszczególne grupy funkcyjne celem zapobiegania niepożądanych reakcji pomiędzy grupami karboksylowymi i aminowymi, bądź tymi znajdującymi się w łańcuchach bocznych. Obecnie synteza tej grupy związków, w tym bremelanotydu (Rys. 7), najczęściej odbywa się z wykorzystaniem strategii syntezy w fazie stałej. Reakcja prowadzona w ten sposób polega na budowaniu łańcuchów polipeptydowych poprzez dodawanie kolejnych jednostek aminokwasowych.

Bremelanotyd posiada sekwencję aminokwasów przedstawioną schematycznie poniżej, a jako pierwszy w tej sekwencji występuje aminokwas niebiałkowy Nle, czyli norleucyna, która jest acetylowana (Ac).



W wyniku podłączania kolejnych reszt aminokwasowych, które wcześniej zostały odpowiednio zabezpieczone na właściwych grupach funkcyjnych poprzez wprowadzenie blokad, a potem ich usuwanie w odpowiedniej kolejności, powstaje peptyd o odpowiedniej sekwencji. Na Rys. 9, na przykładzie fragmentu cząsteczki bremelanotydu pokazany jest fragment łańcucha składającego się z trzech reszt aminokwasowych wraz z nałożoną blokadą na grupie aminowej argininy.



Podsumowanie

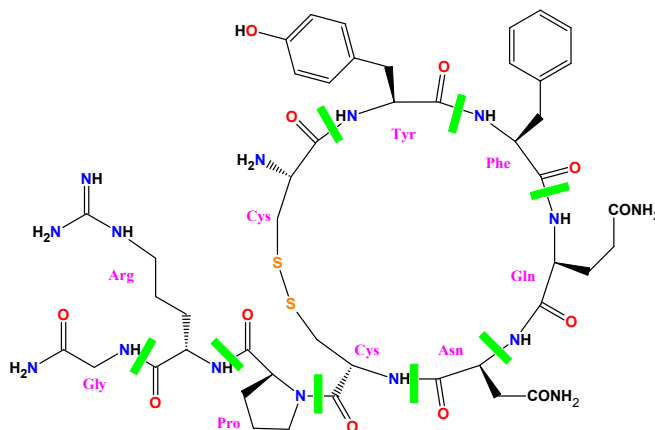
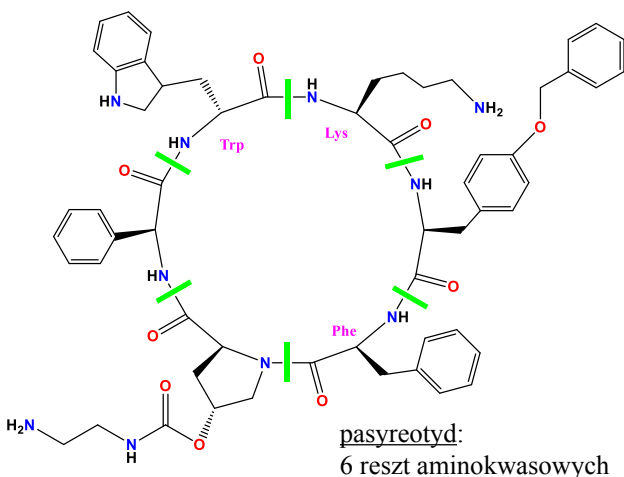
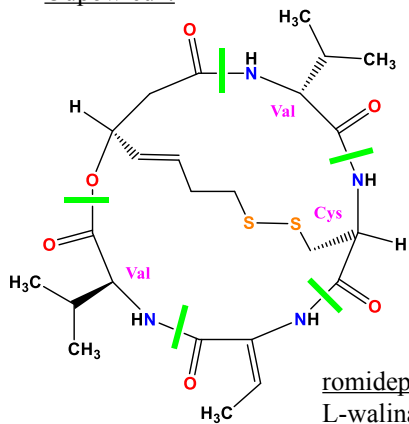
Cykliczne peptydy wzbudzają rosnące zainteresowanie naukowców, jako wyjątkowa grupa związków o wielu korzystnych właściwościach, w szczególności znajdujących zastosowanie jako leki. Odkryte w różnych naturalnych surowcach cyklopeptydy są modyfikowane w celu uzyskania związków o optymalnym działaniu leczniczym. Należy mieć nadzieję, że kolejne dziesięciolecia zaowocują nie tylko odkryciem nowych cyklopeptydów w przyrodzie, poznaniem nowych właściwości już znanych cyklopeptydów, ale także ciekawymi pochodnymi o obiecującym działaniu farmakologicznym.

Zadania.

Zadanie 1.

Przeanalizuj struktury cząsteczek cyklopeptydów, podaj aminokwasy, które powstaną w wyniku hydrolizy wazopresyny, romidopresyny i pasyreotydu. Podaj, ile reszt aminokwasowych tworzy te cyklopeptydy oraz nazwy zwyczajowe i systematyczne poszczególnych aminokwasów.

Odpowiedź:



wazopresyna:

9 reszt aminokwasowych

Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly-NH₂

Zadanie 2.

Przeanalizuj budowę cząsteczek romidepsyny i wazopresyny, a następnie zaproponuj, na podstawie znanych Ci reakcji białek, w jaki sposób można odróżnić od siebie te dwa peptydy. Uzasadnij odpowiedź.

Odpowiedź: Należy zastosować reakcję ksantoproteiny z uwagi na występowanie pierścieni benzenowych w cyklicznym układzie wazopresyny, zdolnych do reakcji nitryfikacji, a które są nieobecne w cząsteczce romidepsyny.

Zadanie 3.

Wiadomo, że rozpuszczalność bremelanotydu ($M_{C_{50}H_{68}N_{14}O_{10}} = 1025,16 \text{ g/mol}$) w wodzie wynosi 1 mg/cm^3 , a w metanolu 2 mg/cm^3 ($d_{MeOH} = 0,79 \text{ g/cm}^3$). Oblicz stężenia procentowe i molowe nasyconych roztworów bremelanotydu w obu rozpuszczalnikach. Z uwagi na nieznaczną rozpuszczalność bremelanotydu, która zasadniczo nie wpłynie na gęstość roztworu, w obliczeniach należy uwzględnić gęstości poszczególnych czystych rozpuszczalników.

Odpowiedź:

- dla wody $C_p = 0,001\%$, $C_M = 9,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$,
- dla metanolu $C_p = 0,002\%$, $C_M = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura:

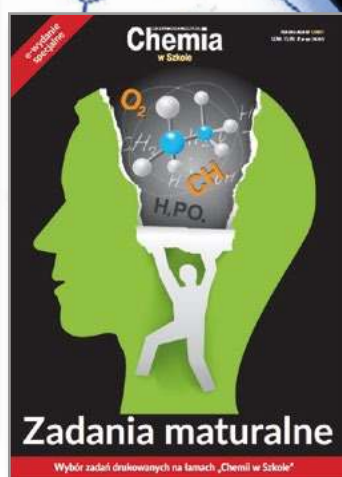
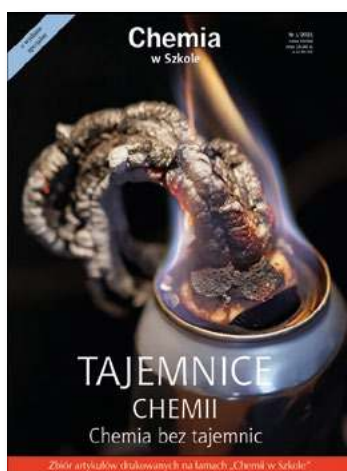
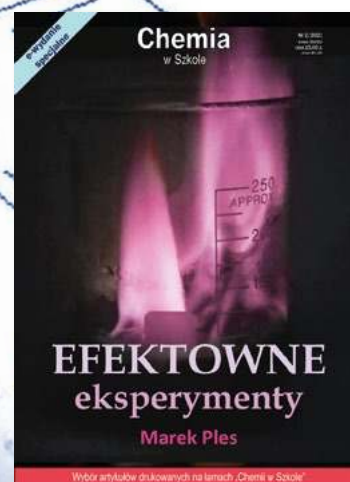
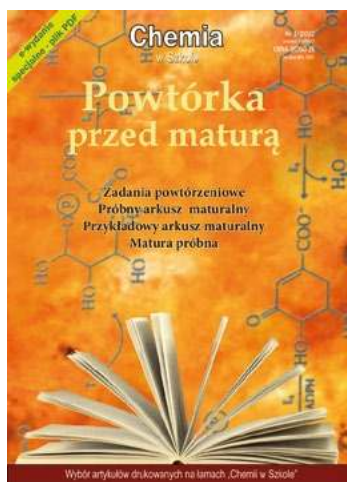
- H. Zhang, S. Chen, Cyclic peptide drugs approved in the last two decades (2001–2021), RSC Chemical Biology, 2022, 3, 18, DOI: 10.1039/d1cb00154j.
- M. Boone, P.M. Deen, Physiology and pathophysiology of the vasopressin-regulated renal water reabsorption, Pflügers Arch., 2008, 456(6):1005-24, DOI: 10.1007/s00424-008-0498-1.
- S.S. Usmani, G. Bedi, J.S. Samuel, S. Singh, S. Kalra, P. Kumar, A.A. Ahuja, M. Sharma, A. Gautam, G.P.S. Raghava, THPdb: Database of FDA-approved peptide and protein therapeutics, PLoS One, 2017, 12, 7, e0181748. DOI:10.1371/journal.pone.0181748.
- Voclosporin, in Meyler's Side Effects of Drugs, ed. J. K. Aronson, 2016, Sixteenth Edition, Elsevier, Oxford. s. 500–501.
- <https://pl.bloomtechtz.com/synthetic-chemical/peptide/bremelanotide-powder-cas-189691-06-3.html>

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Dziwny peptyd i dziwny aldehyd
- Zadania teoretyczne z 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej
- Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 2

Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



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

eprasa.pl db3c5900f6

PRENUMERATA 2025



**Przedłuż
lub
zamów!**



PRENUMERATA

Roczna

lub

Półroczna

WERSJA

Drukowana

lub

Cyfrowa – pliki PDF

Szczegóły i formularz zamówienia: www.aspress.com.pl/prenumerata/