

W obronie
wartościowości

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 1/2024

368 (LXV) indeks 354562

CENA 45,00 zł

(w tym 8% VAT)

Substancje antyodżywcze

Występowanie, znaczenie,
działanie na organizm

Grzyby i ich metabolity

Autodysocjacja wody i pH

Jak precyzyjnie obliczać
wartość pH roztworów?

DOŚWIADCZENIA

- ▶ Krwawiący metal
- ▶ Piroforyczne żelazo

Zadania teoretyczne

70. Krajowa Olimpiada
Chemiczna

Fascynujący świat biochemicznych reakcji

Chemia strachu



PRENUMERATA 2024

- Wersja drukowana lub cyfrowa – pliki PDF
- Prenumerata roczna i półroczna



Składniki sukcesu:

- Pogłębione analizy procesów chemicznych
- Problemowe artykuły o zastosowaniu chemii w życiu codziennym
- Przykłady z metodyki i praktyki szkolnej
- Opis doświadczeń chemicznych
- Zadania z olimpiad chemicznych – krajowej i międzynarodowej
- Ciekawostki i informacje naukowe



**PRZEDŁUŻ
LUB
ZAMÓW**

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



Szanowni Państwo!

Zdrzeniem serca prezentujemy okładkę pierwszego tegorocznego numeru naszego czasopisma, na której pierwszorzędne miejsce zajął... strach, a to w obawie przed odstraszeniem naszych P.T. Czytelników. Zarazem jednak wierzymy, iż ciekawość tego, czym jest „chemia strachu” okaże się ostatecznie silniejsza... Pani Aleksandra Kania zestawia w swoim opracowaniu zasadnicze związki chemiczne, powiązane z odczuwaniem silnych emocji, rysowuje mechanizmy procesów biochemicznych, a nawet odważnie proponuje dydaktyczne zastosowanie prostych reakcji chemicznych jako analogów zmian stanów emocjonalnych. Całość uwieńczona jest krzyżówką, której dawno nie było na naszych łamach...

Jakby mało było rozważań o strachu, prezentujemy także opis substancji antyodżywczych. Pani dr Joanna Kurek uświadomi jednak Państwu, jak korzystna jest wiedza o tym, ile i jakich substancji w żywności wykazuje konkurencyjne w stosunku do odżywczych działanie, a mogą to być, pozornie paradoksalnie, nawet niektóre substancje... odżywcze. Za to Pani dr inż. Anna-Maria Tryba, która w poprzednim numerze przestrzegała nas przed trującymi związkami w grzybach, tym razem zestawia ich prozdrowotne, w tym antynowotworowe, antyoksydacyjne i antybiotyczne działanie.

Bardzo rozbudowany tematycznie jest dział metodyczny, poza okładkowym opracowaniem o „chemii strachu”. Pan dr inż. Damian Mickiewicz z podziwu godną cierpliwością pomaga uczniom (i nie tylko...) przedrzeć się przez zawitości i błędy obliczeń pH, szczególnie bardzo rozcieńczonych roztworów, gdy konieczne jest uwzględnienie *odwracalnej chemicznie* autodysocjacji wody. Jest to realny i aktualny problem w nauczaniu chemii, co Autor dobitnie pokazuje... Pan mgr Marek Ples, nasz stały współpracownik i specjalista od efektywnych i pouczających eksperymentów chemicznych, tym razem wybrał żelazo w dwóch odstonach – jego odmianę piroforyczną i... roniące (niemal) krwawe „tzy”. Z kolei Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski kontynuują swój autorski wywód o pojęciu wartościowości w konfrontacji ze stopniem utlenienia, zapraszając tym samym Państwa ponownie do dyskusji na ten ważny, wciąż aktualny temat.

Tradycyjnie zamieszczamy też zadania z kolejnej już 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Lekturę urozmaica Państwu także liczne aktualne ciekawostki ze świata nauki.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Chemiczna tajemnica niesporczaków • Życiodajny kwas siarkowy? • Chemiczne rozmowy roślin
- Skutki znieczulania roślin

6 Substancje antyodżywcze w produktach spożywczych

• Joanna Kurek

Choć zapewne trudno w to uwierzyć, istnieje liczna grupa tzw. związków antyodżywczych, czyli takich, które utrudniają czy nawet hamują przyswajanie przez organizm człowieka substancji odżywczych.



13 Na grzyby, tym razem na zdrowie!

• Anna-Maria Tryba

Grzyby to źródło wielu substancji o pozytywnym bioaktywnym, wręcz prozdrowotnym działaniu, wbrew często spotykanej, mylnej opinii, iż są one takich składników pozbawione.



18 Autodysocjacja wody i pH • Damian Mickiewicz

Olimpiady i konkursy

22 70. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap I. Zadania teoretyczne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Metodyka i praktyka szkolna

33 Chemia strachu • Aleksandra Kania

W życiu codziennym, w szkole, a nawet w laboratorium chemicznym, strach może wpływać na nasze działania, decyzje i procesy poznawcze.

40 W obronie wartościowości. Cz. II. (Artykuł dyskusyjny)

• Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

W przeciwieństwie do pojęcia wartościowości, koncepcja stopnia utlenienia wydaje się pozbawiona tak szerokiej wieloznaczności.

46 Krwawiący metal – rodanki i żelazo(III) • Marek Ples

48 Piroforyczne żelazo • Marek Ples

50 Między biologią a chemią. Szóste królestwo organizmów żywych – Archaea • Rafał Simon, Marta Wąsik



Chemiczna tajemnica niesporczaków

Niesporczaki – maleńkie (0,1 – 1,5 mm) bezkręgowce o ośmiu odnóżach i bardzo nieoczywistej urodzie, od dawna fascynują naukowców niezwykłą zdolnością przetrwania w ekstremalnych warunkach: w temperaturze zarówno bliskiej zera absolutnego, jak i przewyższającej 150°C, poddanych działaniu silnego promieniowania jonizującego, ciśnienia rzędu 6000 atm, a także pozbawionych źródła wody przez 100 lat. W takich warunkach niesporczaki popadają w stan uśpienia. Niestraszna im jest wtedy nawet przestrzeń kosmiczna, którą pokonały ostatnio w 2021 roku w ramach podróży rakieta Space X na Międzynarodową Stację Kosmiczną.

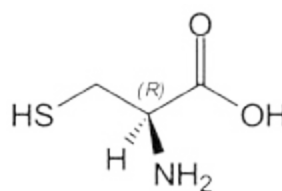
Niesporczaki znane są co najmniej od II połowy XVIII wieku, gdy Johann August Ephraim Goeze nadał im nazwę „małych wodnych niedźwiadków”. Jednak zagadka niezwyklej przeżywalności niesporczaków być może dopiero teraz znalazła przynajmniej częściowe rozwiązanie, dzięki badaczom z *Marshall University* w Wirginii Zachodniej (USA), którzy poddali te urocze zwierzątka działaniu nadtlenu wodoru, sacharozy, soli kuchennej i temperatury -80°C, i stwierdzili, że czynniki te spowodowały wytworzenie agresywnych rodnikowych form tlenu. Okazuje się, że w niesporczakach owe rodniki tlenowe utleniały m. in. aminokwas cysteinę, wchodzącą w skład białek, których struktura ulegała wtedy zmianie, inicjując stan uśpienia. Gdy utlenianie cysteiny zostało zablokowane, niesporczaki pozostawały w stanie aktywnym.

W świetle tych badań aminokwas cysteina jawi się jako swoisty czujnik, pozwalający niesporczakom reagować stanem uśpienia na stres i powrotem do aktywności, gdy stres ustaje i rodniki tlenowe przestają utleniać cysteinę. Podsumowując, za szczególną odporność niesporczaków odpowiedzialny jest proces odwracalnego utleniania cysteiny. Oczywiście badania odporności niesporczaków na ekstremalne



Fot. Niesporczak w stanie aktywnym w obrazie uzyskanym metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Źródło: Schokraie E., et al. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0045682>. Licencja Wikimedia CC BY 2.5

warunki prowadzone są po to, aby ich wyniki posłużyły w przyszłości potencjalnemu opracowaniu metod spowalniania starzenia i tworzenia warunków przetrwania w trakcie długotrwałych podróży kosmicznych. Odnosna praca została opublikowana 17 stycznia br. w renomowanym czasopiśmie PLOS ONE [4].



Struktura cząsteczki cysteiny. Autor: Michał Sobkowski – Praca własna, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2895016>

[1] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Niesporczaki>

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

[3] <https://tvn24.pl/tvnmteo/nauka/niesporczaki-badanie-naukowe-dlaczego-niesporczaki-sa-tak-nieziszczalne-st7732471>

[4] <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0295062>

Skutki znieczulania roślin



Naukowcy i studenci SGGW jako pierwsi na świecie udowodnili, że pod wpływem środków znieczulających u roślin zostaje zahamowana fotosynteza. Anestetyki obniżają wydajność fotosyntetyczną nawet o 65 procent.

Eksperymenty na roślinach przeprowadził profesor Hazem M. Kalaji z Instytutu Biologii Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie z zespołem i studentami programu Erasmus (kurs „Plantish”) – poinformowała we wtorek uczelnia w przesłanym PAP komunikacie.

Znieczulenie w celach medycznych zaczęto stosować w XIX w., jednak fizjologiczne działanie anestetyków do dziś jest dla badaczy niejasne. Naukowców interesuje obecnie m.in., czy znieczulenie wpływa na te same lub podobne procesy u roślin, co u zwierząt i ludzi.

W ostatnich latach badania prof. Františka Baluški z Uniwersytetu w Bonn (Niemcy) udowodniły, że rośliny są wrażliwe na kilka środków znieczulających. Lek w odpowiednich stężeniach – podobnie jak u zwierząt i ludzi – blokuje u roślin potencjalną czynnościowe. „Znieczulone” rośliny nie mogą np. poruszać liśćmi pod wpływem dotyku albo szybko zamykać pułapek po zlokalizowaniu ofiary zwierzęcej.

Wstępne prace wykazały, że po dwóch godzinach od podania środka znieczulającego, eter dietylowy, istotnie obniżył wydajność fotosyntetyczną badanych gatunków roślin. Parametr Yield – wydajność kwantowa fotosystemu II – u dzbanecznika brzuszego (*Nepenthes x ventrata*) był wyraźnie niższy, niezależnie od tego czy pomiary były wykonane na organach pułapkowych (dzbankowatych liściach, za pomocą których rośliny łapie owady), czy na ogonkach liściowych. Wartość tego parametru była niższa u rośliny traktowanej eterem w porównaniu do rośliny niepoddanej jego oddziaływaniu odpowiednio o 51 proc. (organ pułapkowy) i 23 proc. (ogonek liściowy). Jeszcze większa różnica została stwierdzona u muchołówki (*Dionaea muscipula*) – wyniosła ona 57 proc.

O negatywnym wpływie eteru dietylowego na funkcjonowanie aparatu fotosyntetycznego świadczą także zmiany w wartości innego parametru – maksymalnej wydajności kwantowej fotosystemu II. Po dwóch godzinach oddziaływania eterem u dzbaneczników traktowanych tym środkiem maksymalna wydajność kwantowa była niższa odpowiednio o 34 proc. i 27 proc. w porównaniu do roślin „czystych”. U roślin muchołówki ta różnica sięgała 65 proc.

PAP – Nauka w Polsce

Życiodajny kwas siarkowy?

Chociaż teorii początków życia na Ziemi jest niemało, panuje przekonanie, że kluczowe znaczenie miało środowisko wodne. Ogólnie jedynie w ciekłym środowisku można oczekiwać efektywnego tworzenia złożonych polimerycznych struktur ze związków prostych. Inne kluczowe pierwiastki to oczywiście węgiel i azot, ale być może także siarka, i to w postaci stężonego, 98% kwas siarkowego... Każdy chemik wie, że taki odczynnik jest silnie żrący i bardziej sprzyja destrukcji niż powstawaniu żywej materii. A jednak... najnowsze badania dowiodły, że 19 z 20 aminokwasów budujących białka ziemskich organizmów żywych pozostają przez długi czas nienaruszone właśnie w takim 98% H_2SO_4 . Co więcej, destrukcji w takim agresywnym środowisku nie ulegały również kluczowe zasady azotowe, wchodzące w skład DNA.

Wyniki te stworzyły przesłankę do przypuszczenia, iż woda mogła nie być jedynym środowiskiem, które sprzyjało narodzinom i rozwojowi życia, rolę taką mogłyby bowiem pełnić także inne rozpuszczalniki, których cząsteczki powinny również dysponować oszczędzielnym protonem, biorącym udział w odpowiednich reakcjach chemicznych. Wybór kwasu siarkowego obok wody dodatkowo uzasadniony jest tym, iż obie te substancje występują obficie na planetach skalistych.

W poszukiwaniu innych potencjalnych rozpuszczalników mogących sprzyjać powstawaniu życia należy, zdaniem badaczy z *Massachusetts Institute of Technology* (a wśród nich – dr. Janusza Pętkowskiego z Politechniki Wrocławskiej) wziąć pod uwagę cztery zasadnicze kryteria: 1) wy-



stępowanie w dużej ilości w stabilnej postaci (także w postaci chmur), 2) zróżnicowane zdolności rozpuszczania różnych substancji (np. cukrów prostych w konfrontacji z tłuszczami), aby mogły utworzyć się struktury komórkowe, 3) ograniczoną reaktywność, który to warunek – jak wynika z opisanych wyżej wyników – stężony kwas siarkowy paradoksalnie może spełniać oraz 4) zdolność do aktywnego uczestniczenia w reakcjach chemicznych, a nie pozostawanie tylko inertnym środowiskiem reakcji.

Przegląd różnych rozpuszczalników doprowadził badaczy do wniosku, że wszystkie cztery kryteria spełniają tylko woda i właśnie kwas siarkowy, ale np. ciekły amoniak czy fluorowodor już nie. Ciekła siarka, występująca na księżycu Jowisza Io (czy potrafimy sobie wyobrazić potężne siarkowe erupcje z tamtejszych wulkanów?) wymaga dalszych badań, które łącznie składają się na pewnego rodzaju alternatywną biochemię. A to dopiero początek... Odnośna praca ukazała się ostatnio w serwisie ArXiv [2].

[1] <https://www.national-geographic.pl/artukul/czy-zycie-moze-powstac-z-siarki-nowe-dane-sugeruja-ze-jest-to-calkiem-prawdopodobne-240119121434>

[2] <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2401/2401.07296.pdf>

Chemiczne rozmowy roślin

O tym, że rośliny realizują pewien rodzaj wzajemnej bezdotykowej komunikacji, wiadomo od 1983 roku, kiedy udokumentowano badania na ten temat, ale molekularna natura takiej swoistej „konwersacji” pozostawała do niedawna słabo poznana, choć ogólnie musi być ona oparta na transporcie lotnych związków organicznych. Od lat 80-tych wiadomo zatem, że takie związki są emitowane i tworzą pewnego rodzaju mgiełkę otaczającą rośliny, służącą komunikacji, w tym do ostrzeżeń roślin przed zagrożeniami. Dopiero ostatnio japońscy badacze z Uniwersytetu w Saitama poczynili istotny krok w kierunku zrozumienia, w jaki sposób rośliny takie sygnały odbierają. W badaniach tych zostały zastosowane najnowsze techniki obrazowania w czasie rzeczywistym i mikroskopia fluorescencyjna.

W celu wywołania stresu u pomidorów i rzodkiewnika pospolitego umieszczone zostały na ich liściach żarłoczne gąsienice śmy i monitorowano zmiany zachodzące w obrębie sąsiednich, wolnego od gąsienic rzodkiewnika. Należy dodać, że wybrane do doświadczeń rośliny zostały wcześniej zmodyfikowane genetycznie w celu nadania im właściwości

fluorescencyjnych. Dzięki temu rośliny świeciły zielonym światłem pod wpływem dopływających jonów wapnia, pełniących istotną rolę komunikacyjną także w naszych organizmach.

Istota odkrycia japońskich naukowców polega na tym, iż okazało się, że kluczowe znaczenie dla komunikacji między roślinami odgrywają właśnie jony wapnia, których stężenie w obu roślinach – uszkodzonej i zdrowej zmieniało się pod wpływem emitowanych przez nie lotnych związków organicznych. To aparaty szparkowe liści stanowiły swoiste bramki, przez które owe związki przedostawały się do tkanek liści. Zablockowanie tych aparatów znacznie osłabiło reakcję roślin w postaci zmiany stężenia jonów wapnia. Zatem mamy pewne wspólne cechy z roślinami... Odnośna praca ukazała się w renomowanym czasopiśmie *Nature Communications* [2].

[1] <https://www.onet.pl/informacje/dziennik-naukowy/rosliny-komunikuja-sie-ze-sobanaukowcy-ustalili-w-jaki-sposob-odbywaja-sie-te/730nbt,30bc1058>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41467-023-41589-9>





Substancje antyodżywcze w produktach spożywczych

Joanna Kurek

Wraz z szeroko pojętym postępowaniem cywilizacyjnym wzrasta wiedza na temat różnorodnych składników występujących w żywności i ich korzystnym wpływie na organizm człowieka. W zgodzie z ideą zbilansowanej diety zaleca się spożywanie odpowiednich ilości pokarmów pochodzenia zwierzęcego oraz roślinnego.

Podstawowymi substancjami odżywczymi, zapewniającymi prawidłowe funkcjonowanie organizmu człowieka, są: węglowodany (sacharydy), lipidy i białka (pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego), ale także błonnik, różnorodne barwniki roślinne (chlorofile, karotenoidy, flawonoidy – w tym antocyjany, betalainy), witaminy oraz szeroko pojęte metabolity wtórne. W toku badań ustalane są zakresy optymalnych dawek poszczególnych składników dla różnych grup wiekowych w określonych produktach pochodzenia zwierzęcego i surowcach roślinnych.

Choć zapewne trudno w to uwierzyć, istnieje liczna grupa tzw. **związków antyodżywczych**, czyli takich, które utrudniają czy nawet hamują przyswajanie przez organizm człowieka substancji odżywczych. Do takich antyodżywczych związków należą m. in. występujące naturalnie w roślinach inhibitory enzymów oraz związki tworzące kompleksy chelatowe z jonami metali. Poza tym antyodżywczo mogą działać substancje otrzymywane syntetycznie, jak na przykład niektóre leki. Rolę antyodżywczą mogą pełnić nawet substancje odżywcze, jeśli są spożywane w nadmiarze.

Występowanie substancji antyodżywczych

Zasadniczo substancje antyodżywcze występują przede wszystkim w różnorodnej żywności pochodzenia roślinnego, szczególnie w jej surowej postaci: warzywach, owocach i zbożach, w różnych ich częściach roślin, np. nasionach. Ich znaczenie polega na pełnieniu istotnej funkcji w relacjach roślin ze środowiskiem, np. służą do odstraszania roślinożerców, chronią przed patogenami i szkod-

nikami albo są substancjami magazynującymi określone pierwiastki. Choć z pomocą inżynierii genetycznej możliwe jest obecnie wytwarzanie roślin pozbawionych pewnych substancji, w tym – antyodżywczych, to, jak zostanie to wykazane w niniejszym opracowaniu, związki te, choć z jednej strony szkodliwe lub przynajmniej niepożyteczne, mogą także pod pewnymi warunkami stać się korzystne dla organizmu człowieka.

Działanie substancji antyodżywczych na organizm człowieka

Substancje antyodżywcze, w zależności od tego, do jakiej grupy związków należą, mogą wykazywać następujące niekorzystne działania na organizm człowieka:

- hamowanie wchłaniania substancji mineralnych (odżywczych) z pożywienia,
- hamowanie działania enzymów trawiennych,
- hamowanie wchłaniania aminokwasów,
- hamowanie wchłaniania monosacharydów,
- uszkodzanie błony śluzowej jelita,
- możliwe naruszanie struktury czerwonych krwinek.

Z zestawienia tego wynika, że antyodżywcze działanie różnych substancji zachodzi na drodze odmiennych szczegółowych mechanizmów. Poniżej opisane zostaną wybrane związki tego typu i podane sposoby ich działania.

Kwas fitynowy i fityniany

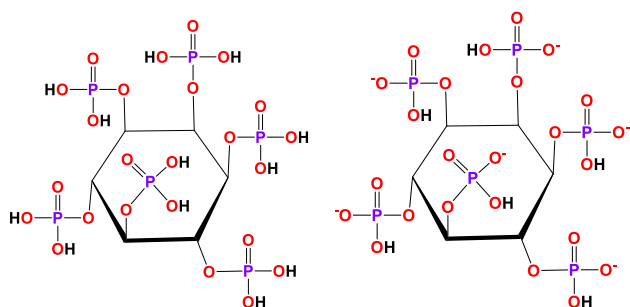
Związek ten występuje w ziarnach zbóż i nasionach roślin strączkowych, w szczególności w okrywie nasiennej ziarna, stąd szczególnie bogate w niego są produkty pełnoziarniste i wykonane z mąki razowej (Tab. 1).

Zdolność do trawienia kwasu fitynowego wykazują przede wszystkim przeżuwacze, czyli roślinożercy: owce, krowy, kozy, jelenie, łosie, natomiast ludzie jej nie mają. Kwas fitynowy w ustroju człowieka w zasadzie nie jest metabolizowany, ale niektóre osoby mają jednak w swoim układzie pokarmowym bakterie, które potrafią ten związek rozkładać.

Tabela 1. Zawartość kwasu fitynowego w różnych surowcach roślinnych

Surowiec roślinny	Zawartość kwasu fitynowego w % w suchej masie
Mąka sezamowa	5,36
Orzechy brazylijskie	1,72-6,34
Siemię lniane	2,15-2,78
Fasola pinto	2,38
Tofu	1,46-2,90
Migdały	1,14-3,22
Kakao	1,68-1,80
Płatki owsiane	0,89-2,40
Soja	1,00-2,22
Kukurydza	0,75-2,22
Orzechy ziemne/arachidowe	0,95-1,76
Orzechy włoskie	0,98
Ryż brązowy	0,84-0,99
Mąka pszenna razowa	0,43-1,05
Mąka pszenna biała	0,25-1,37
Pszemica	0,39-1,35
Owies	0,42-1,16
Orzechy laskowe	0,65
Kielki pszenne	0,08-1,14
Ciecierzycza	0,56
Soczewica	0,44-0,50
Biały ryż	0,14-0,60
Kokos	0,36
Szpinak	0,22
Młode ziemniaki	0,18-0,34

Od strony strukturalnej kwas fitynowy, o sumarycznym wzorze $C_6H_{18}O_{24}P_6$, ma w pewnym sensie „zjawiskową” budowę cząsteczki (Rys. 1).



Rys. 1. Budowa cząsteczki kwasu fitynowego (forma cząsteczkowa po lewej i jonowa po prawej).

Ze struktury tej wynika, że związek ten pełni w roślinach funkcję substancji wiążącej i przechowującej fosfor, w szczególności w nasionach i łupinie roślin. Ponadto kwas fitynowy i jego aniony (w postaci dobrze rozpuszczalnych soli z kationami sodowymi lub potasowymi) wykazują także silne zdolności chelatujące, co prowadzi do wiązania – w świetle przewodu pokarmowego – składników mineralnych, takich jak jony metali: żelaza, miedzi, manganu, magnezu, wapnia, kobaltu i cynku. Powstające

w ten sposób trudno rozpuszczalne fityniany tych metali ulegają następnie – zamiast wchłonięciu w jelicie – wydaleniu.

Szczególnie silnie wiązane są jony żelaza, co może obniżyć stopień ich wchłaniania nawet o połowę. Co więcej, kwas fitynowy oddziałuje także z niacyną (witaminę B3) czyniąc ją nieaktywną, a także blokuje pepsynę i trypsynę (enzymy wspomagające trawienie białek) oraz amylazę, umożliwiającą trawienie skrobi. Zatem, poprzez pogorszenie trawienia fityniany mogą obniżać przyswajalność białka i węglowodanów z pożywienia.

Zarazem jednak kwas fitynowy jest zaliczany do przeciwutleniaczy, który wiąże wolne rodniki w organizmie człowieka i w ten sposób wykazuje także korzystne działanie na organizm. Ponadto istnieją badania, które wskazują na możliwy pozytywny wpływ kwasu fitynowego i fitynianów w przypadku zachorowania na nowotwory, cukrzycę i problemy z układem krążenia.

Od strony ilościowej szacuje się, że kwas fitynowy spożywany w ilościach 100-400 mg na dzień nie wykazuje niekorzystnego działania na organizm, jednak nie zaleca się częstego spożywania produktów bogatych w ten związek. Może się jednak znajdować w żywności także dlatego, że został zatwierdzony jako środek konserwujący, oznaczony symbolem E391.

Kwas szczawiowy i szczawiany

W stosunkowo dużych ilościach szczawiany występują w szczawiu, rabarbarze, szpinaku, botwinie, burakach, pietruszce i portulace, ale obecne są także w herbacie oraz kawie.

Kwas szczawiowy jest łatwo wchłaniany z układu pokarmowego. W pożywieniu jest jednak obecny przede wszystkim w postaci dobrze rozpuszczalnych soli: szczawianów sodu i potasu, a także nierozpuszczalnego szczawianu wapnia, który praktycznie nie ulega wchłanianiu. Szczawian wapnia może być jednak wchłaniany po częściowym rozkładzie w kwaśnym środowisku żołądka. W przypadku sporadycznego spożywania produktów nawet bogatych w szczawiany nie ma to przełożenia na negatywny wpływ na stan zdrowia. Według zaleceń optymalna ilość dobowo szczawianów przyjętych w pożywieniu nie powinna przekraczać 40-50 mg. Jednak częste jedzenie potraw zawierających duże ilości szczawianów powoduje niedobory jonów wapnia oraz witaminy D₃ z powodu uniemożliwienia przyswajania tych składników, co długoterminowo może doprowadzić do zmniejszenia stopnia mineralizacji kości. To z kolei, ze względu na współdziałanie różnych jonów w ustroju, powodują zaburzenie wchłaniania magnezu. W konsekwencji może to prowadzić do powstawania kamieni nerkowych, zapalenia stawów oraz zaburzeń pracy serca.

Glikoalkaloidy (GA)

GA zbudowane są z ugrupowania alkaloidowego, połączonego z łańcuchem bocznym oligosacharydu. Występują w wielu roślinach z rodziny *Solanaceae*, czyli psiankowatych, do których zaliczane są ziemniaki, pomidory,



Fot. 1. Surowe ziemniaki o bordowej i tradycyjnej skórce



Fot. 2. Pomidory

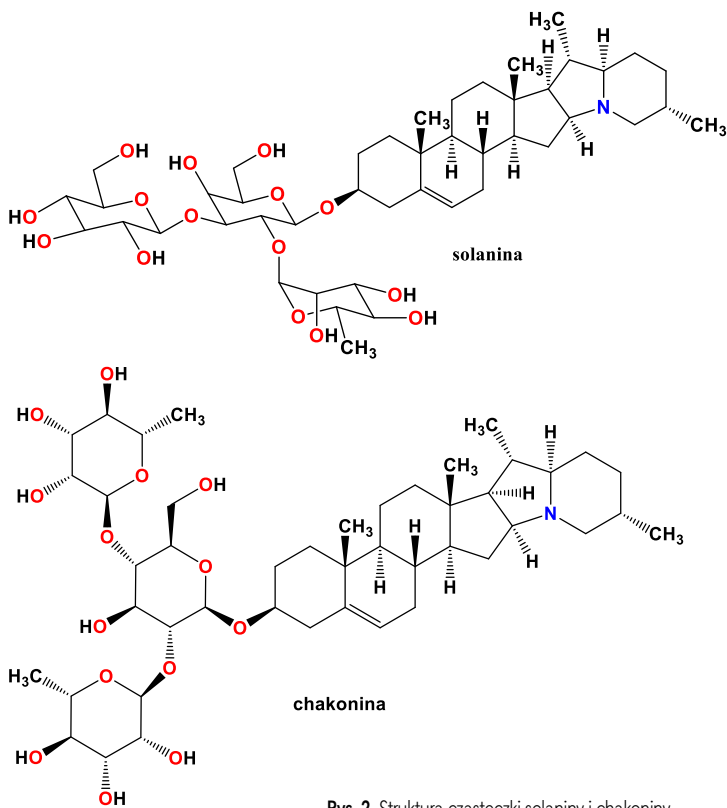
bakłażany czy papryka. W handlowych odmianach ziemniaka (*S. tuberosum*) (Fot. 1) głównymi GA są α -chakonina $C_{45}H_{73}NO_{14}$ i α -solanina $C_{45}H_{73}NO_{15}$, składające się odpowiednio z aglikonu solanidyny oraz chakotriozy i solatriozy jako łańcuchów bocznych oligosacharydów (Rys. 2).

W przypadku ziemniaków należy unikać egzemplarzy zazielenionych pod skórką (jest to efekt złego przechowywania) czy też u sztuk kielkujących, gdyż właśnie w tych miejscach obecne są wspomniane związki.

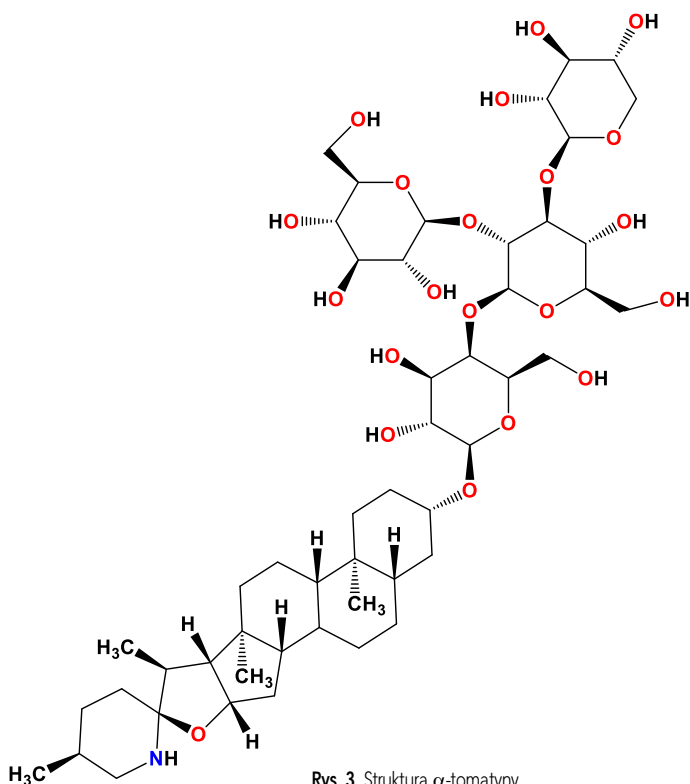
W owocach pomidora (*S. lycopersicum*) (Fot. 2) głównymi GA są α -tomatyna $C_{50}H_{83}NO_{21}$ i α -dehydrotomatyna złożone z likotetraozy sprzężonej odpowiednio z aglikonami: tomatydyną i tomidenolem (Rys. 3).



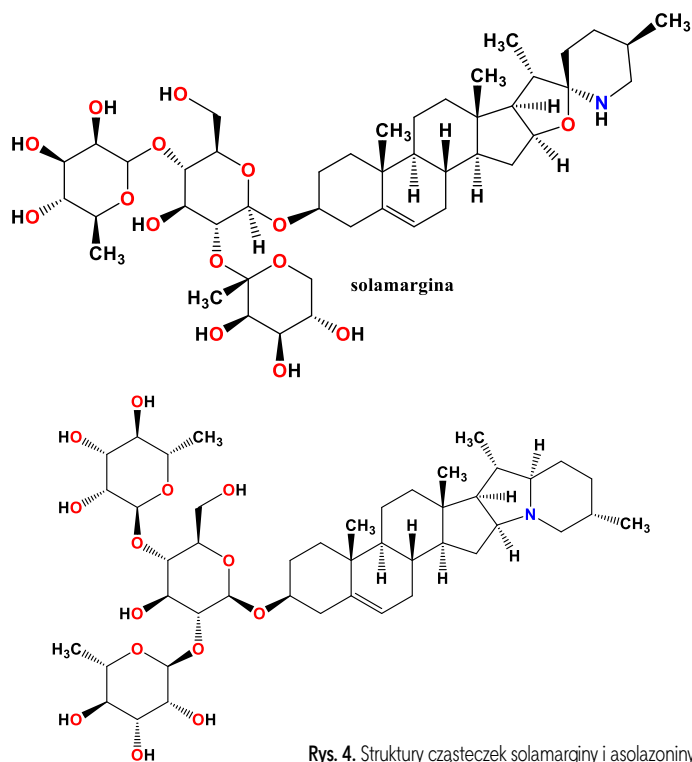
Fot. 3. Bakłażany



Rys. 2. Struktura cząsteczki solaniny i chakoniny.



Rys. 3. Struktura α -tomatyny



Rys. 4. Struktury cząsteczek solamarginy i asolazoniny.

Tomatyny jest znacznie więcej w pomidorach zielonych niż dojrzałych. W młodych owocach o masie do 10 g znajduje się aż 300 do 700 mg/kg tomatyny, a w owocach zielonych, ale wyrosniętych stwierdza się jej znacznie mniej, gdyż tylko do 30-40 mg/kg. Z kolei owoc bakłażana (*S. melongena*) (Fot. 3) zawiera przede wszystkim α -solamarginę

i asolazoninę, złożone z aglikonu solasodyny oraz odpowiednio chakotriozy i solatriozy (Rys. 4).

Trzeba jednak podkreślić, że w dojrzałych warzywach stężenie glikoalkaloidów sterydowych jest znikome. Ogólnie, obecność glikoalkaloidów jest jednym z mechanizmów obronnych roślin przed działaniem szkodników i patogenów. Związki te mogą jednak wykazywać toksyczne działanie na ludzki organizm, objawiające się podrażnieniem gardła, mdłościami, wymiotami, biegunkami, bólami głowy, zaburzeniami krążenia i oddechu.

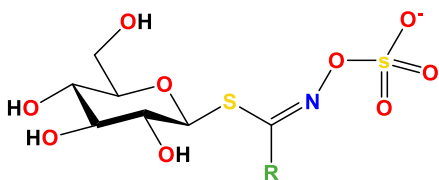
Mechanizm tego toksycznego działania może polegać na ich zdolności do tworzenia kompleksów ze składnikami błon komórkowych – układami 3β -hydroksysterolowymi, czego wynikiem jest utrata integralności, rozerwanie błon komórkowych. Poza tym GA hamują też aktywność acetylocholinoesterazy (AChE) i butyrylocholinoesterazy (BuChE) w surowicy na drodze inhibicji kompetencyjnej.

Glukozynolany i glikozydy cyjanogenne

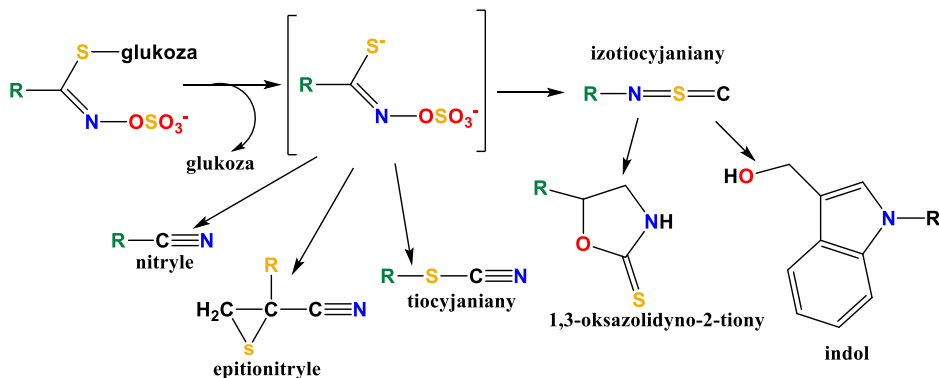
Glukozynolany występują w roślinach, takich jak: brokuły, jarmuż, brukselka, kapusta (wszystkie odmiany), gorczyca, rzodkiew, rzodkiewka czy kalafior i odpowiadają również za charakterystyczny ostry smak warzyw kapustnych oraz otrzymany z nich przypraw (Fot. 4), jak na przykład musztarda lub chrzan. Są to związki należące do tioglikozydów – są zbudowane z reszt glukozy i siarczkowo łańcucha bocznego z grupą estrową (Rys. 5).



Fot. 4. Surowa cebula biała (w tuskach i siekana) i czerwona, kalafior, kapusta modra.



Rys. 5. Ogólna struktura glukozyzolanów



Schemat 1. Produkty przemiany glukozyzolanów.

Głównym produktem rozkładu glukozyzolanów są organiczne izotiocyaniany. Pozostałe produkty przemiany glukozyzolanów powstające pod wpływem enzymu mirozynazy zostały przedstawione na poniższym Schemacie 1.

Związane z tym antyodżywcze działanie glukozyzolanów polega na zaburzeniu wchłaniania jodu przez tarczycę, co ogranicza syntezę hormonów przez ten gruczoł. Efektem obniżenia stężenia jodu w tarczycy jest gromadzenie się mono- i diiodotyrozyny, a to powoduje przerost tego gruczołu. Potencjalne działanie wolotwórcze tych związków zauważalne jest w sytuacji niedostatecznego przyjmowania jodu w diecie.

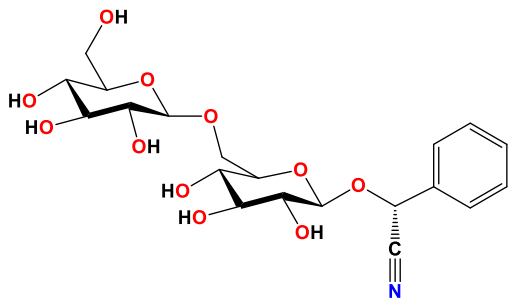
Ogólnie związki o działaniu wolotwórczym określa się mianem goitrogenów, do których zaliczane są także niektóre polifenole oraz hemaglutyniny. Liczne badania wskazują jednak także na pozytywny wpływ glukozyzolanów obecnych w diecie człowieka na zmniejszenie ryzyka zapadania na niektóre rodzaje nowotworów.

Z kolei **glikozydy cyjanogenne** są związkami, w cząsteczkach których znajduje się grupa cyjanowa -CN. Związki te obecne są w: fasoli, pędach bambusa, manioku oraz nasionach roślin pestkowych, czyli w gruszkach, jabłkach, brzoskwiinach, morelach, migdałach. Najbardziej znanym związkiem w tej grupie jest **amigdalina** (Rys. 6).

Podczas rozpadu w organizmie glikozydy cyjanogenne uwalniają cyjanowodor, który jest szybko wchłaniany z przewodu pokarmowego i powoduje niedotlenienie komórkowe, objawiające się bólem głowy, spadkiem ciśnienia, wymiotami, biegunką, skurczami i drgawkami. Dawka toksyczna to 1 mg/kg masy ciała, ale dostarczenie takiej ilości z typowym żywieniem jest trudne.

Saponiny

Związki te są obecne między innymi w burakach, szparagach oraz szpinaku, a także w soi. W szczególności w burakach obecne są saponiny triterpenowe czterech różnych aglikonów kwasu oleanolowego i akebonowego oraz hederageniny i gipsogeniny (Rys. 7), a łącznie zidentyfikowano dotychczas w tym warzywie 44 saponiny.



Rys. 6. Struktura cząsteczki amigdaliny.

Chocóż one zasadniczo trudno wchłaniają się z przewodu pokarmowego, w pewnym stopniu może to nastąpić, powodując uszkodzenie i hemolizę czerwonych krwinek. W przypadku zatrucia saponinami występują zaburzenia żołądkowo-jelitowe, a w sytuacjach skrajnych może dochodzić do drgawek i porażenia układu nerwowego.

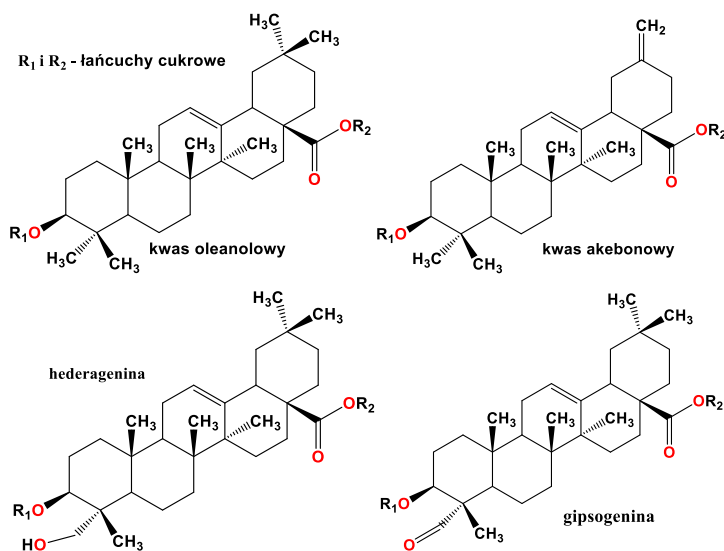
Chocóż one zasadniczo trudno wchłaniają się z przewodu pokarmowego, w pewnym stopniu może to nastąpić, powodując uszkodzenie i hemolizę czerwonych krwinek. W przypadku zatrucia saponinami występują zaburzenia żołądkowo-jelitowe, a w sytuacjach skrajnych może dochodzić do drgawek i porażenia układu nerwowego.

Inhibitory proteaz

Związki z tej grupy znajdują się przede wszystkim w nasionach roślin strączkowych: fasoli, bobie, grochu, soi (a więc także z jej izolatów białkowych), ale również w ziemniakach, pszenicy oraz białku jaj. Ich działanie antyodżywcze polega na tym, że jako inhibitory trypsyny i chymotrypsyny hamują w jelicie cienkim aktywność tych enzymów rozkładających wiązania peptydowe. W konsekwencji białko z pożywienia staje się gorzej strawne i pozostaje niecałkowicie wykorzystane.

Inhibitory lipazy i amylazy

Związki antyodżywcze tej grupy zakłócają działanie lipazy trzustkowej, katalizującej hydrolizę niektórych lipidów. Z kolei inhibitory amylazy hamują działanie enzymów powodujących rozerwanie wiązań glikozydowych w łańcuchach skrobi i innych węglowodanów złożonych. Zapobiegając to uwalnianiu z nich cukrów prostych i ich wchłanianiu przez organizm. Jednak z tego powodu zwią-



Rys. 7. Przykłady saponin triterpenowych zawartych w buraku.

ki te znalazły także praktyczne, pożyteczne zastosowanie, gdyż podobnie jak inhibitory lipazy mogą być pomocne w leczeniu otyłości.

Awidyna

To zwierzęce białko, składające się z czterech łańcuchów polipetydowych, jest zarazem substancją antyodżywczą występującą w aktywnej formie w surowych białkach jaj. Ma zdolność wiązania się do biotyny (witamina B₇), co może powodować jej niedobór u zwierząt, ale też w szczególnych przypadkach u ludzi.

Flawonoidy

Ta grupa związków polifenolowych, obejmujących garbniki ma zdolność chelatowania jonów metali, w szczególności żelaza i cynku, powodując tym samym zmniejszenie wchłaniania tych składników odżywczych. Ponadto flawonoidy wpływają hamująco na enzymy trawienne, mogą też powodować wytrącanie białek.

Lektyny

Ta szczególna grupa białek lub glikoprotein występuje w roślinach, w szczególności w zarodkach nasion, liściach, korzeniach, korze, ale też w owocach i warzywach. W nasionach lektyny są obecne w szczególności u roślin strączkowych, czyli w grochu, ciecierzycy, bobie, soczewicy, a przede wszystkim w fasoli. Lektyny mają zdolność wiązania się z nabłonkiem jelit, czego wynikiem jest uszkodzenie śluzówki i komórek kosmków jelitowych. Poza tym może wywołać zlepianie się czerwonych krwinek.

Lektyny praktycznie nie ulegają działaniu enzymów trawiennych, a niektóre z nich są też odporne na wysokie temperatury. Cechuje je zdolność przemieszczania się przez cały układ pokarmowy w stanie niezmiennym, przez co mogą poważnie zaburzać metabolizm ludzi i zwierząt.

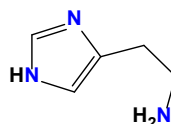
Błonnik pokarmowy

Rekomendowany jako korzystnie działający składnik diety, może jednak wywoływać niekorzystne dla zdrowia efekty, a więc stać się substancją antyodżywczą, jeśli jest spożywany w nadmiarze. Wywołany tym wzmocniony pasaż jelitowy może powodować skrócenie czasu potrzebnego do wchłonięcia niezbędnych odżywczych składników w jelicie cienkim. Niestety efekt ten często nie jest prawidłowo diagnozowany i obserwowane wtedy ewentualne pogorszenie wchłaniania substancji mineralnej może być niesłusznie przypisane wyłącznie spożywanym równocześnie fitynianom.

Histamina – amina biogenna

Do substancji antyodżywczych zaliczane są też aminy biogenne, takie jak histamina C₅H₉N₃ (Rys. 8).

Histamina występuje naturalnie w żywności, np. w procesie dojrzewania serów, ale także w kiszzonej kapuście i ogórkach, jednak przede wszystkim w rybach oraz owocach morza. Zawartość tego związku ponadto wzrasta podczas długiego przechowywania żywności. Choć histamina



Rys. 8. Struktura cząsteczki histydyny.

jest substancją niezbędną do funkcjonowania organizmu, w pewnych okolicznościach może działać niekorzystnie czy nawet toksycznie na ludzki organizm.

Spożycie nadmiernych ilości histaminy prowadzi do zatrucia, zaburzeń pracy serca i oddychania, a także reakcji alergicznych objawiających się świądem i pokrzywką. W przypadku osób szczególnie wrażliwych na ten związek objawy mogą być zauważalne po spożyciu już 5 – 10 mg, natomiast za dawkę średniotoksyczną uznaje się jednorazowe spożycie 100 mg histaminy.

Znane są też syntetyczne substancje antyodżywcze, których przykładem jest choćby lek przeciw otyłości o nazwie **orlistat**, który sprawia, że część tłuszczu przemieszcza się przez przewód pokarmowy w postaci niestrawionej.

Jak można zmniejszyć lub usunąć z potraw substancje antyodżywcze?

W celu częściowej lub nawet całkowitej eliminacji składników antyodżywczych z pokarmów pochodzenia roślinnego można zastosować różnorodne metody, takie jak: kiełkowanie, namaczanie, gotowanie, fermentację, słodowanie, prażenie. Występujące w nasionach roślin strączkowych, pogarszające ich strawność inhibitory trypsyny mogą ulec całkowitej dezaktywacji (denaturacji) pod wpływem wysokiej temperatury w procesie gotowania. Jednocześnie może ulec rozkładowi do 80% ciężkostrawnych i wytwarzających gazy w jelicie grubym oligosacharydów. W przypadku warzyw z rodziny krzyżowych (kapustnych) wykazujących wolotwórcze właściwości tioglikozydy najlepiej jest usunąć przez gotowanie bez przykrycia, gdyż większość związków z tej grupy odznacza się dużą lotnością. Również glikoalkaloidy, występujące w surowych ziemniakach, a także bakłażanach i pomidorach, można rozłożyć podczas gotowania.

Wstępny enzymatyczny rozkład tioglikozydów zachodzi już w wyniku rozdrabniania warzyw. Samo obieranie warzyw, np. ziemniaków znacznie ogranicza zawartość glikoalkaloidów. Zgodnie z wynikami badań, obieranie ziemniaków obniża zawartość GA o 25–75%, a gotowanie w wodzie i blanszowanie obranych ziemniaków o 5–65%, natomiast smażenie obranych ziemniaków w oleju o 20–90%. Pieczenie nieobranych ziemniaków w kuchence mikrofalowej lub w piekarniku może spowodować obniżenie zawartości GA odpowiednio o 3–45% i 20–50%.

Kwasu fitynowego można pozbyć się poprzez namaczanie w wodzie i płukanie oraz gotowanie lub prażenie, a metodę oczywiście dobiera się względem konkretnie przygotowywanego pokarmu.

Często wskazane jest wcześniejsze namoczenie produktów żywnościowych co najmniej przez godzinę (np. ryż), w pewnych przypadkach trwające nawet całą dobę (nasiona roślin strączkowych: fasoli czy groch). Fot. 5



Fot. 5. Przetworzone warzywa, które w wersji surowej zawierają substancje antyodżywcze: sałatka z zielonych pomidorów, kwaszona kapusta, bigos, kalafior gotowany na parze, sałatka z kalafiorem i sałatka z duszoną kapustą mrodzą z rodzynkami.

przedstawia różne sposoby przetworzenia surowej żywności pochodzenia roślinnego, służące obniżeniu zawartości substancji antyodżywczych.

W końcu wiedząc, że w danym produkcie występują kwasy szczawiowy i fitynowy, czy też szczawiany i/lub fityniany, warto te produkty roślinne w potrawie połączyć z takimi, które są bogate w wapń, czyli choćby nabiał czy jajka lub ryby. Rozsądne jest też zrezygnowanie z jedzeniem niedojrzałych owoców i warzyw, gdyż właśnie w nich substancji antyodżywczych jest znacznie więcej niż w produktach dojrzałych. Z kolei, gdy dieta jest bogata w warzywa zawierające glukozytolany, warto zadbać o odpowiednie spożycie jodu.

Podsumowanie

W żywności poza składnikami odżywczymi, spożywanymi wraz z pożywieniem w celu dostarczenia ich jako niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmowi, występują substancje, które nie mają typowych funkcji odżywczych. Jednak również one, choć mogą wydawać się zbędne, mają określone działanie na ludzki organizm. Należy pamiętać, że poza tymi występującymi naturalnie w pożywieniu i będącymi metabolitami wtórnymi, istnieją też sztuczne substancje antyodżywcze, jak różnorodne leki, a nawet – paradoksalnie – substancje odżywcze spożywane w nadmiarze. Zatem nie trzeba rezygnować z bogatej gamy pokarmów, a spożywać je odpo-

wiednio przetworzone i również zadbać w razie potrzeby o odpowiednie zestawienie składników diety.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] B. Adamczyk, J. Simon, V. Kitunen, S. Adamczyk, A. Smolander, Tannins and Their Complex Interaction with Different Organic Nitrogen Compounds and Enzymes: Old Paradigms versus Recent Advances. *ChemistryOpen* 2017, 6, 610 – 614.
- [2] Hotz C, Gibson RS. Traditional food-processing and preparation practices to enhance the bioavailability of micronutrients in plant-based diets. *The Journal of Nutrition*. 2007, 137, 4, 1097–1100.
- [3] B. Yehudith, The Bowman-Birk inhibitor. Trypsin- and chymotrypsin-inhibitor from soybeans. *Int. J. Pept. Protein Res.* 1985, 25, 2, 113–131.
- [4] <https://paleosmak.pl/kwas-fitowy/> dostęp na 7.01.2024.
- [5] Opinia naukowa EFSA: Risk assessment of glycoalkaloids in feed and food, in particular in potatoes and potato-derived products. opublikowana w EFSA Journal 11.08.2020.
- [6] P. Ekholm, L. Virkki, M. Ylinen, L. Johansson, The effect of phytic acid and some natural chelating agents on the solubility of mineral elements in oat bran. *Food Chemistry*. 2003, 80, 2, 165–170.
- [7] L. C. Dolan, R.A. Matulka, G.A. Burdock, Naturally occurring food toxins. *Toxins*. 2010, 2, 9, 2289–332.
- [8] G. S. Gilani, K.A. Cockell, E. Sepehr, Effects of antinutritional factors on protein digestibility and amino acid availability in foods. *Journal of AOAC International*. 2005, 88, 3, 967–87.
- [9] J. M. Miranda, X. Anton, C. Redondo-Valbuena, P. Roca-Saavedra, J.A. Rodriguez, A. Lamas, C.M. Franco, A. Cepeda, Egg and egg-derived foods: effects on human health and use as functional foods. *Nutrients*. 2015, 7, 1, 706–729.
- [10] T. Moses, K.K. Papadopoulou, A. Osbourn, Metabolic and functional diversity of saponins, biosynthetic intermediates and semi-synthetic derivatives. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*. 2014, 49, 6, 439–462.
- [11] K. Mikołajczyk-Bator, M. Czyżniejewski, Triterpene saponins of red beet (*Beta vulgaris* L.) as a source of compounds with antioxidant capacity Saponiny triterpenowe buraka ćwikłowego (*Beta vulgaris* L.) jako źródło związków o działaniu antyoksydacyjnym. *Przemysł chemiczny* 2016, 11.
- [12] Czerwiecki, L. Rośliny jako źródło naturalnych substancji szkodliwych dla zdrowia. *Rocznik Państwowego Zakładu Higieny* 2005, 3, 215-227.
- [13] E. Patyra, E. Kowalczyk, K. Kwiatek, Antyzywniowe i prozdrowotne właściwości glukozytolanów. *Zycie Weterynaryjne*. 2016, 91, 7, 516-520.



Na grzyby, tym razem na zdrowie!

Jak pisałam w artykule, opublikowanym w poprzednim numerze „Chemii w Szkole” [1], grzyby były uznawane przez stulecia za ważny składnik diety człowieka, ze względu na ich unikatowy smak i aromat, ale zarazem będący źródłem potencjalnego zagrożenia dla życia i zdrowia. Poprzednio skupiłam się przede wszystkim na opisie substancji toksycznych, ale – dla zachowania dobrej opinii o grzybach – tym razem chciałabym przybliżyć je Czytelnikom jako źródło wielu substancji o pozytywnym bioaktywnym, wręcz prozdrowotnym działaniu, wbrew często spotykanej, mylnej opinii, iż są one takich składników pozbawione.

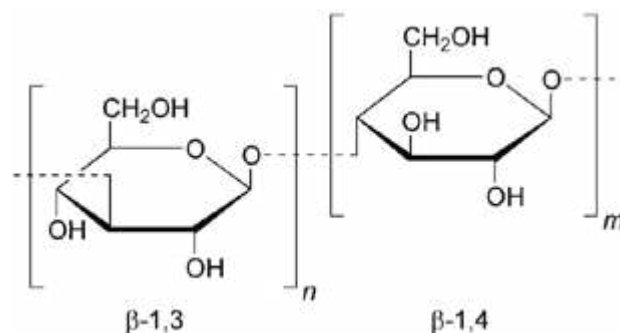
Anna-Maria Tryba

W celach kulinarnych oraz leczniczych wykorzystywanych jest obecnie około 200 gatunków grzybów. Ich prozdrowotne właściwości wynikają z zawartości wielu wtórnych metabolitów, które wytwarzane są w procesie rozwoju grzybów oraz ich adaptacji do środowiska. Metabolity grzybowe wykazują szereg działań: antybakteryjne, antyoksydacyjne i przeciwzapalne. Wiele gatunków grzybów wykazuje również działanie antynowotworowe, przeciwalergiczne, przeciwirusowe i immunostymulujące.

Do głównych substancji biologicznie czynnych występujących w grzybach zaliczane są: polisacharydy, glikoproteiny, seskwiterpeny (węglowodory z grupy terpenów; składniki m.in. olejków eterycznych) oraz triterpenoidy (heksamery izoprenu), które decydują o działaniu antynowotworowym i immunostymulującym. Grzyby zawierają również naturalne statyny, antybiotyki oraz antyoksydanty, w tym związki fenolowe, flawonoidy, tokoferole oraz karotenoidy. Do gatunków grzybów o najwyższej zawartości związków fenolowych oraz flawonoidów należą: borowik szlachetny oraz pieprznik jadalny.

Antynowotworowe związki w grzybach

POLISACHARYDY. Z grzybów dziko rosnących wyizolowano wiele polisacharydów. Wykazano, że charakteryzują się one szeroką gamą aktywności biologicznej, głównie antynowotworowej, przeciwzapalnej i antyoksydacyjnej. Polisacharydy, zawarte w ścianie komórkowej grzybów, to β - oraz α -glukany. Związki te zbudowane są z cząsteczek glikopiranozy, połączonych wiązaniami glikozydowymi (Rys. 1). Glukany stanowią element budulcowy środkowej części ściany komórkowej grzybów. β -glukany połączone z łań-



Rys. 1. Wzór cząsteczek β -glukanu

cuchami chityny, zapewniają sztywność, a jednocześnie elastyczność ściany komórkowej. β -glukany pozyskiwane z grzybów są dokładnie przebadaną grupą polisacharydów. Związki te różnią się budową, rozpuszczalnością w wodzie, wielkością cząsteczki, a zatem i masą cząsteczkową.

Zdecydowanie mniej poznana grupa polisacharydów są α -glukany. Występują one w najgłębiej położonej warstwie ściany komórkowej grzybów, pełniąc funkcję strukturalną i podporową, stanowią także materiał zapasowy. Przeciwnowotworowe, immunostymulujące i antyoksydacyjne działanie α -glukanów zostało potwierdzone, a ich aktywność biologiczna uzależniona jest od struktury ich cząsteczek oraz stężenia, ograniczonego z kolei ich rozpuszczalnością.

LEKTyny. W owocnikach grzybów stwierdzono występowanie *lektyn*, do których zaliczane są kompleksy polisacharydowo-białkowe oraz polisacharydowo-peptydowe. Zidentyfikowano je w różnych częściach owocnika, tj. w kapeluszu i trzonie oraz w grzybni. W ostatnich latach lektyny budzą szczególne zainteresowanie badaczy ze względu na ich stwierdzone właściwości antynowotworowe, immunomodulujące i przeciwwirusowe. Jako substancje naturalne, także lektyny wyizolowane z różnych gatunków grzybów różnią się masą cząsteczkową, bowiem tworzą je różne ilości podjednostek różnych węglowodanów.

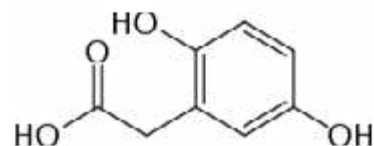
Ponadto z tego samego gatunku grzyba udało się wyizolować lektyny o różnych właściwościach biochemicznych, przy czym ich aktywność biologiczna jest ściśle uzależniona od wieku owocnika oraz od sezonu. Jednak, mimo dużej różnorodności lektyn grzybowych istnieje jeszcze niewiele informacji na temat zależności pomiędzy ich budową, funkcją oraz aktywnością biologiczną.

Antyoksydanty w grzybach

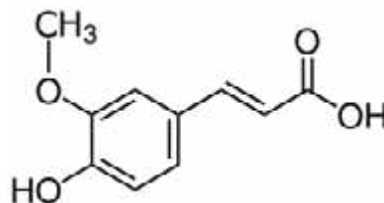
Antyoksydanty budzą szczególne zainteresowanie naukowców ze względu na zdolność usuwania szkodliwych wolnych rodników, powstających w organizmie człowieka, w ten sposób przeciwdziałając wielu, także najgroźniejszym, chorobom cywilizacyjnym: nowotworom, miażdżycy, cukrzycy, a także chorobom sercowo-naczyniowym i neurodegeneracyjnym. Ich pozytywny wpływ na ludzki organizm może polegać także na spowalnianiu procesów starzenia.

Wyniki wielu badań wskazują, że owocniki grzybów, zarówno występujących dziko, jak i uprawnych, są bogate w przeciwutleniacze. Do antyoksydantów obecnych w grzybach jadalnych należą głównie związki fenolowe, w tym różne kwasy i polifenole (flawonoidy). Kwasy organiczne mogą także brać udział w procesie detoksyfikacji metali poprzez ich wiązanie w kompleksy chelatowe (chelatację).

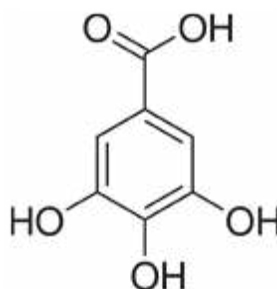
ZWIĄZKI FENOLOWE. Głównymi związkami fenolowymi występującymi w grzybach jadalnych są: kwercetyna, katechina oraz kwasy: kumarowy, kawowy i galusowy. Zidentyfikowano ponadto kwasy: homogentyzynowy, ferulowy oraz p-hydroksybenzoesowy. Gatunkami grzybów o wysokiej łącznej zawartości związków fenolowych ogółem okazały



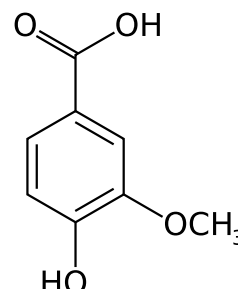
Rys. 2. Kwas homogentyzynowy



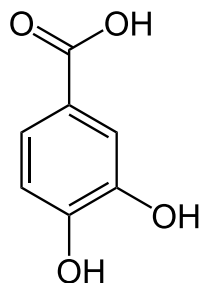
Rys. 3. Kwas ferulowy



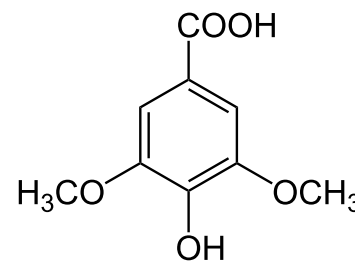
Rys. 4. Kwas galusowy



Rys. 5. Kwas wanilinowy



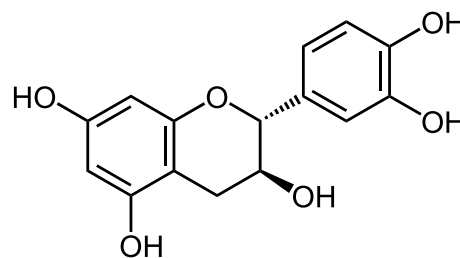
Rys. 6. Kwas protokatechowy



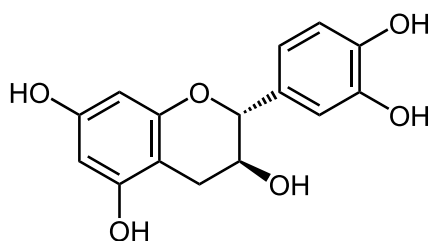
Rys. 7. Kwas syringowy

się: gąsówka płowa i kozłarz babka, zawierające głównie kwasy fenolowe, takie jak: galusowy, wanilinowy (!), protokatechowy oraz syringowy (Rys. 2-7).

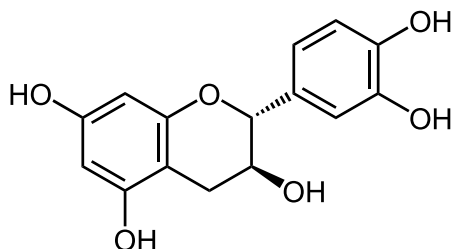
Z kolei wśród flawonoidów zidentyfikowano w grzybach: katechinę, witeksynę, luteolinę, kemferol, naryngeninę, apigeninę, kwercetynę oraz rutynę (Rys. 8 -15).



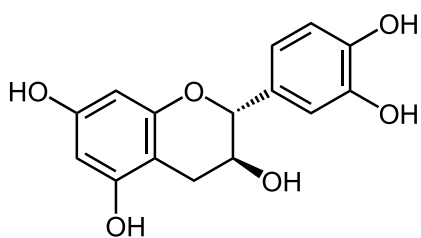
Rys. 8. Katechina



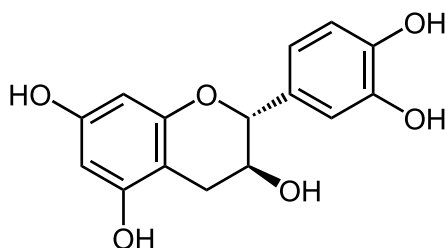
Rys. 9. Witeksyna



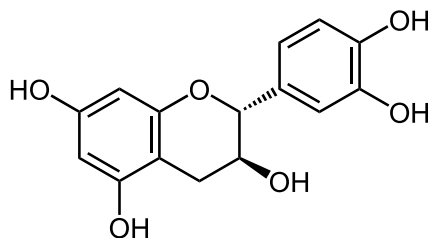
Rys. 10. Luteolina



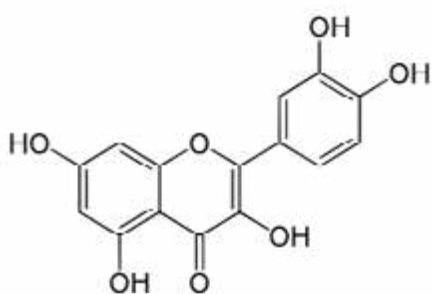
Rys. 11. Kemferol



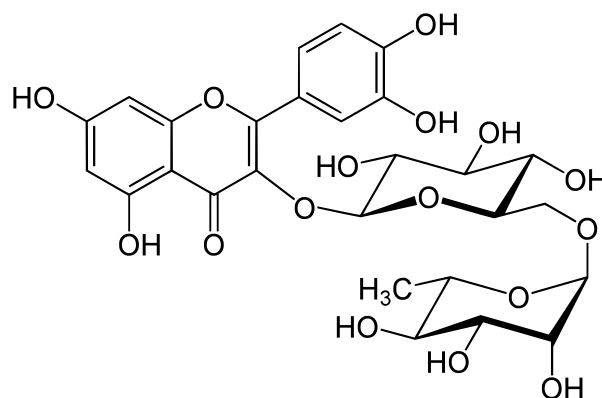
Rys. 12. Naryngenina



Rys. 13. Apigenina



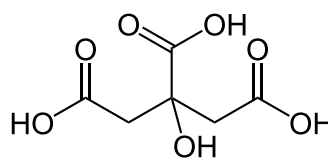
Rys. 14. Kwercetyna



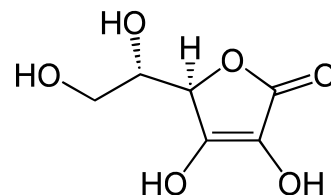
Rys. 15. Rutyna

Inne kwasy organiczne

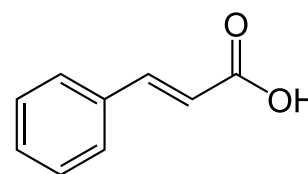
W owocnikach *C. cibarius* zidentyfikowano pięć kwasów organicznych: cytrynowy, askorbinowy, jabłkowy, szikimowy (pozyskiwany również z anyżu gwiaździstego – po japońsku *Shikimi*) oraz kwas fumarowy. Wykazano także w niektórych grzybach obecność kwasu cynamonowego. Ponadto w badaniach składu kwasów organicznych pochodzących z 16 gatunków dziko rosnących grzybów jadalnych stwierdzono w ich owocnikach obecność kwasu szczawioowego. Kwasy takie, jak malonowy, bursztynowy, fumarowy, maleinowy występowały tylko w niektórych gatunkach, a ich zawartość była zróżnicowana (Rys. 16 – 21).



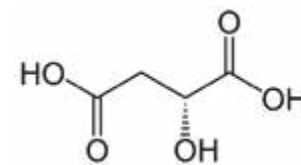
Rys. 16. Kwas cytrynowy



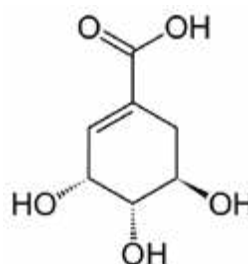
Rys. 17. Kwas L-askorbinowy



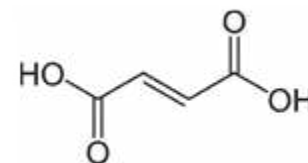
Rys. 18. Kwas cynamonowy (izomer *trans*)



Rys. 19. Kwas jabłkowy



Rys. 20. Kwas szikimowy



Rys. 21. Kwas fumarowy



Fot. 1. Opieńka miodowa.



Fot. 2. Podgrzybek brunatny.

Antybiotyczne związki w grzybach

Pojawianie się bakterii odpornych na dostępne obecnie antybiotyki stanowi istotny i narastający problem współczesnej medycyny. Prawdziwym wyzwaniem staje się zatem poszukiwanie nowych, naturalnych źródeł substancji o potencjale antybakteryjnym.

Naukowcy badali aktywność antybakteryjną 31 gatunków grzybów dziko rosnących w Polsce i wykryli umiarkowany poziom takiej aktywności w ekstraktach z 19 gatunków grzybów, przejawiającą się wobec bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*) oraz Gram-ujemnych (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis*). Wykazano przy tym, że gatunki grzybów różniły się znacznie potencjałem antymikrobiologicznym, przy czym ekstrakty grzybowe wykazywały wyższą aktywność wobec bakterii Gram-dodatnich niż Gram-ujemnych. Najwyższą aktywność stwierdzono w przypadku gatunków takich, jak: opieńka miodowa, czernidłak błyszczący, mleczaj rudy oraz podgrzybek brunatny.

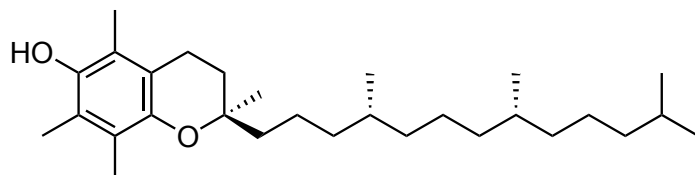


Fot. 3. Mleczaj rudy

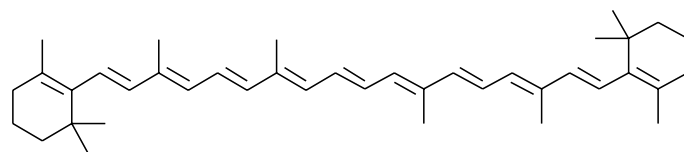


Fot. 4. Maślak zwyczajny

Witaminy. Co zaskakujące i sprzeczne z obiegowymi opiniami, w owocnikach grzybów dziko rosnących stwierdzono występowanie również śladowych ilości witamin, takich jak tokoferol (witamina E), β -karoten (prowitamina A) (Rys. 22 i 23), a także wspomniany wyżej kwas askorbinowy (witamina C, Rys. 17). Związki te, obok polifenoli, decydują także o antyoksydacyjnej aktywności grzybów.



Rys. 22. α -tokoferol



Rys. 23. β -karoten

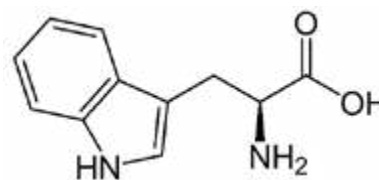


Fot. 5. Gąska zielona.

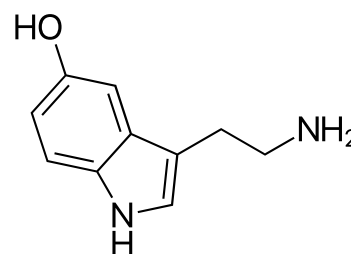
Inne aktywne biologicznie związki

ZWIĄZKI INDOLOWE. W grzybach występują niehalucynogenne związki indolowe, takie jak L-tryptofan, 5-hydroksytryptofan, serotonina, melatonina oraz tryptamina (Rys. 24-26). Pełnią one w organizmie człowieka funkcję neuroprzekaźników lub ich prekursorów, ponadto działają przeciwnowotworowo, przeciwutleniająco i przeciwstarzeniowo. Są to związki bardzo istotne ze względu na ich potencjalną rolę w przeciwdziałaniu depresji oraz chorobom neurodegeneracyjnym, np. Parkinsona i Alzheimerera. Przykładowo, obecność tryptofanu, tryptaminy oraz serotoniny stwierdzono w owocnikach gąski zielonki oraz podgrzybka brunatnego. Z kolei w owocnikach borowika szlachetnego oraz maślaka zwyczajnego zidentyfikowano L-tryptofan, 5-hydroksytryptofan, serotoninę i tryptaminę.

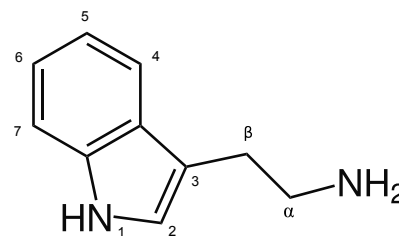
Jak wynika z tego syntetycznego opisu, grzyby mogą być bogatym źródłem biologicznie aktywnych metabolitów i dzięki temu wzbogacić dietę w naturalne, łatwo dostępne antyoksydanty oraz związki działające antybakteryjnie. Owocniki grzybów dostarczają także innych związków korzystnych dla organizmu człowieka, takich jak polisacharydy, lektyny i terpenoidy, spożywanie grzybów może więc wywierać wielokierunkowe działanie prozdrowotne. Od strony naukowej zachodzi jednak potrzeba szczegółowego wyjaśnienia mechanizmów działania w organizmie człowieka poszczególnych substancji wyizolowanych z grzybów oraz potwierdzenia ich skuteczności, a przede wszystkim bezpieczeństwa stosowania.



Rys. 24. L-tryptofan



Rys. 25. Serotonina



Rys. 26. Tryptamina



Dr inż. Anna-Maria Tryba

Literatura

- [1] A.-M. Tryba, „Chemia w Szkole” 6 (2023) 14
- [2] <https://www.pbkom.eu/pl/keywordspl/triterpenoidy>
- [3] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Seskwiterpeny>
- [4] Iwona Golak Siwulska, Alina Kałużewicz, Tomasz Spizewski, Krzysztof Sobieralski, Zawartość związków biologicznie aktywnych w grzybach jadalnych dziko rosnących, Sylwan 162 (3): 238–247, 2018



Autodysocjacja wody i pH

Damian Mickiewicz

Gdyby zapytać chemika, jaką wartość pH ma roztwór KOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, to chyba nie ma osoby, która by odpowiedziała inaczej niż tak, że wynosi ona 13. Oczywiście mam tutaj na myśli temperaturę 25°C . Wtedy iloczyn jonowy wody K_w wynosi $1,00 \times 10^{-14}$, a zatem $\text{p}K_w = 14,0$. Jak dojść do pH równego 13? Korzystamy z wynikającej z iloczynu jonowego relacji, iż $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$. Zatem:

$$\text{pOH} = -\log_{10} 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = 14 - 1 = 13$$

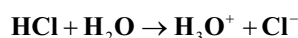
Wszystko jest więc jasne.

Rozpatrzmy jednak teraz roztwór kwasu chlorowodorowego (solnego) o różnych stężeniach:

C_{HCl} mol/dm^3	pH
0,1	1
0,01	2
0,001	3
0,0001	4

Wartości pH są zgodne z naszymi oczekiwaniami. Dziesięciokrotne rozcieńczenie mocnego kwasu podwyższa pH roztworu o 1. Sytuacja komplikuje się, gdy rozcieńczamy roztwór jeszcze bardziej. Zastanówmy się zatem, jakie będzie pH roztworu kwasu solnego rozcieńczonego do stężenia $0,0000001 \text{ mol/dm}^3$ (tj. 10^{-7} mol/dm^3) albo do stężenia $0,00000001 \text{ mol/dm}^3$ (tj. 10^{-8} mol/dm^3)? Oczywiście idąc

tokiem powyższego postępowania, tzn. przyjmując, że stężenie kationów wodoru (czy też jonów hydroniowych H_3O^+) jest równe stężeniu kwasu:



dojdziemy do kuriozalnej odpowiedzi, iż pH wynosi 7 w jednym przypadku, a 8 – w drugim. Jednak, jak wspomniałem, wyniki te są kuriozalne. Kwas solny nie może mieć odczynu obojętnego ani tym bardziej zasadowego. W ten sposób dochodzimy do sedna problemu. Źródła kationów wodoru w wodnych roztworach chlorowodoru są bowiem dwa:

- dysocjacja kwasu solnego,
- autodysocjacja wody.

W czystej wodzie o temperaturze 25°C stężenie kationów wodoru jest równe stężeniu jonów OH^- i wynosi $0,0000001 \text{ mol/dm}^3$ (tj. 10^{-7} mol/dm^3).



Zatem pH czystej wody w tej temperaturze wynosi 7, a odczyn jest obojętny.

Wróćmy jednak do kwasu solnego. Wiele osób twierdzi, że w tak mocno rozcieńczonych kwasach stężenie kationów wodoru powstałych w wyniku dysocjacji kwasu jest zbliżone do stężenia kationów wodoru powstałych w wyniku autodysocjacji wody. Takie stwierdzenie jest oczywiście prawdziwe. W jaki jednak sposób **obliczyć** pH tak mocno rozcieńczonego roztworu kwasu solnego? **Bardzo proszę, aby doczytać ten wywód do końca! Zastosujemy ten sam tryb myślenia i zobaczymy, do jakich wyników nas to doprowadzi, proszę nie wyciągać pochopnych wniosków przed doczytaniem wszystkiego do końca.**

W tym miejscu wiele osób stwierdzi, że trzeba po prostu *dodać* do siebie stężenie kationów wodoru powstałych w wyniku dysocjacji kwasu oraz autodysocjacji wody. Innymi słowy – trzeba stężenie H_3O^+ powiększyć o 10^{-7} mol/dm^3 . W ten sposób w przypadku roztworu kwasu solnego o stężeniu 10^{-7} lub 10^{-8} mol/dm^3 otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

co doprowadzi nas do wartości pH:

6,699 – dla kwasu solnego o stężeniu 10^{-7} mol/dm^3

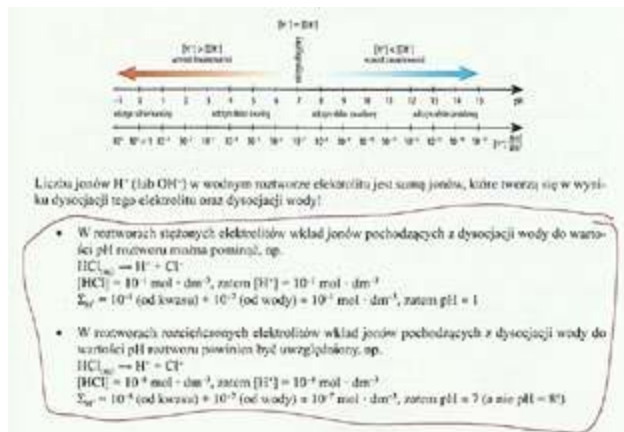
6,959 – dla kwasu solnego o stężeniu 10^{-8} mol/dm^3 .

Dziesięciokrotne rozcieńczenie kwasu solnego o stężeniu 10^{-7} mol/dm^3 nie powoduje więc wzrostu pH o 1. Jak często słyszymy, dopóki stężenie protonów wnoszonych przez dysocjację kwasu jest wielokrotnie większe niż stężenie protonów tworzonych w wyniku autodysocjacji wody (czyli 10^{-7} mol/dm^3), to można je pominąć, bo i tak nie mają specjalnego wpływu na pH. Zresztą sprawdźmy to na przykładzie HCl o stężeniu 0,0001 (tj. 10^{-4}) mol/dm^3 .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-7} = 1,001 \cdot 10^{-4} \\ \Rightarrow \text{pH} = 3,9996 \approx 4,000$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 4,000$$

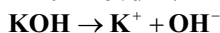
Zatem są to te same liczby z dokładnością do 3 miejsc po przecinku. Takie same informacje znajdujemy w podręcznikach czy innych źródłach szkolnych, a oto przykłady:



To, co widzimy wyżej, powtarza wielu nauczycieli i w konsekwencji tak samo tłumaczą to sobie uczniowie.

Tak się składa, że wszyscy autorzy szkolnych źródeł uparli się na kwas solny. Skala pH to jednak nie tylko roztwory o odczynie kwasowym. To także roztwory substancji, które podwyższają stężenie jonów OH^- . Powtórzmy zatem ten sam sposób postępowania dla roztworu KOH w wodzie o temperaturze 25°C .

Obliczymy pH wodnych roztworów KOH o stężeniach 10^{-7} i 10^{-8} mol/dm^3 .



Jakie będą stężenia jonów OH^- ?

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

Postąpiliśmy w istocie tak samo jak poprzednio: po prostu uwzględniliśmy jony OH^- powstałe w wyniku autodysocjacji wody.

Jednak do obliczenia pH potrzebne jest nam stężenie jonów H_3O^+ . O ile źródła jonów OH^- są dwa, o tyle źródło jonów H_3O^+ jest w tym przypadku jedno – autodysocjacja wody. Obliczmy więc pH roztworu KOH o stężeniu 10^{-8} mol/dm^3 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7,000$$

Jednak dokładnie taki sam wynik otrzymamy, gdy obliczymy pH roztworu o stężeniu 10^{-7} mol/dm^3 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7,000$$

W obu przypadkach jedynym źródłem kationów wodoru jest bowiem autodysocjacja wody.

Co więcej, gdy obliczymy pH roztworu KOH o stężeniu 10^{-6} mol/dm^3 :

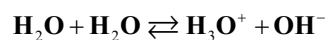
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7,000$$

to otrzymujemy ten sam wynik, zamiast spodziewanego pH 8! A przecież to jest ten sam tok postępowania, co wcześniej: uwzględniamy autodysocjację wody! Czyli uwzględniliśmy, że stężenie H_3O^+ z autodysocjacji wody wynosi 10^{-7} mol/dm^3 .

Jak więc do tego doszło, że pH roztworów KOH *na papierze* nie zależy od stężenia KOH? Co więcej, nawet dla roztworu KOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ otrzymamy wynik $\text{pH}=7$! A przecież spodziewamy się wartości 13...

Cały problem zaczął się bowiem od tego zdania: „Czyli stężenie H_3O^+ powiększyć o 10^{-7} mol/dm^3 ”, które **JEST NIEPRAWDĄ. Tak, ta opisywana przez podręczniki i vademeca/repetytoria w istocie – sztuczka – jest po prostu nieprawdą.**

Ta powtarzana powszechnie informacja o tym, że trzeba po prostu dodać 10^{-7} mol/dm^3 z autodysocjacji wody, NIE uwzględnia najważniejszej kwestii – że dysocjacja wody jest procesem *odwracalnym*:



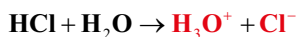
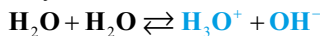
A przecież nawet od maturzysty wymaga się, by o tym wiedział! Nawet maturzysta ma wiedzieć, że iloczyn jonowy wody K_w jest stałą równowagi! A jeśli tak, to działa tutaj reguła przekory. Zatem tylko w *czystej* wodzie, powtarzam – w *czystej* wodzie o temperaturze 25°C stężenie kationów wodoru (lub hydroniowych) wynosi $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Rozpuszczając w wodzie chlorowódz, który dysocjuje praktycznie nieodwracalnie – zwiększamy stężenie kationów wodoru w roztworze wodnym, a to oznacza, że stan równowagi autodysocjacji wody zostanie przesunięty **w lewo. Zapominamy** więc o tym, że w roztworze kwa-

su solnego o stężeniu 10^{-7} mol/dm³ miałyby być spełnione proste dodawanie stężeń:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7}$$

Tak, zapominamy o powyższym zapisie, bo **nie** jest prawdziwy! W rzeczywistości stężenie kationów wodoru jest niższe, ponieważ kwas solny, dysocjując wpłynął na stopień dysocjacji wody, który uległ zmniejszeniu. Jak więc obliczyć pH w roztworze kwasu solnego o takim stężeniu? Pozwolę sobie oznaczyć pewne elementy kolorami, aby to lepiej zobrazować. W roztworze takim zachodzą procesy:



Jednocześnie wiemy, że:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

A ponieważ:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

To jednocześnie:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Wiemy ponadto, że stężenie anionów chlorkowych Cl^- , pochodzących wyłącznie z całkowitej dysocjacji HCl, jest równe 10^{-7} mol/dm³.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 10^{-7}$$

Skoro równowagę procesu autodysocjacji wody opisuje jej iloczyn jonowy, który w 25°C wynosi 10^{-14} (dokładnie z uwzględnieniem 3 cyfr znaczących: $1,00 \times 10^{-14}$):

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

to za stężenie H_3O^+ podstawiamy otrzymane wyrażenie:

$$K_w = ([\text{OH}^-] + 10^{-7}) \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

W zasadzie można by darować sobie dalej kolory, ale jednak je pozostawiam:

$$[\text{OH}^-]^2 + 10^{-7} [\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = (10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} = 5 \cdot 10^{-14}$$

$$\sqrt[3]{\Delta} = 2,23 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

Przypominamy sobie teraz, że aniony OH^- powstają wyłącznie w autodysocjacji wody, a zatem kationów wodoru powstałych w wyniku autodysocjacji wody jest tyle samo, co tych jonów ujemnych.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

Jak widzimy, wprowadzenie mocnego kwasu nawet w tak niewielkim stężeniu wpłynęło w **zauważalnym stopniu** na autodysocjację wody. Przystępujemy zatem do obliczenia pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,618 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} = 1,618 \cdot 10^{-7}$$

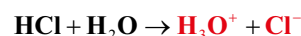
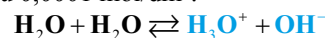
$$\text{pH} = 6,791$$

Przypomnę, że wcześniej otrzymaliśmy wyniki: 6,699 – dla kwasu solnego o stężeniu 10^{-7} mol/dm³, 6,959 – dla kwasu solnego o stężeniu 10^{-8} mol/dm³.

Otrzymany teraz wynik różni się więc o około 0,1. Jeśli więc ktoś twierdzi, że pH takiego kwasu solnego wynosi dokładnie 6,699, to nie podaje wyniku dokładnego, tylko zapisany do kilku cyfr po przecinku, ale za to niezbyt bliski wartości dokładnej (prawdziwej).

Z kolei dla kwasu solnego o stężeniu 10^{-8} mol/dm³ otrzymany pH = 6,978. Ten wynik także się różni od otrzymanego poprzednio.

Wróćmy na chwilę do roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,0001 mol/dm³:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} = 1,000001 \cdot 10^{-4}$$

Dlaczego $1,000001 \cdot 10^{-4}$ zamiast $1,001 \cdot 10^{-4}$? Dlaczego stężenie „niebieskich” protonów, czyli tych pochodzących z autodysocjacji wody jest 1000 razy mniejsze niż się spodziewamy? Właśnie dlatego, że dodatek mocnego kwasu przesunął równowagę autodysocjacji wody w lewo. W konsekwencji stężenie tych jonów spadło aż 1000 razy i 1000 razy zmniejszył się stopień dysocjacji wody! Dlatego pOH tego roztworu wynosi 10...

Zresztą pomyślmy: dlaczego pH roztworu KOH o stężeniu 0,10 mol/dm³ wynosi 13? Dlatego, że stężenie kationów wodoru pochodzących z autodysocjacji wody wynosi 10^{-13} , a nie 10^{-7} mol/dm³!!!

Najbardziej przeraża mnie jednak to, że takie błędy, które może popełniać na pewnym etapie licealista – popełniają osoby odpowiedzialne za ocenianie prac konkursowych, na przykład w Wielkopolskiej Superlidze Liceów, o czym się ostatnio dowiedziałem... Smutne to.



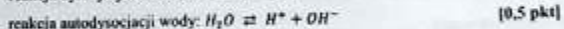
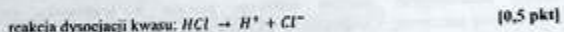
Jednak to nie jedyny taki przykład, bo dosłownie wczoraj (18.12.23) miał miejsce etap szkolny Podlaskiego Konkursu Chemicznego (tutaj także dziękuję za informację), w którym organizatorzy w następujący sposób widzą rozwiązanie pewnego zadania:

Zadanie 5. (3 pkt)

Ile wynosi pH roztworu kwasu solnego o stężeniu $5 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³? Podaj odpowiedź z dokładnością do części setnych. Zapisz odpowiednie reakcje chemiczne oraz stosowne obliczenia.

Rozwiązanie:

* przy obliczeniach pH roztworów mocnych kwasów/zasad o stężeniach rzędu 10^{-7} mol/dm³ i niższych źródłem jonów H^+ i OH^- w roztworze jest dany kwas/zasada oraz woda ulegająca autodysocjacji



$[H^+] = [H^+]_{(kwas)} + [H^+]_{(woda)}$ [0,5 pkt]

$[H^+] = 5 \cdot 10^{-8} + 10^{-7} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ [0,5 pkt]

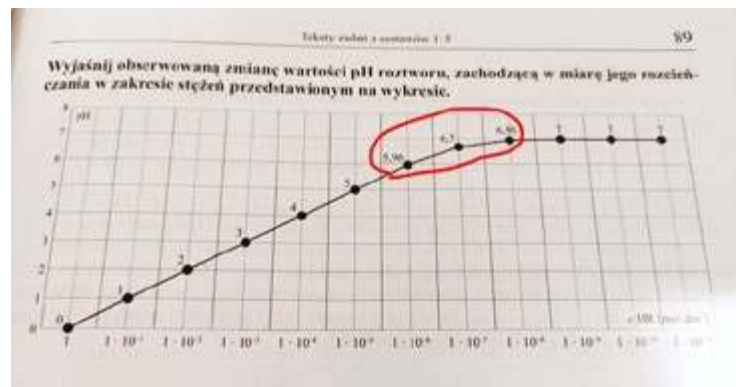
$pH = -\log 1,5 \cdot 10^{-7} = 6,82$ [1 pkt]

Na koniec warto zadać sobie pytanie, czy takie rozwiązanie zastosowane na przykład przez vademeca i podręczniki szkolne (oraz przez organizatorów niektórych konkursów) ujdzie uczniom na sucho na maturze? NIE, bo maturzysta ma wiedzieć, że dysocjacja wody jest procesem odwracalnym i co z tego wynika.

Zadajmy sobie tytułem ćwiczenia pytanie, ile wynosi pH roztworów wodorotlenku potasu o stężeniu 10^{-7} i 10^{-8} mol/dm³? 7,209 i 7,022. Proszę spróbować otrzymać te wartości 😊

Spójrzmy jeszcze na poniższy wykres. Czy Państwo się z nim zgadzają?

Bo ja nie.



Komentarz autorski:

Ze względu na błędy pomiaru rzeczywiste pomiary pH z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku nie mają specjalnego sensu. W tym artykule wzorowałem się jednak na treściach innych autorów, którzy wykazywali, ile wynosi dokładne pH kwasu solnego o stężeniu 10^{-8} mol/dm³ i podawali wynik z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku: „a dokładnie wynosi ono 6,959”. Przy stężeniu 10^{-7} mol/dm³ różnica jest bliska 0,1, ale już dla tego stężenia 10^{-8} mol/dm³ różnica wychodzi bardzo mała, więc zastosowana dokładność pozwala ją pokazać. Drugim celem było pokazanie, jakie znaczenie ma autodysocjacja wody. Porównajmy wartości $5,959 \approx 5,96$ (z błędnego rozumowania) z $5,996 \approx 6,00$ (z uwzględnieniem równowagi dysocjacji wody).

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

Artykuł przedrukowany z portalu www.biomist.pl za zgodą Autora

Polimerowe implanty z 3D

Nad bioaktywnym materiałem, z którego możliwe będzie drukowanie implantów kości dopasowanych do indywidualnych potrzeb danego pacjenta – zwłaszcza kości twarzoczaszki – pracują naukowcy z Politechniki Krakowskiej.

O implancie przypominającym naturalną tkankę kostną, który będzie stymulował komórki kościotwórcze do namnażania się - mówi serwisowi Nauka w Polsce Dagmara Słota z Politechniki Krakowskiej, która zakłada swój pierwszy zespół badawczy w ramach programu LIDER NCBR.

Jak wyjaśnia badaczka, ubytki czy rekonstrukcje kości leczy się obecnie głównie metodą przeszczepu autogenego lub allogenicznego. W pierwszym przypadku od pacjenta pobierany jest fragment jego własnej kości, pochodzący z obszaru ciała o niskim znaczeniu estetycznym. Następnie należy dostosować kształt owego fragmentu do ubytku i umieścić go w miejscu niedoboru. Z kolei przeszczep allogeniczny obejmuje pobranie materiału kostnego od osoby obcej, najczęściej zmarłej, przy czym dawcę oraz biorcę musi cechować zgodność antygenów. „Po takim przeszczepie należy mimo wszystko przyjmować leki immunosu-

presyjne. Może dojść również do powikłań na tle immunologicznym. Ponadto, czekanie na dawcę często wymaga cierpliwości i czasu” – zaznacza Dagmara Słota.

Jak tłumaczy biotechnolog, na rynku są dostępne również implanty komercyjne, ale najczęściej wykonane są z metali, które niosą za sobą ryzyko korozji. Taki personalizowany implant metaliczny jest też drogi, ponieważ wymaga wytworzenia odrębnej formy dla każdego pacjenta.

Naukowcy postanowili skomponować taki materiał (wraz z technologią jego otrzymywania), który docelowo będzie mógł zostać wykorzystany do drukowania 3D personalizowanych implantów do tkanki kostnej.

Biotechnolog podkreśla, że w prowadzonym przez nią projekcie nowością będzie skład materiału i jego zdolność do przyspieszania procesów regeneracyjnych.

„Implant będzie bazował na polimerach, które będą odpowiednio modyfikowane, aby zwiększyć bioaktywność” – mówi badaczka i zaznacza, że szczegóły dotyczące składu implantu muszą zostać tajemnicą, ponieważ na rynku nie ma jeszcze materiału o takiej kompozycji, jaką założyła wraz z członkami grupy.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

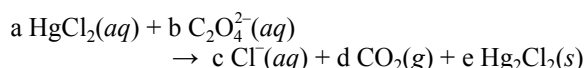
70. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap I

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Wyznaczanie rzędów reakcji chemicznych**

I. Jedną z metod wyznaczania rzędów reakcji polega na analizie zależności szybkości początkowej reakcji od stężeń reagentów.

W laboratorium przeprowadzono następującą reakcję chemiczną:



gdzie $a - e$ to współczynniki stechiometryczne.

W takich samych warunkach przeprowadzono cztery doświadczenia chemiczne, w wyniku których wyznaczono początkowe szybkości tej reakcji v dla różnych początkowych stężeń substratów:

doświadczenie	$[\text{HgCl}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	v ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	0,0836	0,202	$0,52 \cdot 10^{-4}$
2	0,0316	0,514	$1,27 \cdot 10^{-4}$
3	0,0418	0,404	$1,06 \cdot 10^{-4}$
4	0,0836	0,404	$2,08 \cdot 10^{-4}$

Polecenia:

- Określ współczynniki stechiometryczne $a - e$ reakcji.
- Za pomocą odpowiednich obliczeń wyznacz cząstkowy rząd tej reakcji względem każdego z substratów oraz całkowity rząd tej reakcji. Pokaż sposób rozumowania.
- Oblicz stałą szybkości tej reakcji (nie zapomnij o podaniu jej jednostki!).
- Jaka minimalna liczba doświadczeń (polegających na pomiarze szybkości początkowej w funkcji stężenia początkowego substratów) jest konieczna, aby wyznaczyć całkowity rząd dowolnej reakcji z dwoma substratami oraz stałą szybkości takiej reakcji?
Załóż, że szybkość reakcji zależy tylko od stężenia substratów, czyli produkty reakcji nie wpływają na jej szybkość. Odpowiedź uzasadnij.
- Zaproponuj i uzasadnij ogólny wzór na minimalną liczbę doświadczeń **M** niezbędnych do wyznaczenia rzędu reakcji, zakładając, jak powyżej, że liczba substratów danej reakcji to **S**, a szybkość reakcji zależy tylko od stężenia substratów.

f. Jak zmieni się początkowa szybkość podanej w zadaniu reakcji dla doświadczenia 1, jeśli początkowe stężenie HgCl_2 wzrośnie dwukrotnie, a początkowe stężenie $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ zmaleje dwukrotnie? Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.

II. Inną metodą wyznaczania rzędów reakcji polega na analizie zmiany stężenia reagentów w czasie.

Dla nieodwracalnej reakcji rozkładu amoniaku w pewnej temperaturze badano zależność jego ilości [mol] od czasu dla różnych stężeń początkowych:

$t = 0 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$	$t = 2 \text{ s}$	$t = 3 \text{ s}$	$t = 4 \text{ s}$	$t = 5 \text{ s}$
1,50	1,19	0,945	0,75	0,60	0,47
3,50	2,78	2,21	1,75	1,39	1,10
4,50	3,57	2,84	2,25	1,79	1,42

g. Określ rząd tej reakcji, pokazując sposób rozumowania i wyznacz jej stałą szybkości.

ZADANIE 2**Zieleń Rinmanna i inne związki**

Uczeń otrzymał butelkę z wodnym roztworem **R1** z uszkodzoną etykietą. Udało mu się z niej odczytać tylko fragment nazwy związku – „azotan(V)”. W celu identyfikacji kationu tej soli po jej dysocjacji w roztworze oraz poznania jego właściwości chemicznych uczeń wykonał szereg doświadczeń i dokonał obserwacji opisanych poniżej.

- W reakcji z roztworem amoniaku o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ strąca się osad związku **A**, który roztwarza się podczas dodawania nadmiaru amoniaku dając bezbarwny roztwór.
- W wyniku nasycania obojętnego roztworu **R1** siarkowodorem strąca się biały osad związku **B**, który prążony z dodatkiem niewielkiej ilości $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ przy dostępie powietrza tworzy związek **C**, nazywany zielenią Rinmanna. Związek ten należy do grupy spineli (o wzorze ogólnym AB_2O_4) i zawiera w swoim składzie $47,7\%_{\text{mas}}$ kobaltu.
- W celu określenia stężenia soli w roztworze **R1**, za pomocą pipety miarowej pobrano 20 cm^3 roztworu i przeniesiono do zlewki, rozcieńczono wodą, dodano niewielką ilość amoniaku (doprowadzając pH roztworu do około 7,5) i dodano w nadmiarze 10%-owy roztwór

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Biały krystaliczny osad bezwodnej soli **D** odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze 110°C . Masa soli **D** wyniosła 6,08 g. W wyniku prażenia związku **D** w temperaturze 950°C powstaje związek **E**, a procesowi towarzyszy 14,6%-owy ubytek masy.

IV) W wyniku prażenia związku **B** w powietrzu otrzymano związek **F1** o strukturze wurcytu. W wyniku ogrzewania próbki związku **F1** o masie 6,43 g w wyższej temperaturze nastąpiła zmiana zabarwienia z białego na żółte, a w produktach stwierdzono obecność niestechiometrycznego związku **F2**. Wygrzewaniu związku **F1** towarzyszyło wydzielenie tlenu, który przepuszczono przez kolumnę zawierającą wiórki metalicznej miedzi ogrzanej do temperatury około 200°C . Stwierdzono, że miedź pokryła się czarnym nalotem, a jej masa wzrosła o 76,2 mg.

V) W wyniku ogrzewania w podwyższonej temperaturze związku **F1** z tlenkiem cezu (zmieszanych w stosunku molowym 1:1) powstaje krystaliczna sól **G**, w której aniony mają formę skończonych łańcuchów, a atom centralny ma koordynację zarówno płaską trójkątną, jak i czworościenną.

Polecenia:

- Podaj nazwę soli w roztworze **R1**.
- (Napisz uzgodnione równania reakcji (w formie jonowej skróconej) zachodzących pomiędzy składnikami roztworu **R1** a amoniakiem. Podaj nazwę jonu kompleksowego (o liczbie koordynacyjnej 4) powstającego po dodaniu nadmiaru amoniaku.
- Podaj wzór sumaryczny soli **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj wzory sumaryczne soli **D** i **E**.
- Oblicz stężenie molowe soli w roztworze **R1**.
- Ustal stechiometrię związku **F2**. Przedstaw stosowne obliczenia.
- Narysuj budowę anionu w soli **G**, w którego składzie znajdują się cztery atomy centralne, sześć mostkowych ligandów tlenkowych oraz terminalne (końcowe) ligandy tlenkowe.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ oraz podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Mg – 24,31; Al – 26,98; Co – 58,93; P – 30,97; Fe – 55,84; Cu – 63,55; Zn – 65,39; Cd – 112,4; Sn – 118,7; Pb – 207,2

ZADANIE 3

Dziura ozonowa

Negatywny wpływ halogenopochodnych węglowodorów (głównie chloro- i bromopochodnych) na zawartość ozonu w atmosferze odkryto już kilkadziesiąt lat temu. Dzięki podpisanemu w 1987 roku Protokołowi Montrealskiemu znacząco obniżono emisję tych związków do atmosfery

i sukcesywnie, od około dwudziestu lat, obserwuje się spadek ich stężenia tego typu związków w atmosferze. Chroniąca życie na Ziemi warstwa ozonu (tzw. ozonosfera) występuje w stratosferze. Na potrzeby zadania przyjmijmy, że jej granice znajdują się na wysokości 15 km (dolna) i 35 km (górną) nad powierzchnią Ziemi.

Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego ($h\nu$) zachodzi tworzenie, a także rozkład ozonu:



Z udziałem promieniowania UV rozkładowi ulegają także zawarte w atmosferze halogenopochodne węglowodorów, np:



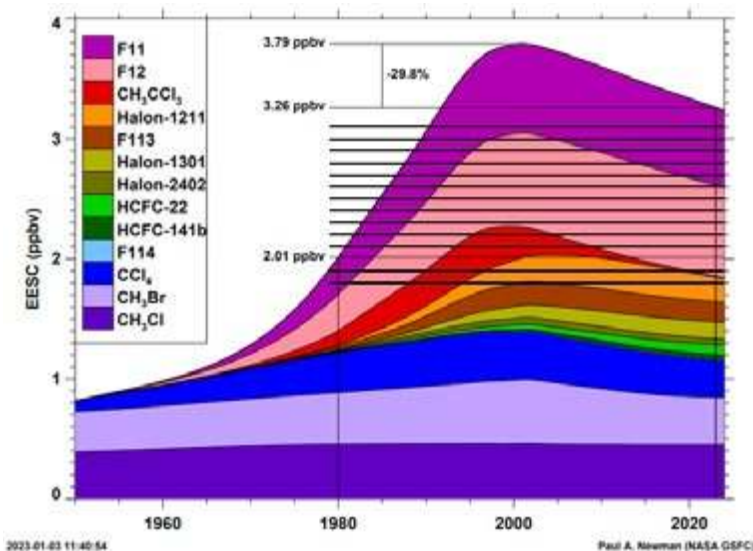
Powstające w tym procesie atomy chloru reagują z cząsteczkami ozonu. Proces ten można opisać wg uproszczonego mechanizmu:



Zawartości halogenopochodnych węglowodorów (o wzorach i skrótach nazw podanych w legendzie) w ozonosferze w ciągu lat, przedstawione są na wykresie poniżej. Dane dla roku 2022 są zaznaczone pionową linią po prawej stronie tuż przy końcu wykresu.

Jednostka EESC (ppbv) opisuje ilość chloru lub bromu, która jest uwalniana w wyniku rozkładu danej halogenopochodnej węglowodoru (spójrz np. na równanie 5). Przyjmijmy, że:

$$1 \text{ EESC} = \frac{1 \text{ objętość (atomowego) chloru lub bromu}}{10^9 \text{ objętości powietrza}}$$



Polecenia:

- Wyjaśnij czym jest rodnik. Spośród podanych wzorów cząsteczek: Cl_2 , O_2 , Cl_2O , Cl_2O_3 , ClO_2 wybierz (wszystkie) ten(te), który(e) jest(sa) rodnikiem(ami).
- Stężenie ozonu w stratosferze nie jest stałe. Zależy ono od wielu czynników. W pewnym obszarze, na 10^6 cząsteczek i atomów w powietrzu ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar} + \text{inne}$) przypada 10 cząsteczek ozonu. Ciśnienie cząstkowe wywierane przez azot na tym obszarze jest równe 35 mbarów. Oblicz ciśnienie cząstkowe wywierane przez ozon.
- Freon F-12 to nazwa jednego ze związków zawierających chlor, który niszczy warstwę ozonową. Oblicz objętość obecnego w ozonosferze w roku 2000 atomowego chloru, który powstał w wyniku rozkładu tego konkretnego związku.
- Jeden atom chloru potrafi przyczynić się do rozkładu 10^5 cząsteczek ozonu. Przyjmując w obliczeniach tę proporcję ($1:10^5$), oblicz liczbę cząsteczek ozonu, który potencjalnie mógłby przereagować z całą ilością chloru pochodzącego z rozkładu CH_3Cl obecnego w ozonosferze, w roku 2022. W obliczeniach przyjmij ciśnienie ozonu równe 100 nbarów ($1 \text{ nbar} = 10^{-9} \text{ bara}$) oraz temperaturę -40°C .

W pkt. c. i d. podczas obliczeń przyjmij, że Ziemia jest kulą o promieniu 6371 km otoczoną atmosferą, której warstwy mają stałą grubość. Jeśli masz problemy z widzeniem barwnym, zaznacz na wykresie te obszary, które analizujesz.

Podane są wartości standardowych molowych entalpii tworzenia oraz standardowych molowych entropii (dla 1 bara oraz 25°C) wybranych substancji:

Wzór	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{\text{m}}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
O	249,2	161,1
O_2		205,2
O_3	142,7	238,9

- Na podstawie danych zawartych w tabeli oblicz wartość i podaj znak (+ lub -) efektu energetycznego (efektu cieplnego procesu w warunkach 1 bara oraz 25°C) związanego z reakcją opisywaną równaniem 6, wiedząc że w reakcji opisywanej równaniem 7 wydziela się $229,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{ClO}}$ energii na sposób ciepła.
- Na podstawie zmian wartości funkcji termodynamicznych w reakcji opisywanej równaniem 2 określ (dla ciśnienia 1 bar oraz temperatury 25°C ; na podstawie obliczeń) jej preferowany kierunek (rozkład lub synteza ozonu).

Informacje dodatkowe:

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe.

Proporcje azotu do tlenu i argonu w ozonosferze są takie jak w atmosferze przy powierzchni Ziemi (odpowiednio $78,1\%_{\text{mol}}$; $21,0\%_{\text{mol}}$; $0,9\%_{\text{mol}}$).

Przyjmij, że z jednej cząsteczki freonu uwalniany jest tylko jeden atom chloru, którego ciśnienie jest na tyle niskie, że występuje w postaci jednoatomowej (lub w ukła-

dach zawierających w cząsteczkach tylko jeden atom chloru, np. ClO).

$$G = H - T \cdot S; \Delta U = Q + W; H = U + pV;$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}; V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

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

$\text{Cl} - 35,45$; $\text{O} - 16,00$; $\text{N} - 14,01$; $\text{C} - 12,01$; $\text{H} - 1,008$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ZADANIE 4

Tłusta papużka na drzewie chanfuta

- Trójstearynian glicerolu ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$) poddano częściowej hydrolizie, oddzielając frakcję rozpuszczalną w rozcieńczonym wodnym roztworze NaOH . Stwierdzono, że pozostałość zawierała cztery produkty **A**, **B**, **C**, i **D**, z czego **A** i **C** występowały w formie racematów, a masa molowa **A** była większa niż **D**.
- W południowoafrykańskim drzewie chanfuta występuje nienasycony kwas tłuszczowy **E**. W wyniku jego utleniania za pomocą KMnO_4 powstają równomolowo trzy produkty, w tym dwa kwasy dwukarboksylowe ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$) o zawartości węgla $34,62\%_{\text{mas}}$ i $57,45\%_{\text{mas}}$. W wyniku katalitycznego uwodornienia jednego mola kwasu **E** zużywane są trzy mole wodoru i tworzy się kwas stearynowy ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$). Dodatkowo wiadomo, że wiązanie podwójne o konfiguracji **Z** (*cis*) znajduje się bliżej grupy karboksylowej.
- Za żółte upierzenie papużek falistych odpowiada obecność parzystowęglowego nienasyconego aldehydu **F**, który w wyniku ozonolizy prowadzi do mieszaniny dwóch produktów w proporcji molowej 8:1. W mieszaninie tej glioksal (OHCCCHO) jest składnikiem dominującym, o większej masie molowej. Dodatkowo wiadomo, że w aldehydzie **F** wszystkie wiązania $\text{C}=\text{C}$ mają konfigurację **E** (*trans*).

Wskazówki:

- w formie racematów mogą występować związki zawierające atom węgla połączony z czterema różnymi podstawnikami (grupami lub atomami).
- proces utleniania przez KMnO_4 dotyczy wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, np. $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2 \rightarrow \text{R}^1\text{COOH} + \text{R}^2\text{COOH}$.
- proces katalitycznego uwodornienia dotyczy wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, np. $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^2$.
- proces ozonolizy dotyczy wiązań podwójnych węgiel-węgiel, np. $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2 \rightarrow \text{R}^1\text{CHO} + \text{R}^2\text{CHO}$.
- w podpunkcie II) warunki zadania spełniają dwie alternatywne struktury kwasu **E** (**E1** i **E2**).

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
C – 12; H – 1; O – 16.

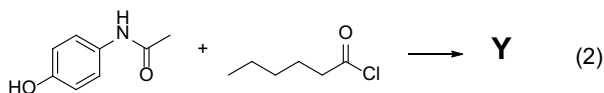
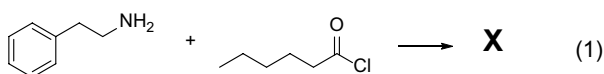
Polecenia:

- a. Narysuj struktury związków **A, B, C, D, E1, E2** i **F** (w postaci umożliwiającej określenie konfiguracji wiązań C=C).

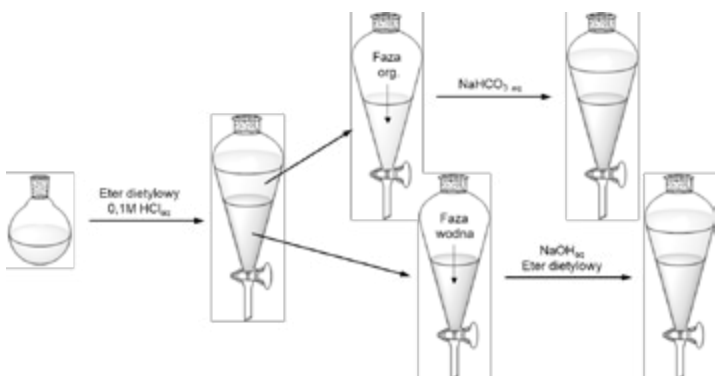
ZADANIE 5

Równowagi kwasowo-zasadowe w preparatyce organicznej

Niedoświadczony chemik przeprowadził w pewnym rozpuszczalniku dwie reakcje: aminy z chlorem kwasowym (1) i fenolu z chlorem kwasowym (2), dla obu w stosunku molowym substratów 1:1. Nie dysponował jednak ściśle bezwodnym rozpuszczalnikiem, więc analizując mieszaniny reakcyjne, stwierdził obecność nie tylko pożądanego produktu (X i Y), ale także znacznych ilości nieprzereagowanych substratów lub produktów ich hydrolizy. Postanowił jednak podjąć próbę wydzielenia pożądanego produktu z mieszanin reakcyjnych, a także odzyskania nieprzereagowanych substratów, stosując techniki ekstrakcyjne.



W przypadku reakcji z aminą (1), mieszaninę reakcyjną rozcieńczył eterem dietylowym i wytrząsał w rozdzielaczu z wodnym roztworem HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, a następnie rozdzielił fazy. Fazę organiczną wytrząsał z nasyconym roztworem NaHCO_3 , a fazę wodną z pierwszej ekstrakcji zakalizował (do pH ok. 10) za pomocą wodnego roztworu NaOH i ekstrahował eterem dietylowym. Ostatecznie uzyskał dwie fazy organiczne oraz dwie fazy wodne.



Polecenia:

- a. Podaj wzory strukturalne organicznych produktów reakcji chlorku kwasowego z aminą (1) oraz fenolem (2) i nazwij grupy funkcyjne które się w nich tworzą.
b. Zapisz schemat reakcji (w formie cząsteczkowej) chlorku kwasowego z wodą obecną w „mokrym” rozpuszczalniku.
c. Zidentyfikuj składniki organiczne poszczególnych faz po serii ekstrakcji mieszaniny reakcyjnej (1) (lub wyraźnie zaznacz, że takowych tam nie ma).
Uwaga: Pamiętaj o odpowiedniej formie protonacyjnej! Możesz zastosować skróty typu RNH_2 dla aminy, itp.
d. Zapisz równania (w formie jonowej skróconej!) reakcji kwasowo-zasadowych zachodzących podczas serii ekstrakcji opisanej w poleceniu c.
e. Zaproponuj sposób rozdzielenia, za pomocą serii ekstrakcji, składników mieszaniny reakcyjnej pochodzącej z syntezy Y (2), dysponując dichlorometanem (rozpuszczalnik organiczny o gęstości $1,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, niemieszający się z wodą), wodnym roztworem NaOH (o stężeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz buforem fosforanowym o pH 7. Zidentyfikuj organiczne składniki poszczególnych faz.
Uwaga: Sposób postępowania przedstaw w formie schematu analogicznego do rysunku z treści zadania, zwracając uwagę na to, która faza znajdzie się w rozdzielaczu na górze, a która na dole.
f. Oblicz stopień dysocjacji fenolu ($\text{p}K_a = 10$) w buforze fosforanowym o pH 7,0.

Informacje dodatkowe:

- $\text{p}K_a$ fenoli oraz kwasów sprzężonych z aminami alifatycznymi wynoszą ok. 9-10;
 $\text{p}K_a$ kwasów karboksylowych wynoszą ok. 4-5;
 $\text{p}K_a$ kwasu węglowego wynoszą $\text{p}K_{a1} = 6,4$ oraz $\text{p}K_{a2} = 10,3$.
Przyjmij, że gęstość wodnych roztworów NaHCO_3 , NaOH oraz buforu fosforanowego jest zbliżona do gęstości wody ($1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ZADANIE 1

- a.
$$2 \text{HgCl}_2(aq) + 1 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(aq) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(aq) + 2 \text{CO}_2(g) + 1 \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$$
- b. Rząd reakcji względem HgCl_2 można obliczyć porównując początkowe szybkości reakcji, w których stężenie HgCl_2 zmienia się, ale nie zmienia się stężenie drugiego substratu. W tym przypadku będą to doświadczenia 3 oraz 4. Szybkość reakcji v z definicji jest równa:
 $v = k \cdot [\text{HgCl}_2]^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y$, czyli:

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^y}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_4^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_4^y}$$

(dolne indeksy 3 oraz 4 oznaczają stężenia substratów dla doświadczenia 3 oraz 4). Skracając i podstawiając odpowiednie wartości otrzymujemy:

$$\frac{1,06 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,0418}{0,0836} \right)^x$$

$$0,51 = (0,5)^x$$

$$x = 1$$

Analogiczne obliczenia dla doświadczeń 1 oraz 4 dają:

$$\frac{0,52 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,202}{0,404} \right)^y$$

$$0,25 = (0,5)^y$$

$$y = 2$$

Ostatecznie rząd reakcji x względem HgCl_2 jest równy **1**, rząd reakcji y względem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jest równy **2**, a całkowity rząd tej reakcji jest równy **3**.

- c. Stałą szybkości tej reakcji można obliczyć z tego samego wzoru, co w podpunkcie **b.**, znając wykładniki x oraz y . Weźmy dane dla doświadczenia 1:

$$v_1 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2$$

$$k = \frac{v_1}{[\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2} = \frac{0,52 \cdot 10^{-4}}{0,0836 \cdot 0,202^2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$$

- d. Minimalna liczba doświadczeń dla reakcji (dwa substraty) to 3.

Uzasadnienie: Jeśli nie znamy rzędu reakcji, dla każdego substratu potrzebujemy dwóch doświadczeń, w których stężenie tego konkretnego substratu jest zmienne, a stężenie pozostałych substratów jest stałe. W związku z tym w przypadku pierwszego substratu potrzebujemy dwóch doświadczeń (nazwijmy je 1 oraz 2), podobnie w przypadku drugiego (nazwijmy je 3 oraz 4). Ale w tym drugim przypadku możemy skorzystać z jednego z doświadczeń 1 lub 2, tak więc ostateczna minimalna liczba doświadczeń to w tym przypadku 3. Można również zauważyć, iż w tym przypadku mamy trzy niewiadome (stała szybkości, rząd reakcji względem jednego substratu oraz rząd reakcji względem drugiego substratu), czyli potrzebujemy trzech niezależnych równań liniowych.

- e. Minimalna liczba doświadczeń w celu wyznaczenia rzędu reakcji zależy wyłącznie od liczby substratów. Rozumując tak jak w podpunkcie **c.** np. dla reakcji z trzema substratami otrzymujemy minimalną liczbę doświadczeń równą 4.

Ogólne równanie na M (minimalną liczbę doświadczeń): $M = S + 1$

- f. Stała szybkości reakcji pozostanie bez zmian.

Początkową szybkość reakcji możemy obliczyć ze wzoru:

$$v = k \cdot [\text{HgCl}_2] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

Nazwijmy aktualną reakcję doświadczeniem numer 5.

$$v_5 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_5 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_5^2$$

$$v_5 = k \cdot 2 \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot (0,5 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1)^2$$

$$v_5 = 0,5 \cdot k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2$$

$$\frac{v_5}{v_1} = \frac{0,5 \cdot k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2} = 0,5$$

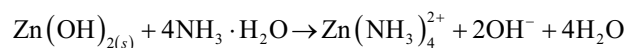
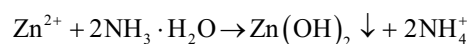
Początkowa szybkość tej reakcji zmniejszy się dwukrotnie w porównaniu z reakcją z doświadczenia 1.

- g. Najprościej jest zauważyć, że czas połówkowy nie zależy od początkowej ilości amoniaku, zatem jest to reakcja 1. rzędu. Alternatywnie można sprawdzić, że stała szybkości jest praktycznie taka sama dla każdej pary danych ($c_0, c(t)$); $k = 0,231 \text{ s}^{-1}$ ($k = 1/t \cdot \ln(c_0/c)$).

ZADANIE 2

- a. **R1** to roztwór azotanu(V) cynku – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

- b. W wyniku reakcji z amoniakiem, jony cynku(II) tworzą trudnorozpuszczalny wodorotlenek cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$, roztwarzający się w nadmiarze NH_3 w wyniku utworzenia jonów kompleksowych tetraaminacynkowych(II) – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, co opisują poniższe reakcje:



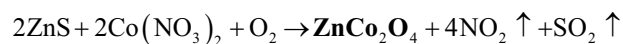
- c. W wyniku reakcji związków cynku i kobaltu w atmosferze utleniającej powstaje spinel o składzie ZnCo_2O_4 o barwie zielonej.

Faza ta zawiera

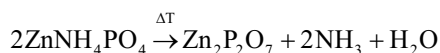
$$\%_{\text{Co}} = \frac{2M_{\text{Co}}}{M_{\text{ZnCo}_2\text{O}_4}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 58,93}{247,25} \cdot 100\% = 47,7\%$$

kobaltu (co zgodne jest z treścią zadania).

Tworzenie zieleni Rinmanna (ZnCo_2O_4) opisuje poniższa reakcja sumaryczna:



- d. W reakcji wodorofosforanu amonu z jonami Zn^{2+} w środowisku amoniakalnym strąca się trudnorozpuszczalny osad ZnNH_4PO_4 (sól **D**). W wyniku ogrzewania ZnNH_4PO_4 w temperaturze $>900^\circ\text{C}$ przekształca się w pirofosforan cynku – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (związek **E**) zgodnie z równaniem:



Procesowi temu towarzyszy ubytek masy:

$$\begin{aligned} \Delta m_{\%} &= \frac{2M_{\text{NH}_3} + M_{\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}} \cdot 100\% \\ &= \frac{2 \cdot 17,034 + 18,016}{2 \cdot 178,402} \cdot 100\% = 14,6\% \end{aligned}$$

e. Na podstawie ilości otrzymanego ZnNH_4PO_4 wyznaczamy liczbę moli cynku obecnych w roztworze

$$\begin{aligned} n_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4} &= n_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}}{M_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}} = \frac{6,08 \text{ g}}{178,402 \text{ g/mol}} \\ &= 0,0341 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Taka ilość jonów Zn^{2+} zawarta jest w 20 cm^3 roztworu, zatem stężenie molowe azotanu(V) cynku w roztworze **R1** wynosi:

$$C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = \frac{n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}}{V} = \frac{0,0341 \text{ mol}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1,70 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

f. Siarczek cynku – ZnS (związek **B**) ogrzewany w atmosferze powietrza ulega utlenieniu do tlenku cynku – ZnO (związek **F1**). ZnO ogrzewany do wyższej temperatury zmienia zabarwienie z białego na żółte. W wyniku wydzielania się niewielkich ilości tlenu tworzy się niestechiometryczna faza ZnO_{1-x} (związek **F2**).

Wydzielający się tlen przepuszczano przez metaliczną miedź, w wyniku czego powstaje czarny CuO . Na podstawie wzrostu masy miedzi możemy obliczyć ilość moli wydzielonego tlenu:

$$n_{\text{O}} = \frac{\Delta m}{M_{\text{O}}} = \frac{0,0762 \text{ g}}{16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00476 \text{ mola}$$

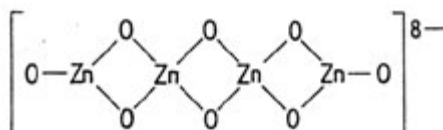
Ogrzewano

$$n_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} = \frac{6,43 \text{ g}}{81,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0790 \text{ mola ZnO}$$

z którego wydziela się $0,00476$ mola tlenu, zatem związek **F2** zawiera $0,07424$ mola tlenu.

Stosunek $\text{Zn} : \text{O}$ wynosi: $0,0790 : 0,07424 = 1 : 0,940$. Związek **F2** ma wzór: $\text{ZnO}_{0,940}$.

g. W wyniku reakcji Cs_2O z ZnO (związek **F1**) powstaje dioksocynkan cezu – Cs_2ZnO_2 (związek **G**), w którym występują aniony o stechiometrii $(\text{ZnO}_2^{2-})_n$. W podsieci tego anionu występują zarówno tetraedryczne jednostki ZnO_4 , jak i trójkątne płaskie ZnO_3 połączone w łańcuch. Anion z czterema atomami cynku(II) oraz sześcioma mostkowymi ligandami tlenkowymi oraz dwoma terminalnymi ligandami tlenkowymi ma następującą budowę:



ZADANIE 3

a. Rodniki to substancje, których cząsteczki (bądź jony) posiadają przynajmniej jeden niesparowany elektron. Spośród podanych związków, do rodników można zaliczyć O_2 (2 niesparowane elektrony) oraz ClO_2 .



b. Zawartość azotu w powietrzu wynosi 78,1%. Gaz ten wywiera ciśnienie równe 35 mbarów, więc całkowite ciśnienie jest równe:

0,781	-	35 mbarów
1	-	x

$x = 44,8$ mbara. Ponieważ gazy zachowują się jak układy idealne, ciśnienie jest proporcjonalne do liczby cząsteczek/atomów ($p = N \cdot \frac{RT}{V \cdot N_A}$)

10^6 cząsteczek/atomów	-	44,8 mbarów
10	-	y

Ciśnienie wywierane przez ozon równe jest: $y = 44,8 \cdot 10^{-5} \text{ mbara}$ ($4,48 \cdot 10^{-7} \text{ bara}$)

c. Zawartość chloru powstającego z rozkładu freonu F-12 w roku 2000 była równa $3,05 - 2,27 = 0,78$ EESC (wartość dokładna), co oznacza, że na 10^9 objętości powietrza przypadało $0,78$ objętości atomowego chloru. Objętość warstwy ozonosfery: $V = \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3)$.

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$V = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot [(6406 \text{ km})^3 - (6386 \text{ km})^3] \cong 1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$$

Objętość gazowego chloru obliczamy z proporcji:

0,78	-	10^9
x	-	$1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$

Otrzymujemy $V_{\text{Cl}} \cong 8 \text{ km}^3$

d. Wiadomo, że 1 atom chloru przyczynia się do rozkładu 10^5 cząsteczek ozonu. Zawartość atomowego chloru pochodzącego od CH_3Cl w 2022 roku była równa $0,45$ EESC. Objętość warstwy ozonosfery jest równa $1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$ ($= 1,03 \cdot 10^{19} \text{ m}^3$). Z tego wynika, że objętość chloru równa się:

0,45	-	10^9
x	-	$1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$

Otrzymujemy $V_{\text{Cl}} \cong 4,635 \cdot 10^9 \text{ m}^3$. Objętość zajmowana przez ozon będzie 10^5 razy większa. Korzystając

z zależności: $p = N \cdot \frac{RT}{V \cdot N_A}$ obliczamy po jej przekształceniu liczbę cząsteczek ozonu:

$$N = \frac{100 \cdot 10^{-9} \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 4,635 \cdot 10^{14} \text{ m}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 233,15 \text{ K}}$$

$$= 1,44 \cdot 10^{33} \text{ cząsteczek}$$

e. W warunkach izobarycznych, ciepło reakcji jest równe zmianie entalpii układu reakcyjnego. Rozważamy cykl termodynamiczny opisany równaniami:

Równanie	$\Delta H_r^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{ClO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{O}_2$	$\Delta H_{r7}^\circ = -229,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{ClO}}$
$\text{O}_3 + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{O}_2$	$\Delta H_{r4}^\circ = (2 \cdot 0 - 249,2 - 142,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{O}_2$	$\Delta H_{r6}^\circ = -\Delta H_{r7}^\circ + \Delta H_{r4}^\circ$ $= (229,1 - 391,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= -162,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

f. Standardowe zmiany entropii, entalpii oraz entalpii swobodnej w rozważanym układzie mają wartość:

$$\Delta S_m^\circ = (238,9 - 205,2 - 161,1) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -127,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{r2}^\circ = (142,7 - 0 - 249,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -106,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{r4}^\circ = \Delta H_{r2}^\circ - T \cdot \Delta S_m^\circ$$

$$= -106500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot 127,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -68515,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cong -68,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

Ujemna wartość zmiany entalpii swobodnej reakcji opisywanej równaniem 2 wskazuje na to, że w warunkach

standardowych preferowanym kierunkiem jest tworzenie ozonu, a nie jego rozpad.

Dodatek:

A) Cząsteczki halogenopochodnych węglowodorów mogą zawierać więcej niż jeden atom chloru i bromu, które to pod wpływem promieniowania mogą być uwalniane do atmosfery i mogą reagować z ozonem. W ogólności, jednostka EESC uwzględnia ten fakt. Atomy bromu około 60 razy bardziej efektywnie rozkładają cząsteczki ozonu obecne w atmosferze niż atomy chloru.

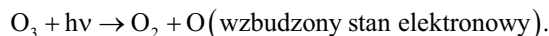
B) Chlor w atmosferze może występować nie tylko w połączeniach z węglowodorami i ich pochodnymi. Obserwowane są, oprócz wymienionych w treści zadania, takie indywidualne jak np. HCl, ClONO₂, ClOCl, HOCl, ClOO.

C) Będąc precyzyjnym, podczas rozpatrywania reakcji z udziałem rodników bardzo często należałoby zapisywać te równania z zaznaczeniem dodatkowej cząsteczki (M).

W atmosferze tego typu cząsteczkami mogą być np. cząsteczki azotu.

Rozpatrzmy równanie: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$.

Przebiega ono w dwóch etapach. Pierwszy z nich prowadzi do otrzymania tlenu atomowego w stanie wzbudzonym:



Pojedynczy atom tlenu pozbywa się nadmiaru energii poprzez zderzenie z obojętną cząsteczką. W atmosferze najczęściej jest azotu, więc z największym prawdopodobieństwem zderzy się właśnie z taką cząsteczką:

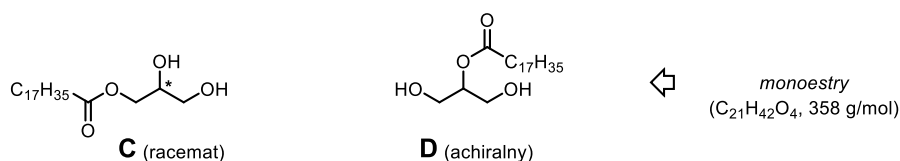
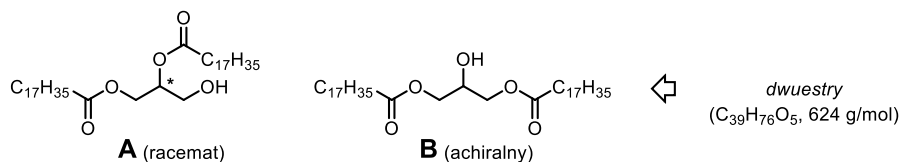
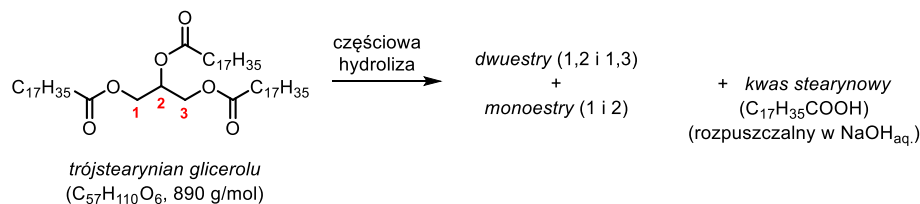


Łącząc obydwa równania otrzymujemy równanie sumaryczne obrazujące rozpad cząsteczki ozonu.

ZADANIE 4

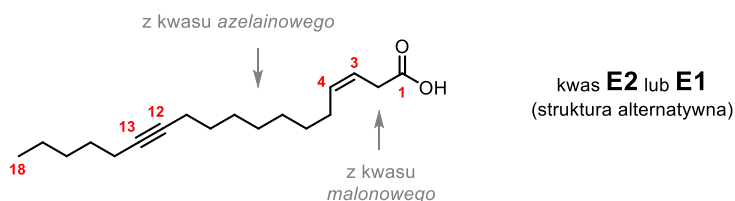
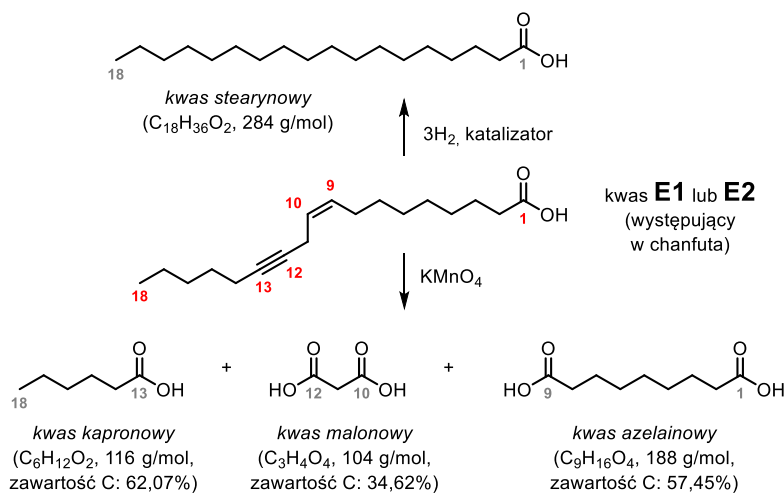
I.

Rozwiązanie zadania najlepiej rozpocząć od narysowania substratu (**trójestru**), a następnie rozważenia produktów jego **częściowej** hydrolizy. Produktami tymi będą **dwuistry**, powstałe w wyniku rozszczepienia jednego wiązania estrowego (odpowiednio w pozycjach 1 oraz 2 łańcucha glicerolu), oraz **monoistry** (powstałe w wyniku hydrolizy wiązań w pozycjach 1 i 2 oraz 1 i 3 łańcucha glicerolu). Te dwie grupy związków różnią się masą molową, wynoszącą odpowiednio 624 i 358 g·mol⁻¹. Warto przy tym zauważyć, że usunięcie reszt kwasowych z pozycji 1 lub 1 i 2 generuje centrum asymetrii, z uwagi na obecność czterech różnych podstawników na atomie węgla numer 2 łańcucha glicerolu. Z treści zadania wiadomo, że struktury A i C są racematami, oraz masa molowa A jest większa od D. Stąd wniosek, że A musi być racemicznym dwuestrem, C racemicznym monoestrem, a D achiralnym monoestrem. Poprzez wykluczenie B musi być achiralnym dwuestrem – tak przypisane struktury narysowane są poniżej.



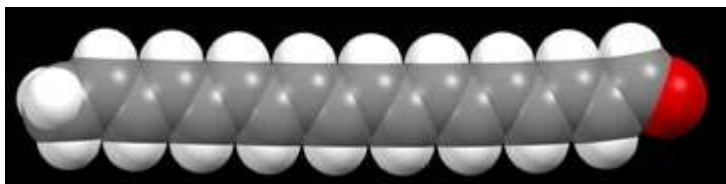
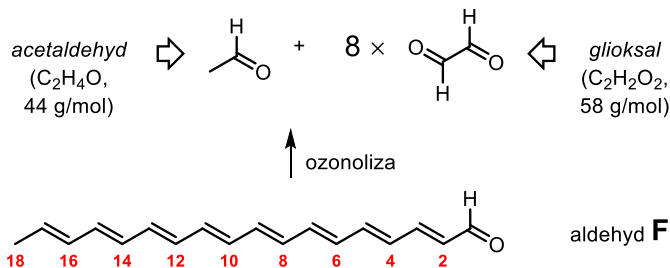
II.

Kwas E musi mieć w cząsteczce dwa wiązania wielokrotne, ponieważ utlenianie przez KMnO₄ prowadzi do trzech różnych produktów, powstających w proporcji równomolowej. Spośród kwasów dwukarboksylowych warunek zawartości węgla spełniają, odpowiednio, trójwęglowy kwas malonowy (HOOCCH₂COOH) i dziewięciowęglowy kwas azelainowy (HOOC(CH₂)₇COOH). Ze względu na to, że produktem uwodornienia kwasu E jest osiemnastowęglowy kwas stearynowy, trzecim produktem utleniania przez KMnO₄ musi być sześciowęglowy kwas kapronowy (CH₃(CH₂)₄COOH). Ze względu na to, że w wyniku uwodornienia dwóch wiązań wielokrotnych w cząsteczce kwasu E zużywane są trzy mole wodoru, musi być to jedno wiązanie podwójne i jedno potrójne. Teraz pozostaje uwzględnić, że wiązanie podwójne o konfiguracji Z musi posiadać niższy lokant (znajdować się bliżej grupy karboksylowej) oraz połączyć fragmenty pochodzące z kwasów karboksylowych w jeden łańcuch węglowy (możliwe są dwa warianty, prowadzące do struktur E1 i E2).



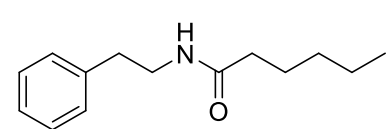
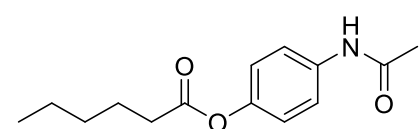
III.

Produktami ozonolizy aldehydu **F** jest 8 cząsteczek glioksalu, co sugeruje powtarzający się motyw sprzężonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Budowy drugiego produktu nie znamy bezpośrednio, ale musi on pochodzić z końca łańcucha węglowego (o najwyższym lokancie). Ten drugi produkt ozonolizy ma masę molową mniejszą niż glioksal ($58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz parzystą ilość atomów węgla (ponieważ **F** jest parzystowęglowy, podobnie jak glioksal). Warunek ten spełnia jedynie acetaldehyd (etanal, CH_3CHO , $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ponieważ już butanal ma większą masę molową ($72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Z treści zadania wiadomo również, że wszystkie wiązania podwójne mają konfigurację *E* (podobny motyw sprzężonych wiązań występuje także w innych barwnikach naturalnych, jak karoteny czy likopen).

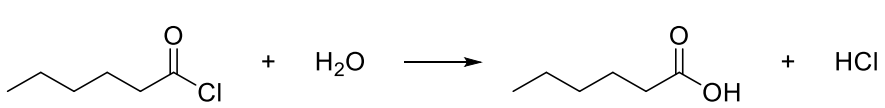


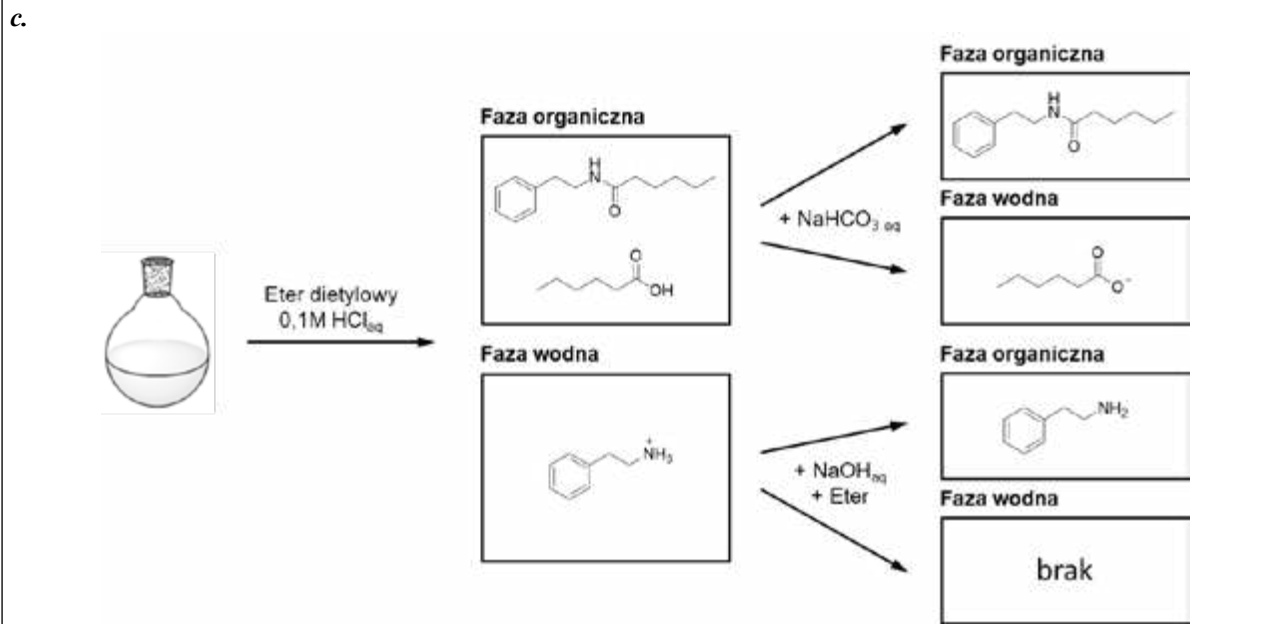
ZADANIE 5

a.

Związek	Wzór strukturalny	Nazwa grupy funkcyjnej
X		Amidowa
Y		Estrowa

b.

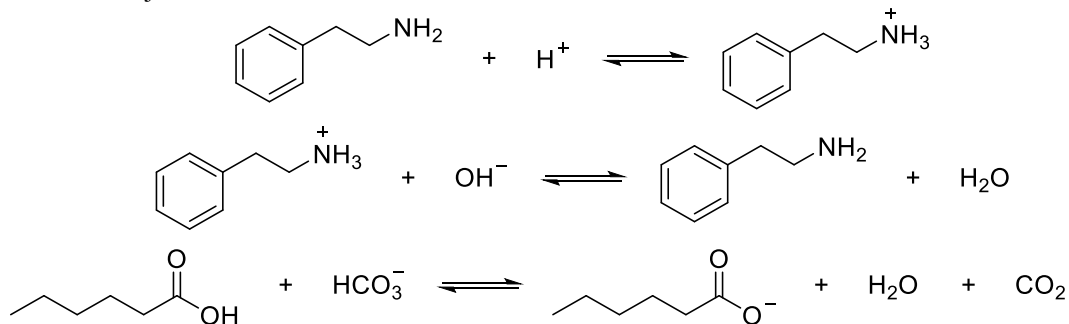




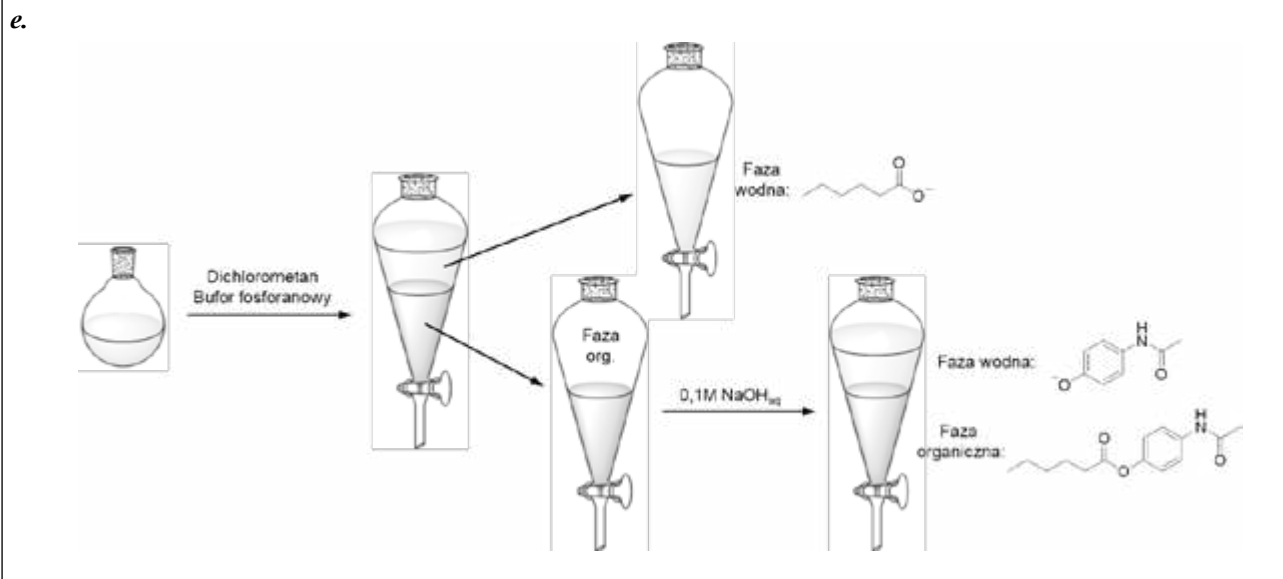
*Dopuszczalne oznaczenia RNH_2 , RNH_3^+ , $RCOOH$, $RCOO^-$, $RCONHR$ / $RNHCOR$

*Podanie składników nieorganicznych (w tym przeciwjonów) w roztworach wodnych nie było wymagane, ale ich podania nie traktowano jako błędów (o ile składniki organiczne były poprawne).

d. Równania reakcji:



* Dopuszczalny zapis H_2CO_3



Chemia strachu

Aleksandra Kania

A. WERSJA DLA UCZNIÓW SZKÓŁ PONADPODSTAWOWYCH

Strach jest jednym z najbardziej podstawowych i wszechobecnych odczuć ludzkich. W życiu codziennym, w szkole, a nawet w laboratorium chemicznym, strach może wpływać na nasze działania, decyzje i procesy poznawcze.

W artykule zagłębimy się w fascynujący świat biochemicznych reakcji, które stoją za tym złożonym uczuciem. Naszym celem jest zrozumienie, jak różne substancje chemiczne wytwarzane w naszym ciele, takie jak adrenalina i kortyzol, przyczyniają się do doświadczenia strachu.

Zrozumienie tych zagadnień przez nauczycieli nie tylko podnosi ciekawość naukową, ale także oferuje praktyczne zastosowania w trakcie lekcji w klasie. Możemy wykorzystać tę wiedzę do lepszego zrozumienia reakcji naszych uczniów na stresujące sytuacje, takie jak egzaminy czy prezentacje, a także do wyjaśnienia skomplikowanych pojęć chemicznych w bardziej przystępny sposób.

W tym artykule przyjrzymy się, jak strach wpływa na nasz organizm na poziomie molekularnym i jak te procesy można zilustrować i wyjaśnić w kontekście lekcji chemii. Będziemy również eksplorować, w jaki sposób nauczyciele mogą wykorzystać tę wiedzę do tworzenia bardziej angażującego i empatycznego środowiska edukacyjnego. Przez połączenie naukowego zrozumienia z praktycznym zastosowaniem, „Chemia strachu” ma na celu wzbogacenie doświadczeń nauczania i uczenia się.

Biochemiczne podstawy strachu

Rozumienie strachu z perspektywy biochemicznej otwiera fascynujący świat, w którym chemia łączy się z psychologią i fizjologią. Podstawowe reakcje chemiczne, które zachodzą w naszym ciele podczas odczuwania strachu, mają głęboki wpływ na nasze zachowanie i są kluczowe dla zrozumienia tego złożonego emocjonalnego stanu.

Gdy człowiek napotyka sytuację, którą odbiera jako zagrożenie, jego mózg natychmiast uruchamia odpowiedź „walcz lub uciekaj”. Ta odpowiedź jest zmediowana przez wydzielanie szeregu hormonów i neuroprzekazników, które przygotowują ciało do szybkiej reakcji. **Adrenalina**, znana również jako epinefryna, jest jednym z głównych hormonów wydzielanych przez nadnercza. Powoduje ona zwiększenie tętna, rozszerzenie oskrzeli, zwiększenie poziomu cukru we krwi i przygotowuje mięśnie do szybkiej akcji. Innym ważnym hormonem jest **kortyzol**, który pomaga w zarządzaniu stresami długotrwałymi, regulując metabolizm, ciśnienie krwi i reakcje zapalne.

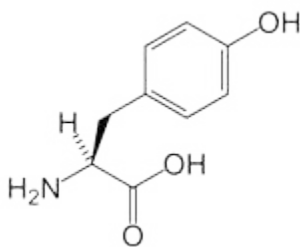
Noradrenalina, wytwarzana zarówno w mózgu, jak i w nadnerczach, działa podobnie do adrenaliny, ale jej efekty są bardziej ukierunkowane i długotrwałe. Wspomaga ona utrzymanie stanu gotowości i koncentracji, co jest kluczowe w sytuacjach stresowych. Równie ważne są neurotransmitery, takie jak **dopamina** i **serotonina**, które odgrywają kluczową rolę w regulacji nastroju i emocji.

Na poziomie molekularnym te substancje chemiczne wpływają na różne części ciała i mózgu, powodując charakterystyczne fizyczne i emocjonalne reakcje związane ze strachem. Na przykład, zwiększony przepływ adrenaliny może prowadzić do przyspieszenia tętna, co jest powszechnie odczuwane podczas strachu. Z kolei kortyzol, działając przez dłuższy czas, może wpływać na nasz system odpornościowy i procesy metaboliczne.

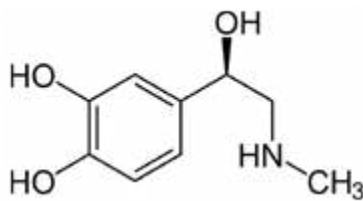
Zrozumienie tych procesów na poziomie chemicznym nie tylko pomaga wyjaśnić, dlaczego i jak reagujemy na strach, ale również stanowi doskonały punkt wyjścia do dyskusji na temat złożonej interakcji między chemią, ciałem i umysłem. Dla nauczycieli chemii zrozumienie tych relacji jest kluczowe dla pokazania uczniom, jak teorie chemiczne znajdują zastosowanie w codziennym życiu i w ludzkim doświadczeniu. Przekazując tę wiedzę, nauczyciele mogą pomóc uczniom zrozumieć, jak chemia wpływa na ich własne ciała i emocje, dając im cenny wgląd w naukę o życiu.

Symulacja efektu „walki lub ucieczki”

Adrenalina ($C_9H_{13}NO_3$) jest syntetyzowana z aminokwasu tyrozyny ($C_9H_{11}NO_3$).



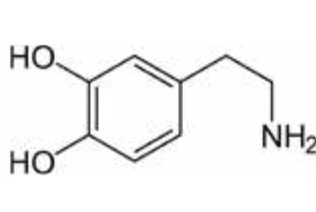
Rys. 1. L-tyrozyna. Lic. Wikimedia Commons



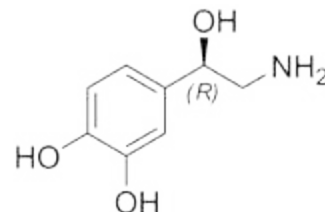
Rys. 2. Adrenalina. Lic. Wikimedia Commons

Proces ten obejmuje kilka kroków:

- Tyrozyna jest przekształcana w L-DOPE (L-3,4-dihydroksyfenyloalaninę) przez enzym hydroksylazę tyrozynową.
- L-DOPA jest następnie dekarboksylowana do **dopaminy** ($C_8H_{11}NO_2$).
- Dopamina jest przekształcana w noradrenalinę ($C_8H_{11}NO_3$) przez enzym β -hydroksylazę dopaminową.
- Noradrenalina jest ostatecznie metylowana do adrenaliny przez enzym N-metylotransferazę fenyletanolaminy.



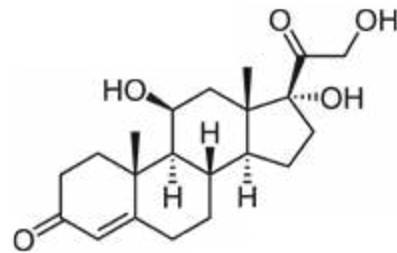
Rys. 3. Dopamina. Lic. Wikimedia Commons



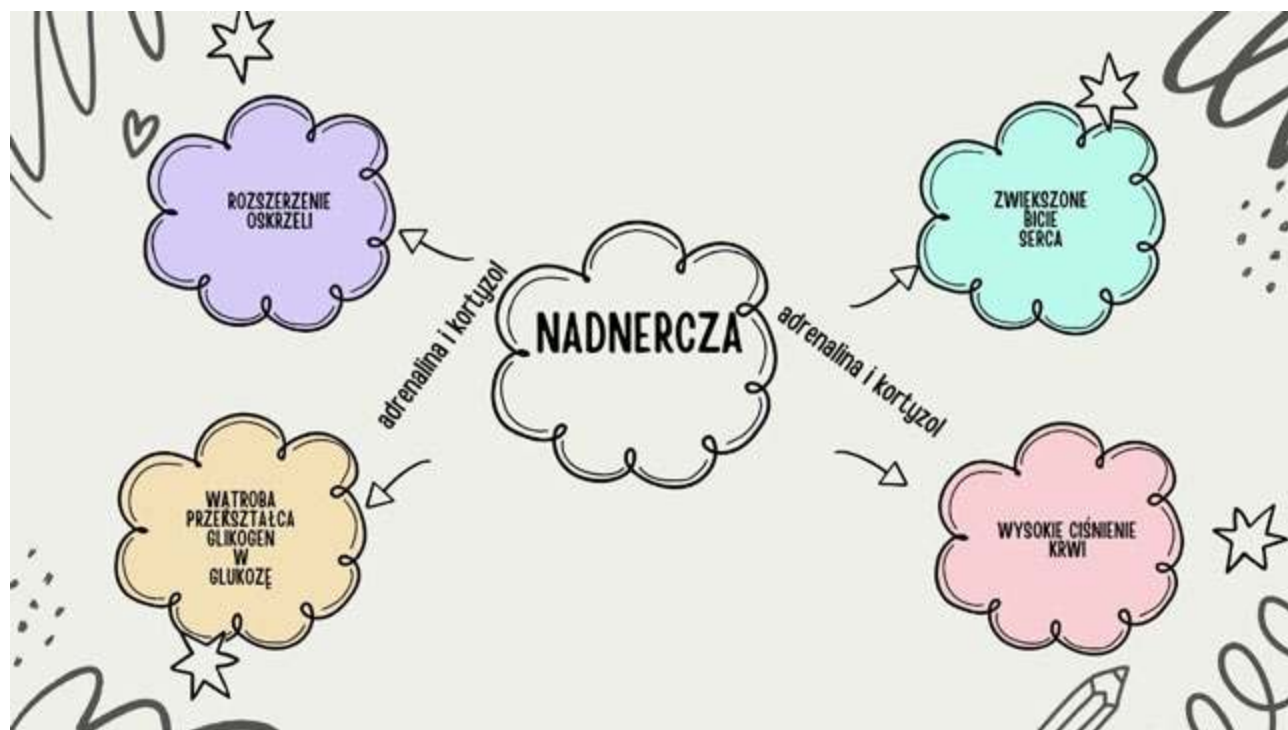
Rys. 4. Noradrenalina. Lic. Wikimedia Commons.

Synteza i wydzielanie kortyzolu:

- Kortyzol ($C_{21}H_{30}O_5$) jest syntetyzowany z cholesterolu ($C_{27}H_{46}O$) w korze nadnerczy.
- Proces ten obejmuje kilka etapów, z udziałem enzymów, takich jak 17α -hydroksylaza i 21 -hydroksylaza.



Rys. 5. Kortyzol. Lic. Wikimedia Commons



- Kortyzol jest następnie uwalniany do krwiobiegu, gdzie odgrywa rolę w regulowaniu metabolizmu, ciśnienia krwi i odpowiedzi na stres.

Synteza noradrenaliny:

- Jak wspomniano wcześniej, noradrenalina jest syntetyzowana z dopaminy w neuronach adrenergicznych i w rdzeniu nadnerczy.

Eksperymenty demonstrujące „Chemię strachu”

Eksperymenty chemiczne mogą być znakomitym narzędziem do zilustrowania zasad biochemii strachu. Poniżej opisanych jest pięć eksperymentów, które nauczyciele mogą przeprowadzić w klasie, aby zademonstrować związane z tym zagadnienie.

Eksperyment: Synteza prostej „wersji hormonu stresu” przez estryfikację

Cel:

Symulacja procesu tworzenia złożonej molekuly, podobnie jak w przypadku syntezy hormonów stresu, poprzez przeprowadzenie reakcji estryfikacji.

Materiały:

- Kwas octowy (CH_3COOH)
- Alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- Kwas siarkowy (H_2SO_4) jako katalizator
- Probówka
- Palnik Bunsena
- Stojak na probówki
- Termometr
- Chronometr
- Ochronne okulary i rękawice

Procedura:

Przygotowanie:

- Załóż ochronne okulary i rękawice.
- Ustaw stojak na probówki.
- Mieszanie reagentów:
 - W probówce zmieszaj równą objętość kwasu octowego i alkoholu etylowego (na przykład po 5 cm^3 każdego z nich).
 - Dodaj kilka kropli kwasu siarkowego jako katalizatora.
- Podgrzewanie mieszanki:
 - Umieść probówkę w stojaku na probówkach.
 - Delikatnie podgrzewaj mieszankę nad palnikiem Bunsena, starając się utrzymać temperaturę około $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Użyj termometru, aby monitorować temperaturę.
 - Podgrzewaj przez około 10 minut, stale mieszając.
- Obserwacja zmian:
- Zwróć uwagę na zmiany w probówce. Możesz zauważyć powstawanie nowej warstwy na powierzchni mieszanki – jest to ester (octan etylu).
- Zakończenie eksperymentu:

- Po upływie odpowiedniego czasu wyłącz palnik i pozwól, aby probówka ostygła.
- Zanotuj obserwacje dotyczące zapachu (octan etylu ma charakterystyczny owocowy zapach).

Wnioski:

- Reakcja, którą zaobserwowano, to **estryfikacja**, w której kwas octowy reaguje z alkoholem etylowym, tworząc ester (octan etylu) i wodę.
- Równanie reakcji: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- Eksperyment ten ilustruje, jak z prostych substratów przez reakcję chemiczną powstaje bardziej złożony produkt, co jest analogią do syntezy hormonów w organizmie,

Analogie między estryfikacją a syntezą hormonów
Złożoność z prostoty:

- W reakcji estryfikacji proste substraty, jak kwas octowy i alkohol etylowy, łączą się, tworząc bardziej złożony produkt – ester. Podobnie, w syntezie hormonów, proste prekursorzy (na przykład aminokwasy lub cholesterol) są przekształcane w bardziej złożone struktury hormonalne. Na przykład, hormony steroidowe są syntetyzowane z cholesterolu poprzez serię reakcji enzymatycznych.

Rola katalizatorów

- W reakcji estryfikacji kwas siarkowy działa jako katalizator, przyspieszając reakcję. W organizmie enzymy pełnią rolę katalizatorów biologicznych, przyspieszając i kierując syntezę hormonów. Na przykład, w syntezie adrenaliny, enzymy takie, jak hydroksylaza tyrozynowa i β -hydroksylaza dopaminowa katalizują kluczowe kroki w przekształcaniu tyrozyny w adrenalinę.

Specyficzność i kontrola

- Estryfikacja jest specyficzną reakcją chemiczną, w której określone substraty reagują ze sobą. W produkcji hormonów specyficzne enzymy katalizują konkretne reakcje, gwarantując, że każdy hormon jest syntetyzowany poprawnie. Systemy regulacyjne organizmu kontrolują, kiedy i gdzie hormony są produkowane, podobnie jak warunki laboratoryjne (temperatura, stężenie) kontrolują przebieg estryfikacji.

Przemiana chemiczna i funkcjonalna

- W wyniku estryfikacji powstaje ester o właściwościach różnych od substratów wyjściowych, na przykład zmienia się zapach. W syntezie hormonów prekursorzy są przekształcane w aktywne cząsteczki hormonalne, które mają określone funkcje biologiczne, takie jak regulacja metabolizmu, wzrostu lub odpowiedzi na stres.

Znaczenie w większej skali

- Chociaż estryfikacja jest prostą reakcją laboratoryjną, pomaga zrozumieć zasadę przekształcania prostych cząsteczek w bardziej złożone struktury. Analogicznie, zrozumienie pojedynczych etapów syntezy hormonów

pozwała lepiej zrozumieć złożone procesy biologiczne i fizjologiczne w ciele ludzkim.

Wnioski edukacyjne

Używając reakcji estryfikacji jako modelu, nauczyciele mogą pomóc uczniom zrozumieć zasadę syntez chemicznych, które zachodzą w żywym organizmie. Choć prostsza i bardziej ogólna, ta analogia może być skutecznym narzędziem dydaktycznym do wprowadzania bardziej złożonych koncepcji biochemicznych, takich jak synteza hormonów, pokazując jednocześnie, jak fundamentalne zasady chemii znajdują zastosowanie w biologii.

Eksperyment: Reakcja „stresowa” w próbówce

Cel: Demonstracja wpływu stresu (symulowanego przez zmianę pH) na reakcje chemiczne, pokazująca, jak zmiany w środowisku mogą wpływać na reakcje biochemiczne.

Materiały:

- Woda destylowana
- Uniwersalny wskaźnik pH (paski lub roztwór)
- Substancje zmieniające pH: roztwór kwasu (np. kwas octowy) i roztwór zasady (np. wodorotlenek sodu)
- Probówki
- Pipety

Procedura:

Przygotowanie roztworów

- Wypełnij dwie probówki wodą destylowaną.
- Do jednej z probówek dodaj kilka kropli wskaźnika pH.

Symulacja „stanu spoczynku”

- Zanotuj kolor roztworu wskaźnika, który reprezentuje pH roztworu obojętnego, symulując „stan spoczynku” organizmu.

Symulacja „stresu”

- Do roztworu z wskaźnikiem dodaj stopniowo kwas, aby zakwasić roztwór, symulując wpływ stresu. Obserwuj zmianę koloru wskaźnika.
- Następnie, używając drugiej probówki, dodaj stopniowo roztwór zasady, aby podwyższyć wartość pH, symulując zniwelowanie stresu. Ponownie obserwuj zmianę koloru wskaźnika.

Obserwacja i analiza

- Obserwuj, jak zmienia się kolor roztworu w odpowiedzi na dodanie kwasu i zasady. Kolor wskaźnika zmienia się w zależności od pH roztworu.
- Porównaj zmiany z tym, co dzieje się w organizmie podczas stresu i po jego ustąpieniu.

Wnioski:

Ilustracja biochemicznych reakcji na stres:

- Eksperyment ten wizualizuje, w jaki sposób stres może wpływać na równowagę chemiczną w organizmie. Na

podstawie zmiany koloru wskaźnika pH pod wpływem dodania kwasu lub zasady, uczniowie mogą zobaczyć, jak zmiany wewnętrzne (np. wzrost stężenia hormonów stresu) wpływają na organizm.

Powiązanie teorii z praktyką

- Eksperyment łączy teoretyczną wiedzę o wpływie stresu na organizm z praktycznym doświadczeniem laboratoryjnym. Umożliwia to uczniom lepsze zrozumienie i zapamiętanie koncepcji poprzez bezpośrednią obserwację i interakcję.

Analiza i interpretacja wyników

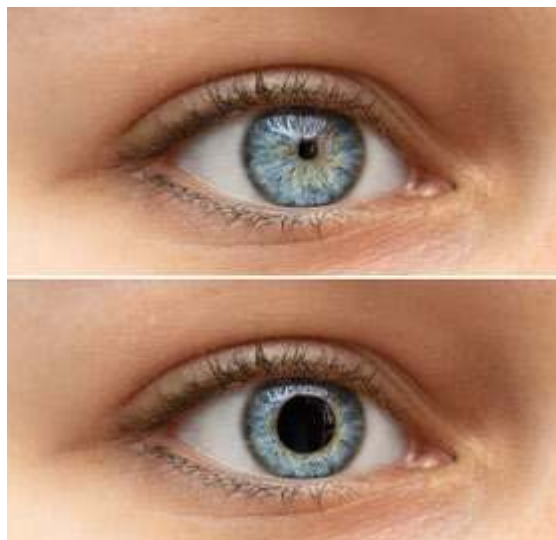
- Uczniowie uczą się analizować obserwowane zmiany i interpretować je w kontekście wpływu stresu na organizm. Rozwijają umiejętności krytycznego myślenia, analizując, w jaki sposób prosta zmiana chemiczna może być analogią do bardziej złożonych procesów biologicznych.

Dyskusja i rozszerzenie wiedzy

- Eksperyment może być punktem wyjścia do szerszej dyskusji na temat stresu, jego wpływu na zdrowie i sposobów radzenia sobie ze stresem. Może także prowadzić do omówienia różnych rodzajów stresu (krótkotrwały vs długotrwały) i ich różnych wpływów na organizm. Łączenie chemii z biologią i psychologią.
- Eksperyment ten oferuje doskonałą okazję do eksploatacji interdyscyplinarnych połączeń między chemią, biologią i psychologią. Uczniowie mogą zrozumieć, jak zmiany na poziomie molekularnym wpływają na cały organizm i jego funkcjonowanie w różnych sytuacjach.

Edukacja zdrowotna

- Można wykorzystać ten eksperyment do nauczania o zdrowiu psychicznym i fizycznym, podkreślając, jak ważne jest zarządzanie stresem i dbanie o dobre samopoczucie.



Powiększona źrenica świadczy o stresie

Eksperyment „Reakcja „stresowa” w próbowce” oferuje bogate możliwości edukacyjne, pozwalając uczniom na łączenie teorii z praktycznymi doświadczeniami, rozwijanie umiejętności analitycznych oraz zrozumienie interdyscyplinarnych powiązań między różnymi dziedzinami nauki. Jest to doskonały przykład zilustrowania złożonych koncepcji w przystępny i angażujący sposób.

Eksperyment: Symulacja efektu „walki lub ucieczki”

Cel:

Zrozumienie wpływu adrenaliny i innych hormonów stresu na ciało poprzez symulację fizjologicznych reakcji związanych z odpowiedzią „walki lub ucieczki”.

Materiały:

- Monitor tętna (lub manualny sposób pomiaru tętna)
- Ciśnieniomierz
- Latarka do obserwacji zmian wielkości źrenicy
- Stoper
- Arkusz do zapisywania wyników
- Opcjonalnie: odtwarzacz muzyki lub dźwięków do symulacji stresującej sytuacji

Procedura:

Pomiary wstępne

- Przed rozpoczęciem eksperymentu zmierz tętno, ciśnienie krwi i obserwuj wielkość źrenic u uczestnika.
- Zapisz wyniki jako dane wyjściowe.

Symulacja sytuacji stresowej

- Użyj odtwarzacza muzyki do stworzenia stresującego środowiska (np. głośne dźwięki, intensywna muzyka) lub poproś uczestnika o wykonanie krótkiego, intensywnego ćwiczenia fizycznego.
- Mierz tętno i ciśnienie krwi w trakcie i bezpośrednio po symulacji.
- Użyj latarki do obserwacji zmian w wielkości źrenicy.

Obserwacja zmian

- Zanotuj wszelkie zmiany w tętnie, ciśnieniu krwi i wielkości źrenic.
- Porównaj wyniki z pomiarami wstępnymi.

Faza relaksacji

- Po symulacji pozwól uczestnikowi odpocząć i powtórz pomiary po kilku minutach, aby zobaczyć, jak szybko organizm wraca do stanu wyjściowego.

Wnioski:

- Eksperyment ten demonstruje, jak organizm reaguje na stres. Zwiększenie tętna i ciśnienia krwi to typowe reakcje, podobnie jak rozszerzenie źrenic.
- Zmiany te są spowodowane wydzielaniem adrenaliny i innych hormonów stresu, które przygotowują ciało do szybkiej reakcji.

- Obserwując, jak szybko organizm wraca do normy, uczniowie mogą zrozumieć, jak system „walki lub ucieczki” jest aktywowany i dezaktywowany.

Ten eksperyment pozwala uczniom na bezpośrednie doświadczenie i zrozumienie fizjologicznych reakcji organizmu na stres. Jest to doskonała okazja do dyskusji na temat zdrowia psychicznego, znaczenia zarządzania stresem i jego wpływu na ciało. Ponadto, uczniowie mogą uzyskać wiedzę o znaczeniu adrenaliny i innych hormonów w reakcjach stresowych, co łączy wiedzę z biologii z rzeczywistymi doświadczeniami życiowymi.

Strach, choć często postrzegany jako negatywna emocja, ma znaczący wpływ na proces uczenia się. Jego rola w edukacji jest złożona, ponieważ w różnych okolicznościach może on zarówno stymulować, jak i hamować zdolności poznawcze uczniów.

Pod wpływem strachu nasz organizm wydziela adrenalinę, co w krótkotrwałym scenariuszu może zwiększyć stan czujności i gotowości do działania. Jest to część naturalnej odpowiedzi „walcz lub uciekaj”, która ewolucyjnie przygotowywała nas do radzenia sobie z zagrożeniami. Jednakże, gdy strach jest długotrwały lub intensywny, może to prowadzić do blokad poznawczych. Uczeń przeżywający ciągle stres może mieć trudności z koncentracją, co bezpośrednio wpływa na jego zdolność do przyswajania i przetwarzania nowych informacji. Długotrwałe napięcie może także prowadzić do zmęczenia, rozdrażnienia i obniżenia zdolności do zapamiętywania, co dalej wpływa na efektywność nauki.

Unikanie ryzyka

Strach przed niepowodzeniem jest kolejnym aspektem, który wpływa na procesy uczenia się. Uczniowie, którzy obawiają się negatywnej oceny, często unikają zadań postrzeganych jako trudne lub ryzykowne. Takie unikanie ryzyka może ograniczać możliwości eksploracji i eksperymentowania, które są kluczowe dla rozwijania głębokiego zrozumienia tematu oraz kreatywnego myślenia. Zamiast stawiać czoła wyzwaniom, uczniowie mogą wybierać łatwiejsze zadania, które nie sprzyjają rozwojowi ich umiejętności i wiedzy. To zachowanie, choć zrozumiałe, może prowadzić do utrwalenia cyklu unikania i lęku, zamiast promowania ciekawości intelektualnej i odwagi do podejmowania nowych wyzwań.

Rozumienie wpływu strachu na uczenie się jest niezbędne dla nauczycieli i edukatorów, którzy pragną wspierać swoich uczniów w osiągnięciu sukcesów edukacyjnych. Znajomość mechanizmów, przez które strach wpływa na procesy poznawcze i decyzyjne, pozwala na lepsze dostosowanie metod nauczania i wsparcie uczniów w przezwyciężaniu lęków. Ostatecznie, kluczem do efektywnego nauczania jest stworzenie środowiska, w którym uczniowie czują się bezpiecznie, są zachęceni do podejmowania wyzwań i rozwijają umiejętności radzenia sobie ze strachem.

Zrozumienie wpływu przewlekłego stresu i związanego z nim podwyższonego poziomu kortyzolu na system odpornościowy uczniów ma kluczowe znaczenie. Kortyzol, często nazywany „hormonem stresu”, odgrywa złożoną rolę w regulacji wielu funkcji organizmu, w tym odporności. Poniżej przedstawiamy, jak długotrwałe podwyższenie poziomu kortyzolu może wpływać na układ odpornościowy.

1. Osłabienie funkcji immunologicznych

Przewlekły stres prowadzi do długotrwałego podwyższenia poziomu kortyzolu, co może powodować osłabienie ogólnej funkcji układu odpornościowego. Kortyzol w nadmiarze może hamować produkcję limfocytów - kluczowych komórek układu odpornościowego odpowiedzialnych za zwalczanie infekcji. Skutkiem tego jest obniżona zdolność organizmu do skutecznego reagowania na patogeny i zwiększona podatność na infekcje.

2. Zmniejszona produkcja cytokin

Kortyzol wpływa również na cytokiny, które są białkami sygnalizacyjnymi w odpowiedzi immunologicznej. Przewlekły stres może prowadzić do zmniejszenia produkcji tych ważnych czynników, co negatywnie wpływa na komunikację komórkową w układzie odpornościowym i może osłabić odpowiedź na infekcje.

3. Wpływ na reakcje zapalne

Choć krótkotrwałe działanie kortyzolu ma właściwości przeciwzapalne, przewlekłe podwyższenie jego poziomu może zaburzać naturalną zdolność organizmu do kontrolowania stanów zapalnych. Może to prowadzić do nadmiernej lub niewystarczającej reakcji zapalnej, co jest szkodliwe dla organizmu.

Czy kiedykolwiek zastanawialiście się, co dzieje się w naszym ciele, gdy czujemy stres? To wszystko zaczyna się w naszym mózgu i to chemia jest głównym bohaterem tej historii!

B. WERSJA TEKSTU DLA UCZNIÓW SZKÓŁ PODSTAWOWYCH

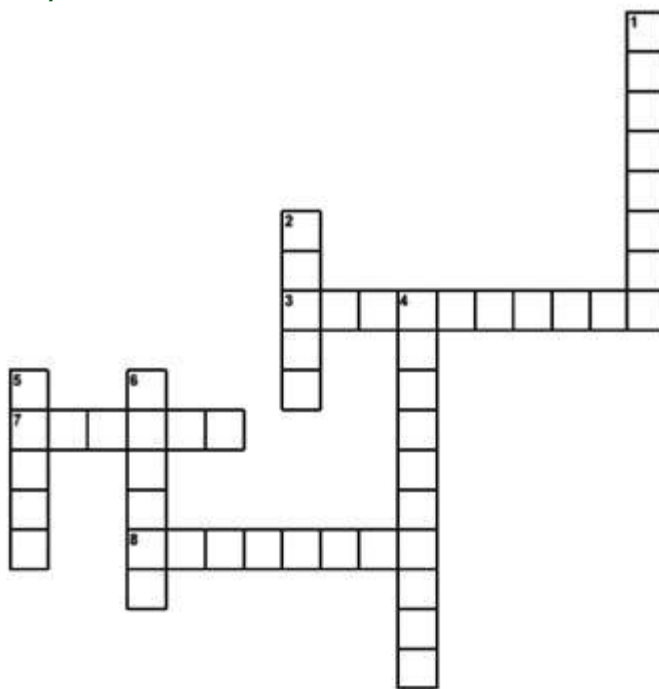
Chemia stresu – Co dzieje się w naszym ciele?

Kiedy odczuwamy stres, nasz mózg aktywuje coś, co nazywa się osią podwzgórze-przysadka-nadnercza. Brzmi skomplikowanie, prawda? Ale tak naprawdę to tylko trzy części naszego mózgu, które współpracują, aby pomóc nam sobie radzić ze stresującymi sytuacjami.

Pierwsza substancja chemiczna, która wchodzi do akcji, to hormon zwany kortyzolem. Jest on produkowany w nadnerczach - małych gruczołach tuż nad naszymi nerkami. Kortyzol pomaga nam w koncentracji i daje energię do działania. Ale jeśli jest go za dużo i przez długi czas, może nas zmęczyć.

Kolejnym bohaterem jest adrenalina, znana także jako hormon „walcz lub uciekaj”. Adrenalina sprawia, że nasze serce bije szybciej, a mięśnie stają się silniejsze, gotowe do

Krzyżówka



Poziomo:

3. Proces łagodzenia napięcia i stresu, często używany jako metoda radzenia sobie ze strachem.
7. Umiejętność stawienia czoła strachowi lub wyzwaniom.
8. Hormon stresu, który reguluje wiele funkcji w organizmie.

Pionowo:

1. Jedna z dwóch podstawowych reakcji na strach obok walki.
2. Reakcja organizmu na wyzwanie lub zagrożenie.
4. Hormon i neuroprzebieżnik wydzielany w reakcji na stres i strach, zwiększający tętno.
5. Nieuzasadniony i intensywny lęk przed określonymi obiektami, sytuacjami lub działaniami.
6. Nagły, intensywny lęk, często prowadzący do irracjonalnych zachowań.





działania. To dzięki niej możemy szybko reagować w trudnych sytuacjach.

Czy wiedzieliście, że te substancje chemiczne mogą wpływać na nasze uczucia i zachowanie? Dlatego ważne jest, aby nauczyć się radzić sobie ze stresem, na przykład poprzez relaksację czy rozmowę z kimś, komu ufamy. W ten sposób możemy pomóc naszemu ciału utrzymać chemię stresu w równowadze!

Jak nazywa się oś w mózgu, która aktywuje się, gdy odczuwamy stres?

a) Oś węchowo-migdałowa, b) Oś podwzgórze-przysadka-nadnercza, c) Oś wzrokowo-rdzeniowa.

Odpowiedź: b) Oś podwzgórze-przysadka-nadnercza.

Gdzie produkowany jest hormon kortyzol?

a) W przysadce mózgowej, b) W tarczycy, c) W nadnerczach.

Odpowiedź: c) W nadnerczach.

Co robi adrenalina w naszym ciele podczas stresu?

a) Spowalnia bicie serca, b) Pomaga nam się zrelaksować, c) Sprawia, że nasze serce bije szybciej.

Odpowiedź: c) Sprawia, że nasze serce bije szybciej

Co może się stać, gdy w naszym ciele jest za dużo kortyzolu przez długi czas?

a) Możemy się poczuć bardziej zrelaksowani, b) Możemy odczuwać zmęczenie, c) Nasza skóra staje się mniej wrażliwa.

Odpowiedź: b) Możemy odczuwać zmęczenie.

Jaki jest jeden ze sposobów radzenia sobie ze stresem?

a) Ignorowanie sytuacji stresowych, b) Relaksacja i rozmowa z kimś zaufanym, c) Zwiększenie ilości kawy w diecie.

Odpowiedź: b) Relaksacja i rozmowa z kimś zaufanym

Aleksandra Kania
Zespół Szkolno-Przedszkolny
Polchowo

Nieznane oblicze wodoru może wzmocnić sygnał rezonansu magnetycznego

Unikatowe właściwości cząsteczek wodoru mogą wzmocnić sygnał magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Nietypowy sygnał – częściowo ujemna linia – powstaje przy przekształcaniu parawodoru w ortowodór podczas hiperpolaryzacji.

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jest stosowany w wielu dziedzinach nauki, od chemii analitycznej po diagnostykę medyczną. Umożliwia analizę struktur nawet bardzo złożonych cząsteczek. Ograniczeniem w stosowaniu tej techniki jest jej niska czułość.

Naukowcy starają się zwiększyć czułość tej metody, a jednym z najbardziej obiecujących sposobów jest wykorzystanie unikatowych właściwości cząsteczek wodoru – informuje Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (ICHF PAN).

Wzmocnić sygnały NMR może metoda zwana polaryzacją indukowaną parawodorem. Wykorzystuje ona unikatową właściwość jednego z izomerów wodoru.

Cząsteczka wodoru może występować w dwóch formach: ortowodoru ($o\text{-H}_2$), z dwoma spinami zorientowanymi w tym samym kierunku, oraz parawodoru ($p\text{-H}_2$), z dwoma spinami zorientowanymi w przeciwnym kierunku. W pewnych warunkach jej sygnał objawia się jako częściowo ujemna linia (PNL). Natura zjawiska PNL pozostawała dotąd niewyjaśniona.

Procedurę, która może być wykorzystana do generowania sygnałów PNL, opracowała grupa prof. Tomasza Ratajczyka z IChF PAN we współpracy z naukowcami z Instytutu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Technicznego w Darmstadt i Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W artykule w *Angewandte Chemie* badacze opisali warunki niezbędne do generowania sygnału PNL. Naukowcy odkryli, że pojawienie się sygnału PNL jest związane z procesami chemicznymi zachodzącymi podczas wstępnej aktywacji katalizatora. Używając kilku rozpuszczalników, udowodnili, że PNL jest lepiej widoczny, gdy proces aktywacji jest wolniejszy.

Przedstawione badania określiły, jakie warunki są potrzebne do łatwego wywołania efektu PNL. Zauważyli, że efekt jest obecny tylko podczas początkowego etapu hiperpolaryzacji i zanika wraz z postępującą wydajnością hiperpolaryzacji. Nietypowy i niespotykany sygnał podczas badań NMR może być kluczowym punktem badań.

Wodór może być wykorzystywany do badania wielu związków. Znajduje zastosowanie nawet w biomedycynie. Niektóre aspekty chemii wodoru wciąż pozostają tajemnicą, a jego właściwości mogą być zaskakujące.

PAP – Nauka w Polsce

W obronie wartościowości.

Cz. II.

(Artykuł dyskusyjny)

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

6. 1. Stopień utlenienia a wartościowość

W przeciwieństwie do pojęcia wartościowości, koncepcja stopnia utlenienia wydaje się pozbawiona tak szerokiej wieloznaczności. Wg IUPAC:

„OS (oxidation state) of an atom is the charge of this atom after ionic approximation of its heteronuclear bonds” [29],

co oznacza, że jest to ładunek (hipotetyczny), jaki pozostałby na atomie, gdyby wszystkie wiązania heteroatomowe zostały rozdzielone heterolitycznie, tj. tak jak podczas rozpadu na proste jony, z przypisaniem elektronów do bardziej elektroujemnego z początkowo połączonych atomów. Wiązania homoatomowe dzieli się homolitycznie, toteż nie dają one wkładu do stopnia utlenienia. Podkreślimy, że inaczej oblicza się ładunek formalny: wszystkie wiązania danego atomu z innymi atomami dzieli się homolitycznie [22].

Umowne ustalenie reguł obliczania stopnia utlenienia umożliwia przypisywanie go dowolnym atomom w różnorodnych związkach chemicznych, niezależnie od rodzaju połączeń. Mogłoby się więc wydawać, iż dysponujemy pojedynczą, uniwersalną koncepcją, wolną od problemów na gruncie definicji i różnych wariantów znaczeniowych, jakie cechują wartościowość. Jednak stwierdzenie, iż stopień

utlenienia zajmuje dziś w chemii miejsce wartościowości uważamy za zbyt daleko idące. Powszechność w posługiwaniu się stopnia utlenienia często prowadzi do mylnych analogii i przeceniania znaczenia wartości liczbowych niebędących wielkością fizyczną, wynikiem pomiaru.

Hipotetyczność obliczanych ładunków, powodująca problemy z interpretacją otrzymanych wyników, jest bowiem immanentną cechą tej koncepcji. Popularność stopnia utlenienia w szkołach ponadpodstawowych, na maturze i na studiach chemicznych jest uwarunkowana głównie jego wykorzystywaniem jako wygodnego wyróżnika klasyfikacyjnego związków chemicznych danego pierwiastka oraz przydatnością do bilansowania złożonych równań reakcji utleniania-redukcji (które, nawiasem mówiąc, zostały zdefiniowane właśnie na podstawie zmian tegoż parametru dla pierwiastków wchodzących w skład reagujących substancji).

Przyjrzyjmy się, jak na tle zastosowań stopnia utlenienia niektóre cechy wartościowości, będące źródłem krytyki tego pojęcia, mogą w pewnych sytuacjach okazać się jej zaletami. Wobec dużej zmienności stopni utlenienia i dużego nieraz zakresu wartości pośrednich między skrajnymi liczbami ujemnymi i dodatnimi (np. od -IV do IV dla węgla, od -III do V dla azotu, od -I do VII dla chloru), mniejszą specyficzność wartościowości pierwiastka (np. wartościowość stechiometryczna i formalna węgla obejmuje II i IV) można uznać za właściwość pożądaną, jako bardziej ogólną i bardziej podstawową. Jednocześnie istotną cechą wartościowości jest występowanie górnej granicy

(„nasylenia”) zdolności wzajemnego łączenia się atomów różnych pierwiastków. Opis z zastosowaniem pojęcia stopnia utlenienia nie zawsze oddaje ten fakt, np. każdy atom węgla w CH_4 , CO_2 , CS_2 , COCl_2 , H_2CO , HCOOH i $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ wykazuje swoją maksymalną wartościowość formalną.

Jak podkreślają Sienko i Plane [19], wartościowość posiada właściwość nierozróżniania znaków plus i minus, w przeciwieństwie do stopnia utlenienia. Stąd też formułowany jest nieraz argument sceptyczny wobec wartościowości, iż jej wartość liczbową nie uwzględnia właśnie otoczenia chemicznego danego atomu, natomiast wartość stopnia utlenienia pozwala na rozróżnienie przypadków przyjęcia lub oddania przez atom określonej liczby elektronów (np. -IV i IV węgla w CH_4 i CO_2 , -III i III dla azotu w NH_3 i HNO_2).

Tymczasem jedną z konsekwencji czułości stopnia utlenienia na rodzaj sąsiadujących ze sobą atomów jest możliwość znoszenia się przeciwnych wkładów liczbowych podczas obliczania stopnia utlenienia atomu jednocześnie połączonego chemicznie z atomami o większej i mniejszej elektroujemności. Stąd też tylko w części przypadków wartościowość pierwiastków równa się bezwzględny wartościom ich stopni utlenienia (CCl_4 , SF_6 , H_2CO_3 , H_2S), istnieje zaś wiele związków chemicznych, gdzie pierwiastki wykazują swoją maksymalną wartościowość, ale niektóre atomy mają mniejsze bezwzględne wartości stopni utlenienia. Przykładem są znane kwasy tlenowe fosforu, w których fosforowi formalnie V-wartościowemu przypisuje się stopnie utlenienia I, III, IV i V [21, 26].

Dość często liczbową wartość stopnia utlenienia jakiegoś pierwiastka nie zawiera zbyt wiele dodatkowej informacji chemicznej ponad tę wynikającą z operowania różnymi ujęciami wartościowości, np. wiązalnością oraz ze znajomości struktury drobin i innych wielkości, jak elektroujemność, które i tak są konieczne do obliczenia stopni utlenienia atomów. Poniższe przykłady demonstrują, że może nawet dojść do sytuacji, w której po obliczeniu stopnia utlenienia istotna informacja zostaje wręcz utracona.

Oto w niejednym podręczniku możemy przeczytać, iż siarka może występować m.in. na stopniach utlenienia -II, II, IV i VI [26], wciąż jednak jest to stwierdzenie na tyle ogólne, że pozostaje mało użyteczne bez powiązania tych wartości ze znanymi strukturami konkretnych związków chemicznych, np. tlenowych kwasów siarki lub siarczków [20]. Cox [23] ilustruje ten fakt, omawiając kowalencyjne związki H_2S i SCl_2 oraz H_2S_2 i S_2Cl_2 , w których przeciwne znaki stopni utlenienia siarki (odpowiednio: -II i II oraz -I i I) zaciemniają podobieństwa struktur obu par cząsteczek. Z kolei porównanie cząsteczek hydroksyloaminy i etanolu uzmysławia nam, iż cechy strukturalne i chemiczne cząsteczek mogą istotnie różnić się od siebie pomimo identycznych stopni utlenienia atomu centralnego (-I dla węgla i azotu) – tu m.in. z powodu innej liczby elektronów walencyjnych wokół rdzeni atomowych azotu i węgla, czego sama wartość stopnia utlenienia nie uwzględnia.

Należy jeszcze zdawać sobie sprawę z tego, iż wpływ struktury cząsteczki na wartość stopnia utlenienia przeja-

wia się jedynie poprzez bezpośrednio sąsiadujące atomy, a zaniebdywana jest budowa całego indywiduum chemicznego. Ponadto, mimo iż wynik obliczeń stopnia utlenienia danego atomu jest ściśle określony przez jego poszczególne połączenia, to nie jest już możliwe odtworzenie informacji o tych wiązaniach chemicznych na podstawie samej tylko informacji o stopniu utlenienia pierwiastka.

W chemii związków organicznych to ograniczenie jest wyraźnie widoczne, gdyż – jako pokazują przytaczane przykłady – mimo potencjalnej funkcji porządkującej i systematyzującej różne grupy substancji chemicznych, wartości stopni utlenienia pierwiastków, w szczególności węgla, są mało charakterystyczne dla wielu typów związków organicznych. Posługując się nimi trudno jest zauważyć podobieństwa chemiczne substancji o faktycznie zbliżonych właściwościach, z drugiej zaś strony istotne różnice między substancjami o właściwościach odmiennych często zacierają się, gdy rozpatruje się je poprzez porównywanie stopni utlenienia pojedynczych atomów węgla w szkielecie cząsteczki [30].

Wśród związków jakiegoś pierwiastka łatwo wskazać drobinę o analogicznym typie geometrii (co wyraża m.in. liczba przestrzenna w metodzie VSEPR [8, 15, 18]), gdzie szeroka zmienność stopni utlenienia mogłaby sugerować znacznie większe niż w rzeczywistości zróżnicowanie chemiczne tych substancji. Takie związki jak CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 i CCl_4 mają oczywiście swoje odrębne właściwości, ale podobieństwo ich struktur cząsteczkowych jest zupełnie niedostrzegalne przez pryzmat stopnia utlenienia atomu węgla [22].

Dla niektórych cząsteczek atom związany z sąsiadującymi z nim atomami pierwiastków o różnorodnych cechach chemicznych może być nawet na zerowym stopniu utlenienia, co formalnie przypomina sytuację atomu otoczonego przez atomy tego samego pierwiastka. Czy jednak można mówić na tej podstawie o podobieństwie otoczenia chemicznego atomów węgla w takich cząsteczkach jak CH_2Br_2 , H_2CO , cykloheksanoheksaol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (inaczej inozytol - izomer glukozy) oraz w diamencie lub graficie? Lub też tlenu w cząsteczkach HOF , O_2 i O_3 ? Wartościowość stechiometryczna i formalna węgla oraz tlenu w ich związkach chemicznych jest niezerowa, wyraża bowiem wzajemne proporcje stechiometryczne, które dla daltonidów są dodatnimi liczbami całkowitymi.

7. Liczba koordynacyjna

Informacja o liczbie związanych bezpośrednio z danym atomem innych atomów lub ugrupowań atomów (ligandów), niezależnie od właściwości występujących między nimi wiązań, tj. ich krotności lub typu (jonowe, kowalencyjne, koordynacyjne), prowadzi do pojęcia liczby koordynacyjnej (LK) [14, 15, 23, 28]. Sam rodzaj wiązań oraz względne relacje między wielkością połączonych atomów mają jednak wpływ na konkretne wartości LK i ich relację liczbową z indeksami stechiometrycznymi we wzorze sumarycznym.

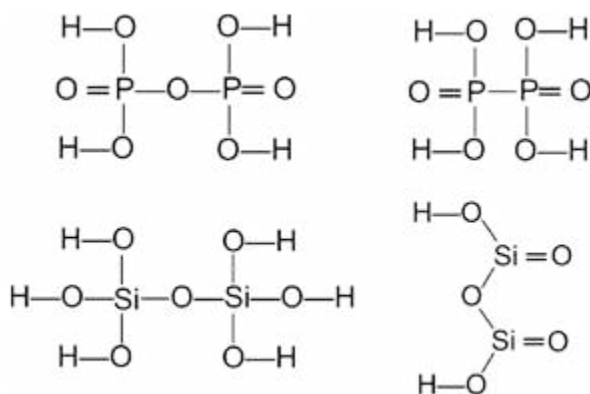
Liczbę koordynacyjną trzeba odróżniać od innego parametru dotyczącego geometrii cząsteczki, tj. od liczby przestrzennej (L_p), obliczanej w metodzie VSEPR [8, 15, 18] i równej sumie wolnych par elektronowych oraz par wiążących sigma atomu centralnego w drobinie. Wyraża ona liczbę różnych kierunków w przestrzeni zajmowanych przez ligandy i przez wolne pary elektronowe atomu centralnego. Jest stosowana dla pierwiastków grup głównych i nie musi być równa liczbie koordynacyjnej.

W przypadku prostych cząsteczek o pojedynczych wiązaniach kowalencyjnych, jak H_2O , NH_3 , CH_4 , PCl_5 , SF_6 , IF_7 liczba koordynacyjna atomu centralnego jest identyczna z jego wartościowością stechiometryczną i wiązalnością, a przez to z liczbą związanych z nim atomów. Występowanie wiązań wielokrotnych może prowadzić do niższej liczby koordynacyjnej. Oto w CO_2 i OsO_4 jej wartości nadal wynoszą tyle, ile jest atomów tlenu wokół atomu węgla ($LK = 2$) oraz tlenu wokół osmu ($LK = 4$), jakkolwiek różnią się już one od wartościowości stechiometrycznej oraz wiązalności węgla i osmu, równych odpowiednio IV i VIII. W propanonie $(CH_3)_2C=O$ dla czterowiązalnego, karbonylowego atomu węgla $LK = 3$, zaś w etynie (acetylenie) $CH\equiv CH$ każdy z dwóch czterowiązalnych atomów węgla wykazuje $LK = 1$.

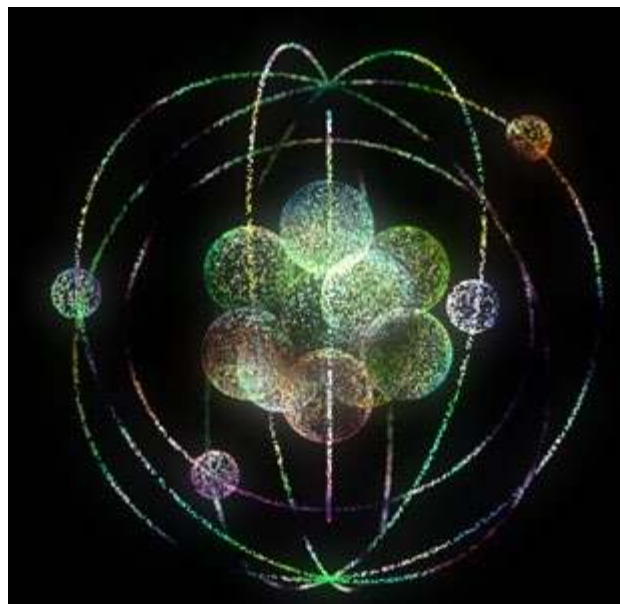
Liczby koordynacyjne dla atomów fosforu w $H_4P_2O_6$ i $H_4P_2O_7$ oraz krzemu w $H_6Si_2O_7$ wynoszą 4, zaś dla atomu krzemu w $H_2Si_2O_5$ $LK = 3$. Wzory strukturalne ilustrują natomiast pięciowiązalność fosforu i czterowiązalność krzemu w tych cząsteczkach [23, 26]:

Dla wielu substancji krystalicznych, np. metali, związków o budowie jonowej, liczba koordynacyjna opisuje ułożenie przestrzenne jonów w sieci i jest charakterystyczna dla danego typu struktury, a nie typu wzoru sumarycznego, może więc przyjmować wartości znacznie większe niż odpowiednie indeksy stechiometryczne we wzorze [23]. Przykładowo, $LK = 6$ dla kationów Na^+ i anionów Cl^- w kryształach $NaCl$, natomiast w kryształach $CsCl$, gdzie zamiast kationów Na^+ występują kationy Cs^+ , dla obu rodzajów jonów $LK = 8$.

Wzajemne ilości anionów i kationów odpowiadają jednak w każdym przypadku stosunkowi stechiometrycznemu opisanemu wzorem sumarycznym, toteż pojęcia elektrowartościowości i wartościowości stechiometrycznej nie



Rys. 4. Wzory strukturalne kwasów $H_4P_2O_6$, $H_4P_2O_7$, $H_6Si_2O_7$ i $H_2Si_2O_5$

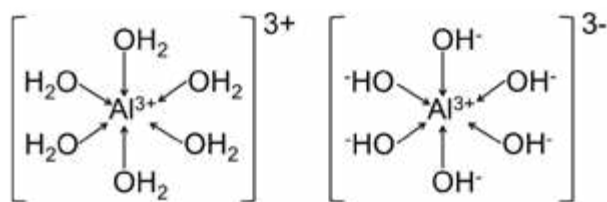


tracą jeszcze sensu. Co ważne, zwrócenie uwagi na funkcjonowanie liczby koordynacyjnej w opisie kryształów jonowych pozwala uzmysłowić sobie istotę wiązania jonowego jako wypadkowego oddziaływania wiążącego całych zespołów jonów o różnoimiennych ładunkach, rozmieszczonych w trójwymiarowej przestrzeni w charakterystyczny, odpowiednio uporządkowany sposób, a nie w postaci połączenia izolowanej pary jonowej.

Warto jeszcze wspomnieć, że tzw. fazy (związki) międzymetaliczne także wykazują zdefiniowaną strukturę sieci krystalicznej i określony skład stechiometryczny, opisany konkretnym wzorem sumarycznym, np. $NiAl_3$, ale nie przejawia on korelacji z żadnymi wartościowościami składników znanymi z ich typowych związków chemicznych.

Liczba koordynacyjna jest szczególnie użytecznym parametrem dla związków kompleksowych, gdzie atomy i zespoły atomów oddziałują poprzez wiązania koordynacyjne. Zauważmy, że gdy donorem pary elektronowej (zasadą Lewisa) jest atom centralny, co ma miejsce dla niemetalu, powstają takie układy jak aniony reszt kwasowych kwasów tlenowych (np. NO_3^- o liczbie koordynacyjnej azotu równej 3), aniony SiF_6^{2-} lub kationy NH_4^+ ($LK = 4$), H_3O^+ ($LK = 3$). W tradycji chemicznej o związkach kompleksowych mówimy przede wszystkim w przypadkach, gdy centralnie położony atom lub jon metalu jest akceptorem par elektronowych, zaś ligandy - ich donorami. Liczba par elektronowych przyłączanych od ligandów na ogół jest znacznie większa niż typowe wartościowości stechiometryczne tego samego metalu w połączeniach, w których nie gra on roli akceptora par elektronowych (brak wiązań koordynacyjnych).

Na przykład glin, w rozumieniu wszystkich znaczeń terminu wartościowość, znany jest jako metal prawie zawsze III-wartościowy. Jednak gdy przyjrzymy się wzorom wodorotlenku glinu $Al(OH)_3$ oraz anionów złożonych $[Al(OH)_4]^-$ i $[Al(OH)_6]^{3-}$, to dostrzegamy trudności w spójnym opisie tych indywidualów z punktu widzenia



Rys. 5. Budowa jonów kompleksowych: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ i $[Al(OH)_6]^{3-}$

wartościowości glinu. Substancji krystalicznej o wzorze sumarycznym $Al(OH)_3$ odpowiada np. minerał o nazwie hydrargilit (inaczej gibbsyt), o warstwowej strukturze połączonych ośmiościanów foremnych (oktaedrów), gdzie na 1 jon Al^{3+} przypada 6 bezpośrednio go otaczających jonów OH^- , przy czym każda grupa OH^- jest wspólna dla dwóch ośmiościanów, co wypadkowo daje stosunek liczby jonów Al^{3+} do OH^- równy 1:3 i zapewnia obojętność elektryczną całej struktury [26]. Liczba koordynacyjna glinu wynosi tu 6, elektrowartościowość +III, wartościowość stechiometryczna jest równa III, podobnie jak i wartościowość elektronowa, gdyż atom glinu oddał wszystkie swoje 3 elektrony na potrzeby wiązań jonowych. Z uwagi na przeważający jonowy charakter oddziaływań nie ma sensu określanie wiązalności ani rysowanie wzoru strukturalnego jak dla związków kowalencyjnych.

Z kolei w roztworze wodnym jon Al^{3+} występuje jako akwajon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, również o geometrii oktaedrycznej, zatem $LK = 6$. Ulegając hydrolizie, oddaje protony z koordynujących go cząsteczek wody, tworząc kationy $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ i $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, które zwykle zapisywane są z pominięciem wody jako $[AlOH]^{2+}$ i $[Al(OH)_2]^+$. W obecności w roztworze jonów OH^- wytrąca się osad $Al(OH)_3$, który także może być częściowo uwodniony, zaś przy nadmiarze jonów OH^- rozpuszcza się on, tworząc jony $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)(OH)_5]^{2-}$ i $[Al(OH)_6]^{3-}$ [26, 35-37]. Jak widzimy, nadal zostaje zachowana struktura oktaedryczna, gdzie liczba koordynacyjna glinu wynosi 6:

Warto dodać, że anion w postaci $[Al(OH)_4]^-$, tj. bez związanych koordynacyjnie cząsteczek wody, ma geometrię tetraedryczną [35], z liczbą koordynacyjną glinu wynoszącą 4.

Czy możliwe byłoby sensowne określenie wartościowości glinu w powyższych indywidualach? Traktując jednakowo każde wiązanie należałoby konsekwentnie mówić o sześciowiązalności, gdybyśmy natomiast rozważali wartościowość jako liczbę wykorzystanych własnych elektronów atomu glinu, pozostawałaby ona równa 3. Z kolei wliczając wszystkie elektrony zaangażowane w wiązania glin-tlen, doszlibyśmy do wartości 12 (po 2 na każdy ligand OH^-).

Przy tak dużych rozbieżnościach, zależnych od przyjętej definicji wartościowości, staje się zrozumiały pogląd o bardzo ograniczonej przydatności tego pojęcia dla związków kompleksowych. Tym bardziej, że spotykamy wśród nich takie drobiny, jak $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $Ni(CO)_4$ i wiele innych, znacznie bardziej złożonych, dla których nie da się stworzyć spójnego opisu opartego o wartościowości, zaś zdecydowanie bardziej użyteczne jest po-

ślugiwanie się właśnie pojęciem liczby koordynacyjnej, a pomocniczo także stopniem utlenienia atomu centralnego. W literaturze [38] można odnaleźć próbę określenia wartościowości w związkach posiadających wiązanie koordynacyjne poprzez następującą zależność:

$$W = V - N \quad (1)$$

gdzie W to wartościowość, V – wiązalność, N – liczba ładunków, jaką posiada jon (wartość bezwzględna ładunku). Posługiwanie się tym wzorem ilustruje Soczewka [38], obliczając wartościowość żelaza w jonach $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($V = 6$, $N = 3$, $W = III$) i $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($V = 6$, $N = 4$, $W = II$) oraz azotu w jonie NH_4^+ ($V = 4$, $N = 1$, $W = III$). Widzimy, że otrzymany wynik stanowi faktycznie wartość stopnia utlenienia atomu centralnego w tych indywidualach, jednak nawet taka interpretacja zawodzi już przy analizie wzorów typu $[AlOH]^{2+}$ i $[Al(OH)_2]^+$.

Jedynie praktyczne ujęcie takich połączeń chemicznych w kontekście rozważań o wartościowości mogłoby dotyczyć raczej elektrowartościowości jako ładunku całego jonu złożonego, czyli -1 dla $[Al(OH)_4]^-$ lub $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, oraz -3 dla $[Al(OH)_6]^{3-}$, których wartości bezwzględne odgrywają pomocniczą rolę wartościowości stechiometrycznej przy zapisywaniu wzorów sumarycznych elektroobojętnych jednostek formalnych, np. $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$.

Podsumowanie i uwagi końcowe

Wartościowość pierwiastków, wypływająca historycznie z prób usystematyzowania danych empirycznych, dla ucznia pozostaje jednym z istotnych narzędzi w zdobywaniu i odtworzeniu wiedzy o chemicznej naturze materii i jej przemianach oraz do przewidywania innych możliwych faktów chemicznych. W szkole podstawowej pojęcie wartościowości stechiometrycznej pozwala uczniom zapamiętywać



wzory związków chemicznych oraz zapisywać równania reakcji chemicznych, zaś „kreskowy” obraz połączeń międzyatomowych towarzyszy wprowadzaniu pojęcia wiązania chemicznego i oswaja uczniów z chemią strukturalną, nim będą gotowi na bardziej zaawansowane modele.

Nauka wzorów elektronowych cząsteczek i budowy związków jonowych w naturalny sposób przenosi akcent na wiązalność i elektrowartościowość. Powiązanie koncepcji wartościowości z wyróżnieniem w zbiorze elektronów w atomie pierwiastka podzbioru elektronów walencyjnych jako odpowiedzialnych za oddziaływania prowadzące do tworzenia połączeń chemicznych jest dalszym etapem opisu jakościowego i ilościowego faktów doświadczalnych oraz ich łączeniem ze sobą w logiczny system – wpisanie w strukturę pojęciową chemii. Z tego względu w szkołach ponadpodstawowych dominującym znaczeniem może okazać się wartościowość elektronowa, w rozumieniu liczby elektronów, jaką może oddać lub pobrać na powłokę walencyjną atom pierwiastka na potrzeby wiązań z atomami innego pierwiastka w celu utworzenia związku chemicznego.

Z powodu wielości wariantów znaczeniowych, w jakich pojawia się w dydaktyce wartościowość, należy pamiętać o konieczności rozróżniania omówionych tu ujęć, niebędących synonimami. Jak słusznie postulował wcześniej Danikiewicz [9], dokonawszy takiego rozgraniczenia, należy przestrzegać przyjętych definicji i w żadnym razie nie sugerować tożsamości odrębnych pojęć. Autor ten przypominał także, aby dydaktycy precyzyjnie wyjaśniali uczniom, co stanowi założenia danej koncepcji, a co jest już wynikiem opartego o nie wnioskowania.

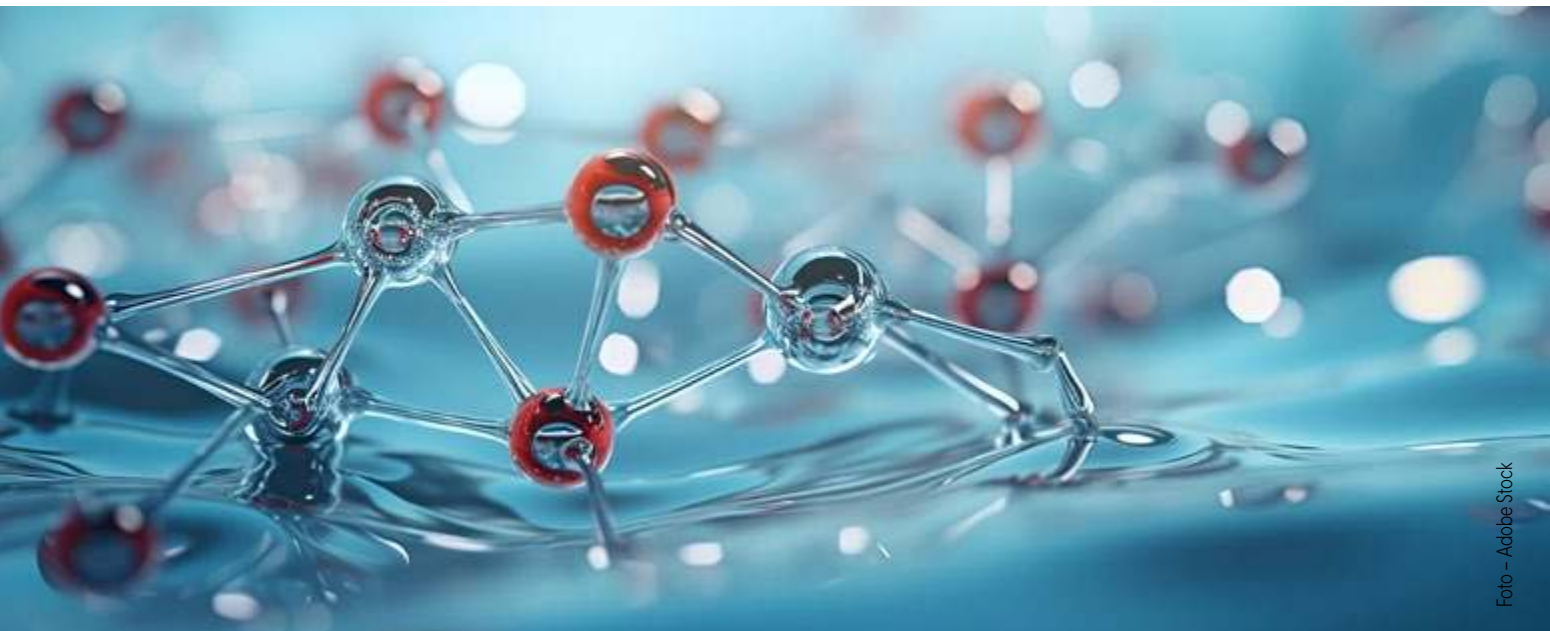
Chcielibyśmy wyrazić w tym kontekście refleksję o pewnej dwoistości w postrzeganiu koncepcji stopnia utlenienia w chemii. Z jednej obserwujemy rutynowe posługiwanie się stopniami utlenienia do celów rachunkowych przy bilansowaniu równań reakcji, przy czym umowny charakter stopnia utlenienia okazuje się niekiedy

zadziwiająco pomocny do tego celu (np. zastosowanie niekonwencjonalnych wartości stopni utlenienia może istotnie uprościć rachunki). Wypada docenić też ugruntowaną już w tradycji chemicznej przydatność stopnia utlenienia do klasyfikowania związków w chemii nieorganicznej. Odczuwamy natomiast wrażenie, iż często przeceniany bywa potencjał interpretacyjny tego pojęcia, kiedy właśnie zapomina się o jego umowności i ograniczeniach w wyciąganiu wniosków fizykochemicznych na podstawie wyników płynących z zupełnie arbitralnie przyjętych reguł.

Sądzymy, że zachowanie w dydaktycznym arsenale pozornie „naiwnej” dziś idei wartościowości, o ile tylko rozumiemy ją zgodnie z konkretną definicją i zakresem stosowalności, może wciąż dawać dobre efekty na lekcjach chemii. Liczne ujęcia wartościowości nie muszą być jej wadą, lecz mogą być świadomie dobierane odpowiednio do potrzeby dydaktycznej. Staraliśmy się pokazać, że w zależności od omawianego zagadnienia i etapu kształcenia użyteczne bywa posługiwanie się wartościowością stechiometryczną lub formalną, jonową (elektrowartościowością), kowalencyjną (wiązalnością) oraz ujęciem elektronowym, wraz z liczbą koordynacyjną i stopniem utlenienia, gdy jest to uzasadnione celami dydaktycznymi.

Podzielamy pogląd Józefa Soczewki [38], który niemal pół wieku temu trafnie konkludował, iż „przy tworzeniu [...] i stosowaniu definicji można każdorazowo zaznaczyć: »definicja, którą dzisiaj stosujemy, nie jest definicją jedyną do opisanego tego pojęcia; będziemy ją w przyszłości dalej przekształcać, udoskonalać i zmieniać w miarę poznawania coraz to nowych teorii«”.

Uważamy jednocześnie za zbyt kategorię twierdzenie, że pojęcie stopnia utlenienia pozwoliło skutecznie zastąpić i wyeliminować pojęcie wartościowości. Widzimy bowiem, że zyskując pewne dodatkowe informacje chemiczne, inne utraciliśmy. Bardziej uprawniony wydaje się pogląd o komplementarności różnorodnych pojęć, z których



każde nieco inaczej opisuje i wypukla inne aspekty występowania danego pierwiastka w związkach chemicznych. Każdy z tych sposobów opisu ma zarówno swoje mocne strony, jak i ograniczenia, ale nie daje się całkowicie zastąpić wyłącznie jedną spośród wszystkich koncepcji.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Woźniczka M., *U źródeł wiązań chemicznych*, Kwartalnik Historii Nauki i Techniki, 1992, 37/3, 27-64, dostępne online: https://bazhum.muzhp.pl/media/files/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-137-n3/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-137-n3-s27-64/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-137-n3-s27-64.pdf
- [2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Edward_Frankland
- [3] Bielecki J., *Rzut oka na rozwój chemii w XIX stuleciu*, Warszawa, 1901 s.17, dostępne online: <http://dlibra.umcs.lublin.pl/Content/22708/PDF/A19494.pdf>
- [4] Litwin M., Styka-Wlazło Sz., Szymońska J., *To jest chemia 1. Chemia ogólna i nieorganiczna*, Wydawnictwo Nowa Era, Warszawa, 2022.
- [5] <https://sjp.pl/wartosciowosc>
- [6] *Wartościowość pierwiastków chemicznych*. Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji i Nauki, dostępne online: <https://zpe.gov.pl/a/wartosciowosc-pierwiastkow-chemicznych/DJeOxSKpe>
- [7] Martinie R. J., Bultema J. J.; Vander Wal M. N., Burkhart B. J.; Vander Griend D.A., DeKock R. L., *Bond order and chemical properties of BF, CO, and N₂*. J. Chem. Educ. 2011, 88 (8), 1094–1097.
- [8] Pazdro K. M., *Chemia dla licealistów. Budowa materii w oczach chemika*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [9] Danikiewicz W., *O wartościowości, elektrowartościowości i stopniu ualenienia*, Chemia w Szkole 1984, 30(1), 16-22.
- [10] Evarestov R. A., Vervazov V. A., *Quantum-chemical definition of the atomic valence in molecules and crystals*, Theor. Chim. Acta 1991, 81, 95-103.
- [11] Nalewajski R. F., Mrozek J., *Modified valence indices from the two-particle density matrix*, International Journal of Quantum Chemistry, 1994, 51, 187-200.
- [12] Nalewajski R.F., *O wiązaniu chemicznym inaczej*, Wiad. Chem. 2011, 65 (9-10), 729-794, dostępne online: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BUS8-0017-0029>
- [13] de Silva P., *Wiązania chemiczne z teorii informacji Fishera*, Praca magisterska, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, 2008, dostępne online: <http://www2.chemia.uj.edu.pl/~zcht/mgrfiles/2008-desilva>
- [14] Jurowska A., Jurowski K., Roztocko K., Krzeczowska M., *Reakcje ualeniania-redukcji w chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Scientiae et Didactics, Kraków, 2015, dostępne online: https://scientiaeetdidactics.files.wordpress.com/2015/03/rwcnsetd_2015_ii.pdf
- [15] Lautenschläger K.-H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007
- [16] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/V06588>
- [17] Siekierski S., *Chemia pierwiastków*, Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa, 1998
- [18] Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
- [19] Sienko M. J., Plane R. A., *Chemia. Podstawy i własności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [20] Lockwood K. L., *Redox revisited*, J. Chem. Educ. 1961, 38(6), 326-329.
- [21] Eblin L. P., *Oxidation number in auto-redox reactions*, J. Chem. Educ. 1951, 28(4), 221-223.
- [22] Parkin G., *Valence, oxidation number, and formal charge: three related but fundamentally different concepts*, J. Chem. Educ., 2006, 83(5), 791-799.
- [23] Cox P.A., *Krótkie wykłady. Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [24] Durrant P. J., Durrant B., *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1965.
- [25] Pluciński T., *Uwagi o chemikach i równaniach reakcji chemicznych*, dostępne online: <http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/rowna.htm>
- [26] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [27] Pazdro K. M., Danikiewicz W., *Chemia dla licealistów. Podstawy. Część I. Chemia ogólna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [28] Smith D. W., *Valence, hypervalence, overvalence, oxidation state and coordination number*, J. Chem. Educ. 2005, 82, 1202-1204.
- [29] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04365>
- [30] Chojnacki H., *Zagadnienie ualeniania i redukcji w świetle teorii kwantowej*, Procesy Redox, Materiały 4 Wiosennej Szkoły Dydaktyki Chemii, s. 31-42, Karpacz, 20-25 maja 1985.
- [31] Langner M., *Reakcje ualeniania i redukcji w nauczaniu chemii*, WSiP, Warszawa, 1982.
- [32] Koszmider M., *Ualeniająco-redukujące właściwości związków węgla*, Chemia w Szkole 32(3), 1986, 144-148.
- [33] Ellern A., Drews T., Seppelt K., *The structure of carbon suboxide, C₃O₂, in the solid state*, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 73-76.
- [34] Nyffeler P. T., Boyle N. A., Eltepu L., Wong C.-H., Eschenmoser A., Lerner R. A., Wentworth, Jr. P., *Dihydrogen trioxide (HOOH) is generated during the thermal reaction between hydrogen peroxide and ozone*, Angew. Chem. 2004, 116, 4756–4759.
- [35] *Jak powstają hydroksokompleksy?* Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji i Nauki, dostępne online: <https://zpe.gov.pl/a/przeciwytaj/DssPNu5ln>
- [36] Chojnacki J., Dołęga A., Konieczny S., Konitz A., Okuniewski A. (red.), Piekies J., Pladzyk A., Ponikiewski L., Walewski M., Wiśniewska A., *Chemia ogólna i nieorganiczna, ćwiczenia rachunkowe*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2019, dostępne online: https://chem.pg.edu.pl/kchn/dydaktyka/skrypt-do-uczenia/Rozdzial_8_Zwiazki_kompleksowe_rozpuszczalnosc_osadow, dostępne online: <https://pg.edu.pl/files/chem2021-04/Rozdzial%208%20208.pdf>
- [37] Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L., *Chemia nieorganiczna. Podstawy*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
- [38] Soczewka J., *Podstawy nauczania chemii*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1975.

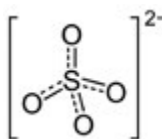
Nieuchwytny anion siarczanowy wyłapywany przez świetliste łańcuchy

Anion siarczanowy ma ogromne znaczenie w wielu procesach technologicznych i biologicznych. Ciągłe trudno jednak wykrywać jego obecność w roztworach wodnych. Dlatego naukowcy z UW opracowali molekularny czujnik – związek, który emituje światło w obecności tego anionu.

Badacze z UW – dr Krzysztof Bąk i dr hab. Michał Chmielewski, prof. UW, we współpracy z teoretykiem prof. Bartoszem Trzaskowskim, opracowali nowy przełączalny związek - **katenan** zdolny do selektywnego wiązania i fluorescencyjnej detekcji anionu siarczanowego. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Chemical Science*.

Kwas siarkowy(VI) nazywany jest krwią przemysłu chemicznego. Znajduje zastosowanie choćby w produkcji papieru, leków, materiałów sztucznych czy wybuchowych. W roztworze obecność kwasu siarkowego, jego soli, estrów lub związków pochodnych można poznać po obecności anionu siarczanowego.

„Anion siarczanowy jest czwartym najczęściej występującym anionem w osoczu krwi człowieka i pełni istotne funkcje w fizjologii ludzkiej” – czytamy w publikacji w *Chemical Science*. Jon ten jest w organizmie obecny przy regulowaniu działania białek, hormonów i cząsteczek sygnalizacyjnych. Potrzebny jest również w procesie krzepnięcia krwi i tworzenia tkanek łącznych. „Niezwykłe niskie poziomy siarczanu stwierdzono w osoczu pacjentów z reumatoidalnym zapaleniem stawów i zespołem jelita drażliwego” – przypomnieli badacze w artykule.



Anion siarczanowy. Autor: NEUROtiker. Źródło: domena publiczna (<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5150598>)

W przemyśle z kolei anion ten przeszkadza w przygotowaniu odpadów radioaktywnych do składowania na okres rzędu 10 tys. lat.

„Czujniki selektywne na siarczan mogą zostać użyte do zbadania różnorodnych ról siarczanu w organizmach żywych, jak również do monitorowania próbek w przemyśle” – mają nadzieję badacze z UW.

Choć organizmy żywe wykształciły białka wychytujące jon siarczanowy, to niewiele było dotąd pomysłów na to, jak odtworzyć taki proces przy pomocy receptorów otrzymanych w laboratorium; i do tego jeszcze w taki sposób, żeby schwytanie anionu sygnalizowały np. za pomocą bardzo wygodnej w obserwacji fluorescencji (emisji światła).

„Siarczan pozostaje jednym z najbardziej wymagających anionów do rozpoznawania molekularnego w wodzie (...) Dlatego do zaprojektowania naszych receptorów zainspirowało nas białko, które silnie i selektywnie wiąże siarczan w wodzie, otaczając anion ze wszystkich stron siecią wiązań wodorowych” – opisują badacze.

Wymyślili, że podobnie zadziałać może wprowadzenie silnych donorów wiązań wodorowych do wnętrza fluorescencyjnego katenanu. Do takiej struktury wciągane będą aniony siarczanowe, a kiedy już się tam przyłączy, w strukturze pojawia się fluorescencja – w roztworze oświetlonym odpowiednim światłem pojawi się światło o innej długości fali.

Katenany (od łac. *catena* - łańcuch) są strukturami o budowie przypominającej łańcuch. Ogniwami takiego małego łańcucha są cząsteczki o kształcie pierścieni. A pierścienie te, jako że są jedynie zaplecione jedne wokół drugich, a nie związane ze sobą chemicznie, mogą obracać się względem siebie. Takie związki służą m.in. do konstrukcji maszyn molekularnych, tj. molekuł, które działają podobnie jak silniki i przełączniki znane ze świata makroskopowego, ale wykonują pracę na poziomie atomowym.

Mechanicznie połączone pierścienie katenanu tworzą trójwymiarową lukę, która przypomina miejsca wiążące białek i – podobnie jak białka – mogą silnie i selektywnie oddziaływać ze swoimi substratami. Dzięki tym właściwościom katenany znajdują zastosowanie jako nowe sensory molekularne i katalizatory. PAP – Nauka w Polsce, Ludwika Tomala

Krwawiący metal – rodanki i żelazo(III)

Marek Ples

Dziedziny ściśle, w tym oczywiście chemia, jawią się jako obszary, w których doświadczenia są kluczowe dla głębszego zrozumienia tajemnic mikroświata. To nie tylko teoria, ale także praktyka stanowią fundament zdobywania wiedzy, ukazując nam związki między abstrakcyjnymi koncepcjami a realnymi fenomenami, z jakimi możemy się zetknąć w naszym życiu.

Chemia jako nauka badająca strukturę, właściwości i zmiany materii, stawia duże wymagania w procesie dydaktycznym – nie tylko uczniowi, ale przede wszystkim właśnie nauczycielowi. Aby móc jak najpełniej przekazywać wiedzę niezbędne jest stosowanie zrównoważonego podejścia, uwzględniającego zarówno aspekty abstrakcyjne, jak i te, których można doświadczyć zmysłami. To właśnie praktyka, poprzez przeprowadzanie doświadczeń i eksperymentów, otwiera przed nami bramy do zrozumienia procesów chemicznych na poziomie, który trudno osiągnąć jedynie poprzez suche fakty i wzory na tablicy – chociaż dla zrozumienia całości one też są potrzebne, o czym czasem jakby się zapomina w dzisiejszych czasach.

Pamiętajmy też, że podstawowym celem nauczania chemicznego powinno być nie tylko przekazywanie informacji, ale również rozwijanie umiejętności analitycznych i krytycznego podejścia. Doświadczenia chemiczne stają się zatem niezastąpionym narzędziem edukacyjnym, umożliwiającym uczniom przekształcanie teorii w praktykę. Przeprowadzanie eksperymentów nie tylko utrwala wiedzę, ale również czyni ją łatwiejszą do zapamiętania. Wrażenia zmysłowe różnego rodzaju, w tym wzrokowe (choćby zmiany barwy roztworów), słuchowe (prawie każdemu z chemią kojarzy się przecież dźwięk bulgotania

tajemniczych płynów w retortach) czy nawet wyczuwanie charakterystycznego zapachu substancji chemicznych, sprawiają, że abstrakcyjne pojęcia stają się bardziej zrozumiałe i atrakcyjne dla uczniów.

Między innymi właśnie ze wspomnianych uprzednio powodów uważam, że nawet proste doświadczenia, które można przygotować szybko i bez wykorzystania skomplikowanych sprzętów, mogą mieć duży aspekt dydaktyczny – szczególnie jeśli chodzi o wzbudzenie zainteresowania u uczniów. Właśnie tego typu doświadczeniem jest próba zmuszenia żelaza do „krwawienia”.

Doświadczenie

W celu przygotowania doświadczenia musimy zgromadzić substancje z poniższej listy:

- rodanek potasu KSCN lub amonu NH_4SCN [1],
- kwas chlorowodorowy $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ stężony,
- nadtlenek wodoru H_2O_2 3% (apteczna woda utleniona),
- żelazo Fe (stal).

Rodanek potasu albo tiocyjanian potasu to nieorganiczny związek chemiczny z grupy rodanków, sól kwasu rodanowodorowego i potasu. W temperaturze pokojowej jest to białe, krystaliczne ciało stałe.

Pamiętajmy, że chociaż rodanki same w sobie nie są bardzo toksyczne, to mogą one uwalniać silnie trujące gazy w kontakcie z innymi substancjami. Stężony kwas chlorowodorowy HCl jest silnie żrący i uwalnia się z niego gazowy chlorowódz, który jest drażniący i toksyczny. Trzeba koniecznie stosować odpowiednie środki ochrony osobistej.

Przystępując do doświadczenia musimy przygotować odpowiedni roztwór. W 25 cm^3 wody destylowanej rozpuszczamy 0,2 g rodanku potasu lub taką samą ilość rodanku amonu, trzy krople stężonego kwasu chlorowodorowego oraz kilka kropli 3% nadtlenuku wodoru. Tak otrzymany roztwór jest całkowicie bezbarwny (Fot. 1).

Potrzebujemy też dowolnego stalowego lub żelaznego przedmiotu. Odpowiedni będzie zwykły, nieocynkowany gwóźdź (Fot. 2).



Fot. 1 – Roztwór



Fot. 2 – Gwóźdź



Fot. 3 – Początek reakcji

Aby uruchomić reakcję wystarczy wrzucić stalowy przedmiot do roztworu (Fot. 3). Początkowo nie widać bardziej zdecydowanych oznak zachodzenia jakichś procesów, poza delikatnym pociemnieniem powierzchni metalu.

Jednak już po kilku, kilkunastu sekundach możemy zobaczyć coś niezwykłego: z powierzchni metalu zaczyna jakby spływać ciemnoczerwona ciecz, mogąca się łatwo kojarzyć z krwią (Fot. 4). Po zamieszaniu cały roztwór nabiera czerwonej barwy [2].

Doświadczenie można przeprowadzić też inaczej, może nawet bardziej dramatycznie. W tym celu skórę (bez żadnych ran, ponieważ stosowane chemikalia nie są obojętne dla zdrowia) należy zwilżyć bezbarwnym roztworem – wtedy każdy kontakt ze stalowym narzędziem, np. specjalnie przygotowanym (stępionym) ostrzem noża pozostawi na skórze niby-krwawe ślady, co bywa wykorzystywane jako praktyczny efekt specjalny w filmach.

Wyjaśnienie

Użyty w doświadczeniu gwóźdź jest wykonany ze stali, której głównym składnikiem jest żelazo. I to właśnie żelazo reaguje z rozcieńczonym kwasem solnym w obecności nadtlenu wodoru. Dzięki temu w roztworze pojawiają się trójwartkatne jony żelazowe Fe^{3+} .



Fot. 4 – Krwawiący metal

W roztworze rozpuściliśmy jednak też rodanek potasu. Jony rodankowe reagując z powstałymi wcześniej jonami żelazowymi(III) dają w wyniku ciemnoczerwony kompleks do złudzenia przypominający krew. To on jest odpowiedzialny za „krwawienie” metalu.

Opisywana reakcja jest bardzo czuła i wykorzystuje się ją w analityce chemicznej do wykrywania jonów żelaza na trzecim stopniu utleniania [3].

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora

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

Literatura:

- [1] Stewart J. C., *Colorimetric determination of phospholipids with ammonium ferrothiocyanate*, Analytical Biochemistry, 1980, 104, str. 10-14
- [2] Greenwood N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*, Butterworth-Heinemann, 1997, str. 326
- [3] McNaught A. D., Wilkinson A., *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*, International Union of Pure and Applied Chemistry, wyd. 2, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997
- [4] Hassa R., Mrzigod J., Nowakowski J., *Podręczny słownik chemiczny*, Wyd. I, Videograf II, Katowice, 2004, str. 384
- [5] Lide D. R. (red.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, wyd. 88, CRC Press, 2007, str. 8-16
- [6] De Meyer T., *Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes*, Dyes and Pigments, 2014, 102, str. 241-250

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Czy istnieje anion siarczkowy?
- O algebraicznej metodzie uzgadniania równań reakcji
- Zadania z II etapu 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej

Piroforyczne żelazo

Marek Ples

Jak zapalić żelazo?

Żelazo Fe jest metalem znanym od czasów starożytnych. W stanie czystym jest lśniącem, srebrzystym, dość twardym i stosunkowo trudno-topliwym metalem. Jego temperatura topnienia wynosi 1534,85°C. Żelazo jest kruche, dlatego dziś stosuje się najczęściej jego stopy z węglem (żeliwo, stal), a także z innymi metalami. Stopy te są wytrzymalsze mechanicznie niż czysty metal i mają inne korzystne cechy [1][2]. Pierwiastek ten jest mikroelementem; ma duże znaczenie biologiczne, ponieważ wchodzi w skład hemoglobiny [3].

Pod względem chemicznym żelazo należy do stosunkowo aktywnych metali i z łatwością reaguje z kwasami tworząc odpowiednie sole. Utlenia się też tlenem atmosferycznym, nawet w temperaturze pokojowej.

Wiemy, że spalanie jest formą gwałtownego utleniania. Czy uda nam się zapalić żelazo?

Spróbujmy

Weźmy jakikolwiek żelazny lub stalowy przedmiot i rozgrzejmy go



Fot. 1 – Efekt powstający podczas spalania wełny stalowej

silnie w płomieniu palnika. Po pewnym czasie na powierzchni metalu powstanie warstewka tlenku, ale z pewnością nie uzyskamy zapłonu. Jeśli jednak do płomienia wrzucimy szczyptę drobnych opiłków stalowych, to w efekcie zobaczymy piękne, błyszczące iskry. Są to gwałtownie spalające się drobiny żelaza. W podobny sposób możemy zapalić wełnę (wagę) żelazną lub stalową, używaną m.in. do polerowania podłóg lub przedmiotów wykonanych z mosiądzu. Składa się ona z bardzo cienkich drucików, które można z łatwością zapalić uzyskując piękny efekt sypiących się dookoła iskieł, przy czym wydziela się też dużo energii na sposób ciepła (Fot. 1).

Rozdrobnienie powoduje zwiększenie powierzchni dostępu tlenu z powietrza, a także ułatwia rozgrzanie się drobin do odpowiedniej temperatury, aby mogło dojść do gwałtownego utleniania. Aby spalić żelazo, wystarczy je więc silnie rozdrobnić. Okazuje się jednak, że żelazo o odpowiednio mocno rozwiniętej powierzchni jest piroforyczne, czyli zapala się samorzutnie w temperaturze pokojowej.

Potrzebne materiały

Tym razem potrzebujemy tylko jednego związku chemicznego. Jest to szczawian żelaza FeC_2O_4 . Związek ten ma zwykle postać proszku o intensywnej żółtej barwie (Fot. 2).

Szczawian żelaza można oczywiście kupić w sklepie chemicznym, ale własnoręczna synteza tej soli jest na tyle nieskomplikowana, że warto ją przeprowadzić w swojej pracowni. W celu przeprowadzenia syntezy szczawianu żelaza potrzebujemy jedynie dwóch substancji. Są to:

- kwas szczawiowy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- siarczan(VI) żelaza(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

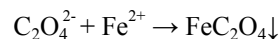
Kwas szczawiowy jest najprostszym kwasem dikarboksylovym, jego



Fot. 2 – Szczawian żelaza

dihydrat ma postać krystalicznego proszku. Heptahydrat siarczanu(VI) żelaza(II) występuje pod postacią zielonkawych kryształów. Można zastosoować też inne dobrze rozpuszczalne sole żelaza(II). Obie substancje nie są silnie toksyczne, mogą mieć jednak niekorzystne działanie na nasz organizm, a kwas szczawiowy wykazuje ponadto działanie drażniące.

Musimy przygotować stężone roztwory kwasu szczawiowego i siarczanu(VI) żelaza. Roztwory następnie należy wymieszać razem. Po podgrzaniu reakcja zachodzi wyraźnie szybciej; ciecz mętnieje, a na dno zaczyna opadać żółty osad trudnorozpuszczalnego szczawianu żelaza. Reakcję tę można zapisać jako:



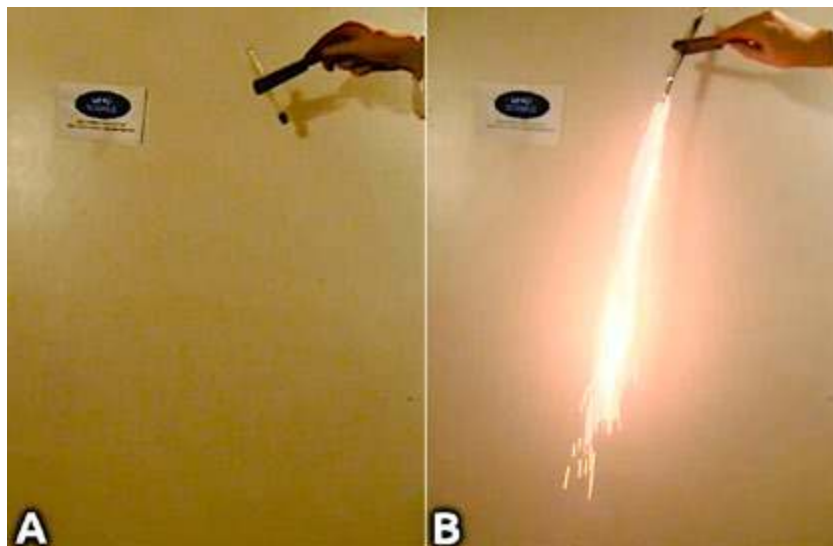
Osad ten trzeba kilkakrotnie przeemyć przez dekantację, a potem odsączyć i dokładnie wysuszyć. Suszenie warto prowadzić w temperaturze pokojowej, ponieważ przesadne ogrzanie może prowadzić do rozkładu związku.

Pokaz

Do suchej próbki wsypujemy niewielką ilość dokładnie wysuszonego szczawianu żelaza. Substancji nie



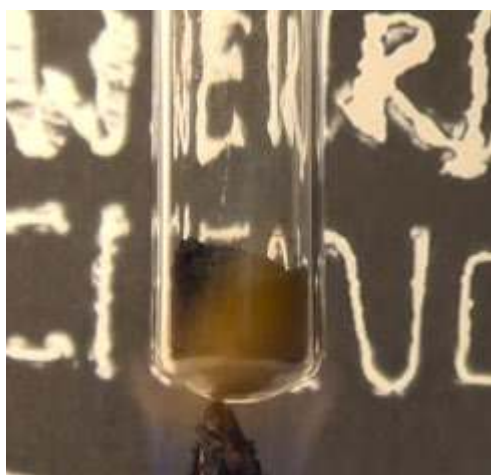
Fot. 3 – Substancja w probówce



Fot. 6 – Finał doświadczenia; A- proszek gotowy do wysypania z próbki, B – samozapłon mieszaniny zawierającej silnie rozdrobnione żelazo



Fot. 4 – Początek ogrzewania palnikiem



Fot. 5 – Zmiana barwy proszku

powinno być zbyt dużo – wystarczy tyle, by wysokość usypanego proszku wyniosła 1-2 cm (Fot. 3).

Naczynie następnie trzeba ogrzewać za pomocą palnika spirytusowego lub gazowego (Fot. 4).

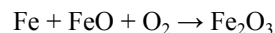
Już po chwili ogrzewania można zauważyć, że ze stałej substancji zaczyna się ulatniać m.in. para wodna, która ulega skropleniu w górnej, a przez to chłodniejszej części próbki. Najlepiej jest ogrzać delikatnie także te rejonów próbki, by nie dochodziło tam do zbierania się większych ilości wody.

Ogrzewanie prowadzimy do momentu, kiedy cała zawartość próbki zmieni się w szaro-czarny proszek (Fot. 5).

Wtedy próbkę zatykamy zwitkiem waty szklanej i jeszcze ciepłą przenosimy nad niepalną powierzchnię (Fot. 6A). Po zaciemnieniu pomieszczenia oraz otwarciu naczynia wysypujemy czarny proszek z pewnej wysokości. Substancja w zetknięciu się z powietrzem zapala się i tworzy piękną kaskadę pomarańczowobiałych iskier (Fot. 6B).

Wyjaśnienie

Szczawian żelaza jest trwały w temperaturze pokojowej, ale z łatwością ulega rozkładowi w podwyższonej temperaturze. Podczas rozkładu szczawianu powstaje woda, dwutlenek węgla, bardzo drobny proszek żelaza i tlenek żelaza(II). W tak wysokiej temperaturze woda wyparowuje w postaci pary wodnej, a w próbce pozostaje piroforyczna mieszanina tlenku żelaza(II) i pierwiastkowego żelaza. Nie zapala się ona natychmiast, ponieważ powietrze z próbki zostaje wyparte przez powstający dwutlenek węgla. Po wysypaniu proszku dochodzi do reakcji opisanej równaniem:



Żelazo wraz z tlenkiem żelaza(II) utlenia się do tlenku żelaza(III), dzięki czemu uzyskujemy efektowne iskry.

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] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1981, str. 534
- [2] Dobrzański L.A., *Metaloznawstwo opisowe stopów żelaza*, wyd. 1, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007, str. 13-15
- [3] Kabata J., Ochrem B., Hellmann A., *Badania laboratoryjne i morfologiczne*, w: Gajewski P. (red.), *Interna Szczeklika, Medycyna Praktyczna*, Polski Instytut Evidence Based Medicine, 2020,

MIĘDZY BIOLOGIĄ A CHEMIĄ: SZÓSTE KRÓLESTWO ORGANIZMÓW ŻYWYCH – ARCHAEA

Foto – Adobe Stock

Rafał Simon, Marta Wąsik

Prokarioty (*Prokaryota*) to na ogół jednokomórkowe mikroorganizmy, których komórki, w odróżnieniu od eukariontów, nie zawierają jądra oraz wyspecjalizowanych struktur – organelli komórkowych. Prokarioty obserwowane pod mikroskopem charakteryzują się podobnymi rozmiarami i kształtami. Pogłębioną wiedzę o nich zawdzięczamy Carlowi Woese'emu z Uniwersytetu Illinois, który w latach 70-tych XX wieku dokonał sekwencjonowania jednostki 16S rybosomalnego RNA (SSU rRNA) i doszedł do ciekawego wniosku, iż istnieją dwie grupy takich mikroorganizmów: *Eubacteria* i *Archaea*.

Woese sformułował także hipotezę, iż pierwotne bezjądrowce podzieliły się na owe dwie grupy (domeny) na wczesnym etapie ewolucji, z tym zastrzeżeniem, iż archeony powstały wcześniej (czego nowsze badania jednak nie potwierdzają).

Dawniej uważano archeowce za bakterie, stąd pochodzi ich nazwa archeobakterie, mająca jednak obecnie znaczenie raczej historyczne. Podobnie jak typowe bakterie w błonie komórkowej, archeony także zawierają w swojej strukturze peptydoglikan (mureinę).

W błonie komórkowej archeonów obecne są reszty izoprenowe, wiązania eterowe oraz rozgałęzione nienasycone kwasy tłuszczowe, których nie ma w *Eubacteria*. Archeony cechują się ponadto prastarymi procesami metabolicznymi, w których przebiegają np. **reakcje redoks** związków siarki, analogicznie jak w typowych chemoautotrofach – organizmach chemosyntetycznych, wykorzystujących energię uzyskiwaną z reakcji redoks **związków nieorganicznych** do wytwarzania **związków organicznych**. Błony komórkowe archeonów nie zawierają jednak fos-

folipidów. Ponadto inna jest także forma i sposób upakowania w nich materiału genetycznego. Z drugiej strony archeony posiadają nukleosom wraz z białkami histonowymi i intronami, co przybliża je do eukariontów.

Obecnie biolodzy dzielą współczesne organizmy pochodzące od pierwotnych linii na trzy domeny: archeowce (*Archaea*), bakterie właściwe (*Eubacteria*) oraz *Eucarya* (grzyby, rośliny i zwierzęta oraz protisty, które nie są ani bakteriami, ani grzybami, ani roślinami, ani zwierzętami, ale mogły być prekursorami eukariontów).

Domena *Archaea* obejmuje grupę archaicznych mikroorganizmów wytwarzających **metan** z prostych związków nieorganicznych (**metanogeny**) oraz dwie grupy ekstremofilów (tzn. żyjących w środowiskach o ekstremalnych wartościach np. temperatury, ciśnienia, pH, stężenia substancji mineralnych): **halofile** i **termofile**.

Liczna grupa **metanogenów** żyje w środowiskach beztlenowych np. ściekach czy bagnach, ale także w przewodzie pokarmowym zwierząt i człowieka. Takie organizmy wytwarzają większość metanu zawartego w atmosferze na kuli ziemskiej.

Halofile są heterotrofami żyjącymi w nasyconych lub przesyconych roztworach soli, do których należą np. solanki, Morze Martwe czy Wielkie Jezioro Słone. Prowadzą też proces **fotosyntezy** z udziałem purpurowego barwnika – bakteriochlorofilu (Rys. 1) lub białka bakteriorodopsynu.

Skrajnie pod względem warunków temperaturowych **termofile** bytują w środowiskach gorących (45–110°C), np. gejzerach, kominach hydrotermalnych, czasami dodatkowo także silnie kwaśnych. Przykładem jest gatunek występujący w gorących (60°C) źródłach siarkowych w Parku Yellowstone, których pH 1-2 odpowiada stężonemu roztworowi kwasu solnego. Inne termofile zasiedlają wulkaniczne rejony podmorskie – jeden z gatunków odkryto w ujściach gorących źródeł głębiny o temperaturze 80–110°C. Inne z kolei występują obficie w glebie i zimnych wodach powierzchniowych oceanów (Arktyka i Antarktyda).

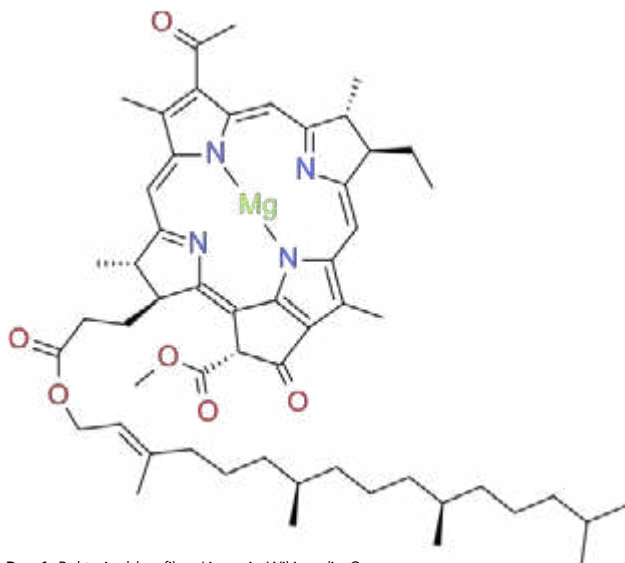
Należy podkreślić, iż mikrobiolodzy uważają, iż archeowce stanowią ważne ogniwo w cyklach biogeochemicznych i morskich łańcuchach troficznych. Rozpoznanie zachodzących w tych mikroorganizmach procesów chemicznych stanowi istotny wkład do zrozumienia tej ich roli w przyrodzie.

mgr Rafał Simon

nauczyciel biologii, chemii i przyrody
Zespół Szkół S.R. KA. K. Chorzów, SP 11 Gliwice, „Niebieski Zakątek” Chorzów

dr Marta Wąsik

Uniwersytet Opolski, Instytut Nauk Medycznych,
Zakład Biochemii Klinicznej i Diagnostyki Laboratoryjnej



Rys. 1. Bakteriochlorofil a. Licencja Wikimedia Commons.

Literatura:

- [1] A. Czubaj (red.) „Biologia”, PWRiL, Warszawa 1999r
- [2] Wykłady z biochemii i mikrobiologii prof. J. Chmielowski i prof. L. Badura rok 2002 US Katowice
- [3] Wykłady prof. J. Styrna rok 2009 UJ Kraków
- [4] Internet np. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Archeony>



WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole” 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!
Na co uważać!
Co szkodzi!

- # **Konserwanty w kosmetologii**
- # **Związki zapachowe**
- # **Chemiczne modyfikatory włosów**
- # **Procesy opalania się**
- # **Peptydy i węglowodany w kosmetologii**
- # **Kolagen – białko ważne nie tylko dla skóry**

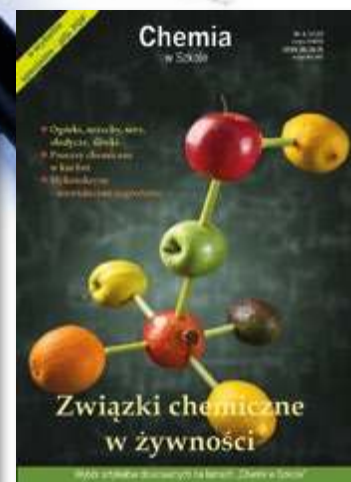
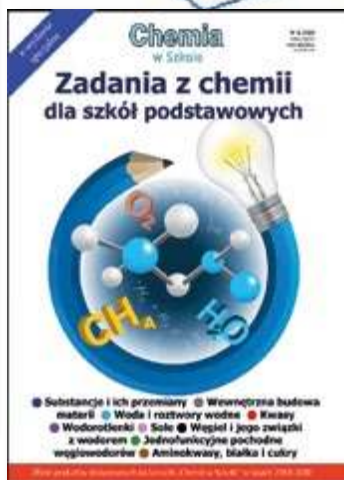
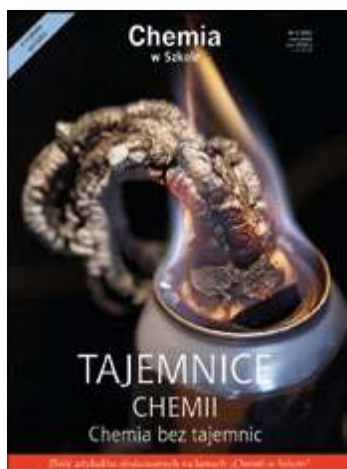
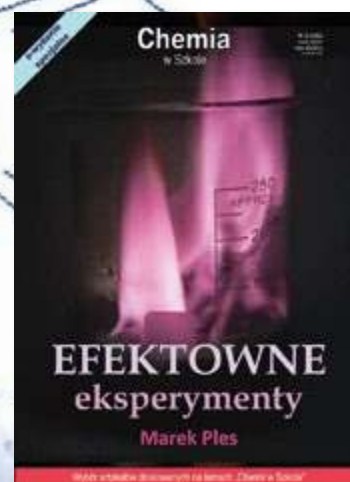
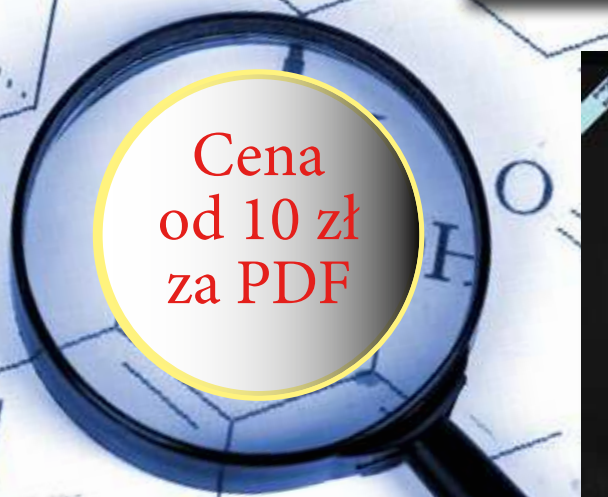
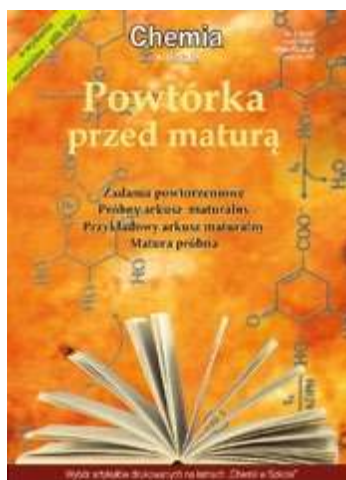
**Cena
20 zł**

(w tym 8% VAT)

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

Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



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

eprasa.pl fec0390271